

Für die Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 3816 und 4700) zur Verfügung. S. I. dankt der SYNTAX S.A., Mexiko, für ein Stipendium.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 44. Mitt.: C. GANTER & J.-P. MOSER, *Helv.* 57, 300 (1968).
- [2] G. HÜPPI, G. EGGART, S. IWASAKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* 49, 1986 (1966).
- [3] K. SCHAFFNER, *Pure appl. Chemistry*, im Druck (1968).
- [4] J. J. HLAVKA & P. BITHA, *Tetrahedron Letters* 1966, 3843.
- [5] L. D. HESS, J. L. JACOBSON, K. SCHAFFNER & J. N. PITTS, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3684 (1967).

69. ESR.-Spektrum von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH)¹⁾

von Z. Haniotis und Hs. H. Günthard

Laboratorium für physikalische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(21. III. 68)

Summary. The ESR. spectra of DPPH in mixed organic solvents have been measured with a *K*-band superheterodyne spectrometer and self-locking magnetometer with high precision. Approximately 150 lines have been resolved in the spectra. Both the zero and first order derivative spectra were analyzed by a line shape analysis program for determination of the coupling constants. The smallest coupling constant was found to be 377 ± 5 mG, all other coupling parameter are multiples of this constant. A set of most probable coupling constants is given. The two nitrogen coupling constants are found to be equal within experimental error, and there exist several rotational relations and several possible assignments.

1. Einleitung. – Über das ESR.-Spektrum von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) (I) in festen Lösungen und in Einkristallen sind mehrfach Untersuchungen und zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden [1]. Die meisten Ergebnisse stimmen darin überein, dass die Kopplungskonstanten der beiden Stickstoffkerne des Hydrazylgerüsts voneinander verschieden sind, obgleich erhebliche Linienbreite-Unterschiede und Anisotropie gefunden wurden. Über hochaufgelöste ESR.-Spektren von DPPH in Lösung sind nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden [1] [2] und es sind kaum genauere Werte für die Kopplungskonstanten des isotropen Spektrums bekannt. In dieser Arbeit berichten wir über eine neue Messung des hochaufgelösten ESR.-Spektrums mit grosser Genauigkeit und über einen mittels Linienform-Analyse bestimmten optimalen Satz von Kopplungskonstanten.

2. Experimentelles. – 2.1. *Substanzen:* Für die Herstellung der Lösungen wurden Gemische von Benzol oder Cyclohexan mit Tetrahydrofuran oder Dioxan (5–10% polare Komponente) verwendet; alle Lösungsmittel in spektroskopischer Reinheit FLUKA. Die für hohe Auflösung bei Zimmertemperatur optimale Konzentration an DPPH betrug ca. $4 \cdot 10^{-4}$ M. Für die Messung wurden Quarzröhrchen von 2,5 mm Aussendurchmesser verwendet; die Lösungen wurden im Diffusionsvakuum 7–10mal entgast (Restgasdruck ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Torr). Die Wahl des Lösungsmittels für ESR.-Spektroskopie im *K*-Band ist erheblich kritischer als im *X*-Band; für eine Untersuchung in dieser Richtung vgl. [3].

¹⁾ Enthält Teile der Dissertation von Z. HANIOTIS, ETH, Zürich, Nr. 4052/1967.

2.2. *Spektrometer*: Die ESR-Spektren wurden auf einem *K*-Band-Spektrometer eigener Konstruktion gemessen [4]. Die Feldstärke wurde mit einem «self locking» Kernresonanz-Magnetometer [5] bestimmt, dessen Resonanzfrequenz direkt mittels Zähler digital ausgelesen wurde. Für den Unterschied zwischen dem Feld im Zentrum der TE 011 cavity und in der Kernresonanzprobe wurde eine empirisch bestimmte Korrektur vorgenommen. Zur Erzielung einer hohen Präzision wurden pro Hyperfeinstrukturlinie 2–4 Magnetometermarken (Genauigkeit ca. 10^{-6}) angebracht. Um die schwachen Linien an den beiden Enden des Spektrums möglichst weitgehend identifizieren zu können, wurde mittels Radiofrequenzfeld und Modulationsamplitude ein optimales Signal-Rauscher Verhältnis angestrebt.

2.3. *Rechenprogramm für die Linienform-Analyse*: Sowohl das direkt beobachtete Spektrum als auch das Integral des Spektrums wurden mittels eines auf dem Spin-HAMILTON-Operator von isotopen Radikalspektren basierenden Rechenprogramms approximiert. Für Einzelheiten verweisen wir auf Ref. [3] und merken hier nur an, dass die Kopplungskonstanten durch sukzessive Approximation von beobachteten und gemessenen Spektren bestimmt wurden.

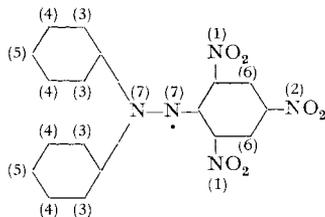
3. Resultate. – 3.1. In Fig. 1 und 2 sind je ein Spektrum und Integral sowie in Fig. 3 das Ende bei niedrigem Feld wiedergegeben.

3.2. Der mittlere Linienabstand, gemessen im Spektrum und gemittelt über dasselbe, ergab sich zu 377 ± 5 mGauss.

4. Diskussion. – 4.1. Für die Analyse der Spektren wurde der übliche isotrope Spin-HAMILTON-Operator verwendet:

$$H_{op} = \mu_e |g| H_3 S_3 + \sum_k a_k F_{k3}, \quad \text{I}$$

wobei Kopplungskonstanten a_k und Gruppenspins F_{k3} gemäss nachstehender Formel numeriert sind.



Die Kopplungskonstanten der beiden N-Kerne in I sind als gleich vorausgesetzt, obwohl hierfür kein zwingender Grund besteht. Vielmehr ergab sich Gleichheit im Rahmen der Messgenauigkeit aus der Analyse des Spektrums. Auch wurden von JARRETT [6] mittels einer einfachen MO-Theorie gleiche Kopplungskonstanten für beide N-Kerne berechnet.

4.2. Verwendet man zur Analyse des Spektrums GAUSS'sche Linienform mit konstantem Linienbreite-Parameter, so ergeben sich als optimaler Satz von Kopplungskonstanten die in der Tabelle angegebenen Werte.

Kopplungskonstanten von DPPH bei 25°C

Satz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Kopplungskonstante (Gauss)	0,754	0,377	1,885	0,754	1,885	0,377	9,084

Für den Linienbreiteparameter wurde $T_2 = 7,43 \text{ Gauss}^{-1}$ erhalten.

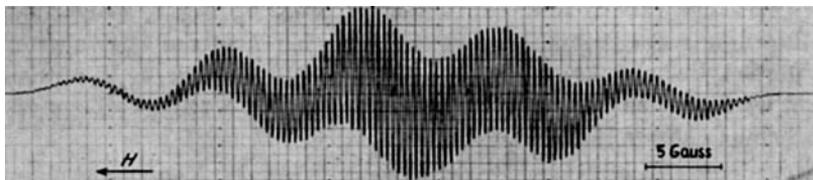


Fig. 1. *K-Band, ESR.-Spektrum von DPPH*

Lösungsmittel Benzol 5% THF, Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ M, Sweepgeschwindigkeit 13 mG/s, Modulationsamplitude 70 mG pp, Mikrowellenleistung 30μ Watt, Zeitkonstante 1 s

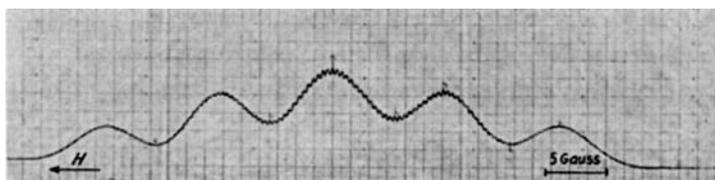


Fig. 2. *K-Band, ESR.-Spektrum von DPPH*

Integral des Signals (Bedingungen wie Fig. 1)

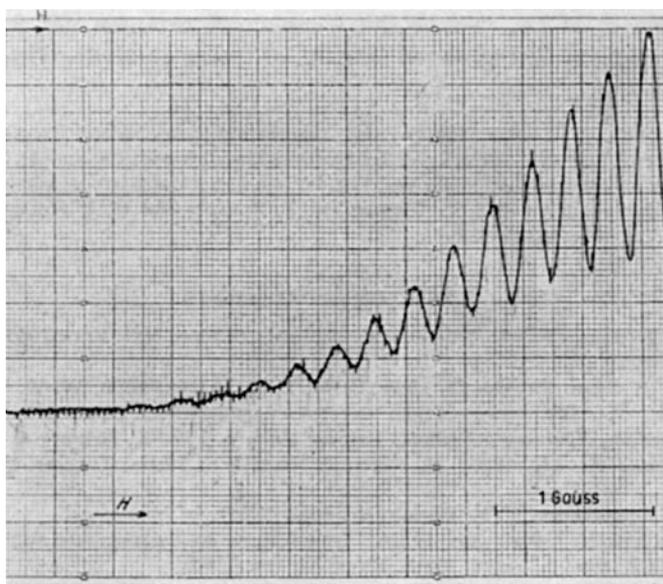


Fig. 3. *K-Band, ESR.-Spektrum von DPPH*

Modulationsamplitude 70 mG pp, Mikrowellenleistung 80μ Watt, Zeitkonstante 2,5 s (sonst Bedingungen wie Fig. 1 und 2)

4.3. Gemäss der Tabelle kann auf Grund der Spektren Fig. 1, 2 und 3 keine eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den 7 Sätzen äquivalenter Kerne gegeben werden. Insbesondere können die Konstanten a_3, a_4 bzw. a_5, a_6 untereinander vertauscht werden. Eine Vertauschung von a_1 und a_7 fällt hingegen als empirisch sehr unwahrscheinlich ausser Betracht.

4.3.1. Andererseits ist es angebracht, die Gleichheit der *Kopplungskonstanten der beiden Hydrazyl-Stickstoffkerne* näher zu diskutieren. Aus dem Spektrum folgt, dass alle Kopplungskonstanten innerhalb der Messgenauigkeit ganzzahlige Vielfache von 377 mG sind. Es könnten sich daher $a_{7\alpha}$ und $a_{7\beta}$ nur um Vielfache von 377 mG unterscheiden. Versucht man das empirische Spektrum mit dieser Annahme zu approximieren, bekommt man durchwegs grössere Abweichungen als mit der Zuordnung in der Tabelle. JARRETT [6] berichtet für $a_7 = 8,9$ Gauss, während LORD [7] und CHEN *et al.* [8] übereinstimmend für $a_{7\alpha}$ und $a_{7\beta}$ 9,3 bzw. 7,85 Gauss angeben. Diese Konstanten sind jedoch aus dem nicht aufgelösten Spektrum abgeleitet.

4.3.2. Zu den übrigen Kopplungskonstanten können folgende Bemerkungen gemacht werden:

(1) Es bestehen die folgenden Relationen:

$$a_3 \approx a_5 \approx \frac{5 a_1}{2} \approx \frac{5 a_4}{2} \approx 5 a_2 \approx 5 a_6.$$

(2) Die Relation $a_3 \approx a_5 \approx 5 a_4/2$ ist z. B. auch im Spektrum des N-Diphenyl-amino-radikals von PANNEL [9] (mit $a_3 \approx 1,81$ Gauss und $a_4 \approx 0,74$ Gauss) in Übereinstimmung mit zahlreichen anderen Ergebnissen.

(3) Die Relation $a_1 \approx 2 a_2$, welche die Kopplungskonstanten der Stickstoffkerne der *o*- und *p*-ständigen Nitrogruppen betrifft, ist bisher an Hydrazylradikalen nicht beobachtet worden.

Der eine von uns (Z. H.) war während der Ausführung dieser Arbeit Empfänger eines eidgenössischen Stipendiums und spricht der STIPENDIENKOMMISSION FÜR AUSLÄNDISCHE STUDIERENDE auch an dieser Stelle seinen Dank aus. Wir danken ferner der SANDOZ AG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie den Herren Dr. P. SCHMID und H. J. KELLER für Hilfe bei Messungen und Programmierarbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. L. BUCHACHENKO, «Stable Radicals», Consultants Bureau, New York 1965, p. 100, für ein Übersichtsreferat.
- [2] Y. DEGUCHI, J. chem. Physics **32**, 1584 (1960); L. A. BLUMENFELD, W. W. WOJEWDZKY & A. G. SEMJONOV, «Die Anwendungen der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie», Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966, p. 179; K. MÖBIUS & F. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. **18a**, 428 (1963); H. NEDA, Z. KURI & S. SHIDA, J. chem. Physics **36**, 1676 (1962).
- [3] Z. HANIOTIS, Dissertation ETH, Zürich, Nr. 4052 (1967).
- [4] P. SCHMID & HS. H. GÜNTHARD, IEEE, Transactions on Instruments and Measurements, *IM-16*, March 2 (1967); J. appl. Math. Phys. **17**, 404 (1967).
- [5] H. R. OPPLIGER, P. SCHMID & HS. H. GÜNTHARD, J. sci. Instr. **42**, 865 (1965).
- [6] R. JARRETT, J. chem. Physics **21**, 761 (1953).
- [7] N. LORD & S. BLINDER, J. chem. Physics **34**, 1693 (1961).
- [8] M. CHEN & R. V. SANE, J. physic. Chemistry **65**, 171 (1961).
- [9] J. PANNEL, Mol. Physics **5**, 291 (1962).