

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. Naturforschg. 19 a, 1240—1242 [1964]; eingegangen am 30. Juli 1964)

Im Verlauf einer eingehenden Untersuchung der Elektronenspinresonanz von elektrolytisch erzeugten Radikalionen aromatischer Kohlenwasserstoffe R^- ($R =$ Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Phenanthren, Pyren, Perylen, Biphenyl), über die in Kürze noch ausführlich berichtet wird¹, konnten nicht nur die einfach negativen Radikalstufen R^- hergestellt werden, sondern am Beispiel des Tetracens ist es erstmalig auch gelungen, die paramagnetische dreifach negative Ionisationsstufe 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 benutzt², 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-

zeugt³, 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^- ($U = -1,8$ 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 $-2,5$ V/GKE registriert werden konnte, sind die geringe Gesamtaufspaltung von etwa 5 Oe, die Äquidistanz der nur 15 Linien sowie die für eine Tetracen-Konzentration 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 $U = -2,5$ 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 π -Elektrons. Um zu entscheiden, ob die Spannung von $-2,5$ V/GKE überhaupt zur Bildung von R^{3-} ausreicht, wurde das Halbwellenpotential

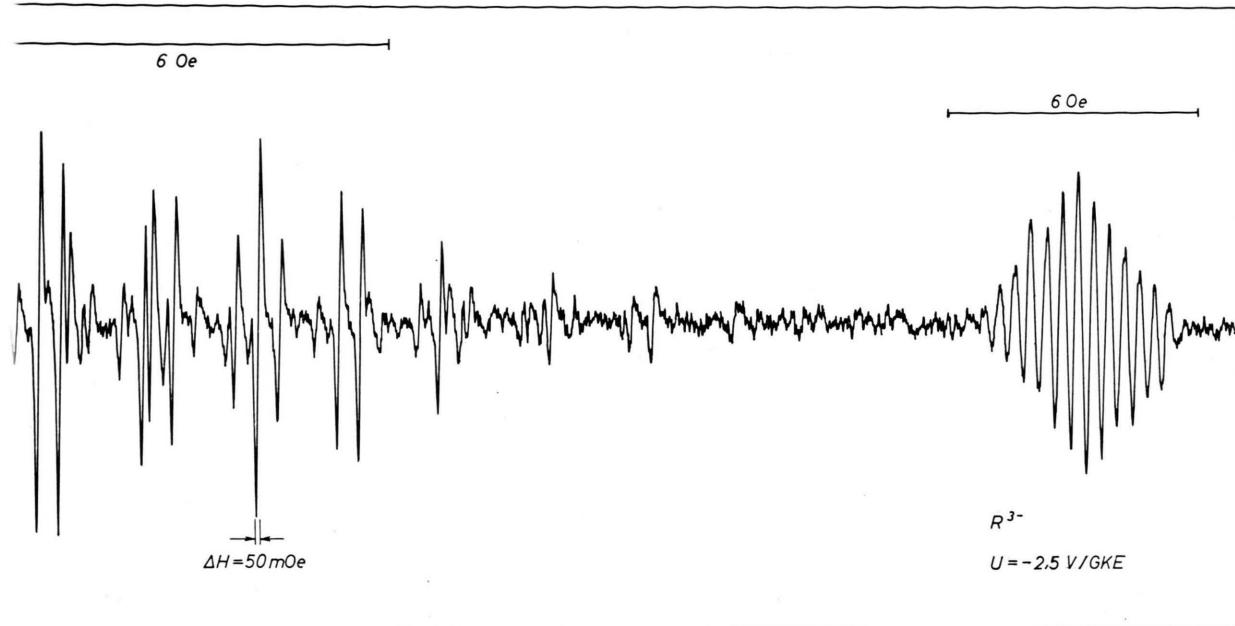
* Vorgetragen von K. MöBIUS vor dem Fachauschuß „Hochfrequenzphysik“ anlässlich der Frühjahrstagung der Deutschen Physikal. Gesellschaft in Karlsruhe vom 18.—21. 3. 1964, Auszug in Phys. Verh. 6/7, 241 [1964].

¹ K. MöBIUS, Z. Naturforschg. (in Vorbereitung).

² Über die Technik der Probenvorbereitung siehe K. MöBIUS, Z. Angew. Phys. (im Druck).

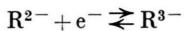
³ D. H. GESKE u. A. H. MAKI, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2671 [1960].





des R⁻ und R³⁻ vom Tetracen.

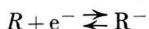
$U_{1/2}$ für den reversiblen Einelektronenübergang



abgeschätzt. Für reversible Einelektronenübergänge besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $U_{1/2}$ und dem HÜCKELSchen Eigenwert m_j der tiefsten halbbesetzten Molekülbahn⁴. Diese Bahn ist für R³⁻ durch den Eigenwert $m_{m+2} < 0$ gekennzeichnet⁵. 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 wurden¹, 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 π -Bahnenergien im R³⁻ 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	$-m_{m+2}$ ⁷	$R + e^- \rightleftharpoons R^-$ $-U_{1/2}(\text{V/GKE})$ ¹	EA (eV) ⁶
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.

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

⁵ In der HÜCKELSchen Näherung läßt sich die Energie der π -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 π -Elektronen, alle α - und β -Werte sind gleich und kon-

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

⁶ G. BRIEGLEB, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

⁷ N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, 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 Pentacen Aussicht auf erfolgreiche Ionisierung bis zum R^{3-} bietet. An dem Nachweis des dreifach negativen Pentacenions mit Hilfe der EPR wird noch gearbeitet. — Einfacher ließe sich die Reduktion bis zum R^{3-} an solchen Kohlenwasserstoffen durchführen, deren tiefstes antibindendes π -Bahnniveau zweifach entartet ist, da deren m_J -Werte für R^- , R^{2-} und R^{3-} gleich sind. Andererseits dürfte selbst bei genügend hoher Elektronenaffinität derartiger Moleküle eine elektrolytische Trennung der einzelnen Reduktionsstufen schwierig sein, da die Halbwellenpotentiale für die drei Einelektronenübergänge dicht beieinander liegen werden^{7a}.

II. Das R^{3-} -Radikalion trägt bereits erhebliche Überschüßladungen ε_r an den einzelnen C-Atomen, die bei der Berechnung der Protonenaufspaltungskonstanten neben den Spindichten berücksichtigt werden müssen⁸. Die in HÜCKELScher Näherung gemäß

$$a_H = \varrho_r (Q + K \varepsilon_r) \text{ mit } Q = 27,4 \text{ Oe und } K = 17 \text{ Oe}$$

berechneten ladungskorrigierten Aufspaltungskonstanten ergeben

$$a_H^x = 1,02 \text{ Oe}, a_H^y = 2,93 \text{ Oe}, a_H^z = 1,04 \text{ Oe},$$

so daß bei einer experimentell beobachteten Linienbreite von 195 mOe die 4 α - und 4 γ -Protonen äquivalent erscheinen. In Abb. 2 ist das mit diesen Aufspaltungskonstanten rekonstruierte theoretische R^{3-} -Spektrum dem experimentellen Spektrum gegenübergestellt. Anzahl, Äquidistanz und Intensitätsverhältnis der beobachteten Linien werden vom theoretischen Spektrum überzeugend wiedergegeben.

Die einzige Diskrepanz zwischen dem experimentellen und theoretischen Spektrum besteht in der gemessenen Gesamtaufspaltung von nur 5,3 Oe, während die 15 zu beobachtenden Hfs-Linien in HÜCKELScher Näherung eine theoretische Gesamtaufspaltung von 13,9 Oe aufweisen sollten. Eine mögliche Erklärung für die geringe Gesamtaufspaltung wird durch die beobachtete große Einzellinienbreite von 195 mOe angedeutet, die das Vorhandensein eines starken Elektronenaustauschmechanismus 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 ungepaarten Elektrons verkürzt wird. Der Elektronenaus-

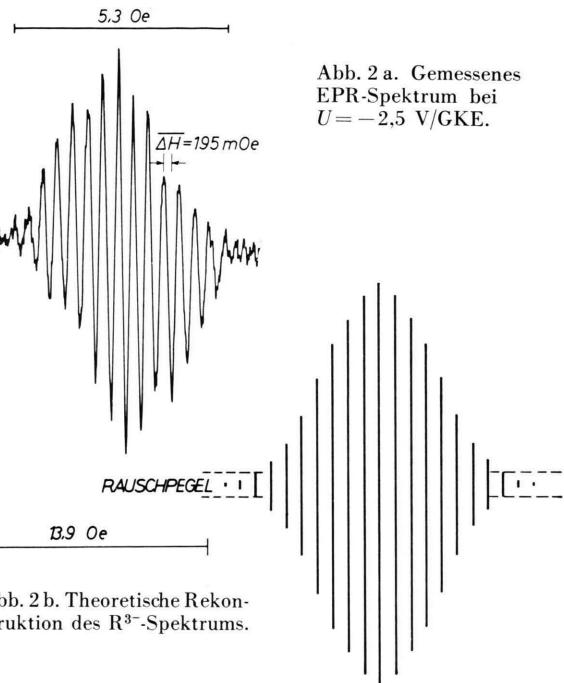


Abb. 2 b. Theoretische Rekonstruktion des R^{3-} -Spektrums.

tausch erzeugt also zusätzliche Relaxation und damit Linienverbreiterung. Gleichzeitig verringert sich durch die Überlappung der Wellenfunktionen der Austauschpartner die Gesamtspindichte am Radikalion und damit die Gesamtaufspaltung. Eine weitere Ursache für die geringe Gesamtaufspaltung könnte darin bestehen, daß die großen Überschüßladungen an den protonenbesetzten C-Atomen im R^{3-} nicht nur die vorgenommene Ladungskorrektur des Q -Faktors erforderlich machen, sondern auch eine Änderung der bisher in HÜCKELScher Näherung berechneten Eigenwerte und Molekülbahmkoeffizienten bewirken. Die Spindichten werden an denjenigen C-Atomen anwachsen, an welchen die kleinste Überschüßladung vorhanden ist. Dafür kommen aber gerade die C-Atome in Frage, die keine Protonen tragen und damit nicht zur Hfs-Aufspaltung beitragen. Welcher von den beiden diskutierten Effekten überwiegt, bzw. inwieweit sich die Effekte ergänzen, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, da die erforderlichen 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.

^{7a} Nachtrag bei der Korrektur: Kürzlich berichteten P. BRASSEM, R. E. JESSE und G. J. HOIJINK in Mol. Phys. 7, 587 [1963/64] (veröffentlicht am 17. 6. 1964) über die erfolgreiche chemische Reduktion (Natriummétall in 2-Methyltetrahydrofuran) des Kohlenwasserstoffs Decacyclen 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 tiefsten antibindenden Niveaus vereint.

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