

Bei Büschelkeimen aus Molekülen, die auch in anderen Kristalliten liegen (Abb. 3 und 4), werden die Verhältnisse komplizierter als bei den Faltlamellen. Dort ändert sich nämlich bei einer Kristallisation in Kettenrichtung auch der Abstand h der Endpunkte der nichtkristallinen Kettenstücke. Wir wollen daher

die dort auftretenden Verhältnisse nicht weiter diskutieren.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. A. STUART für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Der Einfluß der Substituenten auf die Austauschwechselwirkung der Elektronen in DPPH-Derivaten

F. LAMBERT und G. KLAGES

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 20 a, 726—729 [1965]; eingegangen am 9. März 1965)

Bei 20 °C werden ESR-Spektren einiger DPPH-Derivate in Abhängigkeit von der Konzentration in Chloroform aufgenommen. Die Spektren sind bei Konzentrationen um 10^{-3} Mol/l identisch, jedoch sind die Konzentrationen verschieden, bei denen die Hyperfeinauflösung verschwindet. Aus diesen Konzentrationen und den Abständen zweier benachbarter Hyperfeinkomponenten ergeben sich die Austauschfrequenzen. Sie werden bei gleicher Spinzahl in der Volumeneinheit über die mit Chlor substituierten Präparate zu Substanzen mit angelagerten tertiären Butylgruppen hin kleiner. Diese Abnahme kann nicht allein durch die Verminderung des Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Radikalvolumen erklärt werden; sie wird vielmehr zusätzlich mit einer Verminderung der für einen Spinaustausch günstigen gegenseitigen Moleküllagen im Zusammenhang gebracht. Daneben kann die Abschirmung durch den Substituenten die Wechselwirkungsmöglichkeit des einzelnen Elektrons mit Nachbarn herabsetzen.

Für das Resonanzverhalten des Elektronenspins in einem freien Radikal ist nicht nur die Wechselwirkung mit Kernspins maßgebend, die sich in der Linienbreite und der Hyperfeinstruktur des Spektrums zeigt, sondern bei höheren Radikalkonzentrationen auch die Austauschwechselwirkung. So beobachtete HAUSSER¹ bei in Äthanol gelöstem 1,3-Bis-diphenylen-2-phenylallyl ein Verschwinden der Hyperfeinstruktur beim Erhöhen der Probentemperatur. Auf Grund ähnlicher Temperaturmessungen bestimmten PAKE und TUTTLE² die Austauschfrequenz von DPPH in Toluol, wobei diese für die Temperatur, bei der die Hyperfeinstruktur verschwindet, gleich dem halben Frequenzabstand zweier Hyperfeinkomponenten gesetzt wurde³. Man kann daraus die Austauschfrequenz für andere Temperaturen berechnen, wenn man die Gültigkeit des STOKESSCHEN Gesetzes für die Diffusion der Radikale in der Flüssigkeit voraussetzt. Aus dielektrischen Messungen⁴ ist aber bekannt, daß diese Beziehung im mole-

kularen Bereich nur angenähert erfüllt ist. Zur Umrechnung auf andere Konzentrationen benötigt man dagegen nur die Proportionalität zwischen Konzentration, d. h. Radikal-Begegnungen, und Austauschfrequenz, eine Voraussetzung, die bei kleinen Konzentrationen sicher erfüllt ist.

Sollen die Austauschkräfte verschiedener Radikale miteinander verglichen werden, so ist es daher vorteilhaft, die ESR-Spektren nicht bei fester Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur, sondern umgekehrt bei fester Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration aufzunehmen. Das dann nur notwendige Umrechnen auf gleiche Konzentration bei konstanter Temperatur vermeidet die Anwendung des STOKESSCHEN Gesetzes.

Die Untersuchung eines unterschiedlichen Austauschverhaltens ist besonders einfach bei Stoffgruppen, deren ESR-Spektren in verdünnter Lösung identisch sind. Hier ist der Vergleich unmittelbar möglich, weil man für die Konzentrationen, bei denen

¹ K. H. HAUSSER, Z. Naturforsch. 14 a, 425 [1959].

² G. E. PAKE u. T. R. TUTTLE, Phys. Rev. Letters 3, 423 [1959].

³ Siehe auch J. G. POWLES u. M. H. MOSLEY, Proc. Phys. Soc., London 78, 370 [1961]. — D. KIVELSON, J. Chem. Phys. 33, 1094 [1960].

⁴ H. HASE, Z. Naturforsch. 8 a, 695 [1953]. — R. D. NELSON JR. u. C. P. SMYTH, J. Phys. Chem. 68, 2704 [1964].



die Hyperfeinstruktur verschwindet, dieselben Austauschfrequenzen ansetzen kann. Eine solche Gruppe stellen Derivate von DPPH dar.

Apparatives

Die für die Untersuchungen verwendete X-Band-Apparatur (9,7 GHz) ist eine Brückenanordnung mit Überlagerungsempfänger, die in ihrem Empfängerteil weitgehend der Anordnung von HIRSCHON und FRAENKEL⁵ ähnelt. Zur Erzeugung der Signalfrequenz dient ein Klystron, das auf die Normalfrequenz einer Schomma und l.-Dekade stabilisiert ist. Als Brücke wird eine Mikrowellen-T-Verzweigung verwendet. Ihr einer Seitenarm ist durch den H_{102} -Resonator mit auswechselbaren Koppelblenden abgeschlossen, während der andere Seitenarm einen Wellensumpf mit vorgesetztem EH-Tuner enthält. Das Brückenungleichgewicht, das dadurch nach Phase und Betrag einzustellen ist, erlaubt eine Trennung von Absorptions- und Dispersionsignal.

Im Überlagerungsempfänger wird das Mikrowellen-Signal mit dem Oszillatorklystron (2 K 25) auf eine Zwischenfrequenz von 30 MHz übertragen. Eine elektronische Stabilisierung hält den Oszillatoren im festen Frequenzabstand zum Generator.

Das Hauptmagnetfeld wird zur differentiellen Abtastung der Absorptionslinien mit 500 Hz moduliert. Ein phasenempfindlicher Gleichrichter hinter dem NF-Verstärker gestattet eine Einengung der apparativen Bandbreite auf unter 1 Hz. Die nachweisbare minimale Spinzahl mit einem Signal-Rauschverhältnis 1 liegt bei $5 \cdot 10^{11}$, bezogen auf 1 G Linienbreite und 1 Hz apparative Bandbreite, was einer Rauschzahl 8 des Anzeigesystems entspricht.

Meßergebnisse und Auswertung

Zum Studium der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronenspins wurden in Abhängigkeit von der Konzentration die ESR-Spektren von DPPH-Abkömmingen, die mit Chlor-, Methoxy- oder t-Butyl-Gruppen in p-Stellung der Benzolringe substituiert waren, in Chloroform aufgenommen⁶.

Aus der Reihe von Absorptionsspektren findet man drei charakteristische Beispiele in Abb. 1. Bei Konzentrationen von 10^{-3} Mol/l ist die Hyperfeinstruktur vollkommen aufgelöst (Abb. 1 a). Mit zunehmender Konzentration wird die Auflösung schlech-

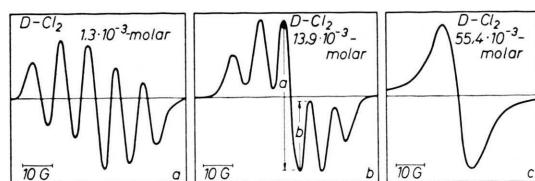


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektren von p-dichlorsubstituiertem DPPH in Chloroform bei verschiedenen Konzentrationen, 20 °C.

ter, bis bei einigen 10^{-2} Mol/l das Fünflinienspektrum in eine einzige Linie übergeht (Abb. 1 b), die sich bei weiterem Konzentrationsanstieg der Linienform des Kristalls nähert (Abb. 1 c). Der Übergang vom Fünflinienspektrum zur austauschverschmälerten Kurve durchläuft bei allen Substanzen die gleichen Zwischenformen. Um ihn quantitativ in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration verfolgen zu können, wird das differenzierte Spektrum durch eine Art Schlangelgrad $S = b/a$ (Abb. 1 b) charakterisiert. S bedeutet die Schlangelung, die von der zweiten bzw. vierten Hyperfeinkomponenten verursacht wird. Ein entsprechendes Verhältnis kann auch für die ersten bzw. fünften Maxima gebildet werden, es ist mit Abweichungen bis zu 2%, die schon durch die Einstellungsgenauigkeit des Schreibers bedingt sind, proportional b/a . In Abb. 2 findet man die Werte S als Funktion der Konzentration für die verschiedenen Radikale. Die Kurven verlaufen innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit parallel, so daß sich die Form der ESR-Spektren auch gleichzeitig mit der Radikalkonzentration ändert.

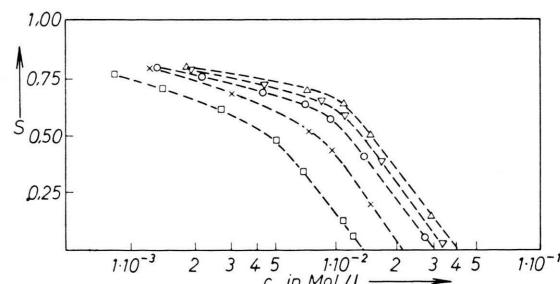


Abb. 2. Abhängigkeit des „Schlangelgrades“ $S = b/a$ der Absorptionskurven von der Radikal-Konzentration. Von rechts nach links sind $D\text{-}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ (\triangle), $D\text{-}(\text{OCH}_3)_2$ (∇), $D\text{-Cl}_2$ (\circ), $D\text{-Cl}$ (\times) und DPPH (\square) aufgetragen.

⁵ J. M. HIRSCHON u. G. K. FRAENKEL, Rev. Sci. Instr. **26**, 34 [1955].

⁶ Die substituierten DPPH-Radikale wurden uns freundlicherweise vom Organisch-Chemischen Institut zur Verfügung gestellt. Die Reinheitsprüfung, im gleichen Institut vorgenom-

men, ergab Verunreinigungen unter 2%. DPPH von Serva-Heidelberg lag danach als Chloroformkomplex im Molverhältnis 1 : 3 vor, was bei den Konzentrationsangaben berücksichtigt ist.

Betrachtet man jedoch die Hyperfeinauflösung etwa bei 10^{-2} Mol/l, so erkennt man, daß sie bei den einzelnen Substanzen verschieden ist. Während bei DPPH die Hyperfeinstruktur schon fast verschwunden ist, erscheint sie bei den mit Methoxy- oder t-Butylgruppen substituierten Verbindungen noch sehr gut aufgelöst, die Austauschkräfte der einzelnen Derivate sind also verschieden.

Diese Unterschiede spiegeln sich noch in zwei anderen charakteristischen Größen der Spektren wider. Einmal sind die Abstände Δ_{15} zwischen erster und fünfter Hyperfeinkomponente aus den gemessenen differenzierten Kurven bestimmt, wobei die Mitte zwischen dem äußersten Maximum und Minimum als ihre Lage genommen wurde. Mit steigender Konzentration sinkt dieser Abstand (Abb. 3), und zwar nehmen dabei die Substanzen die gleiche Reihenfolge ein, die sich schon beim Schlägelgrad nach Abb. 2 ergab. Der Übersichtlichkeit halber sind hier nur drei Derivate verglichen. Nach ANDERSONS Rechnung für zwei Hyperfeinkomponenten⁷ ist mit steigender Austauschfrequenz eine Verkleinerung des Abstandes der Absorptionsmaxima verbunden. Hier beim Fünflienspektrum wird qualitativ dasselbe beobachtet, da die Austauschkräfte bei vorgegebener Konzentration mit der Zahl der substituierten Cl-Atome kleiner werden (s. Abb. 2).

Die Halbwertsbreite des Einlinienspektrums nimmt mit zunehmender Konzentration wegen der damit ansteigenden Austauschfrequenz ab, wie die Kurven im unteren Teil der Abb. 3 zeigen. Vergleichen wir wieder die Breite bei einer vorgegebenen – hier höheren – Konzentration, so erkennen wir die verschiedenen starken Austauschkräfte der einzelnen Substanzen in derselben Reihenfolge.

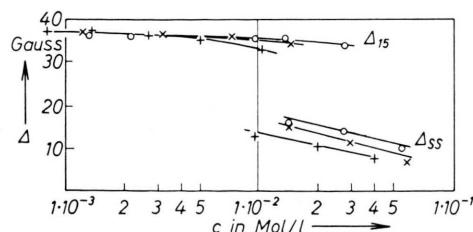


Abb. 3. Abstände in den ESR-Spektren von DPPH (+), D-Cl (x) und D-Cl₂ (o). Oben: Δ_{15} zwischen den äußersten Hyperfein-Komponenten; unten: Δ_{ss} zwischen den Wendepunkten der Einlinien-Spektren.

⁷ P. W. ANDERSON, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 [1954].

Änderung der Kurvenform

Die Frage, wie sich die Einzelkomponenten des Spektrums mit steigender Austauschfrequenz bis zur Verschmelzung zu einer einzigen Linie ändern, ist noch nicht durch eine geschlossene Theorie geklärt. Die grundlegenden Arbeiten z. B. von ANDERSON⁷ vernachlässigen die durch Relaxation verursachte, unvermeidliche Breite der Einzelkomponenten.

Das experimentelle Fünflienspektrum für sehr verdünnte Lösungen läßt sich durch fünf differenzierte LORENTZ-Kurven mit der Intensitätsverteilung 1 : 2 : 3 : 2 : 1 annähern, wenn man gegenseitige Entfernung und Wendepunktabstände dem gemessenen Spektrum entnimmt. Der „Schlägelgrad“ S der so konstruierten Kurve liegt nur um etwa 10% unter dem der gemessenen nach Abb. 2. Weniger gut aufgelöste Spektren, bei denen sich die Austauschkräfte schon bemerkbar machen, lassen sich aber aus diesen Komponenten nicht allein durch Variieren der Intensitätsverhältnisse und des Abstandes gewinnen. Zusätzlich müßte man eine Verbreiterung der Einzelkomponenten annehmen, wie sie die Theorie von ANDERSON beschreibt. Außerdem könnte sich noch ihre Kurvenform mit wachsendem Austausch gegenüber einer LORENTZ-Kurve ändern, analog den Ergebnissen von ANDERSON und WEISS⁸ bei einer einzigen Linie.

Austauschfrequenzen

Die kritische Radikalkonzentration, für die der Schlägelgrad S und damit die Hyperfeinstruktur des Spektrums gerade verschwinden, läßt sich in Abb. 2 durch lineare Extrapolation gut bestimmen. Die Genauigkeit dürfte besser als 10% sein, auch wenn man die angegebenen möglichen Verunreinigungen der Substanzen berücksichtigt. Die so bestimmten kritischen Konzentrationen gestatten einen quantitativen Vergleich der Austauschwechselwirkung für die einzelnen Stoffe. Wie PAKE und TUTTLE setzen wir die Austauschfrequenz, bei der die Hyperfeinstruktur verschwindet, gleich dem halben Abstand zweier Hyperfeinkomponenten von 15 MHz.

Um nun die Austauschfrequenzen bei derselben Radikalkonzentration und Temperatur vergleichen zu können, wird Proportionalität mit der Konzentration angenommen. Wir erhalten dann für $1,4 \cdot 10^{-2}$

⁸ P. W. ANDERSON u. P. R. WEISS, Rev. Mod. Phys. **25**, 269 [1953].

Mol/l, wo die Hyperfeinstruktur von DPPH gerade verschwindet, die in Tab. 1 angegebenen Werte. Die Austauschkräfte nehmen von DPPH über die chlor-substituierten Präparate zu dem Radikal mit tertiären Butylgruppen hin ab.

Substanz	Austauschfrequenz (10^7 Hz)
DPPH	1,50
D-Cl	1,00
D-Cl ₂	0,70
D-(OCH ₃) ₂	0,62
D-(C(CH ₃) ₃) ₂	0,53

Tab. 1. Austauschfrequenz bei der Konzentration $1,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; Lösungsmittel: Chloroform, 20 °C.

Wenn man versucht, die so gefundenen unterschiedlichen Austauschfrequenzen mit der Struktur der Radikale in Zusammenhang zu bringen, so ist zunächst zu bedenken, daß das Einführen von Substituenten die Verteilung des einsamen Elektrons im Radikal etwas verändert. Nach CHEN u. a.⁹ erniedrigt sich gegenüber DPPH bei OCH₃-Substituenten die Spindichte an dem Stickstoffatom, das mit dem Picrylring verbunden ist. Sie nimmt zwar am zweiten Stickstoffatom zu, aber die Summe der Spindichten an beiden N-Atomen wird kleiner. Bei zwei Chloratomen treten die umgekehrten Verschiebungen auf, und die Summe der beiden Spindichten bleibt gleich. Wäre der Grund für die beobachteten, unterschiedlichen Austauschfrequenzen allein in der geänderten Elektronenverteilung zu suchen, dann müßte also die Austauschwechselwirkung des mit Methoxygruppen substituierten Präparats sich gegenüber DPPH in entgegengesetztem Sinne verschieben als beim chlor-substituierten. Da sie für beide kleiner als beim DPPH sind, kann die Änderung der Verteilung des freien Elektrons im Radikal nicht primär dafür bestimmt sein.

Als zweiter Unterschied zwischen den untersuchten Radikalen wäre das Volumen der Substituenten in seiner Auswirkung auf die Austauschfrequenz zu diskutieren. Da die Diffusionsgeschwindigkeit der Radikale nach dem STOKESSCHEN Gesetz umgekehrt proportional ihrem Radius sein sollte, sinkt die Zahl

ihrer Begegnungen mit möglichem Spinaustausch, wenn ein Substituent in das Radikal eingeführt wird. Nach einer Abschätzung mit den STUARTSchen Kalottenmodellen steigt der mittlere Radius beim Anfügen von zwei t-Butylgruppen um höchstens ein Viertel. Die Austauschfrequenz sollte danach bei gleicher Konzentration 80% der vom DPPH sein, während sie nach unseren Messungen auf 36% absinkt. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die Moleküle als kugelförmig angenähert sind, und darüber hinaus das hydrodynamische Modell bei der Diffusion von molekularen Teilchen nicht mehr quantitativ anwendbar ist. So werden angelagerte Gruppen im allgemeinen die Diffusionsgeschwindigkeit eines Moleküls zwar stärker als dem Radius proportional vermindern, trotzdem bleibt aber die beobachtete Veränderung der Austauschfrequenz zu groß, um allein durch eine entsprechend geringere Stoßzahl der Radikale gedeutet werden zu können.

Neben der Verminderung der Radikalbegegnungen muß also die Wahrscheinlichkeit eines Spinaustauschs beim Zusammenstoß abgenommen haben. Für einen Austausch der Präzessionsfrequenzen wird es Voraussetzung sein, daß die Radikale günstige gegenseitige Lagen einnehmen, die eine genügende Überlappung der beiden Spindichten ermöglichen. Bei einer Vergrößerung des Molekülvolumens durch Substituenten könnte so die Einstellung dieser Lagen durch rein sterische Behinderung erschwert sein, so daß dadurch zusätzlich die Austauschmöglichkeiten vermindert werden. — Außerdem ist noch zu bedenken, daß der Substituent seinen Benzolring gegen die Umgebung „abschirmt“. Das sollte aber für den Austausch bei einem Stoß nur von untergeordneter Bedeutung sein, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einsamen Elektrons in den beiden Phenylringen nur gering ist.

Herrn Prof. Dr. KERN, Dr. DULOG und Dr. BAUM danken wir vielmals für die Beratung bei allen auftretenden chemischen Fragen, sowie für die freundliche Überlassung und Prüfung der untersuchten Substanzen.

Besonders bedanken wir uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch ihre Unterstützung diese Untersuchung ermöglichte.

⁹ M. M. CHEN, K. V. SANE, R. J. WALTER u. J. A. WEIL, J. Phys. Chem. **65**, 713 [1961].