

## EPR-Untersuchung an gelösten Radikationen nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe

K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33

M. PLATO

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt (Main)-Niederrad

(Z. Naturforschg. **22 a**, 929–939 [1967]; eingegangen am 7. März 1967)

The isotropic hfs splitting constants of the radical ions of 6 nonalternant hydrocarbons have been related to MO calculations of spin and charge densities of the  $\pi$  systems. MO calculations were performed with and without including  $\pi$  electron correlation (HÜCKEL, McLACHLAN, and AMOS-SNYDER). Also bond length alternation has been considered with the aid of a bond order-bond length relation. It turns out that for non-AH's the full SCF method of AMOS-SNYDER with annihilation of spin quartet states gives the best description of the  $\pi$  electron distribution. The mean deviation between theoretical and experimental splitting constants is still 35% and much higher than in alternant systems. In the case of the dibiphenylene ethylene cation consideration of steric hindrance results in a significant improvement. For the anion of this molecule an oxidation to fluorenone during electrolytic reduction has been observed.

Mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR) gelöster freier Radikale lassen sich Hyperfeinstrukturkopplungen zwischen dem ungepaarten Elektron und Protonen des Molekülgerüsts recht genau messen. Die Protonen sind damit geeignete Sonden, mit denen die Dichte-Verteilung des ungepaarten Elektrons am Ort der verschiedenen Kohlenstoffatome abgetastet werden kann. Die hochauflösende EPR hat sich deshalb als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel erwiesen, um die Güte verschiedener quantenmechanischer Näherungsansätze zur Berechnung von  $\pi$ -Elektronensystemen experimentell zu prüfen<sup>1</sup>.

In der  $\pi$ -Elektronentheorie konjugierter Kohlenwasserstoffe wird zweckmäßig zwischen alternierenden (AH's) und nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen (non-AH's) unterschieden. Als nicht-alternierend werden solche Systeme bezeichnet, bei denen die Kohlenstoffatome nicht – wie bei den AH's – derart in zwei Klassen eingeteilt werden können, daß nur C-Atome aus verschiedenen Klassen miteinander verbunden sind. Insbesondere sind also die konjugierten Kohlenwasserstoffe mit ungeradzahligem Ringsystemen nicht-alternierend. Für die AH's gilt

das *pairing theorem*, wonach die LCAO-Entwicklungskoeffizienten der bindenden und antibindenden Molekülbahnen (MO's) betragsmäßig gleich sind und die Eigenwerte dieser MO's symmetrisch zum nichtbindenden Niveau liegen<sup>2</sup>. Das *pairing theorem* behält seine Gültigkeit, solange in den MO-Theorien die POPLER-Näherung (*Zero-differential-overlap*)<sup>3, 4</sup> nicht aufgegeben wird. Radikalanion und -kation eines AH's sollten deshalb gleiche Spindichte-Verteilung und somit gleiche Hyperfeinstruktur-Spektren zeigen. Tatsächlich sind die EPR-Spektren der korrespondierenden Radikationen sehr ähnlich<sup>5–7</sup>, die restlichen Abweichungen lassen sich durch Ladungseffekte befriedigend deuten<sup>8</sup>. Ebenso sind die UV-Spektren der positiven und negativen Radikationen der AH's nahezu identisch<sup>9</sup>.

Wegen der fehlenden *pairing*-Eigenschaften der non-AH's sollten die EPR-Spektren ihrer korrespondierenden Radikationen wesentlich verschieden sein. Diese theoretische Forderung wurde bisher stets experimentell verifiziert<sup>4, 10, 11</sup>.

Während bei den neutralen AH's die Gesamtladungsdichte  $q_r$  der  $\pi$ -Elektronen an jedem C-Atom gleich eins ist, die AH's also nicht polar sind, gilt

<sup>1</sup> Literaturübersicht in: F. SCHNEIDER, K. MÖBIUS u. M. PLATO, Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 856 [1965].

<sup>2</sup> A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

<sup>3</sup> J. A. POPLER, Proc. Phys. Soc. London **68**, 81 [1955].

<sup>4</sup> A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. **3**, 233 [1960].

<sup>5</sup> A. CARRINGTON, F. DRAVNIKS u. M. C. R. SYMONS, J. Chem. Soc. London **1959**, 947.

<sup>6</sup> K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1094 [1965].

<sup>7</sup> K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1102 [1965].

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

<sup>9</sup> G. J. HOIJINK u. W. P. WEIJLAND, Rec. Trav. Chim. **76**, 836 [1957].

<sup>10</sup> F. GERSON u. J. HEINZER, Helv. Chim. Acta **49**, 7 [1966].

<sup>11</sup> I. C. LEWIS u. L. S. SINGER, J. Chem. Phys. **44**, 2082 [1966].



für die non-AH's  $q_r \neq 1$ , so daß beträchtliche Dipolmomente auftreten können. Das ist sicherlich ein Grund, weshalb sich die non-AH's durch die HÜCKELsche MO-Theorie (HMO) mit ihrer Annahme konstanter COULOMB-Integrale weniger gut beschreiben lassen als die AH's. Die HMO-Theorie liefert für die offenkettigen konjugierten AH's der Polyenklasse, wie z. B. Butadien, häufig schlechtere Ergebnisse als für die aromatischen AH's. Bei den Polyenen alternieren die Bindungslängen beträchtlich, so daß die Annahme konstanter Bindungsintegrale fragwürdig wird. Beim Butadien führen Korrekturen der  $\beta$ -Integrale im Rahmen der HMO-Theorie nicht zu Verbesserungen<sup>2</sup>; erst die explizite Berücksichtigung der  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung reduziert z. B. die Bindungsordnung der zentralen Bindung auf den experimentell gefundenen Wert<sup>12</sup>.

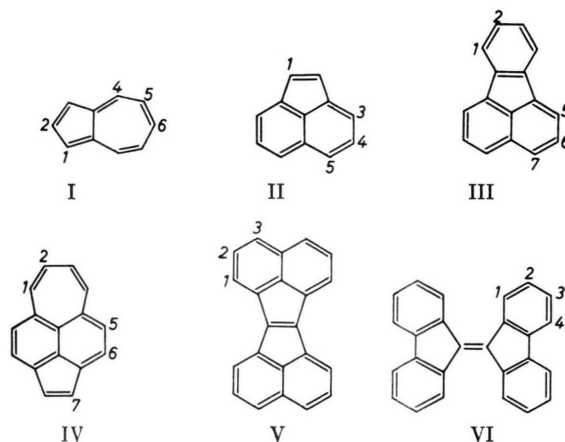
Auch bei den aromatischen AH's werden die HMO-Werte für Spindichten und Termenergien i. a. nicht verbessert, oft sogar verschlechtert<sup>2, 13, 14</sup>, wenn die unterschiedlichen Bindungslängen berücksichtigt werden.

Da die Bindungslängenvariation bei den aromatischen non-AH's häufig größer als bei den aromatischen AH's ist, sind die non-AH's möglicherweise besser geeignet, den Bindungslängeneffekt auf die HMO-Spindichte-Verteilung zu untersuchen. Um zu sehen, ob — ähnlich wie beim Butadien — erst die SCF-MO-Theorien mit Elektronenkorrelation zu wesentlich besseren Ergebnissen führen, haben wir die Spindichten auch nach den SCF-MO-Verfahren von McLACHLAN<sup>4</sup> und AMOS-SNYDER<sup>15, 16</sup> berechnet. Im Rahmen dieser Theorien wurden ebenfalls Bindungslängenvariationen berücksichtigt.

Ausführliche Literaturhinweise über non-AH's finden sich in den Arbeiten von ZAHRADNIK, KOUTECKY, MICHL und Mitarbeitern<sup>17a, b, 18</sup>. Diese Autoren haben HMO- und LCI-Berechnungen<sup>19</sup> an zahlreichen non-AH's vornehmlich mit dem Ziel durchgeführt, deren Elektronenspektren zu deuten. Während die  $\pi$ -Elektronenverteilung der AH's bereits gründlich

mit der EPR untersucht wurde<sup>1, 6, 7</sup>, existieren über die non-AH's erst sehr wenige EPR-Arbeiten in der Literatur<sup>10, 11, 16, 20–22</sup>.

Um die Ergebnisse verschiedener MO-Theorien systematisch gegenüberstellen zu können, haben wir damit begonnen, eine größere Reihe von non-AH's bezüglich ihrer Spindichte-Verteilung zu untersuchen. In dieser Arbeit soll zunächst über die Ergebnisse für folgende 6 non-AH's berichtet werden: Azulen (I), Acenaphthylen (II), Fluoranthen (III), Acepleiadylen (IV), Acenapht-Acenaphthylen (V) und Dibiphenyläthylen (VI).



Die EPR-Untersuchung erstreckte sich auf die negativen Radikationen von I bis VI sowie auf die positiven Radikationen von IV, V und VI. Die Ergebnisse der SCF-Rechnungen von SNYDER und AMOS am I(–), II(–), III(–)<sup>16</sup> stimmten mit unseren Ergebnissen weitgehend überein, kleinere Abweichungen sind durch die Wahl verschiedener MO-Parameter bedingt. Hochaufgelöste Hfs-Spektren wurden bereits von I(–) (BERNAL, RIEGER und FRAENKEL<sup>21</sup>), von II(–) (IWAIZUMI und ISOBE<sup>22</sup>), von IV(–), IV(+), V(–), V(+) (GERSON und HEINZER<sup>10</sup>) sowie von VI(–), VI(+) (LEWIS und SINGER<sup>11</sup>) aufgenommen. Beim Fluoranthen(–) haben wir das Hfs-Spektrum vollständig auflösen und

<sup>12</sup> M. J. S. DEWAR, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 586 [1963].

<sup>13</sup> B. G. SEGAL, M. KAPLAN u. G. K. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.* **43**, 4191 [1965].

<sup>14</sup> M. PLATO, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>15</sup> A. T. AMOS u. L. C. SNYDER, *J. Chem. Phys.* **41**, 1773 [1964].

<sup>16</sup> L. C. SNYDER u. A. T. AMOS, *J. Chem. Phys.* **42**, 3670 [1965].

<sup>17a</sup> J. KOUTECKY, P. HOCHMAN u. J. MICHL, *J. Chem. Phys.* **40**, 2439 [1964].

<sup>17b</sup> R. ZAHRADNIK, *Angew. Chem.* **77**, 1097 [1965].

<sup>18</sup> R. ZAHRADNIK, J. MICHL et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **30**, 515, 520, 1060, 2891, 3227 [1965]; **31**, 640, 1475

[1966]; *J. Phys. Chem.* **70**, 1732 [1966]; *Coll. Czech. Chem. Commun.* **31**, 2259, 2311, 3442, 3453, 3464, 3471, 3478 [1966]; *Tetrahedron* **22**, 1355 [1966].

<sup>19</sup> LCI=Limited Configuration Interaction.

<sup>20</sup> E. DEBOER u. S. I. WEISSMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4549 [1958].

<sup>21</sup> I. BERNAL, P. H. RIEGER u. G. K. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.* **37**, 1489 [1962].

<sup>22</sup> M. IWAIZUMI u. T. ISOBE, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 1651 [1964].

alle 5 Aufspaltungskonstanten bestimmen können. Dies war bei früheren EPR-Messungen an der fehlenden Auflösung gescheitert<sup>20</sup>. Beim Dibiphenylenäthyl-(-) erschien uns eine Nachmessung ratsam, da das kürzlich veröffentlichte Spektrum<sup>11</sup> nur ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis aufweist. In allen anderen Fällen haben wir die Hfs-Aufspaltungskonstanten von den genannten Autoren übernommen.

## 1. Experimentelles

Die EPR-Messungen wurden an einem hochauflösenden AEG-Spektrometer vom Typ 20 X mit 125 kHz-Feldmodulation vorgenommen (20 cm Polschuhdurchmesser, X-Band)<sup>23</sup>. Für Magnetfeldmessungen standen ein AEG-Protonenresonanz-Feldmesser und ein Hewlett-Packard-Zähler (5245 L) zur Verfügung.

Die negativen Radikationen wurden elektrolytisch in Dimethylformamid (DMF) hergestellt, als Leitsalz diente Tetrapropylammoniumperchlorat (TPAP). Fluoranthren(-) wurde innerhalb des Resonators erzeugt. Da es uns beim Dibiphenylenäthyl-(-) besonders auf ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis ankam, wurde dieses Radikal an einer großflächigen rotierenden Elektrode erzeugt und anschließend durch den Resonator gepumpt. Als Elektrolysezellen dienten verbesserte Ausführungen von Konstruktionen, die bereits an anderer Stelle beschrieben wurden<sup>6, 24</sup>. Die Lösungen wurden sorgfältig wasserfrei gehalten und durch Perlen mit vorgereinigtem Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit<sup>25</sup>.

Der besondere Vorteil der elektrolytischen Radikal-erzeugung liegt darin, daß sich stark polare Lösungsmittel ( $\epsilon_{\text{DMF}} = 38$ ) benutzen lassen. Dadurch liegen bereits bei Zimmertemperatur stabil solvatisierte Radikationen vor<sup>7</sup>. Bei chemisch durch Alkalimetall-Reduktion in Dimethoxyäthan erzeugten Radikationen erreicht man erst bei Abkühlung eine Dissoziation der Ionenpaare. So konvergieren z. B. die Hfs-Aufspaltungskonstanten von Azulen(-) mit fallender Temperatur gegen die Werte, die an elektrolytisch in DMF/TPAP erzeugten Radikationen gewonnen wurden<sup>26</sup>.

Die durch Solvation der *unsubstituierten* aromatischen Radikale bewirkten Spindichte-Umverteilungen sind im Gegensatz zu denen von Radikalen mit funktionellen Gruppen so gering<sup>27-32</sup>, daß die gemessenen Aufspaltungskonstanten mit theoretischen Werten verglichen werden können, denen die Annahme *freier* Moleküle zugrunde liegt.

## 2. Hfs-Aufspaltungskonstanten und Spindichten

Nach McCONNELL und CHESNUT<sup>33</sup> ist die isotrope Aufspaltungskonstante  $a_r$  für ein Proton eines Kohlenwasserstoff-Radikals proportional zur  $\pi$ -Elektronen-Spindichte  $\rho_r$  am benachbarten Kohlenstoffatom:

$$a_r = -Q \rho_r. \quad (1)$$

Nach dieser Gleichung erhält man den  $\sigma$ - $\pi$ -Parameter  $Q$  durch Anpassung an das jeweilige Spektrum. Dabei ergeben sich Werte für  $Q$  zwischen 20 und 35 Oe. Insbesondere zeigt sich bei den Ionen-Radikalen, daß die  $Q$ -Faktoren der Anionen systematisch kleiner als die der zugehörigen Kationen sind. Diese Effekte werden durch die Beziehung von COLPA und BOLTON<sup>8</sup>

$$a_r = -(Q_0 + K \epsilon_r) \rho_r, \quad (2)$$

in der der  $Q$ -Faktor als Funktion der Überschußladungsdichte  $\epsilon_r$  am  $r$ -ten C-Atom erscheint, befriedigend gedeutet. Die Konstanten  $Q_0$  und  $K$  wurden für die Molekülklasse der aromatischen AH's empirisch bestimmt<sup>7, 8</sup>.

Ein Alternativausdruck zu (2), der die Überlappung zwischen benachbarten Kohlenstoff-2  $p_z$ -Atom-bahnen berücksichtigt, wird von GIACOMETTI, NORDIO und PAVAN<sup>34</sup> angegeben. Alle bisherigen Untersuchungen sowohl an AH's als auch an  $\pi$ -AH's geben jedoch keine Veranlassung, den Überlappungseffekt stärker als den Ladungseffekt zu bewerten<sup>16</sup>. Deshalb soll hier an der Beziehung (2) festgehalten werden. Zur Berechnung der Spindichten  $\rho_r$  und Überschußladungsdichten  $\epsilon_r$  wurden drei Molekülbahn(MO)-Verfahren herangezogen: das HMO-Verfahren<sup>2</sup>, das SCF-Näherungsverfahren von McLACHLAN<sup>4</sup> (SCFML-Verfahren) und das von AMOS und SNYDER (s. Anm. <sup>15, 16</sup>) angegebene Verfahren zur Berechnung von Spindichten aus Unrestricted-HARTREE-FOCK-(UHF)-Wellenfunktionen mit Annihilierung des Spin-Quartett-Zustandes (SCFAS-Verfahren).

Gemeinsamer Ausgangspunkt aller drei Verfahren ist der LCAO-Ansatz für die  $\pi$ -Elektronen-Bahnen mit der Voraussetzung verschwindender Überlap-

<sup>23</sup> F. SCHNEIDER, W. HEINZE u. W. SUDARS, AEG-Mitt. **55**, 232 [1965].

<sup>24</sup> M. PLATO, Z. Naturforschg. **22a**, 119 [1967].

<sup>25</sup> K. MÖBIUS, Z. Angew. Phys. **17**, 534 [1964].

<sup>26</sup> A. H. REDDOCH, J. Chem. Phys. **41**, 444 [1964].

<sup>27</sup> J. GENDELL, J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2832 [1962].

<sup>28</sup> J. PANNELL, Mol. Phys. **7**, 317 [1964].

<sup>29</sup> J. PANNELL, Mol. Phys. **7**, 599 [1964].

<sup>30</sup> G. R. LUCKHURST u. L. E. ORGEL, Mol. Phys. **8**, 117 [1964].

<sup>31</sup> J. Q. CHAMBERS, T. LAYLOFF u. R. N. ADAMS, J. Phys. Chem. **68**, 661 [1964].

<sup>32</sup> P. LUDWIG, T. LAYLOFF u. R. N. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4568 [1964].

<sup>33</sup> H. M. McCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].

<sup>34</sup> G. GIACOMETTI, C. L. NORDIO u. M. V. PAVAN, Theoret. Chim. Acta **1**, 404 [1963].

pfung der Atombahnen (Zero-differential-overlap). Die Unterschiede zwischen den Verfahren liegen im Grad der Berücksichtigung von gegenseitigen Wechselwirkungen der  $\pi$ -Elektronen. Im HMO-Verfahren wird die  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung nur *implizit* durch die Annahme effektiver Werte für die COULOMB- und Bindungsintegrale erfaßt. Da hierbei Elektronen verschiedener Spinrichtungen nicht unterschieden werden und sich somit die Spins der gepaarten Elektronen genau kompensieren, sind  $Q_r$  und  $\epsilon_r$  bereits vollständig durch die Atombahnkoeffizienten  $c_{or}$  ( $o = \text{odd}$ ) für das ungepaarte Elektron am  $r$ -ten C-Atom bestimmt. Das SCFML-Verfahren berücksichtigt dagegen die Austauschwechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen näherungsweise explizit. Dieser Wechselwirkungseffekt spielt gerade bei Radikalen eine wesentliche Rolle, da er in diesem Falle zu einer unsymmetrischen Wirkung des ungepaarten Elektrons (mit  $\alpha$ -Spin  $\uparrow$ ) auf die übrigen  $\pi$ -Elektronen führt. Die Elektronen mit  $\beta$ -Spin ( $\downarrow$ ) werden dabei im räumlichen Mittel stärker abgestoßen als die Elektronen mit  $\alpha$ -Spin. Dieser Effekt wird durch die positionsabhängige Korrektur

$$\Delta\alpha_r = 2\lambda Q_r^{\text{HUC}} \beta \quad (\beta < 0) \quad (3)$$

der COULOMB-Integrale für die  $\alpha$ -Elektronen berücksichtigt, wobei der „SCF-Parameter“  $\lambda$  für aromatische Kohlenwasserstoffe den Wert 1,15 hat. Die Spindichte ergibt sich nunmehr aus der Differenz der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $\alpha$ -Elektronen und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $\beta$ -Elektronen, summiert über alle Molekülbahnen (Index  $j$ ):

$$Q_r = \sum_j [n_j^\alpha (c_{jr}^\alpha)^2 - n_j^\beta (c_{jr}^\beta)^2] \quad (4)$$

Die  $n_j^\alpha$  bzw.  $n_j^\beta$  in Gl. (4) geben die Anzahl (0 oder 1) der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Elektronen in der  $j$ -ten Molekülbahn an. Der Ausdruck für die Überschußladungsdichte lautet entsprechend

$$\epsilon_r = 1 - \sum_j [n_j^\alpha (c_{jr}^\alpha)^2 + n_j^\beta (c_{jr}^\beta)^2] \quad (5)$$

Die veränderten  $c_{jr}^\alpha$ -Werte wurden in dieser Arbeit durch Diagonalisierung der nach Gl. (3) korrigierten HÜCKEL-Matrix gewonnen. Die SCFML-Methode hat gegenüber dem HMO-Verfahren den Vorteil, negative Spindichten voraussagen zu können, die ex-

perimentell einwandfrei nachgewiesen werden konnten<sup>35</sup>.

Während das SCFML-Verfahren nur in einer groben Näherungsbehandlung des UHF-LCAO-Gleichungssystems besteht, verlangt das SCFAS-Verfahren die exakte Lösung dieses Gleichungssystems. Aus der gewonnenen Gesamtwellenfunktion, die bekanntlich nicht Eigenfunktion zu  $\hat{S}^2$  ist, wird in einem weiteren Schritt der Zustand mit  $S = \frac{3}{2}$  eliminiert, der neben dem Dublett-Zustand am stärksten ins Gewicht fällt. Das UHF-LCAO-Gleichungssystem wurde in dieser Arbeit über eine Folge von linearen Eigenwertgleichungen numerisch iterativ gelöst. Für eine vollständige SCF-Iteration waren bei einer Genauigkeit von  $\pm 0,0005$  in den Spindichten etwa 15 Iterationsschritte erforderlich.

Als Ausgangswerte für die  $c_{jr}^\alpha$  und  $c_{jr}^\beta$  dienten HMO-Werte. Für das „core“-Bindungsintegral wurde der halbempirische Wert  $\beta_0 = -2,39$  eV von PARISER und PARR<sup>36</sup> verwendet; ihrer Arbeit wurden ebenfalls die halbempirischen Werte für die Wechselwirkungsintegrale  $\gamma_{rs}(r)$  für  $r \leq 2,80$  Å entnommen:  $\gamma_{11}(r=0) = 10,53$  eV,  $\gamma_{12}(r=r_0 = 1,397$  Å) = 7,30 eV,  $\gamma_{13}(r=\sqrt{3}r_0) = 5,46$  eV,  $\gamma_{14}(r=2r_0) = 4,90$  eV; für  $r > 2,80$  Å wurden die  $2p_z$ -Kohlenstoff-Atombahnen im Wechselwirkungsintegral

$$\gamma_{rs} = \int (2p_z)_r \frac{1}{R_{rs}} (2p_z)_s d\tau_r d\tau_s$$

durch zwei tangierende Kugeln (Radius  $R_0 = 1,39$  Å) mit gleichförmiger Ladungsverteilung approximiert. Wir haben die Abstände zwischen den C-Atomen in Einheiten der Benzolbindungs-länge zeichnerisch an Hand der Strukturbilder ermittelt.

Zur Berücksichtigung von Bindungslängenvariationen wurde die übliche exponentielle Abhängigkeit des Bindungsintegrals  $\beta$  von der C–C-Bindungslänge  $r$  angenommen<sup>2</sup>:

$$\beta(r) = \beta_0 \exp[b(1,397 - r(\text{Å}))]. \quad (6)$$

Dabei gilt  $\beta_0$  für Benzol ( $r_0 = 1,397$  Å). Für die Konstante  $b$  ist im HMO- und SCFML-Verfahren der Wert<sup>37</sup>  $4,599$  Å<sup>-1</sup>, im SCFAS-Verfahren der Wert<sup>38</sup>  $3,220$  Å<sup>-1</sup> einzusetzen. Dieser Unterschied in den Werten von  $b$  ist durch die unterschiedliche Definition des Bindungsintegrals in den MO-Verfahren

<sup>35</sup> E. DEBOER u. C. MACLEAN, J. Chem. Phys. **44**, 1334 [1966].

<sup>36</sup> R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 767 [1953].

<sup>37</sup> T. NAKAJIMA in P. O. LÖWDIN u. B. PULLMAN, Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology, Academic Press, New York 1964.

<sup>38</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS u. L. SALEM, Proc. Roy. Soc. London A **251**, 172 [1959].



Radikal-Ion	Position	HÜCKEL				McLACHLAN				AMOS-SNYDER			
		$r = \text{const}$		$r = r(p)$		$r = \text{const}$		$r = r(p)$		$r = \text{const}$		$r = r(p)$	
		$\varrho$	$\varepsilon$	$\varrho$	$\varepsilon$	$\varrho$	$\varepsilon$	$\varrho$	$\varepsilon$	$\varrho$	$\varepsilon$	$\varrho$	$\varepsilon$
Azulen (—)	1	0,004	— 0,177	0,002	— 0,168	— 0,029	— 0,133	— 0,031	— 0,137	— 0,002	— 0,174	— 0,005	— 0,172
	2	0,100	— 0,146	0,089	— 0,145	0,115	— 0,154	0,102	— 0,155	0,081	— 0,143	0,078	— 0,146
	4	0,221	— 0,076	0,213	— 0,066	0,287	— 0,051	0,277	— 0,044	0,225	— 0,032	0,215	— 0,022
	5	0,010	+ 0,003	0,008	— 0,001	— 0,076	— 0,062	— 0,084	— 0,055	— 0,037	— 0,054	— 0,036	— 0,057
	6	0,261	— 0,131	0,297	— 0,134	0,347	— 0,071	0,402	— 0,068	0,349	— 0,166	0,380	— 0,167
Acenaphthylen (—)	1	0,104	— 0,170	0,093	— 0,151	0,100	— 0,154	0,088	— 0,141	0,103	— 0,156	0,097	— 0,147
	3	0,150	— 0,059	0,147	— 0,062	0,194	— 0,054	0,190	— 0,056	0,147	— 0,083	0,144	— 0,086
	4	0,014	— 0,022	0,014	— 0,022	— 0,045	— 0,056	— 0,045	— 0,056	— 0,020	— 0,066	— 0,019	— 0,064
	5	0,178	— 0,105	0,181	— 0,109	0,245	— 0,067	0,251	— 0,067	0,220	— 0,135	0,222	— 0,139
Fluoranthen (—)	1	0,016	— 0,012	0,013	— 0,011	— 0,001	— 0,035	— 0,004	— 0,034	— 0,001	— 0,023	— 0,002	— 0,021
	2	0,039	— 0,048	0,038	— 0,046	0,037	— 0,047	0,035	— 0,045	0,030	— 0,091	0,029	— 0,092
	5	0,121	— 0,068	0,120	— 0,070	0,157	— 0,056	0,154	— 0,057	0,132	— 0,076	0,129	— 0,080
	6	0,022	— 0,028	0,020	— 0,024	— 0,027	— 0,061	— 0,030	— 0,059	— 0,012	— 0,062	— 0,012	— 0,058
	7	0,163	— 0,122	0,162	— 0,120	0,228	— 0,072	0,229	— 0,070	0,215	— 0,134	0,213	— 0,137
Acepleiadylen (—)	1	0,027	+ 0,039	0,017	+ 0,026	— 0,005	+ 0,001	— 0,015	— 0,004	— 0,018	+ 0,048	— 0,020	+ 0,047
	2	0,087	— 0,025	0,078	— 0,023	0,108	— 0,021	0,100	— 0,016	0,108	— 0,107	0,092	— 0,101
	5	0,000	— 0,055	0,001	— 0,043	— 0,054	— 0,067	— 0,053	— 0,061	— 0,035	— 0,085	— 0,031	— 0,080
	6	0,136	— 0,079	0,126	— 0,064	0,184	— 0,061	0,169	— 0,053	0,136	— 0,053	0,130	— 0,050
	7	0,087	— 0,183	0,071	— 0,161	0,092	— 0,148	0,072	— 0,139	0,076	— 0,148	0,069	— 0,141
Acepleiadylen (+)	1	0,116	+ 0,182	0,101	+ 0,162	0,134	+ 0,128	0,114	+ 0,118	0,112	+ 0,134	0,105	+ 0,125
	2	0,056	+ 0,118	0,053	+ 0,109	0,041	+ 0,119	0,038	+ 0,112	0,042	+ 0,108	0,040	+ 0,109
	5	0,143	+ 0,088	0,138	+ 0,079	0,199	+ 0,066	0,193	+ 0,057	0,168	+ 0,070	0,161	+ 0,069
	6	0,007	+ 0,064	0,001	+ 0,047	— 0,047	+ 0,064	— 0,056	+ 0,057	— 0,049	+ 0,080	— 0,048	+ 0,073
	7	0,056	— 0,040	0,046	— 0,023	0,050	— 0,012	0,040	— 0,005	0,038	+ 0,015	0,032	+ 0,015
Acenapht- Acenaphthylen (—)	1	0,093	— 0,029	0,093	— 0,033	0,128	— 0,027	0,127	— 0,031	0,112	— 0,069	0,111	— 0,075
	2	0,003	— 0,008	0,004	— 0,008	— 0,035	— 0,026	— 0,033	— 0,027	— 0,029	— 0,036	— 0,027	— 0,034
	3	0,100	— 0,046	0,095	— 0,048	0,143	— 0,032	0,137	— 0,034	0,125	— 0,091	0,119	— 0,093
Acenapht- Acenaphthylen (+)	1	0,030	+ 0,094	0,033	+ 0,093	0,031	+ 0,048	0,032	+ 0,048	0,036	+ 0,137	0,038	+ 0,140
	2	0,001	— 0,004	0,001	— 0,003	— 0,018	+ 0,041	— 0,019	+ 0,038	— 0,012	+ 0,002	— 0,013	+ 0,004
	3	0,036	+ 0,090	0,034	+ 0,081	0,042	+ 0,044	0,038	+ 0,040	0,031	+ 0,126	0,031	+ 0,122

Tab. 1. Spindichten und Überschußladungsdichten.

bedingt. Im ersten Falle wird  $\beta$  als effektives Bindungsintegral gedeutet, das den  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungsterm  $-\frac{1}{2} p \gamma$  einschließt, im zweiten Fall bedeutet es das reine „core“-Bindungsintegral. Da für die Ionen der hier untersuchten Moleküle keine experimentellen Daten für  $r$  zur Verfügung stehen, wurden die C–C-Bindungslängen grundsätzlich mit Hilfe der halbempirischen Formel<sup>37</sup>

$$r(\text{\AA}) = 1,520 - 0,186 p \quad (7)$$

berechnet. Es bedeutet

$$p = \sum_j (n_j^\alpha c_{jr}^\alpha c_{js}^\alpha + n_j^\beta c_{jr}^\beta c_{js}^\beta)$$

die Bindungsordnung der betrachteten Bindung ( $r-s$ ). In dieser Arbeit wurden HMO-Werte für  $p$  verwendet.

Das Beispiel des neutralen Acepleiadylen-Moleküls, dessen Bindungslängen bekannt sind<sup>10</sup>, zeigt die Güte von Gl. (7) bei der Voraussage von Bindungslängen (in Klammern stehen die experimentellen Daten): Bindung (3–4):  $r = 1,387 \text{ \AA}$  (1,360 \AA); (1–11):  $r = 1,421 \text{ \AA}$  (1,450 \AA); (2–3):  $r = 1,412 \text{ \AA}$  (1,425 \AA); (5–6):  $r = 1,387 \text{ \AA}$  (1,390 \AA). Die Abweichung zwischen  $r_{\text{exp}}$  und  $r_{\text{theor}}$  erreicht maximal 0,03 \AA. Da die experimentellen Bindungslängen um 0,09 \AA über das Molekül variieren, fallen die theoretischen Voraussagen durchaus befriedigend aus.

Bei der Berechnung von  $p$  wurde der jeweilige Ladungszustand der Radikationen berücksichtigt. So erhält man z. B. für die Azulen-Bindung (8–9) beim Anion  $r = 1,436 \text{ \AA}$ , beim Kation dagegen einen erheblich kleineren Wert von 1,350 \AA.

Die Ergebnisse der verschiedenen MO-Theorien für  $Q_r$  und  $\varepsilon_r$  – mit und ohne Bindungslängenvariation – sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In Tab. 1 und 2 fehlen die Ergebnisse von VI, die in Abschnitt 4 gesondert behandelt werden.

Wegen der unterschiedlichen Bildungswinkel halten wir es nicht für gerechtfertigt, zur Berechnung von theoretischen Aufspaltungskonstanten der non-AH's die aus der Literatur bekannten  $Q_0$ - und  $K$ -Werte der AH's zu übernehmen. Wir haben deshalb aus den 30 experimentellen Aufspaltungskonstanten der Tab. 3 sowie aus den theoretischen Spindichten und Überschußladungsichten der Tab. 1 nach der Methode der kleinsten Quadrate neue  $Q_0$ - und  $K$ -Werte für non-AH's berechnet. Sie sind in Tab. 2 zusammengestellt. In Klammern stehen zum Vergleich die Werte für AH's<sup>7</sup>. Wir haben näherungs-

MO-Verfahren		$Q_0$	$\Delta Q_0$	$K$	$\Delta K$
HÜCKEL	$r = \text{const}$	34,8 (31,4)	$\pm 1,2$ ( $\pm 0,7$ )	28 (17)	$\pm 11$ ( $\pm 5$ )
	$r = r(p)$	37,2	$\pm 1,1$	50	$\pm 11$
McLACHLAN	$r = \text{const}$	26,3 (24,3)	$\pm 1,1$ ( $\pm 0,5$ )	30 (17)	$\pm 15$ ( $\pm 5$ )
	$r = r(p)$	28,0	$\pm 1,3$	58	$\pm 20$
AMOS-SNYDER	$r = \text{const}$	32,1 (24,9)	$\pm 1,3$ ( $\pm 0,6$ )	41 (10)	$\pm 11$ ( $\pm 4$ )
	$r = r(p)$	34,2	$\pm 1,3$	55	$\pm 12$

Tab. 2. COLPA-BOLTON-Parameter  $Q_0$  und  $K$  mit Fehlergrenzen (in Oe) für non-AH's. In Klammern Vergleichswerte für AH's<sup>7</sup>.

weise die Parameter  $Q_0$  und  $K$  positionsunabhängig angenommen. Das ist zwar für die AH's durchaus üblich, wird aber bei den non-AH's wegen der sehr verschiedenartigen C–H-Bindungen problematisch.

Es überrascht zunächst, daß in den meisten Fällen  $K > Q_0$  wird. Selbst für die größten auftretenden  $K$ - und  $\varepsilon$ -Werte bleibt aber weiterhin  $K \cdot \varepsilon \ll Q_0$ , d. h., der Ladungseffekt führt auch bei den non-AH's lediglich zu einer Korrektur des  $\sigma-\pi$ -Parameters für neutrale Radikale.

In Abb. 1 ist das unvollkommen aufgelöste Halbspektrum vom Fluoranthen(–) wiedergegeben. Das Gesamtspektrum besteht aus 17 nicht völlig äquidistanten Hfs-Linien und kann mit den 3 Aufspaltungskonstanten  $|a_2| = 1,20$ ;  $|a_5| = 3,93$ ;  $|a_7| = 5,24$  Oe gedeutet werden. Die im unteren Teil von Abb. 1 gezeichnete theoretische Rekonstruktion mit diesen Hfs-Konstanten gibt das experimentelle Spektrum überzeugend wieder, da innerhalb der Linienbreite von 470 mOe die dicht nebeneinander liegenden Komponenten zusammenfallen.

Wählt man die Einwaagekonzentration  $< 10^{-4}$  Mol/l und nutzt die Linienverschmälerung durch Modulationseffekte aus, so spaltet jede Komponente aus Abb. 1 weiter in Zusatzlinien auf, die von den beiden restlichen Hfs-Kopplungen  $a_1$  und  $a_6$  herühren. Für die mittlere Gruppe ist das hochaufgelöste Spektrum in Abb. 2 wiedergegeben. Die Linienbreite der Einzelkomponenten beträgt nur 45 mOe. Sie wurde bei einem Phasenwinkel von etwa  $90^\circ$  zwischen der 125 kHz-Modulationsspannung und der Steuerspannung des phasenempfindlichen Gleichrichters erreicht. Über Modulationseffekte dieser Art wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden<sup>39</sup>. Das aus 5 experimentellen Spektren gemit-

<sup>39</sup> M. PLATO, Z. Instrumentenkunde, in Vorbereitung.

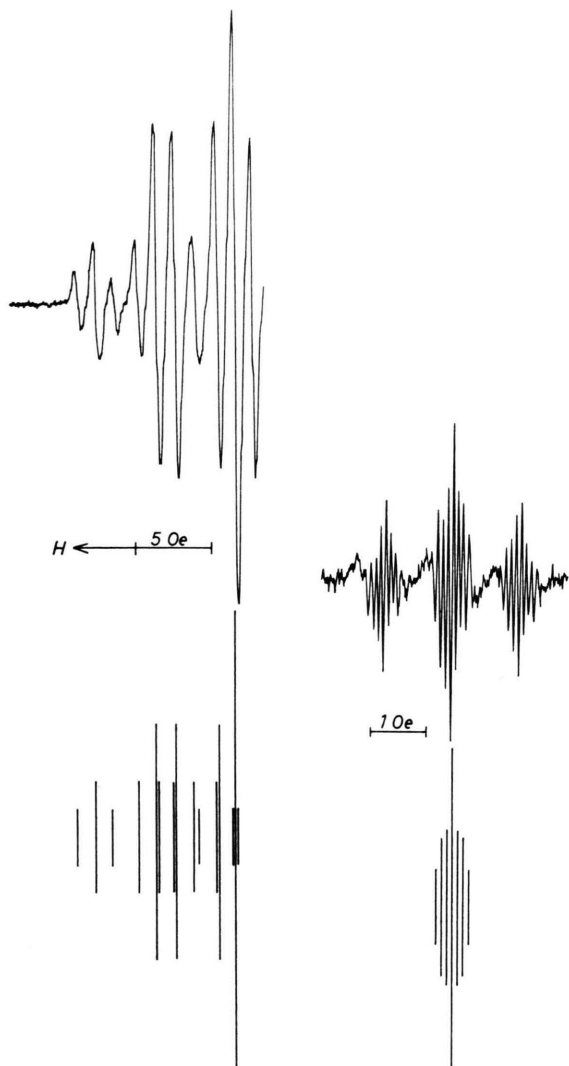


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 1. Unvollständig aufgelöstes EPR-Halbspektrum von Fluoranthen (—) mit theoretischer Rekonstruktion ( $U = -2,5$  V/GKE).

Abb. 2. Vollständig aufgelöste mittlere Liniengruppe vom Fluoranthen (—)-Spektrum.

telte Intensitätsverhältnis der 7 Hfs-Linien der zentralen Gruppe beträgt 1 : 1,5 : 1,9 : 3,5 : 1,9 : 1,5 : 1, d. h., die beiden Aufspaltungs konstanten verhalten sich nicht genau wie 1 : 2. Sie lassen sich aus der Abb. 2 zu  $|a_1| = 0,10$ ;  $|a_2| = 0,18$  Oe entnehmen. Eine Simulierung der zentralen Hfs-Gruppe aus differenzierten LORENTZ-Linien liefert mit diesen Aufspaltungs konstanten das theoretische Intensitätsverhältnis 1 : 1,8 : 2,0 : 4,1 : 2,0 : 1,8 : 1, das inner-

halb der Fehlergrenzen von etwa 25% mit dem experimentellen Verhältnis übereinstimmt. Da die Differenz aus den Aufspaltungs konstanten  $|a_7|$ ,  $|a_5|$ ,  $|a_2|$  mit 110 mOe etwa gleich der kleinsten Aufspaltungs konstante  $|a_1|$  ist, können die Zusatzlinien, die in der theoretischen Rekonstruktion der Abb. 1 auftreten, auch im hochaufgelösten Spektrum nicht getrennt werden.

### 3. Güte verschiedener MO-Theorien

Tab. 3 enthält für die Moleküle I bis V die experimentellen und theoretischen Aufspaltungs konstanten, für die die  $Q_0$ - und  $K$ -Werte der Tab. 2 herangezogen wurden. Die Zuordnung zu den einzelnen Molekülpositionen erfolgte an Hand der absoluten Größe der SCF-Aufspaltungs konstanten. Allein beim IV (+) wurde mit Hilfe der HMO-Ergebnisse zugeordnet, weil nach beiden SCF-Verfahren die absolute Größe der Aufspaltungs konstanten keine Zuordnung erlaubt. In allen Fällen, in denen die experimentellen Aufspaltungs konstanten nahezu gleich groß sind, muß unsere Zuordnung mehrdeutig bleiben. Gemäß Gl. (1) wurden die theoretischen Aufspaltungs konstanten entsprechend dem Vorzeichen der Spindichten mit einem Vorzeichen versehen, wenn auch die experimentellen Aufspaltungs konstanten nur betragsmäßig bestimmt sind<sup>40</sup>. Die beiden letzten Zeilen der Tab. 3 enthalten 2 unterschiedlich definierte Gütemaße G1 und G2 für die verschiedenen MO-Theorien. In Klammern sind Vergleichswerte für AH's angegeben<sup>7</sup>.

Das absolute Gütemaß G1 gibt die mittlere quadratische Abweichung zwischen  $a_{\text{theor}}$  und  $a_{\text{exp}}$  an:

$$G1 = ([v v] / (n - 2))^{1/2}. \quad (8)$$

Darin bedeuten  $v = |a_{\text{theor}}| - |a_{\text{exp}}|$  und  $n$  die Anzahl der Aufspaltungs konstanten.

Das relative Gütemaß G2 beschreibt die über alle Aufspaltungs konstanten gemittelte relative Abweichung zwischen  $a_{\text{theor}}$  und  $a_{\text{exp}}$ :

$$G2 = 1/n [ |v/a_{\text{exp}}| ]. \quad (9)$$

Die eckigen Klammern in (8) und (9) bedeuten wie üblich Summation über alle Werte.

G1 scheint uns weniger repräsentativ zu sein, da es Theorien, die vorwiegend die großen Aufspaltungs konstanten richtig wiedergeben, zu günstig be-

<sup>40</sup> Der absolute Meßfehler für die Aufspaltungs konstanten liegt bei  $\pm 0,01$  Oe.

Radikal-Ion	Position	HÜCKEL		McLACHLAN		AMOS-SNYDER		Experiment $ a_i $
		$r = \text{const}$	$r = r(p)$	$r = \text{const}$	$r = r(p)$	$r = \text{const}$	$r = r(p)$	
Azulen (—)	1	— 0,12	— 0,06	+ 0,65	+ 0,62	+ 0,05	+ 0,12	0,27
	2	— 3,08	— 2,66	— 2,50	— 1,94	— 2,13	— 2,04	3,95
	4	— 7,23	— 7,22	— 7,12	— 7,04	— 6,93	— 7,10	6,22
	5	— 0,35	— 0,30	+ 1,86	+ 2,08	+ 1,11	+ 1,12	1,34
	6	— 8,15	— 9,06	— 8,39	— 9,69	— 8,85	— 9,50	8,83
Acenaphthylen (—)	1	— 3,13	— 2,76	— 2,17	— 1,75	— 2,65	— 2,52	3,06
	3	— 4,98	— 5,01	— 4,79	— 4,70	— 4,22	— 4,23	4,51
	4	— 0,48	— 0,51	+ 1,11	+ 1,11	+ 0,59	+ 0,58	0,46
	5	— 5,68	— 5,75	— 5,96	— 6,05	— 5,86	— 5,87	5,60
Fluoranthen (—)	1	— 0,55	— 0,48	+ 0,03	+ 0,10	+ 0,03	+ 0,07	0,10
	2	— 1,31	— 1,33	— 0,92	— 0,89	— 0,85	— 0,84	1,20
	5	— 3,99	— 4,05	— 3,87	— 3,80	— 3,83	— 3,84	3,93
	6	— 0,75	— 0,72	+ 0,66	+ 0,74	+ 0,36	+ 0,37	0,18
	7	— 5,13	— 5,06	— 5,51	— 5,48	— 5,73	— 5,66	5,24
Acepleiadylen (—)	1	— 0,97	— 0,66	+ 0,13	+ 0,42	+ 0,61	+ 0,74	0,20
	2	— 2,97	— 2,81	— 2,78	— 2,70	— 3,00	— 2,63	2,76
	5	0,00	— 0,04	+ 1,31	+ 1,30	+ 1,00	+ 0,92	0,80
	6	— 4,44	— 4,29	— 4,51	— 4,21	— 4,07	— 4,08	4,04
	7	— 2,59	— 2,07	— 2,01	— 1,44	— 1,98	— 1,82	2,44
Acepleiadylen (+)	1	— 4,63	— 4,58	— 4,04	— 3,96	— 4,20	— 4,31	4,53
	2	— 2,14	— 2,26	— 1,23	— 1,31	— 1,53	— 1,61	2,70
	5	— 5,33	— 5,68	— 5,63	— 6,03	— 5,87	— 6,11	5,88
	6	— 0,26	— 0,04	+ 1,33	+ 1,75	+ 1,73	+ 1,83	0,78
	7	— 1,89	— 1,66	— 1,30	— 1,11	— 1,24	— 1,12	2,13
Acenapht- Acenaphthylen (—)	1	— 3,17	— 3,31	— 3,27	— 3,32	— 3,28	— 3,33	3,30
	2	— 0,10	— 0,15	+ 0,89	+ 0,87	+ 0,89	+ 0,87	0,71
	3	— 3,36	— 3,31	— 3,63	— 3,56	— 3,55	— 3,45	3,35
Acenapht- Acenaphthylen (+)	1	— 1,12	— 1,38	— 0,86	— 0,98	— 1,35	— 1,59	1,00
	2	— 0,04	— 0,04	+ 0,50	+ 0,57	+ 0,39	+ 0,45	0,24
	3	— 1,34	— 1,40	— 1,16	— 1,15	— 1,15	— 1,27	1,76
Absolutes Gütemaß G1 (Oe)		$\pm 0,50$ ( $\pm 0,38$ )	$\pm 0,39$	$\pm 0,60$ ( $\pm 0,37$ )	$\pm 0,63$	$\pm 0,56$ ( $\pm 0,41$ )	$\pm 0,49$	
Relatives Gütemaß G2 (%)		$\pm 60$ ( $\pm 19$ )	$\pm 57$	$\pm 43$ ( $\pm 23$ )	$\pm 48$	$\pm 35$ ( $\pm 21$ )	$\pm 39$	

Tab. 3. Hfs-Aufspaltungskonstanten (in Oe) mit  $Q_0$ - und  $K$ -Werten nach Tab. 2. In Klammern Vergleichswerte für AH's<sup>7</sup>.

urteilt. Das trifft besonders für die HMO-Theorie zu. Im G2 dagegen erhalten *alle* Aufspaltungskonstanten gleiches Gewicht.

Wir benutzen diese Gütemaße, um einen Gesamteindruck über die Anwendbarkeit der verschiedenen MO-Theorien für eine Molekülklasse zu gewinnen, d. h. um frei zu werden von nur selten verallgemeinerungsfähigen Aussagen über spezielle Moleküle.

Verwendet man als Gütemaß G2, so lassen sich die Ergebnisse nach Tab. 3 folgendermaßen zusammenfassen<sup>41</sup>:

1. Keine der 3 MO-Theorien vermag die non-AH's ähnlich gut zu beschreiben wie die AH's. Stärker noch als bei den AH's wird bei den non-AH's der Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Spindichten durch die unvollkommene Kenntnis der  $\sigma-\pi$ -Parameter erschwert. Da auch innerhalb der SCF-Verfahren große Abweichungen zwischen  $a_{\text{exp}}$  und  $a_{\text{theor}}$  auftreten, glauben wir, daß die Benutzung von positionsunabhängigen  $\sigma-\pi$ -Parametern für die non-AH's zum Teil für die großen Fehler verantwortlich ist. Hier wird die Problematik

<sup>41</sup> Für die McCONNELL-Beziehung (1) liefert die Methode der kleinsten Quadrate mit den 30 Aufspaltungskonstanten bei  $r = \text{const}$  die  $Q$ -Faktoren:

$Q_{\text{HMO}} = 32,8$ ;  $Q_{\text{SCFML}} = 24,8$ ;  $Q_{\text{SCFAS}} = 28,2$  Oe.

Die relativen Abweichungen G2 sind von gleicher Größe

wie für die COLPA-BOLTON-Beziehung (2). Da aber diese Beziehung für die Ionenradikale der AH's die beobachtete Ladungsabhängigkeit des  $\sigma-\pi$ -Parameters richtig wiedergibt, bevorzugen wir sie auch bei den Ionenradikalen der non-AH's.



deutlich, die aromatischen non-AH's als einheitliche Molekülklasse aufzufassen, wie es für die aromatischen AH's offenbar möglich ist. Wir sind deshalb dabei zu untersuchen, ob eine Berücksichtigung der unterschiedlichen  $sp^2$ -Hybridisierungswinkel in den verschiedenen kondensierten Ringsystemen aus Fünf-, Sechs- und Siebenringen zu besseren Ergebnissen führt.

2. Im Gegensatz zu den AH's wird die Spindichte-Verteilung der non-AH's desto besser wiedergegeben, je stärker man die  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung berücksichtigt. Die SCF-Näherung von McLACHLAN liefert nur wenig schlechtere Ergebnisse als die vollständige SCF-Methode von AMOS-SNYDER. Dies beruht vermutlich darauf, daß sich die Fehler durch einmalige SCF-Iteration und durch Verzicht auf Anihilation gerade kompensieren<sup>16</sup>.

3. Die Berücksichtigung der verschiedenen Bindungslängen bringt nicht den gewünschten Erfolg. Zwar werden die HMO-Ergebnisse geringfügig verbessert, doch verschlechtern sich die SCF-Werte. Möglicherweise führt erst das Einsetzen von SCF-Bindungsordnungen in Gl. (7) weiter. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist im Gange.

#### 4. Dibiphenylenäthylen

Abb. 3 zeigt das Halbspektrum vom VI(—). Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt etwa 100, wodurch eine Reihe von Randlinien zusätzlich beobachtet werden konnte. Dennoch bleiben die äußersten Randlinien mit Sicherheit innerhalb der Rauschgrenze.

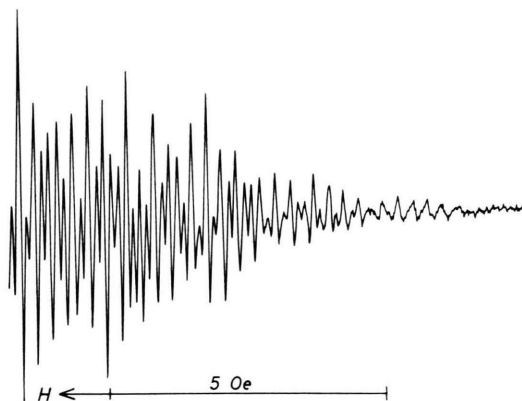


Abb. 3. EPR-Halbspektrum vom Dibiphenylenäthylen (—)  
( $U = -1,5$  V/GKE).

Theoretische Strichrekonstruktionen bestätigten die von LEWIS und SINGER<sup>11</sup> angegebenen Aufspaltungskonstanten. Allerdings haben wir ihre Zuordnung an den Positionen 2 und 4 auf Grund der SCFML-Ergebnisse beim Anion und Kation vertauscht. Da wegen der Größe des Moleküls der SCFAS-Rechenaufwand beträchtlich ist, haben wir beim Dibiphenylenäthylen nur im Rahmen der HMO- und SCFML-Verfahren mit  $r = \text{const}$  gerechnet. Die Ergebnisse an den anderen non-AH's I bis V bieten dafür eine gewisse Berechtigung. Die theoretischen Aufspaltungskonstanten wurden wieder mit den  $Q_0$ - und  $K$ -Werten nach Tab. 2 berechnet, sie sind in Tab. 4 den experimentellen Werten gegenübergestellt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an den anderen non-AH's sind die SCFML-Aufspaltungskonstanten auch hier besser als die HMO-Werte (Anion:  $a_1 = 1,17$ ;  $a_2 = 0,58$ ;  $a_3 = 1,42$ ;  $a_4 = 0,31$  Oe; Kation:  $a_1 = 2,50$ ;  $a_2 = 0,07$ ;  $a_3 = 2,04$ ;  $a_4 = 0,97$  Oe). Beim Anion ergibt sich die durch Gl. (9) definierte mittlere Abweichung wieder zu  $G2 = 43\%$  (HMO: 46%); beim Kation dagegen ist die Güte der MO-Theorien mit  $G2 = 66\%$  (HMO: 163%) deutlich schlechter.

Pos.	Anion		Kation	
	$a_{\text{theor}}$	$ a_{\text{exp}} $	$a_{\text{theor}}$	$ a_{\text{exp}} $
1	— 1,00	1,20	— 2,53	2,14
2	— 0,10	0,27	+ 0,60	0,46
3	— 1,30	1,90	— 2,04	1,98
4	+ 0,21	0,53	— 0,47	0,15
	$G2 = 43\%$		$G2 = 66\%$	

Tab. 4. Experimentelle<sup>11</sup> und theoretische (SCFML,  $r = \text{const}$ ) Aufspaltungskonstanten (in Oe) für die Radikationen von Dibiphenylenäthylen.

Möglicherweise beruht das auf der sterischen Behinderung der Biphenylengruppen in VI, wodurch unsere bisherige Voraussetzung einer planaren Molekülstruktur fallengelassen werden sollte. Hinweise auf eine Abweichung von der Planarität werden auch durch Messungen des polarographischen Halbwellenpotentials und des Absorptionsspektrums<sup>42 a, b</sup> gegeben. Besonders beim Kation hofften wir auf eine Verringerung des großen  $G2$ -Wertes.

Zur Berücksichtigung der Torsion der Biphenylengruppen wurde für das Bindungsintegral der zentralen Bindung der übliche Ansatz gemacht<sup>43 a-c</sup>

$$\beta/\beta_0 = k(r) \cdot \cos \Theta \quad (10)$$

<sup>42</sup> a) G. J. HOIJTINK, Rec. Trav. Chim. **74**, 1525 [1955]. —  
b) E. D. BERGMANN in: Progress in Organic Chemistry, Vol. 3, Butterworth, London 1955.

<sup>43</sup> a) R. W. MULLIKEN, J. Phys. Chem. **56**, 295 [1952]. — b) M. J. S. DEWAR, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3345 [1952]. — c) H. PREUSS, Z. Naturforsch. **12 a**, 603 [1957].

( $\beta_0$  = Bindungsintegral für den Torsionswinkel  $\Theta = 0^\circ$  und für die Benzolbindungslänge  $r_0$ ). Durch diesen Ansatz werden Änderungen der Überlappung der  $2p_z$ -Atombahnen an der Äthylenbrücke erfaßt, die durch Torsion oder durch  $\pi$ -Ladungseffekte bewirkt werden. Die Frage, inwieweit sich die Bindungslänge auf Grund der Abstoßung der H-Atome ändert, muß offen bleiben. Der Zusammenhang  $k = k(r)$  wurde von MULLIKEN<sup>2</sup> berechnet, für Benzol wird  $k(r_0) = 1$ . Abb. 4 gibt die für verschiedene  $(\beta/\beta_0)$ -Werte der zentralen Bindung berechneten SCFML-Spindichten für VI(–) und VI(+) wieder.

Zur Bestimmung optimaler  $(\beta/\beta_0)$ -Werte wurden die über  $|Q_{\text{exp}}| = |a_{\text{exp}}|/Q_0$  mit  $Q_0 = 26,3$  Oe bestimmten experimentellen Spindichten mit den verschiedenen theoretischen Spindichten verglichen und G2 berechnet. Die Ladungsabhängigkeit des  $\sigma$ – $\pi$ -Parameters wurde vernachlässigt, der dadurch bedingte Fehler liegt wegen der Größe des Moleküls unter 5%. Beim Anion bleibt G2 praktisch konstant, so daß keine Aussage über die Torsion der Biphenylengruppen gemacht werden kann. Für das Kation dagegen gibt es ein scharfes Minimum bei  $(\beta/\beta_0)_{\text{opt}}$

= 0,50, für das G2 bis auf 7% absinkt (Abb. 5)! Um einen Torsionswinkel für VI(+) angeben zu können, wurde  $k(r)$  in Gl. (10) aus der Bindungsordnung ermittelt. Die zu  $\beta/\beta_0 = 0,50$  gehörige Bindungsordnung der Äthylenbrücke liefert nach Gl. (7) die Bindungslänge  $r_{\text{opt}}^{(+)} = 1,450$  Å, für die  $k_{\text{opt}}^{(+)} = 0,92$  ist<sup>2</sup>. Für das Dibiphenyläthylen-Radikalkation ergibt sich somit ein Torsionswinkel in der Nähe von  $\Theta = 55^\circ$ . Leider stehen für einen Vergleich keine Strukturmeßdaten von VI zur Verfügung<sup>44</sup>.

Beim Dibiphenyläthylen beobachteten wir ein interessantes Beispiel einer Oxydation durch elektrochemische Reduktion. Erzeugt man das Radikalanion in einer „internen“ Elektrolysezelle, d. h. an einer Mikroelektrode innerhalb des Resonators, so werden die Hfs-Linien durch Elektronenaustausch zwischen der im Überschuß vorhandenen unreduzierten Substanz R und dem Radikalanion  $R^-$  zusätzlich verbreitert<sup>47, 48</sup>. Bei dem Versuch, die Auflösung durch kurzzeitige Spannungserhöhung zu verbessern (wodurch  $R^{2-}$  auf Kosten von R gebildet, der Elektronenaustausch also verlangsamt wird<sup>48</sup>), registrierten wir ein weiteres Hfs-Spektrum, das dem Spek-

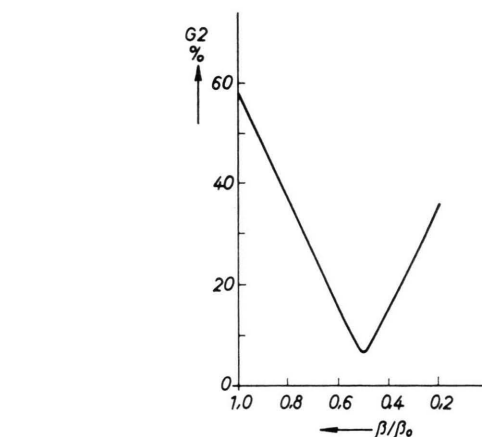
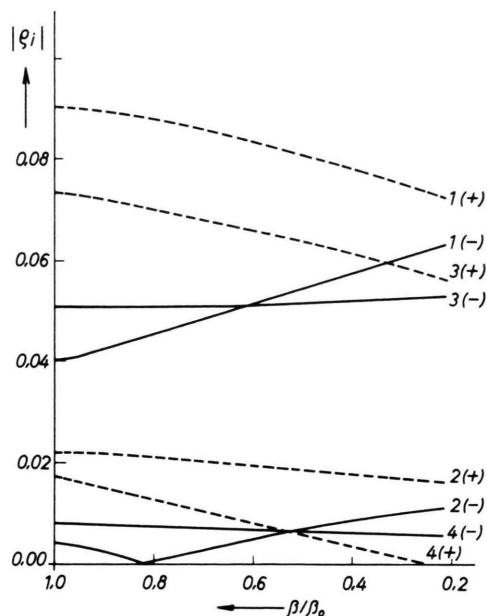


Abb. 5. Relatives Gütemaß G2 für die SCFML-Spindichten vom Dibiphenyläthylen(+) als Funktion des Bindungsintegrals der Äthylenbrücke.

← Abb. 4. SCFML-Spindichten im Anion und Kation von Dibiphenyläthylen als Funktion des Bindungsintegrals der Äthylenbrücke.

<sup>44</sup> RÖNTGEN-Beugungsexperimente an festem VI zeigen Abweichungen von der Planarität von etwa  $10^\circ$  (s. Anm. <sup>45</sup>). Auch an Hand der NMR-Messungen an gelöstem VI muß auf eine nichtplanare Molekülstruktur geschlossen werden, wenn sich ihnen auch bisher keine stereochemischen Moleküldaten entnehmen ließen<sup>46</sup>.

<sup>45</sup> S. C. NYBURG, Acta Cryst. **7**, 779 [1954].

<sup>46</sup> M. RABINOVITZ, I. AGRANAT u. E. D. BERGMANN, Tetrahedron Letters **18**, 1265 [1965].

<sup>47</sup> R. L. WARD u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2086 [1957].

<sup>48</sup> P. H. RIEGER, I. BERNAL, W. H. REINMUTH u. G. K. FRAENKEL, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 683 [1963].

trum vom VI(−) überlagert war. Das zugehörige Radikal muß einen beträchtlich größeren  $g$ -Faktor haben, da sein Spektrumsrand mit charakteristischem Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 auf der Tieffeldseite getrennt erscheint. In der *internen* Zelle konnte das Spektrum des zweiten Radikals durch Spannungserhöhung nicht isoliert werden, da offenbar über  $R^{2-} + R \rightleftharpoons 2 R^-$  das Dibiphenyläthylen-Radikalanion nachgebildet wird, solange unreduzierte Substanz vorhanden ist.

In der „externen“ Elektrolysezelle mit ihrer großflächigen Arbeitselektrode wird VI dagegen vollständig reduziert, und die beiden Radikale lassen sich durch Spannungsvariation trennen. Bei niedrigen Spannungen ist die Radikallösung grün, bei stärker negativen Spannungen schlägt die Farbe in rot um.

Das Hfs-Spektrum des zweiten Radikals ist in Abb. 6 wiedergegeben. Es läßt sich durch 3 Triplett-aufspaltungen mit den Konstanten  $|a_1| = 1,98$ ;  $|a_3| = 3,11$ ;  $|a_4| = 0,65$  Oe rekonstruieren. Die geringe

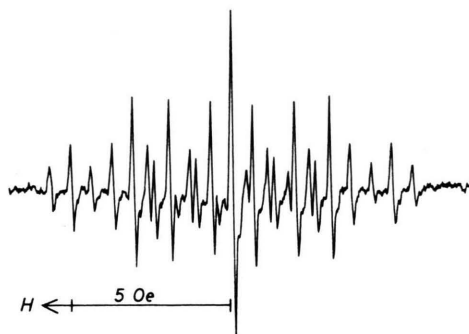
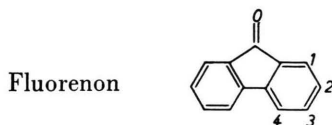


Abb. 6. EPR-Spektrum vom Endprodukt des homolytisch gespaltenen Dianions von Dibiphenyläthylen ( $U = -2,0$  V/GKE).

Gesamtbreite des Spektrums (11,48 Oe) deutet ebenso wie der große  $g$ -Faktor auf ein Sauerstoffradikal hin. Tatsächlich entspricht das Hfs-Spektrum dieses Radikals in allen Einzelheiten dem Spektrum von Fluoren(−), über das DEHL und FRAENKEL berichtet haben<sup>49</sup>.

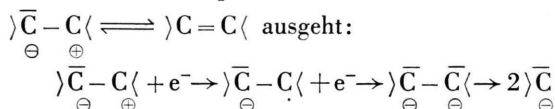


Diese Autoren haben ebenfalls in DMF/TBAP gemessen und geben die Aufspaltungskonstanten  $|a_1| = 1,96$ ;  $|a_2| = 0,03$ ;  $|a_3| = 3,08$ ;  $|a_4| = 0,65$  Oe

<sup>49</sup> R. DEHL u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **39**, 1793 [1963].

an, die innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren Werten übereinstimmen. Die kleinste Aufspaltungskonstante  $a_2$  konnten wir nicht auflösen, doch ist sie durch die relativ große Linienbreite von 120 mOe angedeutet.

Offenbar wird bei stark negativer Zellspannung die zentrale C–C-Bindung im Dibiphenyläthylen homolytisch gespalten. Die bei Spannungserhöhung ablaufenden Reaktionen lassen sich nach folgendem Schema formulieren, wenn man für die Äthylenbrücke von der polaren Grenzstruktur



Das als Spaltprodukt entstehende Radikalanion (Dehydrofluorenyl-Radikalanion) wird durch Sauerstoff zum Fluoren(−) weiteroxydiert. Da es unwahrscheinlich ist, daß der Sauerstoff vom DMF abgespalten wird, enthält DMF vermutlich noch spurenweise gelösten Sauerstoff. Offenbar reicht das Perlen mit Stickstoff nicht aus, um den gelösten Sauerstoff vollständig zu entfernen. Ähnliche Beobachtungen haben auch DEHL und FRAENKEL bei der elektrolytischen Reduktion von Fluoren gemacht, bei der durch restliche Sauerstoffspuren stets Fluoren(−) gebildet wurde.

Eine homolytische Spaltung der Äthylenbrücke ist wegen der Symmetrie des VI(2−) durchaus wahrscheinlich. Sie wird bei Ionen gleicher Symmetrie häufig beobachtet, z.B. kürzlich am 4,4'-Dinitrobenzil<sup>50</sup>. Wir haben darauf verzichtet, das gelbe Reaktionsprodukt der Elektrolyse von VI zu isolieren und die Konstitution z.B. durch die charakteristische Carbonylbande im IR-Spektrum zu beweisen, da uns alle Indizien für Fluoren(−) zu sprechen scheinen und das Hauptanliegen dieser Arbeit letztlich eine EPR-Untersuchung an Molekülen *bekannter* Struktur war.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER und Herrn Dr. F. SCHNEIDER danken wir für kritische Diskussionen. Herrn Dr. H. KURRECK sind wir für die Synthese von Dibiphenyläthylen sowie für seine Hilfe bei der Klärung chemischer Probleme zu großem Dank verpflichtet. Dem AEG-Rechenzentrum danken wir für die Durchführung der MO-Berechnungen und Spektrensimulationen auf der Telefunken-Rechenanlage TR 4, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des EPR-Spektrometers.

<sup>50</sup> H. KURRECK u. W. BROSER, Z. Naturforsch. **20 b**, 943 [1965].