

Abb. 1. Reversibel ineinander überführbare EPR-Spektren

### Über die EPR-Spektren des ein- und dreifach ionisierten Tetracenmoleküls \*

Von K. MÖBIUS und M. PLATO

AEG Forschungsinstitut Reinickendorf, Berlin

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1240—1242 [1964]; eingegangen am 30. Juli 1964)

Im Verlauf einer eingehenden Untersuchung der Elektronenspinresonanz von elektrolytisch erzeugten Radikationen aromatischer Kohlenwasserstoffe  $R$  ( $R$  = Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Phenanthren, Pyren, Perylen, Biphenyl), über die in Kürze noch ausführlich berichtet wird <sup>1</sup>, konnten nicht nur die einfach negativen Radikalstufen  $R^-$  hergestellt werden, sondern am Beispiel des Tetracens ist es erstmalig auch gelungen, die paramagnetische dreifach negative Ionisierungsstufe  $R^{3-}$  eines Kohlenwasserstoffs zu erzeugen und mit der EPR nachzuweisen.

$R^-$  und  $R^{3-}$  wurden elektrochemisch in einem Gebiet hoher elektrischer Feldstärke erzeugt, wie sie sich an der Arbeitselektrode einer elektrolytischen Zelle erzielen läßt. Als aprotisches Lösungsmittel wurde sorgfältig getrocknetes, sauerstofffreies Acetonitril benutzt <sup>2</sup>, das als Leitsalz Tetrapropylammoniumperchlorat enthielt. Die Einwaagekonzentration des Tetracens betrug  $1 \cdot 10^{-4}$  molar, die des Leitsalzes 0,1 molar. Die Radikale wurden innerhalb des Resonators er-

zeugt <sup>3</sup>, als Arbeitselektrode diente ein Quecksilberspiegel, als Gegenelektrode eine gesättigte Kalomel-Elektrode (GKE). Gemessen wurde mit einem EPR-Spektrometer vom Typ 12 X der Firma AEG. Wie Abb. 1 zeigt, konnte neben dem im Mittelteil wiedergegebenen EPR-Spektrum des mononegativen Tetracenions  $R^-$  ( $U = -1,8 \text{ V/GKE}$ ) bei Erhöhung der Zellspannung ein völlig andersartiges Spektrum beobachtet werden, das sich allein durch Spannungsänderung reversibel in das Spektrum des  $R^-$  überführen läßt.

Besonders auffallend an dem neuen Spektrum, das nur in einem kleinen Spannungsbereich von  $\pm 0,1$  Volt um  $-2,5 \text{ V/GKE}$  registriert werden konnte, sind die geringe Gesamtaufspaltung von etwa 5 Oe, die Äquidistanz der nur 15 Linien sowie die für eine Tetracenkonzentration von  $10^{-4}$  molar auffallend große Einzellinienbreite von 195 mOe, während im  $R^-$ -Spektrum Linienbreiten von nur 50 mOe erreicht werden konnten.

Folgende Überlegungen sprechen dafür, daß das Spektrum bei  $U = -2,5 \text{ V/GKE}$  dem dreifach negativen Tetracenion zuzuschreiben ist:

I. Die Bildungswahrscheinlichkeit von  $R^{3-}$  und damit sein Halbwellenpotential ist bestimmt durch die Energie des in die tiefste unbesetzte antibindende Molekülbahn eingefügten  $\pi$ -Elektrons. Um zu entscheiden, ob die Spannung von  $-2,5 \text{ V/GKE}$  überhaupt zur Bildung von  $R^{3-}$  ausreicht, wurde das Halbwellenpotential

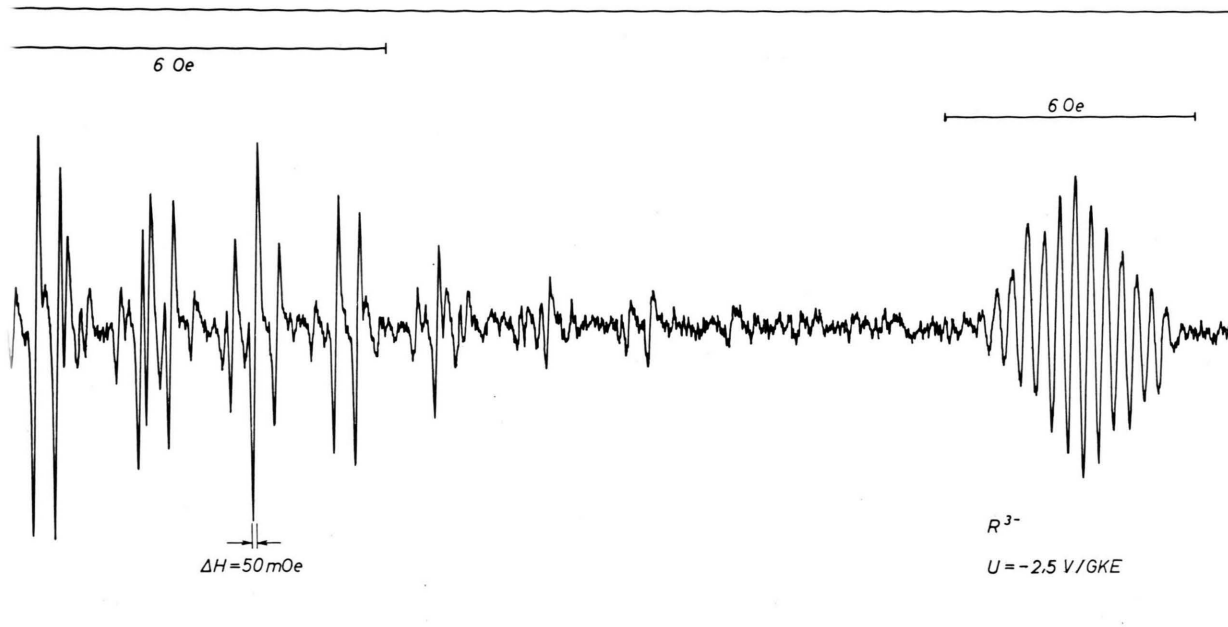
\* Vorgetragen von K. Möbius vor dem Fachausschuß „Hochfrequenzphysik“ anlässlich der Frühjahrstagung der Deutschen Physikal. Gesellschaft in Karlsruhe vom 18.—21. 3. 1964, Auszug in Phys. Verh. **6/7**, 241 [1964].

<sup>1</sup> K. Möbius, Z. Naturforsch. (in Vorbereitung).

<sup>2</sup> Über die Technik der Probenvorbereitung siehe K. Möbius, Z. Angew. Phys. (im Druck).

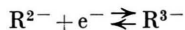
<sup>3</sup> D. H. GESKE u. A. H. MAKI, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2671 [1960].





des  $R^-$  und  $R^{3-}$  vom Tetracen.

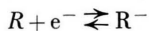
$U_{1/2}$  für den reversiblen Einelektronenübergang



abgeschätzt. Für reversible Einelektronenübergänge besteht ein linearer Zusammenhang zwischen  $U_{1/2}$  und dem HÜCKELschen Eigenwert  $m_j$  der tiefsten halbbesetzten Molekülbahn<sup>4</sup>. Diese Bahn ist für  $R^{3-}$  durch den Eigenwert  $m_{m+2} < 0$  gekennzeichnet<sup>5</sup>. Es gilt also

$$U_{1/2} = a' m_{m+2} + b'.$$

Nimmt man an, daß die Steigungs- und Abschnittswerte  $a'$ ,  $b'$  innerhalb der Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe wieder konstant und nicht sehr verschieden von den Werten  $a = 2,6$  eV und  $b = -0,88$  eV sind, die für den reversiblen Einelektronenübergang



in Acetonitril/Tetrapropylammoniumperchlorat bestimmt wurden<sup>1</sup>, so ergibt sich mit dem Eigenwert  $m_{m+2} = -0,78$  der dritten Ionisierungsstufe des Tetracens

$$U_{1/2} = -2,9 \text{ V/GKE.}$$

Dieser Wert stimmt im Rahmen dieser Abschätzung in befriedigender Weise mit der experimentellen Ionisierungsspannung überein.

Da die Ionisierungsspannungen unterhalb der Zersetzungsspannung der bisher verfügbaren Leitsalze ( $-U_z \leq 3$  V) liegen müssen, werden sich nur diejenigen Kohlenwasserstoffe bis zum dreifach negativen Radikalion reduzieren lassen, deren  $\pi$ -Bahnenergien im  $R^{3-}$  genügend tief liegen. Aus der maximal zulässigen Ionisierungsspannung und der obigen Abschätzung des Halbwellenpotentials folgt als Bedingung  $-m_{m+2} < 0,9$ . Nach Tab. 1 kommen von den einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen R daher nur die Moleküle Tetracen, Pentacen und Phenanthren in Frage. Für eine ausreichende Trennung der 3. Stufe

R	$-m_{m+2}$ <sup>7</sup>	$R + e^- \rightleftharpoons R^-$ $-U_{1/2}$ (V/GKE) <sup>1</sup>	EA (eV) <sup>6</sup>
Naphthalin	1,00	2,48	-0,3
Anthracen	1,00	1,95	0,5
Tetracen	0,78	1,61	1,0
Pentacen	0,62	1,35	1,2
Phenanthren	0,77	2,43	0,1
Pyren	0,88	2,10	0,5
Perylen	1,00	1,69	0,8
Biphenyl	1,00	2,64	-0,5

Tab. 1.

<sup>4</sup> G. J. HOIJTINK u. J. VAN SCHOOTEN, Rec. Trav. Chim. **71**, 1089 [1952].

<sup>5</sup> In der HÜCKELschen Näherung läßt sich die Energie der  $\pi$ -Elektronenmolekülbahnen darstellen als  $E_j = \alpha + m_j \beta$  mit  $j = 1, 2, \dots, m, m+1, \dots, n$ . Darin ist  $n$  die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, alle  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte sind gleich und kon-

stant für die Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die höchste besetzte Molekülbahn des neutralen Moleküls wird durch  $j = m$  bezeichnet.

<sup>6</sup> G. BRIEGLEB, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

<sup>7</sup> N. S. HAM u. K. RUEDEBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1199 [1958].

von den niedrigeren Stufen muß aber noch zusätzlich gefordert werden, daß die Stoffe möglichst tiefliegende Halbwellenpotentiale der 1. Stufe haben, oder mit anderen Worten, die betreffenden Moleküle müssen möglichst große Elektronenaffinitäten EA besitzen. Aus der Tab. 1 folgt, daß neben Tetracen nur noch Penta- cenen Aussicht auf erfolgreiche Ionisierung bis zum  $R^{3-}$  bietet. An dem Nachweis des dreifach negativen Penta- ceniens mit Hilfe der EPR wird noch gearbeitet. — Ein- facher ließe sich die Reduktion bis zum  $R^{3-}$  an solchen Kohlenwasserstoffen durchführen, deren tiefstes anti- bindendes  $\pi$ -Bahniveau zweifach entartet ist, da deren  $m_j$ -Werte für  $R^-$ ,  $R^{2-}$  und  $R^{3-}$  gleich sind. Anderer- seits dürfte selbst bei genügend hoher Elektronenaffi- nität derartiger Moleküle eine elektrolitische Trennung der einzelnen Reduktionsstufen schwierig sein, da die Halbwellenpotentiale für die drei Einelektronenüber- gänge dicht beieinander liegen werden <sup>7a</sup>.

II. Das  $R^{3-}$ -Radikalion trägt bereits erhebliche Überschußladungen  $\epsilon_r$  an den einzelnen C-Atomen, die bei der Berechnung der Protonenaufspaltungskonstan- ten neben den Spindichten berücksichtigt werden müs- sen <sup>8</sup>. Die in HÜCKELScher Näherung gemäß

$$a_H = Q_r(Q + K \epsilon_r) \quad \text{mit } Q = 27,4 \text{ Oe und } K = 17 \text{ Oe}$$

berechneten ladungskorrigierten Aufspaltungskonstan- ten ergeben

$$a_H^\alpha = 1,02 \text{ Oe}, \quad a_H^\beta = 2,93 \text{ Oe}, \quad a_H^\gamma = 1,04 \text{ Oe},$$

so daß bei einer experimentell beobachteten Linien- breite von 195 mOe die 4  $\alpha$ - und 4  $\gamma$ -Protonen äqui- valent erscheinen. In Abb. 2 ist das mit diesen Aufspal- tungskonstanten rekonstruierte theoretische  $R^{3-}$ -Spek- trum dem experimentellen Spektrum gegenübergestellt. Anzahl, Äquidistanz und Intensitätsverhältnis der beob- achteten Linien werden vom theoretischen Spektrum überzeugend wiedergegeben.

Die einzige Diskrepanz zwischen dem experimentel- len und theoretischen Spektrum besteht in der gemes- senen Gesamtaufspaltung von nur 5,3 Oe, während die 15 zu beobachtenden Hfs-Linien in HÜCKELScher Nä- herung eine theoretische Gesamtaufspaltung von 13,9 Oe aufweisen sollten. Eine mögliche Erklärung für die ge- ringe Gesamtaufspaltung wird durch die beobachtete große Einzellinienbreite von 195 mOe angedeutet, die das Vorhandensein eines starken Elektronenaustausch- mechanismus vermuten läßt. Der Austausch des nur noch locker gebundenen Außenelektrons im dreifach negativen Ion vollzieht sich zwischen  $R^{3-}$  und dem strukturähnlichen  $R^{2-}$ , wodurch die Lebensdauer des jeweiligen magnetischen Quantenzustandes des unge- paarten Elektrons verkürzt wird. Der Elektronenaus-

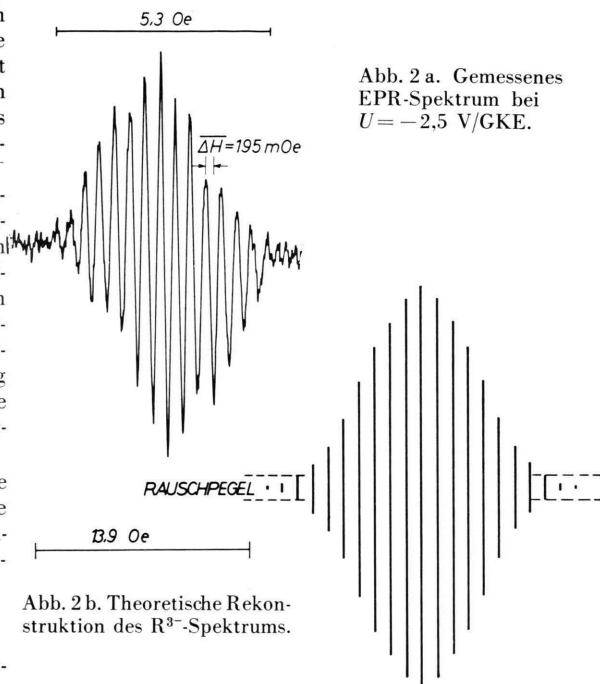


Abb. 2 a. Gemessenes EPR-Spektrum bei  $U = -2,5 \text{ V/GKE}$ .

Abb. 2 b. Theoretische Rekonstruktion des  $R^{3-}$ -Spektrums.

tausch erzeugt also zusätzliche Relaxation und damit Linienverbreiterung. Gleichzeitig verringert sich durch die Überlappung der Wellenfunktionen der Austausch- partner die Gesamtspindichte am Radikalion und damit die Gesamtaufspaltung. Eine weitere Ursache für die geringe Gesamtaufspaltung könnte darin bestehen, daß die großen Überschußladungen an den protonenbesetz- ten C-Atomen im  $R^{3-}$  nicht nur die vorgenommene La- dungskorrektur des  $Q$ -Faktors erforderlich machen, son- dern auch eine Änderung der bisher in HÜCKELScher Näherung berechneten Eigenwerte und Molekülbahn- koeffizienten bewirken. Die Spindichten werden an den- jenigen C-Atomen anwachsen, an welchen die kleinste Überschußladung vorhanden ist. Dafür kommen aber gerade die C-Atome in Frage, die keine Protonen tra- gen und damit nicht zur Hfs-Aufspaltung beitragen. Welcher von den beiden diskutierten Effekten über- wiegt, bzw. inwieweit sich die Effekte ergänzen, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, da die erfor- derlichen Rechnungen noch nicht abgeschlossen sind. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden in Kürze veröffentlicht werden.

Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER und Herrn Dr. F. SCHNEIDER danken wir für fördernde Diskussionen.

<sup>7a</sup> Nachtrag bei der Korrektur: Kürzlich berichteten P. BRAS- SEM, R. E. JESSE und G. J. HOIJTINK in Mol. Phys. 7, 587 [1963/64] (veröffentlicht am 17. 6. 1964) über die erfol- greiche chemische Reduktion (Natriummetall in 2-Methyl- tetrahydrofuran) des Kohlenwasserstoffs Decacylen bis zum dreifach negativen Radikalion. Dieser Kohlenwasser-

stoff erfüllt die von uns diskutierten Bedingungen für eine relativ leichte Reduzierbarkeit bis zum  $R^{3-}$ , da er eine hohe Elektronenaffinität mit einer zweifachen Entartung des tief- sten antibindenden Niveaus vereint.

<sup>8</sup> J. P. COLPA u. J. R. BOLTON, Mol. Phys. 6, 273 [1963].