

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

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 m μ) 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 ¹⁴N nucleus of a single dominant NO₂-group. The nonequivalence of the NO₂-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 O₁⁺ (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 NO₂-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 THF⁺ + THF \longleftrightarrow THF + 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 werden^{1–5}.

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 Radikationen 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 $\bar{\nu} = 23,2 - 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, 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, CCl₄ 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. STEWARD 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	
$a_N = 15,05 \pm 0,09$ G	$15,0 \pm 0,02$ G	
$a_{H_2} = a_{H_6} = a_{H_4} = 3,04 \pm 0,09$ G	$3,1 \pm 0,1$ G	
$a_{H_3} = a_{H_5} = 1,09 \pm 0,09$ G	$1,08 \pm 0,04$ G	
$(a_H)_{THF} = 0,36 \pm 0,09$ G	$0,38 \pm 0,04$ G	
$g = 2,00494 \pm 0,0001$		

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- d_8 und des THF-3,3,4,4- d_4 . 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-

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 $\text{THF}^{+\cdot} \dots \text{NB}^{\cdot-}$. Die Hyperfeinaufspaltung $a_H = 0,36$ G führen wir auf eine *intermolekulare* Spin-Koppelung mit einem α -ständigen H des $\text{THF}^{+\cdot}$ zurück. Der Wirkungsradius des Sauerstoffs im $\text{THF}^{+\cdot}$ ist recht klein (ca. $0,9 \text{ \AA}$). Daher ist auch infolge der starken interionaren Wechselwirkung von $\text{>O}^+ \dots$ mit $\text{NO}_2^{\cdot-}$ 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- ClO_4 als Elektrolyt dargestellten $\text{NB}^{\cdot-}$ -Radikationen⁶⁻⁸ ($a_N = 9,7$ bis $10,4$ G). a_N in $\text{THF}^{+\cdot} \dots \text{NB}^{\cdot-}$ ist sogar größer als in Ionenpaaren $\text{NB}^{\cdot-} \dots \text{Alkalimetall}^{+6,9-11}$.

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



stattfinden.

Die große HFKK a_N des $\text{NB}^{\cdot-}$ in einem Ionenpaar $\text{THF}^{+\cdot} \dots \text{NB}^{\cdot-}$ und die Linienverdoppelung durch eine zusätzliche interionare Spin-Koppelung mit einem α -H des $\text{THF}^{+\cdot}$ ist im Einklang mit Ergebnissen von Untersuchungen von GRIFFITH und Mitarbeitern¹². Bei Reduktion des NB durch das Radikal $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 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 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2^{\cdot-} \dots ^+\text{CH}_2\text{OH}$ gedeutet wird.

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

Die ESR-Spektren der durch Elektronenübertragung photochemisch erzeugten Radikationen *o*-, *m*- und *p*-DNB $^{\cdot-}$ sind alle vom gleichen Typus (vgl. Tab. 2 und Abb. 1). Man beobachtet bei allen Spek-

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 PH. 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.

¹⁰ P. B. AYSOUGH, 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
$a_{N_1}=15,12$ G	$a_{N_1}=14,65$ G	$a_{N_1}=11,99$ G
$a_{H_6}=2,73$ G	$a_{H_2}=a_{H_4}=a_{H_6}=2,94$ G	$a_{N_4}=0,95$ G
$a_{H_3}=a_{H_5}=0,91$ G	$a_{H_5}=1,08$ G	$a_{H_2}=a_{H_6}=2,85$ G
$a_{H_4}=3,64$ G		$a_{H_3}=a_{H_5}=0,90$ G
Fehlergrenze für alle HFKK: $\pm 0,09$ G		
$g=2,00494 \pm 0,0001$ für alle drei Radikal-Anionen		

Tab. 2.

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

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

Von den jeweils vier Protonen der $\text{DNB}^{\cdot-}$ -Radikationen sind dementsprechend erwartungsgemäß bei o-DNB $^{\cdot-}$ zwei (3 und 5), bei m-DNB $^{\cdot-}$ drei (2, 4, 6) und bei p-DNB $^{\cdot-}$ 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 ungepaarten Elektrons in den $\text{DNB}^{\cdot-}$ -Radikationen, in einem Ionenpaar mit $\text{THF}^{\cdot+}$ ist der Ladungsverteilung im NB $^{\cdot-}$ angeglichen, d. h. der Einfluß der zweiten NO_2 -Gruppe ist weitgehend abgeschwächt.

Das ESR-Spektrum des p-DNB $^{\cdot-}$... $\text{THF}^{\cdot+}$ -Ionen-paares zeigt noch eine zusätzliche geringe Aufspaltung durch N_4 (Tab. 2) dementsprechend ist im Ionenpaar p-DNB $^{\cdot-}$... $\text{THF}^{\cdot+}$ die HFKK a_{N_1} kleiner als bei o- und m-DNB $^{\cdot-}$, bei denen eine Aufspaltung durch N_2 bzw. N_3 — 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 $^{\cdot-}$... $\text{THF}^{\cdot+}$ eventuell vorhandene — bei NB $^{\cdot-}$... $\text{THF}^{\cdot+}$ und TNB $^{\cdot-}$... $\text{THF}^{\cdot+}$ (S. 1751) beobachtete — interionare Protonen-HFS-Aufspaltung durch ein α -Proton des $\text{THF}^{\cdot+}$ außerhalb der Nachweis-möglichkeit.

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

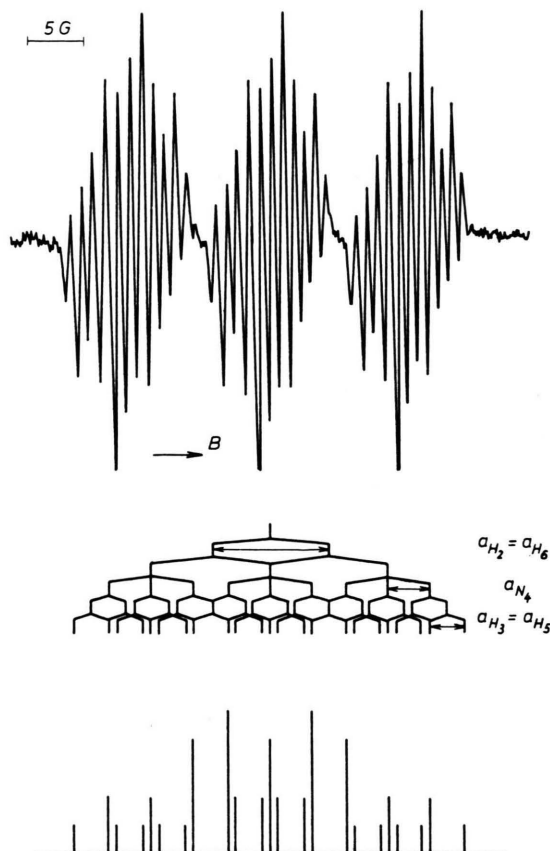


Abb. 1. ESR-Spektrum des p-DNB $^{\cdot-}$ -Radikalions in einem Ionenpaar $\text{DNB}^{\cdot-}$... $\text{THF}^{\cdot+}$ und Darstellung einer der drei Liniengruppen mit den HFKK der Tab. 2.

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

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

<div><div>o-DNB</div><div></div></div>	$a_{N_1}=a_{N_2}$		$a_{H_3}=a_{H_6}$		$a_{H_4}=a_{H_5}$		Methode der Reduktion	Lösungsmittel
	4,0 G		0,8 G		1,6 G		Na ¹³	DMÄ
	3,22 G		0,42 G		1,63 G		* Elektrolyse ¹⁴	Acetonitril

<div><div>m-DNB</div><div></div></div>	a_{N_1}	a_{N_3}	a_{H_2}	a_{H_4}	a_{H_5}	a_{H_6}	Na ¹⁵ * Elektrolyse ¹⁴	DMÄ Acetonitril
	9,85 G	0,29 G	3,30 G	3,85 G	1,10 G	4,45 G		
	4,68 G	4,68 G	3,11 G	4,19 G	1,08 G	4,19 G		

<div><div>p-DNB</div><div></div></div>	a_{N_1}	a_{N_4}	$a_{H_2}=a_{H_6}$	$a_{H_3}=a_{H_5}$		Na ¹⁶ * Elektrolyse ¹⁴	Wasser/Aceton Acetonitril
	4,5 G	—	2,3 G	—			
	1,74 G	1,74 G	1,12 G	1,12 G			

Tab. 3.

Im Vergleich zu den durch elektrolytische Reduktion dargestellten DNB⁻-Ionen (Elektrolyt: Tetra-n-Propylammonium-ClO₄) erhöhen Alkalimetallkationen in einem Ionenpaar mit DNB⁻ die HFKK a_N (Tab. 3), jedoch sind die ESR-Spektren der Alkalimetall⁺...DNB⁻-Ionenpaare charakteristisch von den ESR-Spektren der DNB⁻...THF⁺-Ionenpaare verschieden. Bei den Alkalisalzen der Dinitrobenzol-Radikalanionen muß berücksichtigt werden, daß das Alkali⁺ von einer zur anderen NO₂-Gruppe wechseln kann. Der Einfluß des Alkalikations auf die ESR-Spektren der Dinitroaromatenanionen 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 Dinitroaromaten-Radikalanionen sind daher qualitativ und quantitativ von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängig^{6, 10, 15, 17, 18}.

Bei Raumtemperatur sind in den in DMÄ gelösten Na⁺, K⁺ und Cs⁺-Salzen des o-DNB⁻ N₁ und N₂ äquivalent und dementsprechend $a_{H_3}=a_{H_6}$ und $a_{H_4}=a_{H_5}$ (l. c. ^{6, 13, 15, 19}). Dies bedeutet einen schnellen Wechsel der Alkalimetall-Kationen zwischen N₁ und N₂. 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

NO₂-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 a_{N_1} in einem THF⁺...m-DNB⁻-Ionenpaar sind größer als die a_{N_1} der Alkalisalze des o-, m-, p-DNB⁻. Dies spricht für eine geringere interionare Wechselwirkung in den Ionenpaaren der Alkalimetallkationen mit den Dinitro-Radikalanionen. Daher ist auch bei den Alkalisalzen z. B. des m-DNB⁻ $a_{H_2} \neq a_{H_4} \neq a_{H_6} \neq a_{H_5}$, dagegen im m-DNB⁻...THF⁺ $a_{H_2}=a_{H_6}=a_{H_4}$.

Das in DMÄ¹⁵ und in Acetonitril¹⁴ durch elektrolytische Reduktion dargestellte m-DNB⁻ und das in Acetonitril¹⁴ und in N,N-Dimethylformamid^{18b} elektrolytisch erzeugte p-DNB⁻ haben zwei äquivalente N₁ und N₃ bzw. N₁ und N₄ (Tab. 3; Elektrolyt: Tetra-n-Propylammonium-ClO₄). Das ESR-Spektrum des durch elektrolytische Reduktion dargestellten m-DNB⁻-Radikals ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem ESR-Spektrum des Cs⁺-Salzes¹⁵.

1,3,5-Trinitrobenzol

LAGERCRANTZ und YHLAND¹ finden bei photochemischer Bestrahlung von TNB in THF ein ESR-Spek-

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].

* 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,

trum mit 12 Linien, das in drei Gruppen von je 4 Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 3 : 1 aufgeteilt ist. Das beobachtete Triplett wird mit einer bevorzugten Ladungsdichte an einem Stickstoff einer NO_2 -Gruppe des $\text{TNB}^{\cdot-}$ -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 $\text{TNB}^{\cdot-}$ -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 $\text{THF}^{\cdot+}$ -Kations in einem Ionenpaar $\text{TNB}^{\cdot-} \dots \text{THF}^{\cdot+}$ deuten. Zusätzlich ist noch eine geringe Hyperfein-Aufspaltung beobachtbar infolge einer Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit N_3 und N_5 . Tab. 4 gibt die gemessenen HFKK.

$\text{TNB}^{\cdot-} + \text{THF}^{\cdot+}$	$\text{TNB}^{\cdot-} + \text{Dioxan}^{\cdot+}$
$a_{\text{N}_1} = 13,35 \pm 0,06 \text{ G}$	$a_{\text{N}_1} = 13,35 \pm 0,06 \text{ G}$
$a_{\text{N}_3} = a_{\text{N}_5} = 0,22 \pm 0,09 \text{ G}$	$a_{\text{N}_3} = a_{\text{N}_5} = 0,22 \pm 0,09 \text{ G}$
$a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_6} = 2,92 \pm 0,06 \text{ G}$	$a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_6} = 2,92 \pm 0,06 \text{ G}$
$a_{\text{H}_4} = 3,18 \pm 0,06 \text{ G}$	$a_{\text{H}_4} = 3,18 \pm 0,06 \text{ G}$
$a_{\text{H}_a} = 0,44 \pm 0,09 \text{ G}$	$a_{\text{H}_a} = 0,22 \pm 0,09 \text{ G}$
$g = 2,00494 \pm 0,0001$	

Tab. 4.

Die große HFKK a_{N_1} spricht für eine bevorzugte Ladungsdichte des ungepaarten Elektrons an einer NO_2 -Gruppe infolge einer interionaren Wechselwirkung in Ionenpaaren des $\text{TNB}^{\cdot-}$ mit $\text{THF}^{\cdot+}$ bzw. $\text{Dioxan}^{\cdot+}$, Diphenyläther $^{\cdot+}$ oder Di-tert.-Butyläther $^{\cdot+}$.

Entsprechend der bevorzugten Ladungsdichte an einem Stickstoff einer bestimmten NO_2 -Gruppe sind

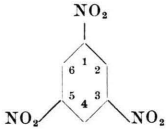
die drei Protonen H_2 , H_4 und H_6 nicht mehr äquivalent.

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 $\text{TNB}^{\cdot-}$ mit $\text{THF}^{\cdot+}$ 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 $\text{TNB}^{\cdot-}$ zeigt drei völlig äquivalente N und H auch bei Zugabe von Alkalimetallsalzen²⁰ (Tab. 5). Dagegen bewirken die doppelt geladenen Ionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} offenbar durch Ionenpaarbildung mit $\text{TNB}^{\cdot-}$ eine bevorzugte Ladungsdichte an einem N mit einer relativ hohen HFKK von ca. 9 G (Tab. 5)²⁰. Die Spektren des $\text{TNB}^{\cdot-}$ mit Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} als Gegenkation entsprechen den ESR-Spektren des $\text{TNB}^{\cdot-}$ mit $\text{THF}^{\cdot+}$, $\text{Dioxan}^{\cdot+}$, Diphenyl-Äther $^{\cdot+}$ und Di-tert.-Butyläther $^{\cdot+}$ 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}	$a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_6}$	a_{H_4}	Methode der Reduktion	Lösungsmittel
	2,56 G	2,56 G	2,56 G	4,06 G	4,06 G	Elektrolyse + Na^+ ²⁰	DMSO
	9,2 G	—	—	3,5 G	4,7 G	Elektrolyse + Ca^{++} ²⁰	DMSO
	2,48 G	2,48 G	2,48 G	4,14 G	4,14 G	Elektrolyse ²¹	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- ClO_4 als Elektrolyt.