

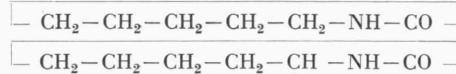
ESR-Untersuchungen an bestrahlten Einkristallen von ϵ -Caprolactam

Von H. FISCHER und K.-H. HELLWEGE

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 18 a, 994—1000 [1963]; eingegangen am 1. Juli 1963)

Es wird gezeigt, daß die Elektronenspinresonanzspektren bestrahlter Einkristalle von ϵ -Caprolactam



auf Radikale der Struktur

zurückzuführen sind. Die

Aufspaltungsparameter der α -Protonen, β -Protonen und des Stickstoffkerns werden angegeben und diskutiert.

Elektronenspinresonanz(ESR)-Untersuchungen an langlebigen freien Radikalen in bestrahlten organischen Substanzen haben in den letzten Jahren zunehmend Beachtung gefunden. Sie liefern Aufschlüsse über Konzentration und Reaktionen der Radikale. Darüber hinaus ergibt die Analyse der Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren auch Aussagen über die Struktur der Radikale. Zu dieser Identifizierung freier Radikale in bestrahlten organischen Substanzen, die in dieser Arbeit am Beispiel des ϵ -Caprolactams durchgeführt wird, ist folgendes zu bemerken:

Im allgemeinen sind die einzelnen Hyperfeinstrukturlinien in den ESR-Spektren von bestrahlten Proben, in denen die Radikale räumlich nicht orientiert angeordnet sind, außerordentlich breit. Die hohe Linienbreite ist auf die Abhängigkeit der Hyperfeinaufspaltungen und damit der Linienabstände von der Richtung des angelegten Magnetfeldes relativ zu radikaligenen Koordinaten zurückzuführen. Sie erschwert in den meisten Fällen die Interpretation der ESR-Spektren polykristalliner und amorpher bestrahlter Substanzen.

Diese Schwierigkeit kann bei Hochpolymeren durch eine Ausrichtung der Moleküllketten und damit der langlebigen Radikale, also durch Messungen an gereckten Proben, zum Teil überwunden werden¹.

Bei niedermolekularen Substanzen wird sie durch die Untersuchung bestrahlter Einkristalle völlig umgangen. Hier sind z. B. bei trikliner Kristallsymmetrie alle Radikale magnetisch äquivalent orientiert, und man erhält scharfe Hyperfeinstrukturlinien, deren Abstände mit der Orientierung der Kristalle im Magnetfeld wechseln. Durch Messungen bei verschiedenen Orientierungen ist eine vollständige Bestimmung der Hyperfeinstrukturanzitropie möglich. In Einkristallen mit höherer Kristallsymmetrie kann eine beschränkte Zahl magnetisch ungleichwertiger Radikalorientierungen auftreten. Diese sind jedoch durch die Symmetrieroberungen des Kristalls ineinander überführbar, so daß der Aussagewert der Spektren nicht geschränkt wird.

ESR-Untersuchungen an bestrahlten organischen Einkristallen haben bisher bereits die Arbeitsgruppen von McCONNELL^{2,3}, WHIFFEN⁴⁻⁶, GORDY⁷⁻⁹, McDOWELL^{10,11} und ANDERSON¹² durchgeführt. Dabei wurden langlebige freie Radikale in bestrahlten Dicarbonsäuren und ihren Salzen, Aminosäuren, Harnstoffverbindungen und einigen weiteren organischen Substanzen einwandfrei identifiziert. Die bis 1962 erschienenen Arbeiten wurden von WHIFFEN¹³ zusammengefaßt.

Im folgenden wird über ESR-Untersuchungen an bestrahlten Einkristallen von ϵ -Caprolactam (2-Oxy-

- ¹ H. FISCHER u. K.-H. HELLWEGE, J. Polymer Sci. **56**, 33 [1962]; vgl. auch dort zitierte Arbeiten.
- ² H. M. McCONNELL, C. HELLER, T. COLE u. R. W. FESSSENDEN, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 766 [1960].
- ³ C. HELLER u. H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **32**, 1535 [1960].
- ⁴ D. K. GHOSH u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **2**, 285 [1959].
- ⁵ N. M. ATHERTON u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **3**, 1 [1960].
- ⁶ A. HORSFIELD, J. R. MORTON u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **4**, 425 [1961].

- ⁷ J. MIYAGAWA u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **32**, 255 [1961].
- ⁸ J. MIYAGAWA, Y. KURITA u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **33**, 1599 [1960].
- ⁹ M. KATAYAMA u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **35**, 117 [1961].
- ¹⁰ W. C. LIN u. C. A. McDOWELL, Mol. Phys. **4**, 333 [1961].
- ¹¹ W. C. LIN u. C. A. McDOWELL, Mol. Phys. **4**, 343 [1961].
- ¹² T. S. JASEJA u. R. S. ANDERSON, J. Chem. Phys. **35**, 2192 [1961].
- ¹³ D. H. WHIFFEN, Pure Appl. Chem. **4**, 185 [1962].



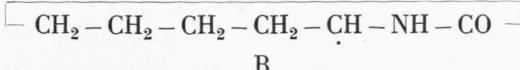
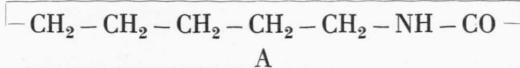
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

hexamethylenimin) (A)



berichtet. Es wird gezeigt, daß die überwiegende Mehrheit der auftretenden langlebigen Radikale die Struktur (B) besitzt. Die Hyperfeinaufspaltungen durch die einzelnen mit dem Elektronenspinmoment koppelnden Kerne (3 Protonen, 1 Stickstoffkern) werden angegeben und mit aus der Literatur bekannten, theoretisch und experimentell gefundenen Werten verglichen.

I. Theoretische Grundlagen

Die Energieniveaus eines orientierten Radikals im Magnetfeld werden aus folgendem Spin-HAMILTON-Operator berechnet²:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{hf}. \quad (1)$$

Dabei ist

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \cdot \mathfrak{S} \cdot \|g\| \cdot \mathfrak{H} - \sum_{\lambda} g_{z\lambda} \cdot \mu_{z\lambda} \cdot \mathfrak{J}_{\lambda} \cdot \mathfrak{H} \quad (2)$$

der Operator der Wechselwirkung des Magnetfeldes \mathfrak{H} mit dem magnetischen Elektronenspinmoment \mathfrak{S} und den magnetischen Kernmomenten derjenigen Kerne λ des Radikals, die von Null verschiedenen Kernspin \mathfrak{J}_{λ} besitzen. $\|g\|$ ist die symmetrische g -Dyade.

\mathcal{H}_{hf} ist der Operator der Hyperfeinstrukturwechselwirkung zwischen dem Elektronenspinmoment und den Kernmomenten. Weichen die Hauptwerte der g -Dyade nur wenig vom g -Faktor des freien Elektrons ab, wie es bei freien Radikalen in bestrahlten organischen Verbindungen im allgemeinen der Fall ist, so kann \mathcal{H}_{hf} geschrieben werden als¹⁴

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_{\lambda} \mathfrak{S} \parallel a_{\lambda} \parallel \cdot \mathfrak{J}_{\lambda}. \quad (3)$$

Hierbei sind die $\|a_{\lambda}\|$ ebenfalls symmetrische Dyaden, die sich aus

$$\|a_{\lambda}\| = a_{\lambda} \|E\| + \|a_{\lambda a}\| \quad (4)$$

zusammensetzen. In (4) ist $\|E\|$ die Einheitsdyade, $a_{\lambda a}$ stellt den isotropen Anteil der Elektron-Kern-

Wechselwirkung dar, die Dyade $\|a_{\lambda a}\|$, die die Spur Null besitzt, den anisotropen Anteil dieser Wechselwirkung. Unter der vereinfachenden Annahme, daß in nullter Näherung sowohl Elektronenspin als auch Kernspin sich unabhängig voneinander im Magnetfeld einstellen, liefert eine Störungsrechnung 1. Ordnung aus (1) – (3) die Energieniveaus

$$E = g \mu_B H M_s - \sum_{\lambda} g_{z\lambda} \mu_{z\lambda} H M_{I\lambda} + \sum_{\lambda} a_{\lambda} M_s M_{I\lambda} \quad (5)$$

mit

$$g = g_{xx} l^2 + g_{yy} m^2 + g_{zz} n^2 + 2(g_{xy} l m + g_{xz} l n + g_{yz} m n) \quad (6)$$

und

$$a_{\lambda} = a_{\lambda xx} l^2 + a_{\lambda yy} m^2 + a_{\lambda zz} n^2 + 2(a_{\lambda xy} l m + a_{\lambda xz} l n + a_{\lambda yz} m n). \quad (7)$$

In (6) und (7) sind die l, m, n die Richtungscosinus des Magnetfeldes in einem willkürlich gewählten, mit dem Kristall fest verbundenen Arbeitskoordinatensystem x, y, z . Aus (5) ergeben sich dann mit den Auswahlregeln für Elektronenspinresonanz

$$\Delta M_s = \pm 1, \quad \Delta M_{I\lambda} = 0 \quad (8)$$

bei fester Arbeitsfrequenz und variablem Magnetfeld die Übergangslinien bei

$$H_{\text{res}} = \frac{h \nu}{g \mu_B} - \sum_{\lambda} A_{\lambda} M_{I\lambda} \quad \left(A_{\lambda} = \frac{a_{\lambda}}{g \mu_B} \right). \quad (9)$$

Obwohl die zur Ableitung dieser Formel verwandten Voraussetzungen bei vielen Radikalen nur schwach erfüllt sind, gibt (9) die Lagen der Hauptlinien der Spektren meist befriedigend wieder. Da weiterhin verbesserte Formeln^{2, 4, 7} im allgemeinen nur auf Radikale sehr einfachen Typs angewendet werden können, wird Formel (9) auch im folgenden bei der Interpretation der Spektren in Analogie zu vielen Arbeiten anderer Autoren^{4–12} ohne Änderung herangezogen.

II. Experimentelle Einzelheiten

Einkristalle von Caprolactam wurden aus einer Lösung vorgereinigten Materials der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, in einer 1 : 1-Mischung von Benzol und n-Heptan durch langsames Abkühlen der Lösung gewonnen. Sie hatten die Form parallelogrammartiger Plättchen. Einige kristallographische Daten wurden von ASSARSSON¹⁵ bestimmt. Die Kristalle

¹⁴ H. M. McCONNELL, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. **44**, 766 [1958].

¹⁵ P. ASSARSSON, J. Polymer Sci. **56**, 30 [1962].

sind monoklin ($a = 9,56$, $b = 7,77$, $c = 17,94$, $\beta = 97,0^\circ$) und haben die Raumgruppe I 2/c.

In Abb. 1 sind die kristallographischen Achsen zusammen mit dem von uns benutzten orthogonalen Arbeitskoordinatensystem x , y , z und den Winkelkoordinaten Θ , φ wiedergegeben.

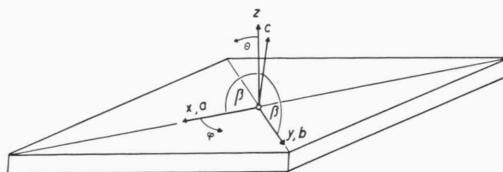


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Caprolactam-Einkristalls.

Die Lage der einzelnen Atome der Caprolactam-moleküle in der Einheitszelle ist nach unserem Wissen bisher unbekannt.

Zur Bestrahlung wurden die Kristalle bei Zimmertemperatur und in normaler Zimmerluft dem Primärstrahl einer mit 30 kV betriebenen RÖNTGEN-Röhre ausgesetzt. Die Bestrahlungsdosis wurde von 10^5 bis $5 \cdot 10^6$ rad variiert. Nach der Bestrahlung wurden die Proben auf einem einfachen Goniometer justiert und in das ESR-Spektrometer überführt. Die Justierung der Kristallachsen relativ zur Magnetfeldrichtung konnte mit einiger Sorgfalt auf $\pm 3^\circ$ genau vorgenommen werden.

Die ESR-Spektren wurden bei Zimmertemperatur mit einem bei 9 GHz arbeitenden Varian-Spektrometer mit 100 kHz-Modulation des Magnetfeldes aufgenommen. Es registriert die erste Ableitung der Absorptionskurve nach dem Magnetfeld.

Jeweils gleichzeitig mit einem ESR-Spektrum des untersuchten Kristalls wurde unter Verwendung des Doppelkammerresonators von Varian im gleichen Magnetfeld das Spektrum einer $[V^\circ \text{ dip}_3]$ -Lösung aufgenommen.

Die Lagen der 8 Einzellinien dieses Spektrums sind genau bekannt¹⁶. Durch lineare Interpolation zwischen zwei Linien dieses Spektrums wurden dann die unbekannten Linienlagen im ESR-Spektrum des Einkristalls berechnet.

Die Form der im nächsten Abschnitt III angegebenen ESR-Spektren von Caprolactam ist in dem angeführten Bereich unabhängig von der Bestrahlungsdosis. Außerdem hängt sie, wie Kontrollmessungen zeigen, nicht von der die Kristalle umgebenden Atmosphäre ab. Schließlich bewirkt auch eine Temperung der Proben ($F_p = 69,5^\circ\text{C}$) bei 40°C in Luft lediglich ein Absinken der Intensität, nicht jedoch eine Formänderung der beobachteten Spektren.

III. Beschreibung der ESR-Spektren

1958 haben BENNETT und Mitarb.¹⁷ ein ESR-Spektrum von bestrahltem polykristallinem Caprolactam ohne Deutung veröffentlicht, mit dem das von uns gefundene, in Abb. 2 wiedergegebene Spektrum völlig übereinstimmt. Die Einzellinien sind hier breit und überlappen sich stark, so daß auch uns eine unmittelbare Interpretation unmöglich erscheint.

Im Gegensatz zum polykristallinen Material sind bei bestrahlten Einkristallen die ESR-Spektren wesentlich besser in Einzellinien aufgelöst. Die Abb. 3 – 5 zeigen einige repräsentative Spektren, die bei verschiedenen Orientierungen der Kristalle im Magnetfeld aufgenommen wurden.

Eine Hilfe zur Interpretation der Spektren liefert folgende Überlegung: Da die Kristalle eine zweizählige Achse enthalten (Raumgruppe I 2/c), sollte im allgemeinen bereits eine Radikalsorte zwei in Bezug auf ihre ESR-Absorption nicht äquivalente Lagen einnehmen. Bei beliebiger Kristallorientierung sollte das ESR-Spektrum einer Radikalsorte also aus zwei Sätzen zusammengehöriger Liniengruppen bestehen. Nur wenn das Magnetfeld entweder parallel oder senkrecht zur zweizähligen Achse liegt, werden die beiden Lagen der Radikalen magnetisch äquivalent, und die ihnen entsprechenden beiden Sätze von Liniengruppen fallen zu einem Satz zusammen.

Da bei den vorliegenden Kristallen die b -Achse (y -Achse) zweizählige Achse ist¹⁵, erwarten wir bei solchen Messungen besonders einfache Verhältnisse, bei denen das Magnetfeld in der $x-z$ -Ebene liegt oder bei denen es parallel zur y -Achse gerichtet ist. Wie die Untersuchung zeigt (vgl. Abb. 3 – 5), bestehen bei diesen Orientierungen die Spektren im Prinzip stets aus acht etwa gleich intensiven Linien, die sich teilweise überlappen. Die acht Linien setzen sich aus vier Gruppen von je zwei Linien zusammen, wobei der Abstand zwischen den beiden Linien einer Gruppe bei allen vier Gruppen eines Spektrums gleich ist. Alle acht Linien spalten bei bestimmten Kristallorientierungen weiter schwach in Triplets auf. Dabei steht die Intensität der Triplettkomponenten etwa im Verhältnis 1:1:1 (vgl. Abb. 5).

Neben diesen acht bei den ausgezeichneten Kristallorientierungen stets gut zu beobachtenden Haupt-

¹⁶ E. KÖNIG u. H. FISCHER, Publikation in Vorbereitung.

¹⁷ R. G. BENNETT, R. L. McCARTHY, B. NOLIN u. J. ZIMMERMANN, J. Chem. Phys. **29**, 249 [1958].

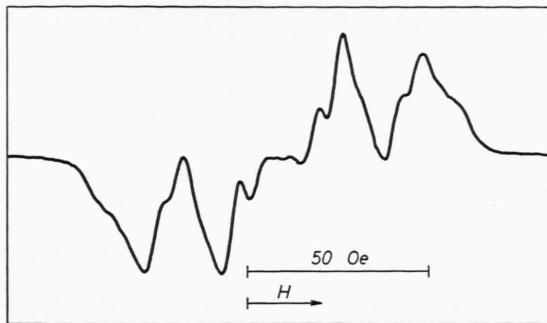


Abb. 2. ESR-Spektrum von bestrahltem polykristallinem Caprolactam.

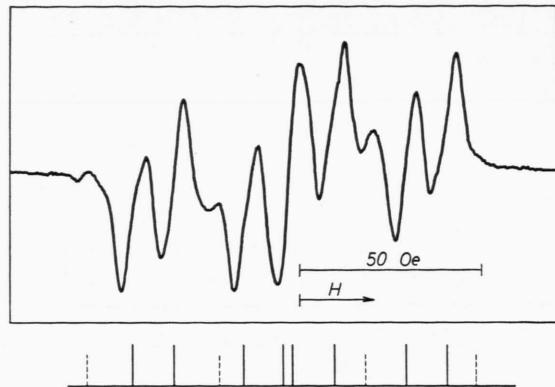


Abb. 3. ESR-Spektrum eines bestrahlten Caprolactam-Einkristalls; $\Theta=90^\circ$, $\varphi=0^\circ$ ($H \parallel x$).

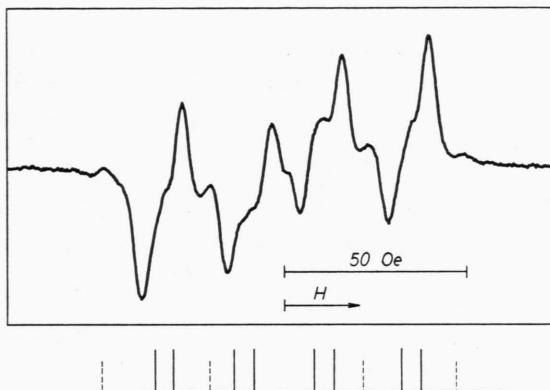


Abb. 4. ESR-Spektrum eines bestrahlten Caprolactam-Einkristalls; $\Theta=90^\circ$, $\varphi=90^\circ$ ($H \parallel y$).

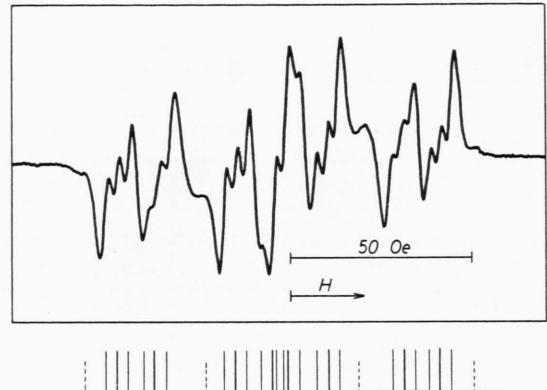


Abb. 5. ESR-Spektrum eines bestrahlten Caprolactam-Einkristalls; $\Theta=45^\circ$, $\varphi=0^\circ$.

linien sind in den Spektren einige schwächere Nebenlinien sichtbar. Sie sind auch im Balkenschema unter den Abbildungen angedeutet und liegen offensichtlich nicht völlig symmetrisch zu den Hauptlinien.

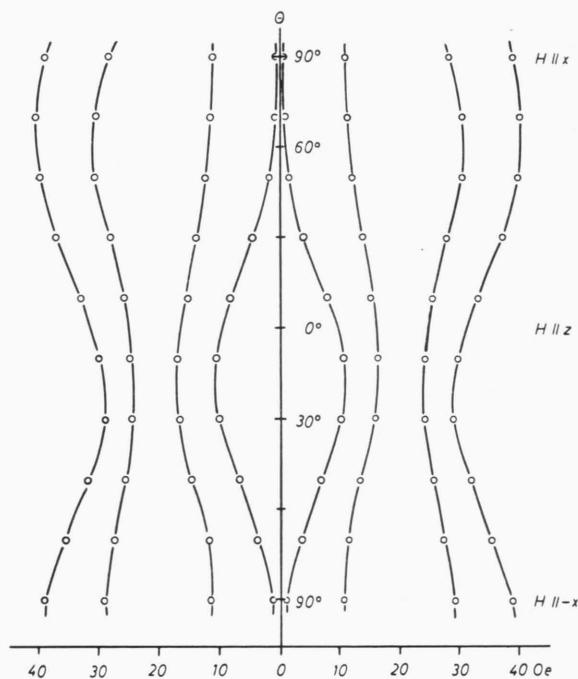
Wir nehmen an, daß die acht Hauptlinien einer bestimmten vorherrschenden Radikalsorte (I) zuzuordnen sind, und vermuten, daß die schwächeren Nebenlinien einer zweiten Radikalsorte (II) zugeschrieben werden müssen.

Da es nicht gelingt, die Spektren der beiden Radikalsorten zu trennen, und da das Spektrum der stärkeren Komponente (I) das der schwächeren (II) fast völlig verdeckt, beschränken wir uns im folgenden auf die weitere Beschreibung des Spektrums der vorherrschenden Radikalsorte und seine Interpretation.

Nach dem vorhergehenden erwartet man bei Messungen außerhalb der beschriebenen ausgezeichneten

Orientierung infolge der Aufhebung der Gleichwertigkeit der beiden Radikallagen eine Aufspaltung jeder der acht Linien in Dubletts. Diese Aufspaltung ist jedoch offenbar gering. Sie wird nicht direkt beobachtet, sondern führt nur zu einer merklichen Verbreiterung aller acht Linien, durch welche die Auflösung der Spektren sinkt und die Angabe der Lagen der Einzellinien ungenau wird. Dies wird durch den Vergleich der Abb. 6 und 7 deutlich.

In Abb. 6 ist die Variation der Lagen der acht Hauptlinien relativ zur Mitte des Spektrums bei einer Drehung des Kristalls um die y -Achse mit dem Magnetfeld senkrecht zur y -Achse angegeben. Die beobachteten Kurven entsprechen in guter Näherung dem für diese ausgezeichneten Kristalllagen erwarteten, von der Theorie [vgl. Abschn. I, (7), (9)] geforderten \cos^2 -Gesetz. Abb. 7 zeigt ähnliche Kurven für die Drehung des Kristalls um die z -Achse und

Abb. 6. Variation der Linienlagen in der $x-z$ -Ebene.

der Magnetfeldrichtung in der $x-y$ -Ebene. Hier sind deutlich Abweichungen von dem theoretischen Kurvenverlauf sichtbar, die wir auf die Verbreiterung der Einzellinien und die damit verbundene unsichere Bestimmung der Linienlagen zurückführen.

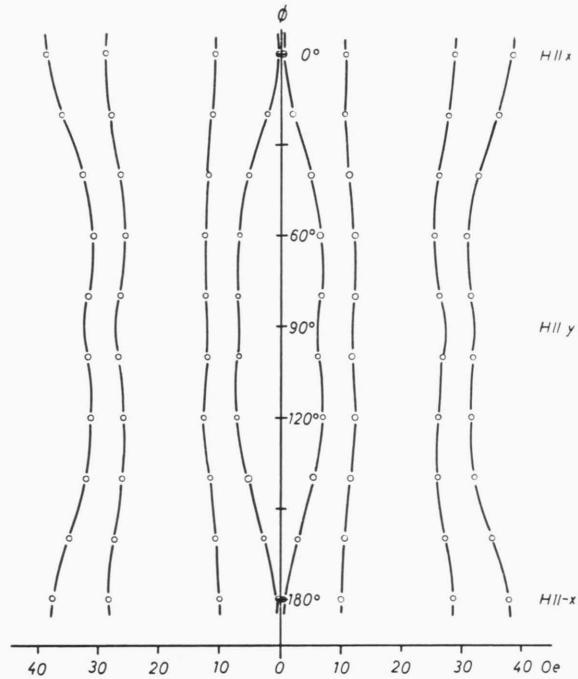
Andererseits wird aber gleichzeitig aus der Symmetrie der in den Abb. 6 und 7 dargestellten Kurven sichtbar, daß nur die y -Achse (b -Achse) der Kristalle zweizählige Achse sein kann, ein Befund, der die kristallographischen Daten von ASSARSSON¹⁵ stützt.

IV. Deutung der ESR-Spektren

Die im vorausgehenden Abschnitt beschriebenen ESR-Spektren bestrahlter Caprolactam-Einkristalle können praktisch vollständig gedeutet werden, wenn man annimmt, daß das vorherrschende Radikal (I) die Struktur (B) besitzt.

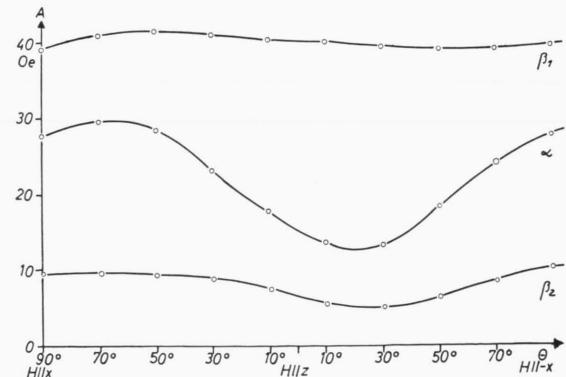


Es wird durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom ursprünglichen Ring gebildet. Bei einem Radikal dieser Struktur erwartet man nach der bisher vorliegenden experimentellen Erfahrung¹³

Abb. 7. Variation der Linienlagen in der $x-y$ -Ebene.

1. eine Dublettaufspaltung durch den Kern des mit dem Radikalkohlenstoffatom direkt gebundenen α -Wasserstoffatoms,
2. zwei Dublettaufspaltungen durch die Kerne der beiden β -Wasserstoffatome, die Substituenten des dem Radikalkohlenstoffatom benachbarten tetragonalen Kohlenstoffs sind, und
3. eine (schwächere) Triplettaufspaltung durch den Stickstoffkern.

Im allgemeinen sollte das Spektrum des postulierten Radikals eine aus acht etwa gleich intensiven Linien bestehende Struktur zeigen, wobei die Einzellinien

Abb. 8. Variation der drei Dublettaufspaltungen in der $x-z$ -Ebene.

schwach in Triplets aufgespalten sein können. Dies entspricht völlig dem experimentellen Befund.

Weiterhin sollten von den drei Dublettaufspaltungen zwei nur schwach (β -Protonen), eine dagegen stark richtungabhängig sein (α -Proton) ¹³.

Auch diese Forderung ist im beobachteten Spektrum gut erfüllt, wie Abb. 8 erkennen läßt, in der die Zerlegung des Spektrums in die Einzelaufspaltungen gezeigt wird.

Kern	isotroper Anteil	anisotroper Anteil		
		der Aufspaltungsparameter ** (Oe)		
H _a	-20,8	-29,5	-12,8	-20,0 *
H _{β_1}	+39,0	max + 42,0	min + 37,5	
H _{β_2}	+ 7,2	max + 9,5	min + 4,5	
N	2,0	max 3,2	min 1,0	

* Hauptwerte der A -Dyade.

** Maximaler Fehler aller Werte ± 1 Oe.

Tab. 1. Zusammenstellung der beobachteten Hyperfeinaufspaltungen.

In Tab. 1 sind die beobachteten Hyperfeinaufspaltungen zusammengefaßt. Die Vorzeichen können nicht unmittelbar dem Experiment entnommen werden; sie wurden entsprechend theoretischen Überlegungen gewählt ^{2, 13}. Nur für das α -Proton können die Aufspaltungsparameter in Tensorform angegeben werden. Wegen der geringen Anisotropie und der mäßigen Auflösung der Spektren außerhalb der ausgezeichneten Orientierungen, wurden dagegen für die H _{β_1} , H _{β_2} , und N-Aufspaltungen nur Maximal- und Minimalwerte bestimmt. Im folgenden Abschnitt werden die in Tab. 1 angegebenen Daten weiter diskutiert. Es zeigt sich, daß sie die vorgeschlagene Interpretation der Spektren bis zur Sicherheit erhärten.

V. Diskussion der Aufspaltungsparameter

1. Die Aufspaltungsparameter des α -Protons

Ein Vergleich der in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsparameter des α -Protons mit Literaturwerten zeigt, daß die von uns beobachteten Werte, und zwar sowohl nach isotropem Anteil als auch nach den Hauptachsen des A -Tensors, sehr gut mit allen bisher bekannten Daten übereinstimmen (vgl. auch Tab. 2).

Der gemessene isotrope Anteil des Kopplungstensors (20,8 Oe) läßt weiterhin darauf schließen, daß die Spindichte am Radikalkohlenstoffatom $\varrho_c = 0,94 \pm 0,02$ ist ¹³.

2. Die Aufspaltungsparameter der β -Protonen

Die beobachtete geringe Anisotropie der Aufspaltungsparameter der β -Protonen stimmt ebenfalls vollkommen mit bisher Bekanntem überein ¹³ und soll deshalb hier nicht weiter diskutiert werden. Ungewöhnlich ist dagegen die Ungleichwertigkeit der Kopplung dieser beiden Wasserstoffatome (isotroper Anteil 39,0 bzw. 7,2 Oe). HELLER und McCONNELL ³ haben gezeigt, daß die Kopplung eines β -Protons von seiner Lage relativ zur Knotenebene der π -Eigenfunktion des Radikalkohlenstoffs abhängt und daß der isotrope Anteil der Aufspaltung $A_{\beta i}$ der Gleichung

$$A_{\beta i} = \varrho_c B \cos^2 \vartheta \quad (10)$$

genügt. Hierbei ist ϱ_c die Spindichte am Radikalkohlenstoffatom, $B \approx 42$ Oe eine Konstante, die die maximal mögliche Kopplung beschreibt und ϑ ist ein Winkel, der ähnlich wie bei HELLER und McCONNELL definiert ist.

Ist im vorliegenden Radikal die β -ständige CH₂-Gruppe um den Winkel ψ aus jener Lage herausgedreht, die Äquivalenz der beiden β -Protonen bedeutet ($\vartheta = 30^\circ$), so folgt aus (10) für die isotropen Anteile der β -Kopplung mit $\varrho_c = 0,94$ (vgl. Abschnitt IV. 1)

$$\begin{aligned} A_{\beta 1i} &= 39,0 = 0,94 B \cos^2(30 - \psi), \\ A_{\beta 2i} &= 7,2 = 0,94 B \cos^2(30 + \psi), \end{aligned} \quad (11)$$

woraus sich der Winkel ψ zu $\psi = 34^\circ \pm 3^\circ$ ergibt. Gleichzeitig berechnet sich die Konstante B zu $B = (41,6 \pm 2)$ Oe in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem angegebenen Literaturwert.

3. Die Aufspaltungsparameter des Stickstoffkerns

Auch die beobachtete Größe der Stickstoffaufspaltung (vgl. Tab. 1) stimmt gut mit Ergebnissen anderer Autoren überein. Bei Untersuchungen an Radikalen, die dem hier vorgeschlagenen ähnlich sind, fanden nur KATAYAMA und GORDY ⁹ für das Radikal NH₃⁺ – CH₂ – CO – NH – CH – COO⁻ eine auflösbare Stickstoffaufspaltung von etwa 2 Oe, während bei allen anderen in der Tab. 2 weiter aufgeführten Radikalen diese Aufspaltung wesentlich kleiner als die Linienbreite war ^{8, 10, 12}.

4. Folgerung

In Abschnitt IV ist dargelegt worden, daß die ESR-Spektren von bestrahlten Caprolactam-Einkristallen durch Radikale der vorgeschlagenen Struktur

Radikal	isotroper Anteil des Kopplungstensors (Oe)	Hauptwerte	Literaturstelle
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	18	27; 10; 17;	8
$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	18,3	24; 10; 21;	12
$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$	18,7	28; 9; 19;	9
$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$	18,3	29,5; 8,6; 16,8;	10
$\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	20,8	29,5; 12,8; 20,0;	diese Arbeit

Tab. 2. Vergleich der Aufspaltungsparameter von α -Protonen einiger bisher untersuchter Radikale gleichen Typs.

befriedigend gedeutet werden können. Darüber hinaus muß jetzt nach der in den Teilen 1–3 dieses Abschnitts gefundenen Übereinstimmung von beobachteten Aufspaltungsparametern und Literaturwerten die vorgeschlagene Interpretation nach der bisher vorliegenden Erfahrung auch als sicher bezeichnet werden.

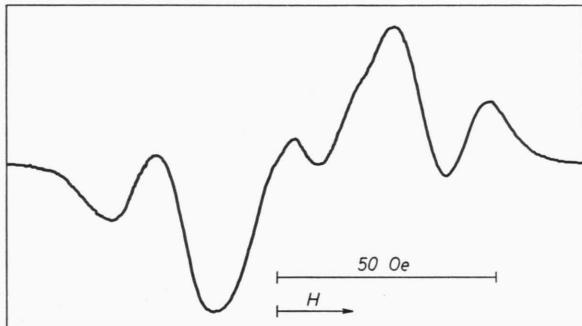


Abb. 9. ESR-Spektrum von bestrahltem Ultramid A.

VI. Schlußbemerkung

Betrachtet man das vorliegende Ergebnis in Hinblick auf die Frage, welche langlebigen Radikale in organischen Substanzen bekannter Zusammensetzung entstehen, so bildet es zusammen mit dem bisher vorliegenden Material^{8–10, 12} eine Stütze für die These, daß in bestrahlten organischen Verbindungen, die Atomgruppen vom Typ ...–CH₂–NH–CO–... enthalten, stets vorwiegend Radikale der Struktur ...CH–NH–CO–... gebildet werden.

Im Zusammenhang damit erscheint die von GRAVES und ORMEROD¹⁸ gegebene Deutung der ESR-Spektren bestrahlter Polyamide im wesentlichen durch Radikale dieses Typs vernünftig. Für diese Deutung spricht auch die von uns beobachtete Ähnlichkeit des Spektrums eines bestrahlten Polyamids (Abb. 9) mit dem Spektrum des polykristallinen Caprolactams (Abb. 2).

¹⁸ C. T. GRAVES u. M. G. ORMEROD, Polymer 4, 81 [1963].