

Einfluß einer Ionenpaarbildung auf das ESR-Spektrum von durch photochemische Elektronenübertragung erzeugten Radikalionen

G. BRIEGLEB und G. LIND

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1747—1751 [1968]; eingegangen am 27. Juli 1968)

The ESR-spectra recorded during irradiation ($436 \text{ m}\mu$) of solutions of nitrobenzene, o-, m-, p-dinitrobenzene, and trinitrobenzene in tetrahydrofuran exhibit a hyperfine pattern which can be derived from the negative radical ion of the nitro- and polynitro aromatic compounds in ion-pairs with the n-donor cation (e.g. THF^+), generated by a transfer of an electron from the donor molecule to the acceptor molecule. Owing to the strong interionic interaction of the radical ions in the ion-pairs the photoinduced ESR spectra are quite different from the ESR spectra produced by electrolytic reduction of nitrobenzenes. The ESR spectra may be explained by a strong coupling of the donor cation (THF^+ , dioxane $^+$, diphenylether $^+$, or di-tert.-butylether $^+$) with the ^{14}N nucleus of a single dominant NO_2 -group. The nonequivalence of the NO_2 -groups in the photoinduced radical ion-pairs between nitrobenzenes and n-donor cations is more significant than in ion-pairs between an alkali-metal ion and nitrobenzenes, owing to the small size of the radius of O^{1+} (ca. 0.9 Å) in the donor cation (e.g. THF^+). The ESR spectra of nitrobenzene $^-$ and trinitrobenzene $^-$ in ion-pairs with THF^+ or dioxane $^+$ yield an additional small splitting constant (0.22 to 0.44 G) according to an interionic coupling interaction with an α -proton of THF^+ in the ion-pair. A hydrogen transfer from THF to a NO_2 -group (WARD²) has not been established with certainty and needs not to be taken into account from some points of view. The THF^+ signal becomes undetectable because of an electron exchange $\text{THF}^+ + \text{THF} \longleftrightarrow \text{THF} + \text{THF}^+$, since there is a large excess of THF molecules. Quantitative details of the change of the signal-intensity during irradiation, and of the influence of temperature will be published in a following publication.

Die photochemische Übertragung eines Elektrons von einem Elektronen-Donator (D) zu einem Akzeptor (A) durch Einstrahlen in die für eine Elektronen-Donator-Akzeptor (EDA)-Wechselwirkung charakteristische „Charge-Transfer“ (CT)-Bande konnte in einigen Fällen ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden¹⁻⁵.

Wir stellten Untersuchungen darüber an, ob und wie das ESR-Spektrum der nach der Elektronenüberführung entstandenen Radikal-Ionen im Vergleich zu den durch elektrolytische oder chemische Reduktion erzeugten Radikal-Ionen verändert ist, um daraus Aufschluß zu gewinnen über die Art der interionaren Wechselwirkung der Radikalionen D^+ und A^- .

Es wurden untersucht: Die Akzeptoren Nitro-, o-, m-, p-Dinitro- und Trinitro-Benzol mit den n-Donatoren Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Di-Phenyläther und Di-tert.-Butyläther. Bei diesen EDA-Systemen genügt bereits eine Bestrahlung im Bereich $\tilde{\nu} = 23,2 - 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, um eine im ESR-Spektrum nachweisbare Elektronenüberführung zu bewirken. Bei Bestrahlung in einem kürzerwelligen Spektralbereich, in welchem sich die CT-Bande und die

Eigenabsorption der Nitroaromaten überlagern, erhält man zwar intensivere ESR-Spektren, jedoch machen sich bei längerer Bestrahlung photochemische Sekundärreaktionen störend bemerkbar.

Die ESR-Spektren wurden mit einem BRUKER-ESR-Spektrometer B-ER 402 aufgenommen.

Die in einer geschlossenen Sauerstoff-freien Apparatur aus den im Hochvakuum entgasten Komponenten hergestellten Lösungen wurden direkt in das an die Entgasungsapparatur angeschmolzene Quarz-Probenröhrchen gebracht.

Die sorgfältig gereinigten Nitroaromaten zeigten bei einer zur Kontrolle durchgeführten Bestrahlung mit $23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ in verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Cyclohexan, CCl_4 etc.) ohne Donator kein ESR-Spektrum; das gleiche gilt für die Donatoren THF, Dioxan, Di-tert.-Butyläther als Lösungsmittel und für Diphenyläther in Cyclohexan.

Der Donator lag immer im Überschuß vor, z. Tl. weil er zugleich das Lösungsmittel für den Akzeptor war.

Die Radikalkonzentration wurde durch zweifache Integration der ESR-Spektren bestimmt und lag bei

¹ C. LAGERCRANTZ u. M. YHLAND, a) Acta Chem. Scand. **16**, 1043 [1962]; b) **16**, 1799 [1962].

² R. L. WARD, J. Chem. Phys. **38**, 2588 [1963].

³ R. L. WARD, J. Chem. Phys. **39**, 852 [1963].

⁴ D. F. ILTEN u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. **42**, 3760 [1965].

⁵ F. E. STEWART u. M. EISNER, Mol. Phys. **12**, 173 [1967].



einer Akzeptorkonzentration von ca. $10^{-2} - 10^{-3}$ bei $10^{-5} - 10^{-6}$ Mol/Liter.

Der g -Faktor wurde unter Bezugnahme auf das ESR-Spektrum des Fremyschen Salzes ($g = 2,00550$) als Standard bestimmt. Der Abstand der Mittellinie im ESR-Spektrum des F-Salzes zur Linie kleinster Feldstärke wurde mit $\Delta B_1 = 13,00$ G angenommen.

Nitrobenzol(NB)-Tetrahydrofuran (THF)

WARD² findet bei Bestrahlung von NB mit Licht einer Niederdruck-Hg-Lampe ein ESR-Spektrum mit $Z = (2 \cdot 1 + 1) (2 \cdot \frac{3}{2} + 1) (2 \cdot \frac{3}{2} + 1) (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 72$ Linien, das wir bei Bestrahlung mit $436 \text{ m}\mu$ ebenfalls gefunden haben. Das Spektrum ist mit folgenden Hyperfeinstruktur-Koppelungskonstanten (HFKK) darstellbar.

WARD ²	NO_2
$a_N = 15,05 \pm 0,09$ G	$15,0 \pm 0,02$ G
$a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_6} = a_{\text{H}_4} = 3,04 \pm 0,09$ G	$3,1 \pm 0,1$ G
$a_{\text{H}_3} = a_{\text{H}_5} = 1,09 \pm 0,09$ G	$1,08 \pm 0,04$ G
$(a_H)_{\text{THF}} = 0,36 \pm 0,09$ G	$0,38 \pm 0,04$ G
$g = 2,00494 \pm 0,00001$	

Tab. 1.

Zur Deutung der zusätzlichen HFS-Aufspaltung jeder der 36 Linien in 2 Linien ($a_H = 0,36$ G) nimmt WARD² an, daß vom THF photochemisch ein α -H-Atom auf die NO_2 -Gruppe übertragen wird und ein *neutrales* Radikal $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 - \text{H}$ entsteht. Die α -H-Stellung wurde erwiesen durch Vergleich der Spektren des THF-d₈ und des THF-3,3,4,4-d₄. Nur Letzteres zeigt die Proton-HFS-Aufspaltung. Das Trihydrofuranradikal, dessen ESR-Spektrum nicht beobachtet wurde, soll spontan zu einem Nichtradikal dimerisieren bzw. disproportionieren.

Die von uns gemessenen ESR-Spektren photochemisch erzeugter Radikale von Polynitroaromaten mit THF, Dioxan und auch solchen Elektronendonatoren, die kein H-Atom übertragen können (Diphenyl-Äther, Di-tert.-Butyläther), und eine genaue kinetische Untersuchung des Abfalls und der Entstehung des ESR-Spektrums und dessen T -Abhängigkeit füh-

⁶ C. Y. LING u. J. GENDELL, J. Chem. Phys. **47**, 3475 [1967].

⁷ D. H. GESKE u. A. H. MAKI, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2671 [1960]; A. H. MAKI u. D. H. GESKE, ibid. **83**, 1852 [1961].

⁸ P. H. RIEGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **39**, 609 [1963].

⁹ P. L. KOLKER u. W. A. WATERS, J. Chem. Soc. **1964**, 1136.

ren zu einer anderen Deutung der zusätzlichen Proton-Hyperfeinstrukturaufspaltung ($a_H = 0,36$ G).

Es wird bei Bestrahlung primär vom THF zum NB ein Elektron übertragen. Es bildet sich ein Ionenpaar $\text{THF}^+ \dots \text{NB}^-$. Die Hyperfeinaufspaltung $a_H = 0,36$ G führen wir auf eine *intermolekulare* Spin-Koppelung mit einem α -ständigen H des THF^+ zurück. Der Wirkungsradius des Sauerstoffs im THF^+ ist recht klein (ca. 0,9 Å). Daher ist auch infolge der starken interionaren Wechselwirkung von $>\text{O}^-$ mit NO_2^- die Ladungsdichte am N und somit die HFKK: $a_N = 15,05$ G relativ groß im Vergleich zu a_N der durch elektrolytische Reduktion mit Tetra-n-Propylammonium-ClO₄ als Elektrolyt dargestellten NB^- -Radikalionen⁶⁻⁸ ($a_N = 9,7$ bis 10,4 G). a_N in $\text{THF}^+ \dots \text{NB}^-$ ist sogar größer als in Ionenpaaren $\text{NB}^- \dots \text{Alkalimetall}^+$ ^{6, 9-11}.

Das ESR-Spektrum des THF^+ kann nicht beobachtet werden, da THF als Lösungsmittel in großem Überschuß vorliegt; demzufolge wird in der das Ionenpaar $\text{THF}^+ \dots \text{NB}^-$ umgebenden THF-Solvathülle zwischen THF^+ und den THF-Molekülen ein Elektronenaustausch:



stattfinden.

Die große HFKK a_N des NB^- in einem Ionenpaar $\text{THF}^+ \dots \text{NB}^-$ und die Linienverdoppelung durch eine zusätzliche interionare Spin-Koppelung mit einem α -H des THF^+ ist im Einklang mit Ergebnissen von GRIFFITH und Mitarbeitern¹². Bei Reduktion des NB durch das Radikal CH_2OH als Elektronendonator wird eine besonders große HFKK ($a_N = 15,5$ G) und eine zusätzliche HFS-Aufspaltung ($a_H = 0,5$ G) beobachtet, die durch eine interionare Protonen-Spin-Koppelung mit der ${}^+\text{CH}_2$ -Gruppe in einem Ionenpaar $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2^- \dots {}^+\text{CH}_2\text{OH}$ gedeutet wird.

o-, *m*-, *p*-Dinitrobenzol(DNB)-Tetrahydrofuran

Die ESR-Spektren der durch Elektronenübertragung photochemisch erzeugten Radikalionen *o*-, *m*- und *p*-DNB⁻ sind alle vom gleichen Typus (vgl. Tab. 2 und Abb. 1). Man beobachtet bei allen Spek-

¹⁰ P. B. AYSCOUGH, F. P. SARGENT u. R. WILSON, J. Chem. Soc. **1963**, 5418.

¹¹ R. L. WARD, a) J. Am. Chem. Soc. **83**, 1296 [1961]; b) J. Chem. Phys. **36**, 1405 [1962].

¹² W. E. GRIFFITH, G. F. LONGSTER, J. MYATT u. P. F. TODD, J. Chem. Soc. (B) **1966**, 1130.

o-DNB	m-DNB	p-DNB
$a_{N_1} = 15,12 \text{ G}$	$a_{N_1} = 14,65 \text{ G}$	$a_{N_1} = 11,99 \text{ G}$
$a_{H_6} = 2,73 \text{ G}$	$a_{H_2} = a_{H_4} = a_{H_6} = 2,94 \text{ G}$	$a_{N_4} = 0,95 \text{ G}$
$a_{H_3} = a_{H_5} = 0,91 \text{ G}$	$a_{H_5} = 1,08 \text{ G}$	$a_{H_2} = a_{H_6} = 2,85 \text{ G}$
$a_{H_4} = 3,64 \text{ G}$		$a_{H_3} = a_{H_5} = 0,90 \text{ G}$
Fehlergrenze für alle HFKK: $\pm 0,09 \text{ G}$		
$g = 2,00494 \pm 0,0001$ für alle drei Radikal-Anionen		

Tab. 2.

tren gleichmäßig eine Aufspaltung in drei Liniengruppen gleicher Intensität, entsprechend einer bevorzugten Ladungsdichte an *einem* Stickstoff mit einer entsprechend großen HFKK $a_N = 12 - 15 \text{ G}$.

Es bilden sich nach der Elektronenüberführung Radikal-Ionenpaare, in denen aus den beim NB genannten Gründen das THF⁺-Radikal bevorzugt an *einer* $-\text{NO}_2^-$ -Gruppe des DNB⁺⁻-Radikalions angelagert ist.

Von den jeweils vier Protonen der DNB⁺⁻-Radikalionen sind dementsprechend erwartungsgemäß bei o-DNB⁺⁻ zwei (3 und 5), bei m-DNB⁺⁻ drei (2, 4, 6) und bei p-DNB⁺⁻ je zwei (2,6 und 3,5) äquivalent (Tab. 2).

Die Äquivalenz bestimmter Protonen-HFKK ist charakteristisch für die bevorzugte Ladungsdichte an *einem* Stickstoff. Die Ladungsverteilung des ungeraden Elektrons in den DNB⁺⁻-Radikalionen, in einem Ionenpaar mit THF⁺ ist der Ladungsverteilung im NB⁺⁻ angeglichen, d. h. der Einfluß der zweiten NO_2^- -Gruppe ist weitgehend abgeschwächt.

Das ESR-Spektrum des p-DNB⁺⁻...THF⁺-Ionenauges zeigt noch eine zusätzliche geringe Aufspaltung durch N₄ (Tab. 2) dementsprechend ist im Ionenpaar p-DNB⁺⁻...THF⁺ die HFKK a_{N_1} kleiner als bei o- und m-DNB⁺⁻, bei denen eine Aufspaltung durch N₂ bzw. N₃ — wenn vorhanden — nicht nachweisbar war. Infolge der sehr geringen Radikalkonzentration lag die Grenze der Auflösbarkeit bei 0,85 G. Es ist daher auch eine bei DNB⁺⁻...THF⁺ eventuell vorhandene — bei NB⁺⁻...THF⁺ und TNB⁺⁻...THF⁺ (S. 1751) beobachtete — interionare Protonen-HFS-Aufspaltung durch ein α -Proton des THF⁺ außerhalb der Nachweismöglichkeit.

Bei m-DNB⁺⁻ finden CLAXTON, Fox und SYMONS¹³ in Dimethoxyäthan (DMA) mit H⁺ als Gegenkation die HFKK $a_{N_1} = 14,3 \text{ G}$ und $a_{N_3} = 0,2 \text{ G}$, außerdem ist $a_{H_2} = a_{H_4} = a_{H_6} = 3,1 \text{ G}$ und $a_{H_5} = 1,1 \text{ G}$. Das glei-

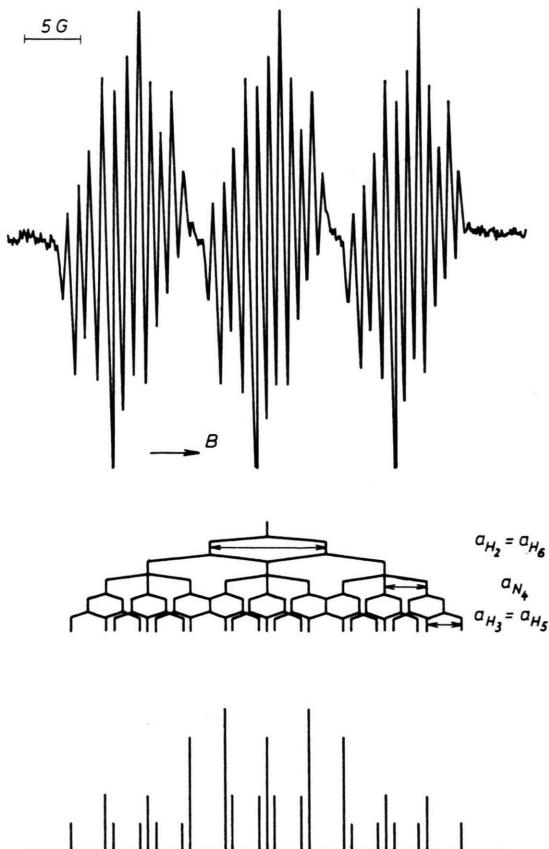
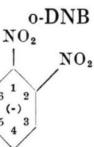
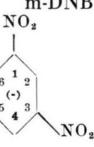
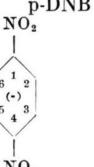


Abb. 1. ESR-Spektrum des p-DNB⁻-Radikalions in einem Ionenpaar DNB⁺⁻...THF⁺ und Darstellung einer der drei Liniengruppen mit den HFKK der Tab. 2.

che gilt auch für das ESR-Spektrum des durch Reduktion mit $\dot{\text{CH}}_2\text{OH}$ oder durch Reduktion mit $\text{CH}_3\cdot\dot{\text{CH}}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ¹² erzeugten Radikalions m-DNB⁺⁻ in den Ionenpaaren m-DNB⁺⁻... $^+\text{CH}_2\text{OH}$ bzw. m-DNB⁺⁻... $\text{CH}_3^+\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ¹².

Diese Befunde^{12, 13} sind in völliger Übereinstimmung mit dem von uns gemessenen ESR-Spektrum des durch photochemische Reduktion erzeugten m-DNB⁺⁻ mit THF⁺ als Gegenkation.

^o -DNB	$\alpha_{N_1} = \alpha_{N_2}$	$\alpha_{H_3} = \alpha_{H_6}$	$\alpha_{H_4} = \alpha_{H_5}$	Methode der Reduktion	Lösungsmittel
	$\alpha_{N_1} = \alpha_{N_2}$ 4,0 G 3,22 G	$\alpha_{H_3} = \alpha_{H_6}$ 0,8 G 0,42 G	$\alpha_{H_4} = \alpha_{H_5}$ 1,6 G 1,63 G	Na^{13} * Elektrolyse ¹⁴	DMA Acetonitril
m-DNB	α_{N_1} 9,85 G 4,68 G	α_{N_3} 0,29 G 4,68 G	α_{H_2} 3,30 G 3,11 G	α_{H_4} 3,85 G 4,19 G	α_{H_5} 1,10 G 1,08 G
				$4,45 G$ 4,19 G	Na^{15} * Elektrolyse ¹⁴
p-DNB	α_{N_1} 4,5 G 1,74 G	α_{N_4} — 1,74 G	$\alpha_{H_2} = \alpha_{H_6}$ 2,3 G 1,12 G	$\alpha_{H_3} = \alpha_{H_5}$ — 1,12 G	Na^{16} * Elektrolyse ¹⁴
					Wasser/Aceton Acetonitril

Tab. 3.

Im Vergleich zu den durch elektrolytische Reduktion dargestellten DNB^- -Ionen (Elektrolyt: Tetra-n-Propylammonium- ClO_4^-) erhöhen Alkalimetallkationen in einem Ionenpaar mit DNB^- die HFKK α_N (Tab. 3), jedoch sind die ESR-Spektren der Alkalimetall $^+$... DNB^- -Ionenpaare charakteristisch von den ESR-Spektren der DNB^- ... THF^+ -Ionenpaare verschieden. Bei den Alkalosalzen der Dinitrobenzol-Radikal-anionen muß berücksichtigt werden, daß das Alkali $^+$ von einer zur anderen NO_2 -Gruppe wechseln kann. Der Einfluß des Alkalikations auf die ESR-Spektren der Dinitroaromat-anionen hängt von der Wechselfrequenz und dem damit im Zusammenhang stehenden Effekt einer alternierenden Linienverbreiterung ab ^{6, 10, 15, 17, 18}. Die ESR-Spektren der Alkali-Salze der Dinitroaromat-Radikal-anionen sind daher qualitativ und quantitativ von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängig ^{6, 10, 15, 17, 18}.

Bei Raumtemperatur sind in den in DMA gelösten Na^+ , K^+ - und Cs^+ -Salzen des o-DNB N_1 und N_2 äquivalent und dementsprechend $\alpha_{H_3} = \alpha_{H_6}$ und $\alpha_{H_4} = \alpha_{H_5}$ (l. c. ^{6, 13, 15, 19}). Dies bedeutet einen schnellen Wechsel der Alkalimetall-Kationen zwischen N_1 und N_2 . Bei tiefen Temperaturen (-40 bis -60 °C) wird bei den Na^+ - und K^+ -Salzen des o-DNB eine Linienverbreiterung und eine Verringerung der Linienzahl beobachtet, entsprechend einer dynamischen Nichtäquivalenz der

NO_2 -Gruppen ^{6, 13, 15, 19}. Dagegen sind bei den Na^+ - und K^+ -Salzen des m-DNB ^{13, 15} und des p-DNB ^{11a} auch bei Raumtemperatur die beiden N nicht mehr äquivalent (Tab. 3). Die in Tab. 2 angegebenen α_{N_1} in einem $THF^+ \dots m\text{-}DNB^-$ -Ionenpaar sind größer als die α_{N_1} der Alkalosalze des o-, m-, p-DNB ⁻. Dies spricht für eine geringere interionare Wechselwirkung in den Ionenpaaren der Alkalimetallkationen mit den Dinitro-Radikalionen. Daher ist auch bei den Alkalosalzen z. B. des m-DNB $\alpha_{H_2} \neq \alpha_{H_4} \neq \alpha_{H_6} \neq \alpha_{H_5}$, dagegen im m-DNB $\alpha_{H_2} = \alpha_{H_6} = \alpha_{H_4}$.

Das in DMA ¹⁵ und in Acetonitril ¹⁴ durch elektrolytische Reduktion dargestellte m-DNB ⁻ und das in Acetonitril ¹⁴ und in N,N-Dimethylformamid ^{18b} elektrolytisch erzeugte p-DNB ⁻ haben zwei äquivalente N_1 und N_3 bzw. N_1 und N_4 (Tab. 3; Elektrolyt: Tetra-n-Propylammonium- ClO_4^-). Das ESR-Spektrum des durch elektrolytische Reduktion dargestellten m-DNB ⁻-Radikalions ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem ESR-Spektrum des Cs^+ -Salzes ¹⁵.

1,3,5-Trinitrobenzol

LAGERCRANTZ und YHLAND ¹ finden bei photochemischer Bestrahlung von TNB in THF ein ESR-Spek-

* Elektrolyt: Tetra-n-Propylammonium-Perchlorat.

¹³ T. A. CLAXTON, W. M. FOX u. M. C. R. SYMONS, Trans. Faraday Soc. **63**, 2570 [1967].

¹⁴ A. H. MAKI u. D. H. GESKE, J. Chem. Phys. **33**, 825 [1960].

¹⁵ C. Y. LING u. J. GENDELL, J. Chem. Phys. **46**, 400 [1967].

¹⁶ R. L. WARD, J. Chem. Phys. **36**, 1405 [1962].

¹⁷ M. C. R. SYMONS, J. Phys. Soc. **71**, 172 [1967]. — P. LUDWIG, T. LAYLOFF u. R. N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc. **86**,

4568 [1964]. — T. E. GOUGHAND u. M. C. R. SYMONS, Trans. Faraday Soc. **62**, 269 [1966]. — P. H. RIEGER u. G. K.

FRAENKEL, J. Chem. Phys. **39**, 609 [1963]. — J. PANNEL,

Mol. Phys. **7**, 317, 599 [1963]. — M. J. BLANDAMER, J. M. GROSS u. M. C. R. SYMONS, Nature **205**, 591 [1965]. — N. HIROTA, J. Phys. Chem. **71**, 127 [1967]. — N. M. ATHERTON u. S. J. WEISSMAN, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1330 [1961]. — E. DE BOER u. E. MACKOR, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1513 [1964]. — H. NISHIGUCHI, Y. NAKAI et al., J. Chem. Phys. **40**, 241 [1964]. — J. DOS SANTOS VEIGA u. A. F. NERVA-CORREIA, Mol. Phys. **9**, 395 [1965].

¹⁸ J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. a) **39**, 326 [1963]; b) **40**, 1815 [1964]; c) **41**, 699 [1964].

¹⁹ J. GENDELL, J. Chem. Phys. **46**, 4152 [1967].

trum mit 12 Linien, das in drei Gruppen von je 4 Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 3 : 1 aufgeteilt ist. Das beobachtete Triplet wird mit einer bevorzugten Ladungsdichte an einem Stickstoff *einer* NO₂-Gruppe des TNB^{·-}-Anions gedeutet.

Wir finden bei Bestrahlung von TNB mit 436 m μ in THF, in Dioxan bzw. in Di-tert.-Butyläther oder in Cyclohexan bei Gegenwart von Diphenyläther ein ESR-Spektrum, das dem von LAGERCRANTZ und YHLAND¹ beschriebenen TNB^{·-}-Spektrum von drei gleich intensiven Liniengruppen 1 : 1 : 1 mit jeweils 4 Linien 1 : 3 : 3 : 1 entspricht. Bei größerer Auflösung kann noch eine weitere *Aufspaltung* beobachtet werden, die wir durch eine interionare Spinkoppelung des Radikalelektrons mit einem α -ständigen H des THF^{·+}-Kations in einem Ionenpaar TNB^{·-}...THF^{·+} deuten. Zusätzlich ist noch eine geringe Hyperfein-Aufspaltung beobachtbar infolge einer Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit N₃ und N₅. Tab. 4 gibt die gemessenen HFKK.

TNB ^{·-} +THF ^{·+}	TNB ^{·-} +Dioxan ^{·+}
$a_{N_1} = 13,35 \pm 0,06$ G	$a_{N_1} = 13,35 \pm 0,06$ G
$a_{N_3} = a_{N_5} = 0,22 \pm 0,09$ G	$a_{N_3} = a_{N_5} = 0,22 \pm 0,09$ G
$a_{H_2} = a_{H_6} = 2,92 \pm 0,06$ G	$a_{H_2} = a_{H_6} = 2,92 \pm 0,06$ G
$a_{H_4} = 3,18 \pm 0,06$ G	$a_{H_4} = 3,18 \pm 0,06$ G
$a_{H_a} = 0,44 \pm 0,09$ G	$a_{H_a} = 0,22 \pm 0,09$ G
$g = 2,00494 \pm 0,0001$	

Tab. 4.

Die große HFKK a_{N_1} spricht für eine bevorzugte Ladungsdichte des ungepaarten Elektrons an *einer* NO₂-Gruppe infolge einer interionaren Wechselwirkung in Ionenpaaren des TNB^{·-} mit THF^{·+} bzw. Dioxan^{·+}, Diphenyläther^{·+} oder Di-tert.-Butyläther^{·+}.

Entsprechend der bevorzugten Ladungsdichte an einem Stickstoff *einer* bestimmten NO₂-Gruppe sind

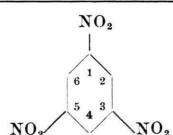
die drei Protonen H₂, H₄ und H₆ nicht mehr äquivalent.

Zur Deutung der bevorzugten Ladungsdichte an *einem* N des TNB-Radikals nimmt WARD³ an, daß photochemisch ein α -H-Atom vom THF auf das TNB übertragen wird. Die Deutung des photoinduzierten ESR-Spektrums des TNB in THF durch eine *Elektronenübertragung* von THF auf TNB und einer Ionenpaarbildung ist im Einklang damit, daß wir ESR-Spektren vom gleichen Typus auch durch photochemische Bestrahlung in Wechselwirkung mit den n-Donatoren Diphenyläther und Di-tert.-Butyläther beobachten konnten.

Wegen der besonders starken interionaren Wechselwirkung des TNB^{·-} mit THF^{·+} in einem Ionenpaar ist die Konzentration an freien Ionen nur so gering, daß eine Photoleitfähigkeit bei Bestrahlung einer Lösung von TNB in THF nicht meßbar ist³.

Das ESR-Spektrum des durch *elektrolytische Reduktion* in DMF oder in Acetonitril erzeugten TNB^{·-} zeigt drei völlig äquivalente N und H auch bei Zugabe von Alkalimetallsalzen²⁰ (Tab. 5). Dagegen bewirken die doppelt geladenen Ionen Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ offenbar durch Ionenpaarbildung mit TNB^{·-} eine bevorzugte Ladungsdichte an *einem* N mit einer relativ hohen HFKK von ca. 9 G (Tab. 5)²⁰. Die Spektren des TNB^{·-} mit Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ als Gegenkation entsprechen den ESR-Spektren des TNB^{·-} mit THF^{·+}, Dioxan^{·+}, Diphenyl-Äther^{·+} und Di-tert.-Butyläther^{·+} als Gegenkation. Allerdings sind in den letztgenannten Fällen die HFKK a_{N_1} wesentlich größer als in den Ionenpaaren mit Erdalkalikationen (Tab. 4 und 5).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

1,3,5-TNB	a_{N_1}	a_{N_3}	a_{N_5}	$a_{H_2} = a_{H_6}$	a_{H_4}	Methode der Reduktion	Lösungsmittel
	2,56 G 9,2 G 2,48 G	2,56 G — 2,48 G	2,56 G — 2,48 G	4,06 G 3,5 G 4,14 G	4,06 G 4,7 G 4,14 G	Elektrolyse + Na ⁺ ²⁰ Elektrolyse + Ca ⁺⁺ ²⁰ Elektrolyse ²¹	DMSO DMSO Acetonitril

Tab. 5.

²⁰ S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **41**, 2182 [1964], Elektrolyse und Zugabe von Salzen verschiedener Kationen.

²¹ P. H. H. FISCHER u. C. A. McDOWELL, Mol. Phys. **8**, 357 [1964], Elektrolyse mit Tetra-n-Propylammonium-ClO₄ als Elektrolyt.