

Untersuchung von einfachen π -Elektronensystemen mit Hilfe von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie*

Teil I. Experimentelles und Theorie

K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin **

(Z. Naturforschg. 20 a, 1093—1102 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

It was the intention of this study to test the molecular orbital approximations of HÜCKEL and McLACHLAN by means of the experimental methods of EPR and polarography. In the experimental part problems are discussed as to electrolytic generation of free radicals and as to the ERP method with g -factors being measured with an accuracy of ± 2 ppm. In the theoretical part the molecular orbital theories of HÜCKEL and McLACHLAN are summarized with particular regard to quantities which can be measured by EPR and polarography. A simple model of a $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ excitation is developed which predicts a linear correlation between g -factor shift and π -energy of the lowest half-filled orbital. The validity of the model is discussed in terms of the g -factor theory recently deduced by STONE. The results of the experiments are presented in a subsequent paper.

Die verschiedenen quantenmechanischen Näherungsansätze für eine Behandlung der π -Elektronen, z. B. die Molekülbahn-Theorien von HÜCKEL¹ und McLACHLAN², unterscheiden sich durch den Grad der Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den Elektronen innerhalb des π -Systems.

Für eine experimentelle Prüfung der Aussagen der verschiedenen Näherungsansätze eignet sich die Methode der Elektronenspin-Resonanz (EPR), falls das zu untersuchende Molekül als paramagnetisches Individuum vorliegt. Aus einer Analyse der Hyperfeinstruktur (Hfs) von EPR-Spektren läßt sich die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Molekül bestimmen. Die durch den g -Faktor gekennzeichnete Lage der EPR-Absorptionslinien ermöglicht es, auf die Energie des ungepaarten π -Elektrons in der jeweiligen Molekülbahn zu schließen^{3,4}. Weiterhin lassen sich aus der Hfs und dem g -Faktor quantitative Aussagen über innermolekulare Torsionswinkel machen⁵. Eine zusätzliche unabhängige Meßmethode für die π -Bahnenergie bietet die Polarographie, da die Halbwellenpotentiale von Elektronenübertragungs-Reaktionen

ein direktes Maß für die Energie sind, die das Elektron in der tiefsten halbbesetzten Molekülbahn besitzt⁶.

Eine fruchtbare Kombination von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie besteht in der von MAKI und GESKE⁷ eingeführten Methode der elektrolitischen Radikalerzeugung, mit deren Hilfe sich zahlreiche Klassen von diamagnetischen Molekülen ionisieren und der EPR-Spektroskopie zugänglich machen lassen.

Als Testbeispiele für eine experimentelle Prüfung verschiedener Molekültheorien bieten sich die einfachen unsubstituierten Aromaten an, da sie sich ohne Einführung von Anpassungsparametern theoretisch behandeln lassen. Zum anderen lassen sich von unsubstituierten Aromaten mit geeigneten experimentellen Verfahren „freie“ Ionen in Lösung herstellen, deren Energie und Elektronenverteilung nicht meßbar von Umgebungseinflüssen gestört werden^{8,9}. Als Beispiele für einfache π -Elektronensysteme wurden Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Phenanthren, Pyren, Perylen und Biphenyl sowie Triphenylmethyl und Pentaphenylcyclopentadienyl ausgewählt.

* D 188 (gekürzt, erste Teilveröffentlichung).

** Diese Arbeit wurde im AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf durchgeführt.

¹ A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

² A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. 3, 233 [1960].

³ A. J. STONE, Mol. Phys. 6, 509 [1963].

⁴ M. S. BLOIS JR., Free Radicals in Biological Systems, Academic Press, New York 1961.

⁵ K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. 20 a, 1117 [1965].

⁶ G. J. HOJTINK u. J. VAN SCHOOTEN, Rec. Trav. Chim. 71, 1089 [1952].

⁷ D. H. GESKE u. A. H. MAKI, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2671 [1960].

⁸ L. H. PIETTE, P. LUDWIG u. R. N. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4212 [1962].

⁹ E. W. STONE u. A. H. MAKI, J. Chem. Phys. 36, 1944 [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 digitalized 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.

I. Experimentelles

1. Elektrolytische Radikalerzeugung und Polarographie

Von den zahlreichen Möglichkeiten, gelöste organische Stoffe zu ionisieren¹⁰, sind besonders die konventionellen chemischen Methoden der Oxydation durch konzentrierte Schwefelsäure und der Reduktion durch Alkalimetalle¹¹⁻¹⁶ gebräuchlich. Während die Methode der elektrolytischen Radikalerzeugung in den letzten Jahren bereits auf zahlreiche substituierte Aromaten angewendet wurde¹⁷⁻²⁴, wurde mit Ausnahme von Phenanthren²⁵ und Anthracen¹⁵ bisher noch über keine EPR-Untersuchung an elektrolytisch erzeugten negativen Radikationen der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe berichtet. Alle in dieser Arbeit behandelten negativen Radikationen wurden auf elektrolytischem Wege hergestellt, alle positiven Radikationen durch Lösen in konz. H₂SO₄.

Unter der Voraussetzung, daß die Elektronenübertragungs-Reaktion



der Reduktion bzw.



der Oxydation reversibel verläuft (R neutrales Molekül, n Anzahl der übertragenen Elektronen) und daß Molekül und Ion in hoher Verdünnung gelöst sind, kann bei einem Leitsalzüberschuß das Potential U der Arbeitselektrode durch

$$U = U_{1/2} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (3)$$

beschrieben werden²⁶ (polarographische Welle).

Darin bedeuten R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F die FARADAYSche Zahl. Den Momen-

tanstrom beschreibt i ; der Grenzstrom i_d bildet sich für diejenigen Spannungen aus, bei denen alle auf die Elektrodenoberfläche diffundierenden Moleküle ionisiert werden. Die konzentrationsunabhängige Größe $U_{1/2}$ nennt man Halbwellenpotential. $U_{1/2}$ steht abkürzend für

$$U_{1/2} = U_0 - \frac{RT}{2nF} \cdot \ln \frac{D_{ox}}{D_{red}}, \quad (4)$$

U_0 bedeutet das für die Elektronenübertragungs-Reaktion charakteristische Normalpotential, D_{ox} bzw. D_{red} sind die Diffusionskonstanten für die oxydierte bzw. reduzierte Form der Redoxpartner.

Bei einer reversiblen Reaktion ergibt nach (3) die Darstellung U als Funktion von $\ln[i/(i_d - i)]$ eine Gerade mit der Steigung $RT/(nF)$ und dem Abschnitt $U_{1/2}$. Für die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe R liegen die Ionisierungspotentiale der 3. Stufe bereits jenseits der Zersetzungsspannung der Leitsalze. Lediglich am Beispiel des Tetracens und Pentacens konnten bisher die dreiwertigen Reduktionsstufen R^{3-} elektrolytisch erzeugt und mit der EPR nachgewiesen werden²⁷. In aprotischen Lösungsmitteln gelingt es häufig, die Reduktion von R in zwei reversibel ablaufende Einelektronenstufen zu trennen, deren Halbwellenpotentiale genügend weit auseinanderliegen, so daß die 1. Stufe zur elektrolytischen Radikalerzeugung ausgenutzt werden kann^{28, 29}. Aprotische Eigenschaften haben z. B. die in dieser Arbeit benutzten Lösungsmittel Acetonitril CH₃CN und Dimethylformamid (CH₃)₂N-CHO (DMF). Als Leitsalz wurde Tetrapropylammoniumperchlorat (TPAP) verwendet.

Die polarographische Oxydation von R erfolgt in aprotischen Lösungsmitteln in zwei reversiblen Einelektronenschritten³⁰. Leider fällt in Acetonitril und DMF das Halbwellenpotential der 2. Stufe mit dem der 1. Stufe zusammen. Mit Dimethylsulfat als

¹⁰ F. SCHNEIDER, K. MÖBIUS u. M. PLATO, Angew. Chem. (im Druck).

¹¹ J. P. COLPA u. J. R. BOLTON, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].

¹² S. I. WEISSMAN, E. DE BOER u. J. J. CONRADI, J. Chem. Phys. **26**, 963 [1957].

¹³ A. CARRINGTON, F. DRAVNIKS u. M. C. R. SYMONS, J. Chem. Soc. (London) **1959**, 947.

¹⁴ G. J. HOLJTINK u. P. J. ZANDSTRA, Mol. Phys. **3**, 371 [1960].

¹⁵ J. R. BOLTON u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **40**, 3307 [1964].

¹⁶ C. MACLEAN u. J. H. VAN DER WAALS, J. Chem. Phys. **27**, 827 [1957].

¹⁷ A. H. MAKI u. D. H. GESKE, J. Chem. Phys. **33**, 825 [1960].

¹⁸ M. T. MELCHIOR u. A. H. MAKI, J. Chem. Phys. **34**, 471 [1961].

¹⁹ R. DEHL u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **39**, 1793 [1963].

²⁰ P. H. RIEGER, I. BERNAL, W. REINMUTH u. G. K. FRAENKEL, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 683 [1963].

²¹ I. BERNAL u. G. K. FRAENKEL, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1671 [1964].

²² N. STEINBERGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **40**, 723 [1964].

²³ C. CORVAJA u. G. GIACOMETTI, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2736 [1964].

²⁴ D. H. GESKE, R. L. RAGLE, M. A. BAMBENEK u. A. L. BALCH, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 987 [1964].

²⁵ S. H. GLARUM u. L. C. SNYDER, J. Chem. Phys. **36**, 2989 [1962].

²⁶ I. M. KOLTHOFF u. J. J. LINGANE, Polarography, Interscience Publishers, New York 1952.

²⁷ K. MÖBIUS u. M. PLATO, Z. Naturforsch. **19a**, 1240 [1964].

²⁸ G. J. HOLJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DE BOER u. W. I. J. AALBERSBERG, Rec. Trav. Chim. **73**, 355 [1954].

²⁹ S. WAWZONEK, J. Electrochem. Soc. **102**, 235 [1955].

³⁰ S. LUND, Acta Chem. Scand. **11**, 1323 [1957].

Lösungsmittel konnten HOLTINK und Mitarbeiter bereits die Oxydationsstufen unsubstituierter Aromaten trennen³¹.

Als unpolarisierbare Gegenelektrode wurde die wäßrige gesättigte Kalomelektrode (GKE) verwendet. Als Arbeitselektroden dienten für die polarographische Reduktion eine Quecksilber-Tropfelektrode und für die Oxydation eine rotierende Platinelektrode (1000 Umdrehungen/min).

Die rotierende Platinelektrode ähnelte der bei KOLTHOFF und LINGANE²⁶ beschriebenen. Die Halbwellenpotentiale der Oxydation waren auf $\pm 0,05$ V reproduzierbar. Während die meisten der mit einem Radiometer-Polarographen PO4 gemessenen Reduktions-Halbwellenpotentiale $U_{1/2}^{\text{red}}$ auf $\pm 0,02$ V reproduzierbar waren, muß für $U_{1/2}^{\text{red}}$ von Naphthalin und Biphenyl ein Fehler von $\pm 0,05$ V angesetzt werden, da die polarographischen Wellen dieser Substanzen bereits im Leitsalz-Anstieg liegen. Alle $U_{1/2}$ -Werte wurden um den OHMSchen Spannungsabfall am Innenwiderstand der polarographischen Zelle korrigiert. Es wurde darauf verzichtet, die Zelle in einen Thermostaten zu setzen, da der Temperaturkoeffizient von $U_{1/2}$ nur etwa -1 mV/Grad beträgt²⁶ und die Meßtemperatur innerhalb des Intervalls $\vartheta = (25 \pm 5)^\circ\text{C}$ lag.

Die Lebensdauer der unsubstituierten Radikationen ist im allgemeinen zu kurz, als daß die Radikale an großen Elektrodenoberflächen erzeugt und anschließend durch den Resonator gezogen werden können. Deshalb wurde die elektrolytische Radikalerzeugung an einer Quecksilber-Mikroelektrode innerhalb des H_{102} -Rechteckresonators im Maximum des magnetischen Mikrowellenfeldes vorgenommen. Der Aufbau der Elektrolysezelle ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Das Quecksilber der Arbeitselektrode füllt die Quarzküvette mit 0,4 mm Innendurchmesser³² und 10 mm Breite bis zur halben Höhe aus. Der elektrische Kontakt erfolgt über einen 0,1 mm starken Platindraht, der isoliert gegen die Lösung in einer Glaskapillare geführt wird. Die wäßrige Kalomelektrode ist mit NaCl an Stelle des üblichen KCl gesättigt, um das Ausfallen von schwerlöslichem KClO_4 an dem Übergang zur Meßlösung zu verhindern. Der Potentialunterschied zwischen dieser modifizierten GKE und der Standard-Bezugsselektrode beträgt nur +6 mV.

Zur Trennung der wäßrigen GKE von der aprotischen Meßlösung ist das Verbindungsrohr der Gegenelektrode bis zur Tonfritte mit NaCl-gesättigtem Agar-Gel gefüllt. Der Seitenarm der Elektrolysezelle ist von dem Hauptraum nochmals durch eine Glasfritte (G 4, Schott u. Gen.) getrennt. Die Meßlösung wird aus einer — bereits an anderer Stelle beschriebenen³³ — Probenvorbereitungsvorrichtung (PV) über ein verschiebbares Steigrohr eingefüllt, durch das während der Messung ständig Stickstoffgas über die Oberfläche der Lösung strömt. Die Gasaustrittsöffnung (A) ist als Trokenröhrchen ausgebildet.

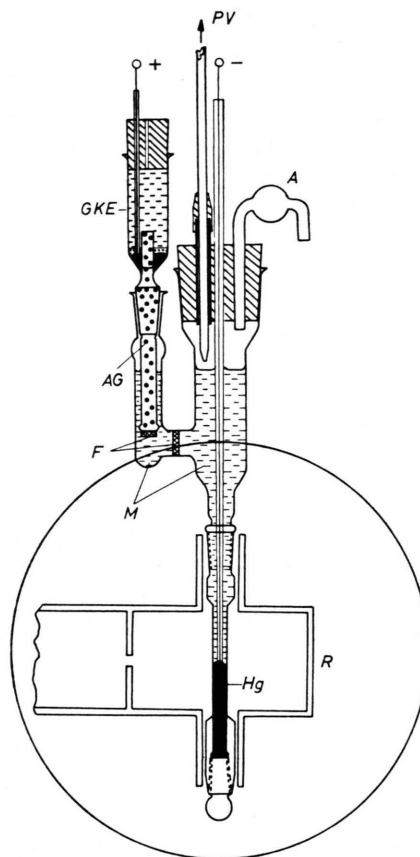


Abb. 1. Elektrolysezelle (R H_{102} -Resonator, Hg Quecksilber, M Meßlösung, F Glasfritte, AG Agar-Gel, GKE gesättigte Kalomelektrode, A Gasaustritt, PV Probenvorbereitungsvorrichtung³³).

Das Leitsalz TPAP wurde durch Neutralisation einer von der Firma Serva, Heidelberg, bezogenen Tetrapropylammoniumhydroxyd-Lösung mit Perchlorsäure dargestellt. Es wurde — ebenso wie die von der Firma Fluka A.G., Buchs SG (Schweiz), bezogenen Kohlenwasserstoffe — mehrfach umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet. Die neutralen Radikale Triphenylmethyl und Pentaphenylcyclopentadienyl wurden aus dem Chlorid bzw. Bromid durch Reaktion mit molekularem Silber in wasser- und sauerstofffreiem Benzol hergestellt³⁴.

2. EPR-Spektrometer

Für die EPR-Messungen stand ein hochauflösendes AEG-Spektrometer vom Typ 12 X mit 125 kHz-Feldmodulation zur Verfügung³⁵. Die Klystronfrequenz (X-Band) wird mit Hilfe einer 90 kHz-

³¹ G. J. HOLTINK, private Mitteilung 1964.

³² L. G. STODLEY, J. Electron. Control. 14, 531 [1963].

³³ K. MÖBIUS, Z. Angew. Phys. 17, 534 [1964].

³⁴ Die Substanzen Triphenylmethylchlorid und Pentaphenylcyclopentadienylbromid verdanke ich Herrn Dr. H. KURRECK.

³⁵ F. SCHNEIDER, AEG-Mitt. 52, 498 [1962].

Regelspannung auf die Resonanzfrequenz des H_{102} -Meßresonators elektronisch geregelt. Alle Feldmessungen wurden mit einem Protonenresonanz-Magnetfeldmesser der Firma AEG ausgeführt, dessen mit 50 Hz frequenzmodulierte Flachsonde neben dem Resonator im Magnetluftspalt angeordnet war³⁶. Der absolute Fehler in der Magnetfeldmessung liegt bei ± 10 mOe.

Um die geringen systematischen Unterschiede in den g -Faktoren der aromatischen unsubstituierten Radikale erfassen zu können, wurde für die g -Faktoren eine relative Meßgenauigkeit von wenigen ppm (10^{-6}) angestrebt. Der durch die Resonanzbedingung der EPR definierte g -Faktor

$$g = (\gamma_p \hbar / \mu_B) \cdot (\nu / \nu_p) \equiv C \cdot (\nu / \nu_p) \quad (5)$$

(γ_p gyromagnetisches Verhältnis des Protons in der Meßlösung der Protonenresonanzsonde, $\hbar = h/2\pi$, h PLANCKSches Wirkungsquantum, μ_B BOHRsches Magneton) wurde direkt aus dem Verhältnis der Mikrowellenfrequenz ν und der Protonenresonanzfrequenz ν_p gemessen. Mit Hilfe der Klystronregelung und sorgfältiger Justierung der Probenküvette in der Mittelebene des H_{102} -Rechteckresonators, wo das elektrische Mikrowellenfeld verschwindet, konnten die EPR-Absorptionssignale frei von Dispersionsanteilen gehalten werden, d. h. völlig symmetrisch zur Nulllinie geschrieben werden. Die Protonenfrequenz und die Klystronfrequenz wurden möglichst gleichzeitig mit zwei Frequenzzählern (Beckman Modelle 7175 H und 7370 H mit Transferoszillator Modell 7580 H) gemessen. Die Zeitbasen beider Zähler weichen weniger als 1 ppm voneinander ab, in dieser Größe liegt auch der Zählfehler von ν_p infolge der Frequenzmodulation des NMR-Feldmessers.

Der mittlere zufällige Fehler des aus 6 Einzelmessungen bestimmten Mittelwertes des Frequenzverhältnisses ν/ν_p beträgt ± 2 ppm bis ± 5 ppm. Der Faktor C läßt sich durch das Frequenzverhältnis der Protonenresonanz und der Zyklotronresonanz langsamer freier Elektronen im gleichen Magnetfeld ausdrücken ($C = 2 \cdot \nu_p / \nu_{zyk}$)³⁷. Das Verhältnis ν_p / ν_{zyk} ist von FRANKEN und LIEBES³⁸ auf ± 5 ppm genau gemessen worden. Unter Benutzung dieses Meßwertes wird

$$C = 3,04200 \pm 5 \text{ ppm}, \quad (6)$$

wenn ν in GHz und ν_p in MHz gemessen werden. Um folgende systematische Fehler wurden alle g -Faktoren korrigiert: Feldabweichungen zwischen EPR-Proben und NMR-Feldmeßsonde, Linienverschiebungen durch Effekte zweiter Ordnung (vgl. Kapitel II, 1). Verschiebungen des g -Faktors infolge des diamagnetischen Lösungsmittels liegen bei 1 ppm³⁹ und wurden vernachlässigt.

II. Theorie

Da in aromatischen Kohlenwasserstoffen die π - und σ -Systeme in nullter Näherung sowohl COULOMB- als auch resonanzentkoppelt sind, lassen sich die π -Elektronen getrennt vom σ -System behandeln. Der allgemeine HAMILTON-Operator des π -Systems läßt sich in zwei Hauptanteile zerlegen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{magn}}. \quad (7)$$

H_0 beschreibt das gesamte π -System ohne magnetische Wechselwirkungsglieder, seine spezielle Form ist für die Berechnung von Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons nach den verschiedenen Molekülbahntheorien entscheidend. \hat{H}_{magn} berücksichtigt neben der restlichen π - σ -Wechselwirkung die Wechselwirkungen der π -Elektronen und der Kerne mit einem äußeren Magnetfeld H^a und mit inneren Zusatzmagnetfeldern.

1. Magnetischer Anteil des HAMILTON-Operators

In der EPR-Spektroskopie organischer Radikale bei Magnetfeldern von 3 kOe ist der Grenzfall des starken Feldes gegeben und in \hat{H}_{magn} lassen sich die Kern-ZEEMAN-Aufspaltung, die Aufspaltung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne und der diamagnetische Anteil vernachlässigen gegenüber der ZEEMAN- und Hfs-Aufspaltung des Energieniveaus des ungepaarten Elektrons sowie seiner Spin-Bahn-Wechselwirkung.

$$\hat{H}_{\text{Zeem}} = g_0 \mu_B \cdot \hat{S}_z \cdot H^a;$$

$$\hat{H}_{\text{Hfs}} = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \cdot \gamma_e \cdot \gamma_K |\psi(0)|^2 \cdot \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad 40;$$

$$\hat{H}_{\text{LS}} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}.$$

³⁶ H. WINTERHOFF, AEG-Mitt. **53**, 277 [1963].

³⁷ R. HONERJÄGER u. E. KLEIN, Z. Phys. **169**, 32 [1962].

³⁸ S. LIEBES JR. u. P. FRANKEN, Phys. Rev. **116**, 633 [1959].

³⁹ A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFER u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **32**, 1227 [1960].

⁴⁰ Bei diesem Hfs-Anteil handelt es sich um den isotropen Aufspaltungsanteil (FERMI-Kontaktterm), der allein zu berücksichtigen ist, da sich alle anisotropen Hfs-Anteile bei der durchgeführten EPR-Untersuchung an Radikallösungen geringer Viskosität herausmitteln⁴¹.

Die Bedeutung der einzelnen Symbole ist konventionell ⁴¹.

In der ersten Näherung des starken Feldes ($H^a \gg$ Aufspaltungskonstante a) lassen sich im Resonanzfall die Energieniveaus des ungepaarten Elektrons durch eine diskrete Folge von Resonanzfeldstärken des äußeren Feldes ausdrücken ⁴¹:

$$^{(1)}H_{\text{res}}^a = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \sum_i a_i m_{I_i} \equiv H_0 - \sum_i a_i m_{I_i}. \quad (8)$$

Hierin ist $g = g_0 + \Delta g$ der gemessene g -Faktor. Die Summation erstreckt sich über alle Kerne mit Kernspin $I \neq 0$. H_0 ist das äußere Feld im Spektrenschwerpunkt.

In der zweiten Näherung des starken Feldes ist Folge der Resonanzfeldstärken ^{42, 43}

$$^{(2)}H_{\text{res}}^a = H_0 - \sum_p a_p m_{I_p} - \sum_p \frac{a_p^2}{2H_0} [I_p(I_p + 1) - m_{I_p}^2]; \quad (9)$$

p kennzeichnet die Gruppen α, β, \dots aus jeweils n_p äquivalenten Protonen,

$$I_p = \sum_i I_{p_i}, \sum_i I_{p_i} - 1, \dots, |m_{I_p}|.$$

Mit $n_{p \max} = 4$, $a_{\max} \approx 7$ Oe und $H_0 \approx 3,3$ kOe läßt sich für die hier untersuchten Radikationen eine maximale Aufspaltung zwischen den Zusatzlinien zweiter Ordnung von 45 mOe abschätzen, so daß die Linien zweiter Ordnung mit einem 125 kHz-Spektrometer wegen der Modulationsverbreiterung nicht aufgelöst werden können. Die Verschiebung der Hfs-Linien gegen ihre Lage erster Ordnung ($H_0 - a_p m_{I_p}$) ist durch den Abstand des Unterstruktur-Schwerpunktes von diesem Feldwert gegeben. Da für Protonen allgemein

$$\text{Schwerpunkt } \{I_p(I_p + 1)\} = \frac{1}{2} n_p + m_{I_p}^2 \quad (10)$$

gilt ⁴⁴, wird das gesamte EPR-Spektrum nach kleineren Feldern um den Betrag

$$\delta H = -\frac{1}{4H_0} \cdot \sum_{p=\alpha, \beta, \dots} n_p a_p^2 \quad (11)$$

verschoben. Aus dem Abstand zweier Hfs-Komponenten erhält man weiterhin exakt die Aufspaltungskonstante a , da δH unabhängig von m_I ist. Dagegen bedingt der verschobene Spektrenschwerpunkt einen zu groß gemessenen g -Faktor. Für die hier im X-Band untersuchten Radikale beträgt die erforderliche relative Korrektur im Mittel -2 ppm.

2. Magnetfeldfreier Anteil des HAMILTON-Operators

Der vollständige HAMILTON-Operator \hat{H}_0 für das π -System hat die Form

$$\hat{H}_0 = - \sum_{i=1}^M \hbar^2 / (2m) \cdot \Delta_i - \sum_{i,r}^{M,N} Z_r e^2 / r_{ir} + \hat{W}_{\pi\pi} \quad (12)$$

Das erste Glied stellt die gesamte kinetische Energie der M π -Elektronen dar (Δ LAPLACE-Operator), das zweite Glied ist die gesamte potentielle Energie der π -Elektronen im Potentialfeld der durch 1s-Rumpf- und σ -Elektronen abgeschirmten effektiven Kernladungen $Z_r e$ der N Kohlenstoffatome. (r_{ir} ist der Abstand des i -ten π -Elektrons vom r -ten C-Atomkern.) $\hat{W}_{\pi\pi}$ ist die Störenergie durch Wechselwirkung der π -Elektronen untereinander.

Die beim Zusammentritt von N C-Atomen zu einem Molekül entstehenden N Molekülbahnen ψ_j (MO's) lassen sich nach der LCAO-Methode durch lineare Kombination der N $2p_z$ -Kohlenstoff-Atom-bahnen (AO's) darstellen, die im folgenden mit φ_r abgekürzt werden sollen:

$$\psi_j = \sum_{r=1}^N c_{jr} \varphi_r, \quad j = 1, \dots, N. \quad (13)$$

Das Quadrat der AO-Koeffizienten c_{jr} gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines π -Elektrons in der j -ten Molekülbahn am r -ten C-Atom an. Die Energien E_j der MO's und die entsprechenden Koeffizienten c_{jr} werden nach dem Variationsprinzip minimaler Energie des π -Systems bestimmt.

2.1 HÜCKELSche Molekülbahntheorie

In der HÜCKELSchen MO-Theorie (HMO-Theorie) wird jede π - π -Wechselwirkung explizit vernachlässigt ($\hat{W}_{\pi\pi} = 0$). Die Gesamtwellenfunktion kann somit in N Einelektronen-MO's ψ_j separiert werden:

$$\Phi_{\pi} = \prod_{j=1}^N \psi_j^{n_j} \quad \text{mit} \quad E(\pi) = \sum_{j=1}^N n_j E_j, \quad (14)$$

wenn die Zustände entsprechend dem PAULI-Prinzip (Besetzungszahl $n_j = 0, 1$ bzw. 2) besetzt sind.

Die Energieminimierung, die mit dem Einelektronen-HAMILTON-Operator \hat{H} durchzuführen ist, führt auf ein simultanes Gleichungssystem aus N Gleichungen der Form ¹

$$\sum_{r=1}^N c_{jr} (H_{rs} - S_{rs} \cdot E_j) = 0; \quad j, s = 1, 2, \dots, N \quad (15)$$

⁴¹ D. J. E. INGRAM, Free Radicals as Studied by EPR, Butterworth, London 1958.

⁴² F. BLOCH, Phys. Rev. **102**, 104 [1956].

⁴³ W. A. ANDERSON, Phys. Rev. **102**, 151 [1956].

⁴⁴ D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

mit folgenden Abkürzungen:

$$H_{rr} \equiv \int \varphi_r \hat{H} \varphi_r d\tau \quad (\text{„COULOMB-Integrale“}), \quad (16)$$

$$H_{rs} \equiv \int \varphi_r \hat{H} \varphi_s d\tau \quad (\text{„Resonanz“- oder „Bindungsintegrale“}), \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} S_{rr} &\equiv \int \varphi_r \varphi_r d\tau \\ S_{rs} &\equiv \int \varphi_r \varphi_s d\tau \end{aligned} \right\} \quad (\text{„Überlappungs-Integrale“}) \quad (18)$$

Das HMO-Verfahren ist durch folgende zusätzliche Vereinfachungen ausgezeichnet:

a) Die einzelnen AO's werden auch im Molekül als orthonormal vorausgesetzt, d. h. $S_{rs} = 1$ oder 0 für $r = s$ oder $r \neq s$ (keine Überlappung der AO's).

b) Die COULOMB-Integrale H_{rr} und Bindungsintegrale H_{rs} (r, s benachbart) werden für die Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe an allen Positionen gleichgesetzt und konstant angenommen, d. h. $H_{rr} = \alpha_0$, $H_{rs} = \beta_0$. Für nichtbenachbarte AO's werden die H_{rs} gleich Null gesetzt. Mit diesen Annahmen läßt sich die Energie E_j in der Form

$$E_j = \alpha_0 + m_j \beta_0; \quad \alpha_0, \beta_0 < 0 \quad (19)$$

darstellen, worin $m_j = -(\alpha_0 - E_j)/\beta_0$ den HÜCKEL'schen Energiekoeffizienten bedeutet. Das Gleichungssystem (15) vereinfacht sich dann in Matrixschreibweise zu einem Eigenwertproblem der Form

$$\mathfrak{M} \mathfrak{x} = m \mathfrak{x}; \quad (20)$$

\mathfrak{M} ist die HÜCKEL'sche topologische Matrix, deren Zeilen- und Spaltennumerierung mit der Numerierung der C-Atome im Kohlenwasserstoff übereinstimmt und somit die spezielle Molekülstruktur widerspiegelt. Ihre Hauptdiagonale enthält nur Nullen, die anderen Plätze bestehen aus den Ziffern 1 oder 0, je nachdem β_{rs}/β_0 für benachbarte oder nicht benachbarte C-Atome eingesetzt wird. Das Matrixdiagonalisierungs-Verfahren nach JACOBI⁴⁵ liefert nicht nur die Eigenwerte m_j , sondern im gleichen Rechengang auch die Eigenvektoren $\mathfrak{x}_j = (c_{jr})$ ⁴⁶.

Aus der Orthonormalitätsbedingung folgt die Zusatzbedingung

$$\sum_{r=1}^N c_{jr}^2 = 1. \quad (21)$$

Für ebene alternierende Kohlenwasserstoffe (AH's) sind die Lösungen des Eigenwertproblems (20) von

der Form¹

N geradzahlig:

$$m_j = \pm \mu_1, \dots, \pm \mu_{N/2}; \quad j = 1, 2, \dots, N;$$

N ungeradzahlig: (22)

$$m_n = 0; \quad n = (N+1)/2;$$

$$m_j = \pm \mu_1, \dots, \pm \mu_{N/2}; \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad j \neq n.$$

Die Energieniveaus E_j sind also symmetrisch um das Niveau $E_j = \alpha_0$ ($m_j = 0$) verteilt. Dieses Niveau ist für „geradzahlig alternierende Kohlenwasserstoffe (even-AH's) als nichtentartetes Niveau nicht realisiert. Bei den „ungeradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffen“ (odd-AH's) hat das zusätzliche Energieniveau den Koeffizienten $m_j = m_n = 0$.

Nach LONGUET-HIGGINS⁴⁷ sind bei den AH's nicht nur die m_j -Werte, sondern auch die AO-Koeffizienten c_{jr} der korrespondierenden bindenden und antibindenden Molekülbahnen betragsmäßig gleich, d. h.

$$c_{jr}^2(m_j = +\mu) = c_{jr}^2(m_j = -\mu). \quad (23)$$

In der angelsächsischen Literatur wird die theoretische Konsequenz (22) und (23) als „pairing theorem“ für AH's bezeichnet.

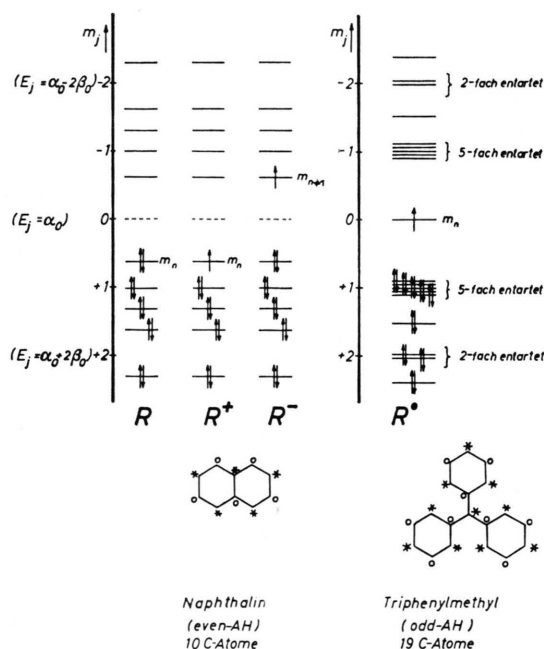


Abb. 2. Energieniveauschema alternierender Kohlenwasserstoffe.

⁴⁵ R. ZURMÜHL, Matrizen und ihre technischen Anwendungen, Springer, Berlin 1961.

⁴⁶ Das JACOBI-Verfahren steht als Rechenprogramm für die IBM-7040 im AEG-Forschungsinstitut Frankfurt zur Verfügung.

⁴⁷ H. C. LONGUET-HIGGINS, J. Chem. Phys. 18, 265 [1950].

In Abb. 2 ist am Beispiel des Naphthalins (even-AH mit $N=10$) und des Triphenylmethyls (odd-AH mit $N=19$) dargestellt, wie die einzelnen Niveaus E_j nach dem Aufbau- und PAULI-Prinzip mit jeweils zwei π -Elektronen verschiedener Spinstellung besetzt werden.

Auf Grund des „pairing theorem“ besitzt das ungepaarte Elektron im R^+ und R^- von even-AH's am r -ten C-Atom die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder „Spindichte“ q_r .

Die Spindichte am r -ten C-Atom ist definiert durch

$$q_r = c_{or}^2. \quad (24)$$

(Der Index o steht für „odd“ und soll die nur halb-besetzte MO-Bahn kennzeichnen.)

Eine weitere Konsequenz des „pairing theorem“ ist die Betragsgleichheit der Überschußladungen ε_r am r -ten C-Atom für positive und negative Ionen ($\varepsilon_r^- = -\varepsilon_r^+$), wobei

$$\varepsilon_r = 1 - \left(2 \sum_{j=1}^{N'} c_{jr}^2 + c_{or}^2 \right). \quad (25)$$

(Die Summation erstreckt sich nur über die mit jeweils zwei Elektronen vollbesetzten MO's.) In der HMO-Theorie sind Spindichte und Überschußladung betragsmäßig gleich⁴⁸:

$$q_r = |\varepsilon_r|. \quad (26)$$

2.2 McLACHLANsche Molekülbahntheorie

Die bisherigen theoretischen Voraussetzungen von konstanten COULOMB- und Bindungsintegralen lassen sich zur Anpassung an spezielle Probleme, wie sie z. B. bei Molekülen mit Heteroatomen oder tordierten Bindungen vorliegen, durch Variation von α_0 und β_0 verfeinern, ohne daß dadurch der Rahmen der HMO-Theorie verlassen wird¹.

Die explizite Berücksichtigung der π -Elektronenwechselwirkung im HAMILTON-Operator (12) erfolgt durch sogenannte self-consistent-field (SCF)-Wellenfunktionen⁴⁹. Als nullte Näherung einer Vielelektronen-Wellenfunktion wird die SLATER-Determinante $\tilde{\Phi}_\pi$ benutzt, die sich aus den Spinbahnen

$$\tilde{\psi}_k = \psi_j(r_j) \cdot \sigma(S_z) \quad \text{zusammensetzt}$$

[$k=1, 2, \dots, M$, $j=1, 2, \dots, M/2$ oder $(M+1)/2$ für M gerade oder ungerade; r_j Ortskoordinaten des j -ten Elektrons, $\sigma(S_z)$ Spinfunktion mit $\sigma(+\frac{1}{2}) = \alpha$ und $\sigma(-\frac{1}{2}) = \beta$].

⁴⁸ M. J. S. DEWAR, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3345 [1952].

Nach HARTREE und FOCK⁴⁹ führen die Austauschkräfte dazu, daß zwei Elektronen mit parallelen Spinkomponenten im Mittel weiter voneinander entfernt sind als zwei Elektronen mit antiparallelen Spins. Folglich erfahren die Elektronen mit α -Spin (\uparrow) im räumlichen Mittel eine geringere Abstoßung durch das ungepaarte α -Elektron als die Elektronen mit β -Spin (\downarrow), so daß sich die beiden Elektronen eines HÜCKELschen Elektronenpaares in verschiedenen MO's bewegen, wobei die Größe der ungepaarten α -Spindichte an den einzelnen C-Atomen die Stärke der Energieverschiebung bestimmt (Spinpolarisation).

Nach McLACHLAN² läßt sich die Spinpolarisation in erster Näherung dadurch berücksichtigen, daß für alle gepaarten α -Elektronen das COULOMB-Integral am r -ten C-Atom um einen Betrag $\Delta\alpha_r$ verringert wird, der der ungepaarten α -Spindichte q_r dort proportional ist:

$$\Delta\alpha_r = 2\kappa\beta_{\text{eff}}q_r. \quad (27)$$

Für die gepaarten β -Elektronen und das ungepaarte α -Elektron wird das COULOMB-Integral weiterhin für alle C-Atome konstant angenommen; ebenso gilt – wie in der HMO-Theorie – ein konstantes Bindungsintegral β_{eff} für alle C – C-Bindungen. In (27) ist κ eine Konstante, deren Zahlenwert für aromatische Kohlenwasserstoffe zu $\kappa=1, 2$ berechnet wurde². Mit den um $\Delta\alpha_r$ korrigierten COULOMB-Integralen ergeben sich für die gepaarten α -Elektronen AO-Koeffizienten c'_{jr} ($j=1, 2, \dots, N'$), die von den HÜCKELschen Werten c_{jr} abweichen, während für die gepaarten β -Elektronen die HÜCKELschen c_{jr} erhalten bleiben. Zur gesamten Spindichte trägt auch die nichtkompensierte α -Spindichte im gepaarten π -System bei:

$$q_r = c_{or}^2 + \sum_{j=1}^{N'} (c'_{jr}{}^2 - c_{jr}^2), \quad (28)$$

summiert wird über alle paarweise besetzten MO's. Die c'_{jr} erhält man durch Diagonalisierung der \mathcal{M}' -Matrix, bei der in der Hauptdiagonale keine Nullen mehr stehen, sondern die Größen $2\kappa q_r$. Für den ersten Iterationsschritt wird für q_r die HÜCKELsche α -Spindichte c_{or}^2 eingesetzt. Die Überschußladung ε_r erhält man in der gleichen Näherung zu

$$\varepsilon_r = 1 - \left\{ \sum_{j=1}^{N'} (c'_{jr}{}^2 + c_{jr}^2) + c_{or}^2 \right\}, \quad (29)$$

⁴⁹ M. KOTANI, K. OHNO u. K. KAYAMA in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. 37/2, Springer, Berlin 1961.

q_r und ε_r sind also nicht mehr betragsmäßig gleich. Positive und negative Radikationen haben aber weiterhin gleiche Spindichten, d. h. auch in der McLACHLANSCHEN Theorie gilt das „pairing theorem“².

Aus (28) folgt, daß negative Spindichten auftreten können, wodurch $\sum_{r=1}^N |q_r| > 1$ wird, wenn auch die Normierungsbedingung (21) weiterhin in der Form $\sum_r q_r = 1$ gilt.

Ein Mangel der McLACHLANSCHEN Theorie besteht darin, daß die SLATER-Determinante $\tilde{\Phi}_\pi$ nicht Eigenfunktion des Operators \hat{S}^2 ist². Dieser Nachteil läßt sich prinzipiell durch die nachträgliche Anwendung von Projektionsoperatoren (Annihilatoren) beseitigen, die aus $\tilde{\Phi}_\pi$ diejenigen Anteile höherer Multiplizität entfernen, die nicht Eigenfunktion von \hat{S}^2 mit dem vorgegebenen Eigenwert $S(S+1) = 0,75$ sind⁵⁰.

3. Zusammenhang zwischen g -Faktorverschiebung und π -Bahnenergie

Die an aromatischen Radikalen gemessene Abweichung Δg von dem g -Faktor des freien Elektrons g_0 zeigt, daß die Bahnmomente der π -Elektronen nicht vollständig unterdrückt werden und eine restliche Spin-Bahn-Wechselwirkung besteht. Die restlichen Bahnmomente erzeugen die für Δg verantwortlichen Zusatzmagnetfelder δH .

An Hand eines einfachen Modells soll veranschaulicht werden, wie es auf Grund einer σ - π -Austauschwechselwirkung zu nichtverschwindenden Matrixelementen des Bahndrehimpulses $\langle 0 | \hat{L} | n \rangle$ zwischen dem Grundzustand $\langle 0 |$ und dem ersten angeregten Zustand $| n \rangle$ des Radikals kommt und wie das resultierende Δg mit der π -Bahnenergie des ungepaarten Elektrons zusammenhängt.

In Abb. 3 sind das höchste vollbesetzte bindende Energieniveau E_σ , das erste angeregte Niveau E_σ^* und das tiefste halbbesetzte Niveau E_π am Beispiel des negativen Radikations R^- eines even-AH wiedergegeben (die Niveaus des entsprechenden R^+ -Ions und des neutralen Radikals R^\cdot eines odd-AH sind gestrichelt eingezeichnet). E_π befindet sich um den Betrag δE über dem nichtbindenden Niveau $m_n = 0$ (im R^+ -Ion liegt E_π um den gleichen Betrag δE darunter). Der Abstand ΔE_0 ist charakteristisch für die

gesamte Molekülklasse, alle Strukturunterschiede finden ihren Ausdruck durch δE . Bei den Konfigurationen der Elektronen in den einzelnen Niveaus sind abkürzend nur die Spinstellungen α (\uparrow) und β (\downarrow) angegeben.

Die Konfigurationswechselwirkung läßt sich bekanntlich dadurch berücksichtigen, daß der Wellenfunktion des Grundzustandes solche Wellenfunktionen der angeregten Zustände zugemischt werden, die die gleichen Symmetrieeigenschaften und die gleiche Multiplizität haben.

In Abb. 3 sind die drei möglichen angeregten Zustände gleicher Anregungsenergie aufgezeichnet, aus

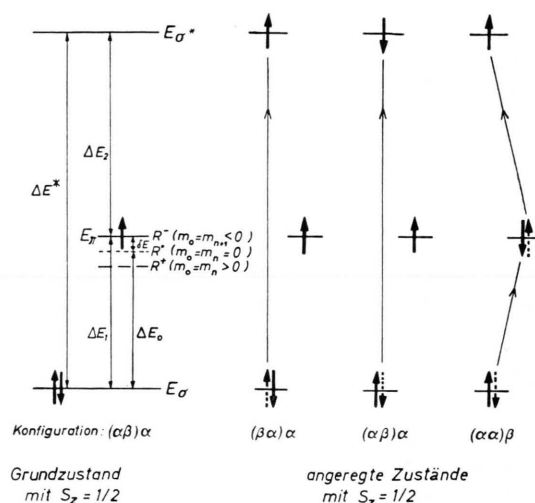


Abb. 3. Elektronenanregungen im σ - und π -System alternierender Kohlenwasserstoffe.

denen sich $| n \rangle$ zusammensetzt. Da $|\Delta E_1|$ und $|\Delta E_2|$ kleiner als die Anregungsenergie $|\Delta E^*|$ sind⁵¹, können angeregte Zustände nicht nur durch direkte $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Anregungen, sondern auch durch Spinaustausch im π -System realisiert werden, wodurch es zu einem Triplett-Zustand $(\alpha\alpha)$ im σ -System kommt. Wegen der unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der σ - und π -Elektronen muß man die zum Triplett-Zustand führenden Teilanregungen $\sigma(\beta) \rightarrow \pi(\beta)$ und $\pi(\alpha) \rightarrow \sigma^*(\alpha)$ zusammen betrachten.

In Abb. 4 ist die $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ -Elektronenanregung modellmäßig an einem herausgegriffenen C-Atom eines aromatischen C-H-Fragmentes skizziert. Eine durch den Doppelpfeil angedeutete $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ -Anregung, die z. B. in der x - y -Ebene des moleküleige-

⁵⁰ A. T. AMOS u. L. C. SNYDER, J. Chem. Phys. **41**, 1773 [1964].

⁵¹ H. M. MCCONNELL u. R. E. ROBERTSON, J. Phys. Chem. **61**, 1018 [1957].

nen rechtwinkligen Koordinatensystems erfolgt, entspricht anschaulich einer Bahnbewegung des Elektrons in dieser Ebene um das C-Atom als Zentrum, wodurch eine Bahndrehimpulskomponente L_x in x -Richtung auftritt⁵². Die Größe des mit L_x verbun-

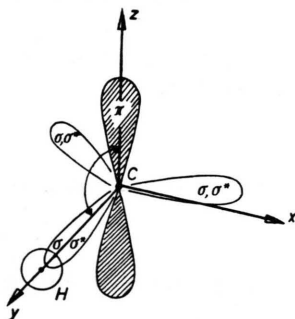


Abb. 4. Modell einer $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ -Elektronenanregung eines C-H-Fragmentes.

denen magnetischen Zusatzfeldes δH_x erhält man aus den HAMILTON-Operatoren, die die magnetischen Zusatzenergien der ZEEMAN- und Spin-Bahn-Wechselwirkung beschreiben:

$$\hat{H}_{\text{magn}} = g_0 \mu_B \left[\left(H_x + \frac{\lambda \hat{L}_x}{g_0 \mu_B} \right) \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y + H_z \hat{S}_z \right]. \quad (30)$$

Mit der maximalen Bahndrehimpulskomponente eines p-Elektrons (in Einheiten von \hbar) von $L_x = 1$ wird

$$\delta H_x^0 = \lambda / (g_0 \mu_B) = 3 \delta H^0,$$

da in Radikallösungen, in denen sich alle anisotropen Anteile infolge der Wärmebewegung herausmitteln,

$$\delta H^0 = \frac{1}{3} (\delta H_x^0 + \delta H_y^0 + \delta H_z^0)$$

mit

$$\delta H_y^0 = \delta H_z^0 = 0.$$

Durch den Index 0 soll ausgedrückt werden, daß dieses Zusatzfeld nur bei unbehindertem Umlauf eines p-Elektrons um das C-Atom voll wirksam wird. Im vorliegenden Fall einer $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ -Anregung müssen aber die Energieschwellen ΔE_1 und ΔE_2 überwunden werden. Als Maß für die Stärke des effektiv wirksamen Zusatzfeldes δH kann das Verhältnis aus der freien Präzessionsenergie eines p-Elektrons im äußeren Feld H^a ($m_l = 1$, $g = 1$) und der Energieschwellen ΔE_1 und ΔE_2 angesehen werden, so daß

$$\delta H = \frac{\mu_B H^a}{\Delta E_1} \cdot \frac{\lambda}{3 g_0 \mu_B} - \frac{\mu_B H^a}{\Delta E_2} \cdot \frac{\lambda}{3 g_0 \mu_B} = \frac{\lambda H^a}{3 g_0} \left(\frac{1}{\Delta E_1} - \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

Hierin beschreibt der erste Summand die $\sigma \rightarrow \pi$ -Teil-anregung, der zweite die $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Teil-anregung, der ein $L_x = -1$ entspricht. Mit $\Delta g = -g_0 \delta H / H^a$ wird

$$\Delta g = -\frac{\lambda}{3} \left(\frac{1}{\Delta E_1} - \frac{1}{\Delta E_2} \right). \quad (31)$$

Der Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ von C-Atomen ist positiv ($\lambda = 28 \text{ cm}^{-1}$ ⁵³), alle Energiedifferenzen in Abb. 3 sind dagegen negative Größen. Damit vergrößert die $\sigma \rightarrow \pi$ -Teil-anregung den gemessenen g -Faktor gegenüber g_0 , wogegen die $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Teil-anregung ihn verkleinert. Wegen $|\Delta E_1| < |\Delta E_2|$ (l. c.⁵¹) sollte in aromatischen Radikalen stets der den g -Faktor vergrößernde Effekt überwiegen. Nach Abb. 3 ist:

$$\Delta E_1 = \Delta E_0 + \delta E;$$

$$\Delta E_2 = \Delta E^* - \Delta E_1 = (\Delta E^* - \Delta E_0) - \delta E \equiv \Delta E^0 - \delta E$$

$$\text{mit} \quad |\delta E| \ll |\Delta E_0|, \quad |\Delta E^0|.$$

Durch Abbruch der Reihenentwicklung nach dem linearen Glied von δE wird mit $E_\pi = \alpha_0 - \delta E$ die g -Verschiebung in der „ E_π -Darstellung“

$$\Delta g = \frac{\lambda}{3} \left[\frac{\alpha_0 + \Delta E^0}{(\Delta E^0)^2} + \frac{\alpha_0 - \Delta E_0}{(\Delta E_0)^2} \right] - \frac{\lambda}{3} \left[\frac{1}{(\Delta E^0)^2} + \frac{1}{(\Delta E_0)^2} \right] \cdot E_\pi \equiv A' + B' \cdot E_\pi. \quad (32)$$

In HÜCKELScher Näherung ist $E_\pi = \alpha_0 + m_0 \beta_0$, so daß Δg in der „ m -Darstellung“ die Form hat

$$\Delta g = \frac{\lambda}{3} \left[\frac{1}{\Delta E^0} - \frac{1}{\Delta E_0} \right] - \frac{\lambda}{3} \beta_0 \left[\frac{1}{(\Delta E^0)^2} + \frac{1}{(\Delta E_0)^2} \right] \cdot m_0 \equiv A + B \cdot m_0. \quad (33)$$

Die Größen A' , B' bzw. A , B sind konstant, solange die COULOMB- und Bindungsintegrale α_0 und β_0 konstant sind.

⁵² Bahndrehimpulskomponenten infolge von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen können nur durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der π -Elektronen an benachbarten C-Atomen auftreten. Der Beitrag dieser Vielzentren-Wechselwirkungen zum g -Faktor kann vernachlässigt werden^{51, 53, 54}.

⁵³ D. S. McCURE, J. Chem. Phys. **17**, 905 [1949].

⁵⁴ D. S. McCURE, J. Chem. Phys. **20**, 682 [1952].

Das Modell einer $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ -Elektronenanregung führt also zu einem linearen Zusammenhang zwischen Δg und der Energie eines Elektrons in der

tiefsten halbbesetzten π -Bahn. Steigung und Abschnitt sind für die Molekülklasse charakteristisch. Aus (33) folgt, daß alle neutralen odd-AH-Radikale, wie z. B. Triphenylmethyl, den gleichen g -Faktor haben sollten.

A wird positiv, da $|\Delta E_0| < |\Delta E^0|$. Das Modell liefert auch ein positives B , da $\beta_0 < 0$. Folglich sollte R^+ ($m_0 > 0$) einen größeren g -Faktor haben als das korrespondierende R^- ($m_0 < 0$). Dem widersprechen aber die experimentellen Ergebnisse (vgl. Teil II).

STONE³ hat kürzlich in einer halbquantitativen Theorie des g -Faktors von aromatischen Radikalen

gezeigt, daß die m_0 -Abhängigkeit von Δg nicht nur durch den Energieeffekt entsteht, sondern auch durch die explizit eingehenden AO-Koeffizienten c_{or} . Nach der Abschätzung von STONE sollte der Einfluß der AO-Koeffizienten auf die Δg , m_0 -Abhängigkeit stärker sein als der Einfluß der π -Bahnenergie, wodurch $B < 0$ wird.

Die experimentellen Ergebnisse werden im 2. Teil dieser Arbeit mitgeteilt⁵⁵.

⁵⁵ K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1102 [1965].

Untersuchung von einfachen π -Elektronensystemen mit Hilfe von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie*

Teil II. Meßergebnisse und Diskussion

K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin **

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1102—1116 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

In order to test the results of the MO-theories of HÜCKEL and McLACHLAN, spin densities and energies of unpaired electrons of 10 aromatic hydrocarbon radicals have been measured by EPR and polarography. Eight negative ion radicals have been prepared electrolytically in solvents of high dielectric constant. This technique is found to yield "free" solvated radical ions with spin densities and π -orbital energies not noticeably affected by the medium. By eliminating solvent effects HÜCKEL values of the COULOMB and resonance integrals α_0 and β_0 of the free ions could be measured. They turn out to depend strongly on the sign of the excess charge. The measurements of the splitting constants indicate that the COLPA-BOLTON equation possibly overestimates charge effects on the σ -system at the expense of influences from non-neighbouring $2p_z$ -AO's. In the case of alternant radical ions the HÜCKEL MO's are better than those derived by McLACHLAN's theory, though qualitatively McLACHLAN's theory predicts negative spin densities correctly. The g -factor measurements, which are accurate within 2 ppm, confirm the linear relation between Δg and the HÜCKEL coefficient m_0 of the lowest halfoccupied π -orbital recently deduced by STONE. On the other hand neutral odd-AH-radicals have g -factors about $4 \cdot 10^{-5}$ smaller than the theoretical values for $m_0 = 0$. A linear dependence has been found between Δg and the half-wave potential $U_{1/2}$ which provides the possibility to measure g -factors with an accuracy of about 10 ppm by measuring $U_{1/2}$ -values. This method enables one to measure g -factors even for those AH-radical ions which could not yet be detected by EPR.

1. Zur Herstellung freier Ionen in Lösung

In verdünnten sauerstofffreien Radikallösungen können hauptsächlich noch drei Arten von Umgebungseinflüssen die EPR-Spektren bzw. die Polarogramme verfälschen: 1. Konzentrationseinfluß durch strukturähnliche diamagnetische Moleküle (Elektronenaustausch), 2. Einfluß des Lösungsmittels, 3. Einfluß des Gegenions.

Der Elektronenaustausch zwischen dem Radikalion und der nichtionisierten Ausgangssubstanz, die bei der elektrolytischen Erzeugung kurzlebiger Radikale innerhalb des Resonators stets im Überschuß vorhanden ist, bewirkt eine zusätzliche Linienverbreiterung. Durch Begrenzung der Einwaagekonzentration auf $\leq 10^{-4}$ Mol/Liter läßt sich bei kurzlebigen Radikalen die Linienverbreiterung unter 10 mOe herabdrücken¹⁻³.

* D 188 (gekürzt, zweite Teilveröffentlichung)

** Diese Arbeit wurde im AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf durchgeführt.

¹ R. L. WARD u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3612 [1954].

² R. L. WARD u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2086 [1957].

³ P. H. RIEGER, I. BERNAL, W. H. REINMUTH u. G. K. FRAENKEL, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 683 [1963].