

Elektron-Spin-Resonanz von polarographisch erzeugten Phenazin-Radikal-Ionen

Von K. H. HAÜSSER, A. HÄBICH und V. FRANZEN

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg
(Z. Naturforschg. 16 a, 836—838 [1961]; eingegangen am 6. Juli 1961)

Das Phenazin-Radikal-Anion I und das Phenazylium Kation wurde im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers polarographisch erzeugt und ihre ESR-Spektren aufgenommen; die Hyperfeinstruktur konnte vollständig aufgelöst und analysiert werden.

Für Untersuchungen von Radikalen, die bei monovalenten Redox-Reaktionen auftreten, hat sich als besonders vorteilhaft die zuerst von MAKI¹ angewandte Kombination von Polarographie und Elektron-Spin-Resonanz (ESR) erwiesen. Dabei werden positive oder negative Radikalationen im Hohlraumresonator polarographisch hergestellt und durch ESR nachgewiesen.

Diese Methode eignet sich neben der Untersuchung von stabilen Radikalionen auch zur Messung von kurzebigeren Produkten, da dieselben während der Messung dauernd elektrolytisch dargestellt werden. Notwendige Bedingung ist nur, daß die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration oberhalb der Empfindlichkeitsgrenze der ESR (ca. 10^{-5} mol/l) liegt. Wenn eine Auflösung der Hyperfeinstruktur und eine Analyse des Spektrums gelingt, läßt sich die Struktur der entstehenden Radikalationen identifizieren.

Wir haben diese Methode zur Untersuchung der aus dem Phenazin herstellbaren Radikalationen verwandt. Während schon eine Reihe von Ionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels ESR untersucht worden sind², liegen bisher nur wenige Messungen an Heterozyklen vor³. Das Phenazin wurde von uns deshalb gewählt, weil es wegen seiner hohen Symmetrie günstig für eine Analyse des ESR-Spektrums ist.

Experimentelles

Die ESR-Spektren wurden bei 3,2 cm Wellenlänge mit einem 100 kHz feldmodulierten Varian-Spektrometer aufgenommen. Die zur Polarographie notwendigen Einheiten beschränkten sich auf einen Akkumulator, ein Helipot-Potentiometer [50 Ω], Instrumente zur Messung von Strom und Spannung sowie der eigentlichen Meßzelle, die in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Die Elektrode besteht aus 0,5 mm starkem Pt-Draht von etwa 3 mm Länge. Als Lösungsmittel wurde gereinigtes Acetonitril⁴ verwendet und als Leitsalz Tetrapropyl-

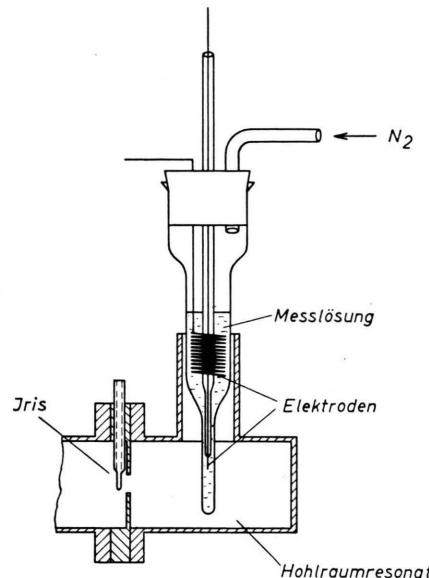


Abb. 1. Meßzelle zur polarographischen Darstellung der Radikale im Hohlraumresonator.

ammoniumperchlorat. Die Potentiale wurden mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode bei 22 °C bestimmt.

Ein Nachteil unserer Meßzelle liegt in ihrem hohen Innenwiderstand. Diese Anordnung wurde deshalb so gewählt, weil der Meßraum für die ESR weitgehend von dem anderen Elektrodenraum abgetrennt ist, was sich insbesondere bei Untersuchungen von Substanzen mit mehreren Stufen als günstig erwies.

Das Phenazin haben wir aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 175,5 °C korrig. Das Dihydrophenazin wurde durch katalytische Hydrierung (Palladium auf Bariumsulfat) in Tetrahydrofuran dargestellt und diese Lösung zur Messung verwendet. Wegen der schlechten

¹ D. H. GESKE u. A. H. MAKI, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2671 [1960]; J. Chem. Phys. **33**, 825 [1960]. — M. T. MELCHIOR u. A. H. MAKI, J. Chem. Phys. **34**, 471 [1961].

² D. LIPKIN, D. E. PAUL, J. TOWNSEND u. S. J. WEISSMAN, Science **117**, 534 [1953]. — T. R. TUTTLE, R. L. WARD u. S. J. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **25**, 189 [1956]. — T. R. TUTTLE u. S. J. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **25**, 189 [1956]. — F. DEBOER, J. Chem. Phys. **25**, 190 [1956]. — S. J. WEISSMAN, T. R.

TUTTLE u. F. DEBOER, J. phys. Chem. **61**, 28 [1957]; s. auch D. J. E. INGRAM, Free Radicals, S. 166, Butterworths, 1958.

³ A. FAVA, P. B. SOGO u. M. CALVIN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1078 [1956]. — Y. FELLION u. J. UEBERSFELD, Arch. Sci. Génève **10**, 95 [1957]. — J. P. BILLON, G. CAUQUIS, J. COMBRISSON u. ANNE-MARIE LI, Bull. Soc. Chim. France **11/12**, 2062 [1960].

⁴ P. WALDEN u. E. J. BIRR, Z. phys. Chem. **144**, 272 [1929].



Löslichkeit des Leitsalzes in Tetrahydrofuran mußten die Messungen in einem Gemisch Tetrahydrofuran-Acetonitril 2 : 1 durchgeführt werden.

Phenaziniumdiperchlorat ist durch Umsetzen von Phenazin in Tetrachlorkohlenstoff mit 70-proz. Perchlorsäure dargestellt worden⁵.

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, einmal wegen dessen störender Einflüsse bei der Polarographie und zweitens, weil nur in O₂-freien Lösungen eine Auflösung der Hyperfeinstruktur möglich ist⁶. Den Sauerstoff haben wir durch Einleiten (ca. 15 Min.) von Reinststickstoff entfernt.

Ergebnisse

Abb. 2 zeigt das ESR-Spektrum des durch Reduktion aus Phenazin entstehenden Phenazin-Radikal-Anion I; sein Halbwellenpotential beträgt 0,94 Volt. Es ist nicht

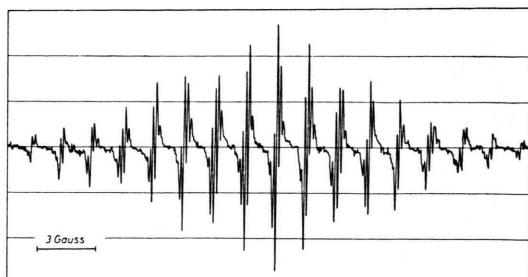


Abb. 2. ESR-Spektrum des Phenazin-Radikal-Anions I in Acetonitril.

sehr beständig und zerfällt bei 22 °C mit einer Halbwertszeit von 3–4 Minuten.

Das ESR-Spektrum besteht aus 17 Gruppen zu je 5 Linien; es läßt sich vollständig durch die 3 Kopplungskonstanten J_N , J_{P_1} , J_{P_2} mit den beiden äquivalen-

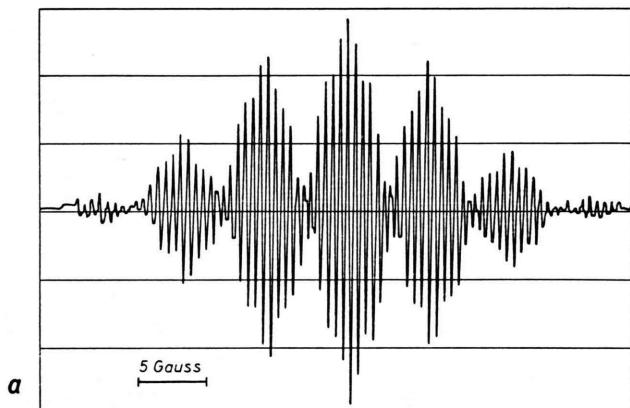
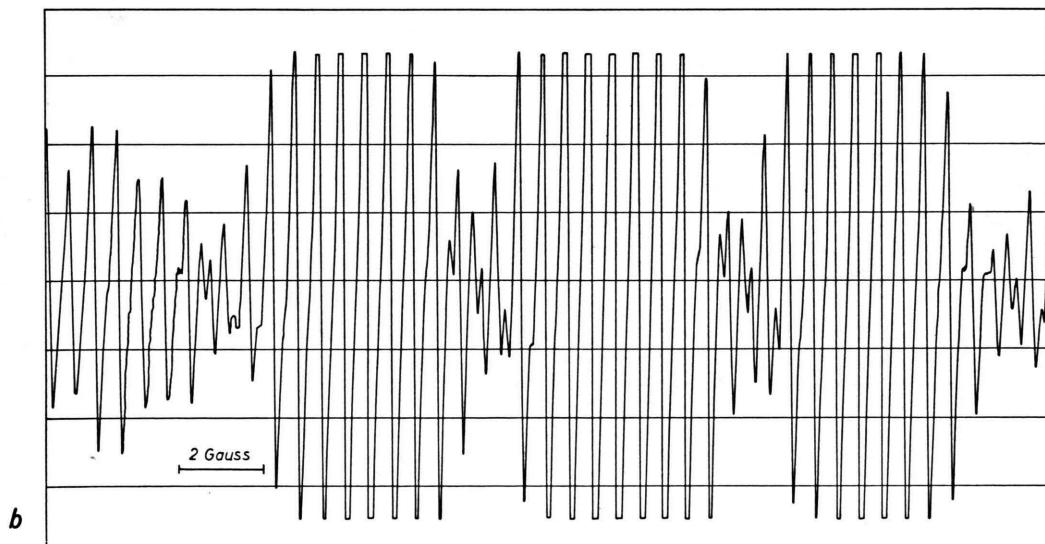


Abb. 3. ESR-Spektrum des Phenazylium-Radikal-Kations II in Acetonitril; a) vollständiges Spektrum, b) mittlerer Teil in höherer Verstärkung und Auflösung.



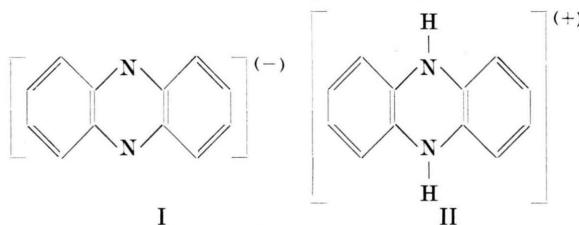
⁵ K. A. HOFMANN, A. METZLER u. K. HöBOLD, Chem. Ber. 43, 1083 [1910].

⁶ K. H. HAUSER, Naturwiss. 47, 251 [1960]; C. R. du 9^e Coll. Ampère, Pisa 1960.

ten Stickstoffkernen bzw. mit den beiden Gruppen von je 4 äquivalenten Protonen beschreiben. Das Intensitätsverhältnis steht in Übereinstimmung mit dem für $J_N = 4,80$ Gauß, $J_{P_1} = 1,60$ Gauß und $J_{P_2} = 0,16$ Gauß zu erwartenden von 1:4:6:6:9:12:11:14:18:14... Aus dem Meßergebnis geht allerdings nicht direkt hervor, welchen Protonen die größere Kopplungskonstante zukommt.

Nur die mittlere Gruppe weist die für 4 äquivalente Protonen zu erwartende Symmetrie und Intensitätsverhältnisse auf. Dies könnte darauf beruhen, daß die beiden Kopplungskonstanten J_N und J_{P_1} sich nicht genau um den Faktor 3 unterscheiden. Da dieselbe Erscheinung jedoch auch bei WURSTERS Blau⁶ beobachtet wurde, wo eine entsprechende Erklärung nicht in Frage kommt, wurde eine Deutung vorläufig zurückgestellt.

Die Herstellung des positiven Phenazin-Radikal-Ions auf polarographischem Wege gelang nicht, jedoch bildet sich in saurerer Lösung unter Anlagerung von zwei Protonen das Phenazinium-diperchlorat.



Das sehr beständige Phenazylum-Kation II erhält man ausgehend vom doppelt positiv geladenen, diamagnetischen Phenazinium-diperchlorat durch Reduktion und ausgehend vom Dihydrophenazin durch Oxydation. Die Halbwellenpotentiale betragen 0,11 Volt bzw. 0,52 Volt.

Das ESR-Spektrum von II ist in Abb. 3 a dargestellt,

in Abb. 3 b ist der mittlere Teil bei höherer Verstärkung und Auflösung aufgetragen, um die einzelnen Linien im Gebiet der Überlappung der Hauptgruppen deutlicher erkennbar zu machen.

Die 7 Hauptgruppen kommen dadurch zustande, daß die Kopplungskonstanten der beiden äquivalenten Stickstoff-Atome und der beiden an diese gebundenen Protonen zufällig fast gleich sind; dem entspricht auch das Intensitätsverhältnis von 1 : 4 : 8 : 10 : 8 : 4 : 1. Das ganze Spektrum läßt sich vollständig durch die 4 Kopplungskonstanten $J_N = 5,75$ G, $J_{PN} = 6,30$ G, $J_{P_1} = 1,65$ G und $J_{P_2} = 0,55$ G beschreiben. Lage und Intensitätsverhältnis der danach zu erwartenden 127 HFS-Komponenten sind in Tab. 1 angegeben. Das gemessene Spektrum stimmt mit dem berechneten sehr gut überein.

ΔH_0 GAUSS	Inten- sität						
0.00	328	4.70	188	9.95	82	15.45	20
0.55	284	4.95	2	10.20	16	15.75	17
0.85	1	5.25	214	10.50	92	16.00	10
1.10	236	5.80	256	10.75	3	16.30	24
1.40	8	6.35	242	11.05	100	16.55	2
1.65	222	6.90	196	11.60	128	16.85	22
1.95	25	7.20	2	12.15	128	17.40	28
2.20	174	7.45	179	12.70	100	17.95	36
2.50	44	7.75	10	13.25	92	18.50	28
2.75	94	8.00	148	13.55	1	19.05	22
3.05	67	8.30	20	13.80	82	19.60	24
3.30	60	8.55	89	14.10	4	20.15	17
3.60	116	8.85	28	14.35	50	20.70	8
3.85	38	9.10	52	14.65	6	21.25	6
4.15	169	9.40	50	14.90	28	21.80	4
4.40	14	9.65	35	15.20	8	22.35	1

Tab. 1. ESR-Spektrum des Phenazylum Kations II. Abstand vom Mittelpunkt ΔH_0 in Gauss und relative Intensität, normiert auf Intensität 1 der schwächsten HFS-Komponente.

NOTIZEN

Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei der säurekatalytischen Wasseranlagerung an Olefine. Anwendung einer einfachen Berechnungsmethode für die Schwingungsfrequenzen von Molekülen und Übergangszuständen

Von A. V. WILLI *

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Schweiz
(Z. Naturforschg. 16 a, 838—839 [1961]; eingegangen am 10. Juni 1961)

Eine statistische Berechnung unter der Annahme eines linearen Übergangszustandes ergibt für den Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei Reaktionen mit lang-samer H^+ -Übertragung von H_3O^+ auf ein Substrat

$k_H/k_D \geq 1,60$ bei 25 °C¹. Ein Teil der bekannten experimentellen Daten liegt erwartungsgemäß oberhalb dieser unteren Grenze im Bereich von 1,7—3,6. Andererseits liegt jedoch k_H/k_D in der Nähe von 1,0—1,2 bei der Keton-Bildung aus Enolat-Ion + H_3O^+ , bei der Nitroalkan-Bildung aus einem aci-Nitro-Anion + H_3O^+ sowie bei der säurekatalytischen Wasseranlagerung an 2-Methylbuten-2 und an 1-Methylcyclopenten-1. (Im Falle der zuletzt genannten Reaktion konnte zwischen einem Mechanismus mit vorgelagertem π -Komplex-Gleichgewicht einerseits und der geschwindigkeitsbestimmenden H^+ -Anlagerung andererseits nicht eindeutig entschieden werden².)

Wir hatten kurz auf die Möglichkeit hingewiesen, diese beobachteten kleinen Isotopeneffekte durch Über-

* Neubrückstr. 92, Bern, Schweiz.

¹ A. V. WILLI, Z. Naturforschg. 16 a, 162 [1961]. Dort weitere Referenzen.

² E. L. PURLEE u. R. W. TAFT JR., J. Amer. Chem. Soc. 78, 5807 [1956]. — R. H. BOYD, R. W. TAFT JR., A. P. WOLF u. D. R. CHRISTMAN, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4729 [1960].