

ESR-Untersuchungen zur Radikalbildung in röntgenbestrahlten zinnorganischen Verbindungen

K. HÖPPNER und G. LASSMANN

Institut für Angewandte Isotopenforschung und Institut für Biophysik der DAW zu Berlin *

(Z. Naturforsch. 23 a, 1758—1762 [1968]; eingegangen am 10. August 1968)

Formation of radicals in tin-organic compounds of the type R_4Sn (R : CH_3 , C_2H_5 , C_2H_6 , Cl , Br) as well as $(CH_3)_3SnCl$ and $(CH_3)_3Sn-Sn(CH_3)_3$ irradiated with X-rays at 77 °K has been investigated by ESR. The change of spectra after stepwise annealing of the sample shows that at least two types of radicals are present. In some cases trivalent tin radicals $R'(CH_3)_2Sn$ (R' : CH_3 or $Sn(CH_3)_3$) with an unpaired electron localized at the Sn atom with $g=2.02$ have been detected. A further radical of the type $\equiv Sn-\dot{C}H_2$ with a tin hyperfine structure of 132 and 160 Gauß resp. has been identified by the hyperfine structure of the magnetic ^{117}Sn - and ^{119}Sn -nuclei. A mesomeric stabilized radical in $(C_6H_5)_4Sn$ is unusually stable, as the ESR spectrum did not change from 77 °K till 423 °K. The yield of radicals in $(C_6H_5)_4Sn$ is smaller by two orders of magnitude than in aliphatic tin-organic compounds.

Bei Untersuchungen der Photolyse und Radiolyse aliphatischer zinnorganischer Verbindungen wurden von verschiedenen Autoren^{1,2} Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, die das Auftreten von Organozinn-Radikalen als Intermediärprodukte postulieren. Zum Nachweis solcher kurzlebigen paramagnetischen Zentren haben wir die ESR-Spektroskopie benutzt. Frühere Versuche an tritiummarkiertem Dimethyldiäthylzinn ergaben Hinweise auf das Vorhandensein von Organozinn-Radikalen³. Von SCHMIDT et al.⁴ wurden bei 77 °K ESR-Signale an UV-bestrahltem Triphenylstannan und Triisobutylstannan nachgewiesen, die den in³ erhaltenen sehr ähnlich sind und ebenfalls als dreibindige Zinnradikale interpretiert wurden. Schließlich konnte auf chemischem Wege durch Hydrierung in benzolischer Lösung ein Radikal erzeugt werden, das als „mesomeres Zinnradikal“ gedeutet wurde⁵.

In der vorliegenden Arbeit wird über Ergebnisse zur Radikalbildung bei der Radiolyse einfacher Organozinn-Verbindungen mit Hilfe der ESR berichtet.

Experimentelles

Folgende Substanzen wurden untersucht:

| | |
|----------------------|----------------|
| Tetramethylzinn | $(CH_3)_4Sn$ |
| Trimethylzinnchlorid | $(CH_3)_3SnCl$ |

| | |
|------------------|------------------------|
| Tetraphenylzinn | $(C_6H_5)_4Sn$ |
| Tetraäthylzinn | $(C_2H_5)_4Sn$ |
| Hexamethyldizinn | $(CH_3)_3SnSn(CH_3)_3$ |
| Zinntetrachlorid | $SnCl_4$ |
| Zinntetrabromid | $SnBr_4$ |

Tetramethylzinn und Tetraäthylzinn wurden durch Grignardierung von Zinntetrachlorid hergestellt und durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

Die Darstellung von Trimethylzinnchlorid erfolgte durch Komproportionierung von Tetramethylzinn und Zinntetrachlorid; es wurde durch Destillation und Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

Tetraphenylzinn erhielten wir freundlicherweise vom VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld und verwendeten dies ohne weitere Reinigung.

Hexamethyldizinn wurde aus Trimethylzinnbromid und Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten und durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

Handelsübliches Zinntetrachlorid wurde im Vakuum destilliert; Zinntetrabromid aus metallischem Zinn und Brom dargestellt und im Hochvakuum destilliert.

Da diese Verbindungen – außer Tetraphenylzinn – bei Zimmertemperatur Flüssigkeiten sind oder wenig oberhalb Zimmertemperatur schmelzen, mußten alle Röntgen-Bestrahlungen und ESR-Messungen bei 77 °K durchgeführt werden. Der niedrige Schmelzpunkt, z. B. von Tetraäthylzinn, erforderte spezielle Präparationen und komplizierte Manipulationen. Die Bestrahlung erfolgte in einem Tieftemperatur-Kryostaten⁶ mit 1,0 MeV-Röntgen-Strahlen am Kaskaden-Generator des Institutes für Biophysik. Die Dosisleistung betrug dabei maximal 10^6 rad/min, so daß Gesamtbestrahlungsdosen

* X 1115 Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.

¹ G. A. RAZUYAEV, N. S. VYAZANKIN u. O. A. SHCHEPETKOVA, Tetrahedron 18, 667 [1962].

² K. HÖPPNER, Proc. 2nd Tihany Sympos. Radiation Chem. 1966, p. 33, Budapest 1967.

³ W. DAMERAU, G. LASSMANN u. H. G. THOM, Z. Phys. Chem. Leipzig 223, 99 [1963].

⁴ U. SCHMIDT, K. G. KABITZKE, K. MARKAU u. W. P. NEUMANN, Chem. Ber. 98, 3827 [1965].

⁵ H. B. STEGMANN u. K. SCHEFFLER, Tetrahedron Letters 1964 (46), 3387.

⁶ G. LASSMANN, Exp. Techn. Phys. 11, 373 [1963].



von 10^8 rad auch bei 77 °K ohne weiteres zur Verfügung standen.

Die Substanzen wurden nach mehreren Einfrier-Auftau-Entgasungsschritten mit flüssigem Stickstoff in dünnwandige Glasröhrchen einkondensiert und diese im Hochvakuum abgeschmolzen.

Die Verbindungen sind bei 77 °K glasig erstarrt und damit nicht umschüttbar. Zur Beseitigung des störenden Signals vom bestrahlten Glas mußten also von der üblichen Technik abweichende Wege beschritten werden.

Die Küvette mit der bestrahlten Probe wurde unter flüssigem Stickstoff geöffnet und das bestrahlte Material ebenfalls unter flüssigem Stickstoff rasch in ein vorgekühltes unbestrahltes Glasröhrchen überführt, welches dann verkittet wurde. In einigen Fällen gelang es, durch Eintropfen der Substanz in flüssigen Stickstoff Kügelchen zu erzeugen, die dann in der bestrahlten Küvette nach Ausheizen des leeren Endes und erneuter Abkühlung in dieses Ende umgeschüttet werden konnten.

Die ESR-Messung erfolgte in einem üblichen Einsatz-Kryostaten, in dem die Probe von flüssigem Stickstoff umgeben war. Die unvermeidlichen Siedebblasen wurden durch Glaswolle so klein gehalten, daß die dadurch bedingten Fluktuationen von der Frequenzstabilisierung weitgehend ausgeglichen werden konnten. Ein Vibrieren der Probe konnte durch Festklemmen des Röhrchens mit einem porösen Schaumstoff vermieden werden. Zur Erwärmung der Probe auf Temperaturen von 77 °K bis Zimmertemperatur diente ein N_2 -Dampfkryostat.

Die Registrierung der ESR-Spektren erfolgte mit einem empfindlichen Superheterodyn-Spektrometer⁷ als 1. bzw. 2. Ableitung der Absorption. Zur Festlegung des Feldmaßstabes und des g -Faktors diente eine dünne Glaskapillare mit einer wäßrigen Lösung von Peroxylamindisulfonat, die neben dem Kryostaten im Resonator angebracht und deren Spektrum mitregistriert wurde.

Ergebnisse und Diskussion

1. Tetramethylzinn

Das in Abb. 1 gezeigte ESR-Spektrum von bei 77 °K bestrahltem Tetramethylzinn hat eine Gesamtbreite von 170 Gauß und ist stark asymmetrisch⁸. Es besteht aus 2 überlagerten Spektren: einem intensiven Triplet mit einem g -Faktor von 2,0067 und einer stark asymmetrischen breiten Linie mit $g=2,023$, welche einen Teil des Triplets verdeckt.

Das Triplet wurde bereits in einer früheren Arbeit¹⁰ einem zinnorganischen Radikal der Struktur I

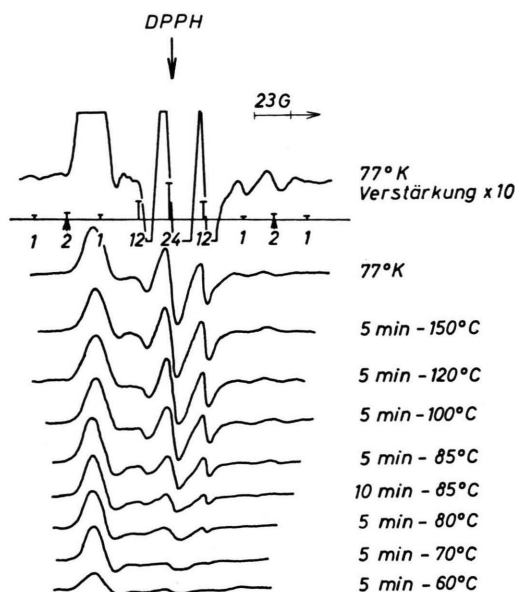
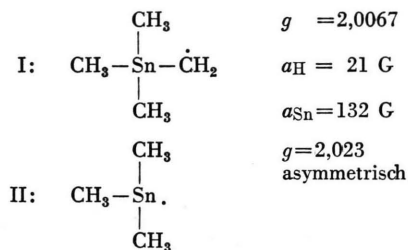


Abb. 1. ESR-Spektren von $(CH_3)_4Sn$ nach Röntgen-Bestrahlung bei 77 °K und anschließender Erwärmung der Probe. ESR-Messung stets bei 77 °K. 1. Ableitung.

zugeordnet. Die beiderseits des Haupt-Triplets erkennbaren schwachen Satellitenlinien resultieren demnach aus der Hyperfeinstruktur (Hfs) der beiden zu insgesamt 16,35% auftretenden Zinnisotope mit dem Kernspin $I=1/2$ und unterstützen die vorgeschlagene Struktur I.



Das unterschiedliche Temperaturverhalten der asymmetrischen etwa 15 Gauß breiten Linie bei $g=2,023$ (Abb. 1) im Vergleich zum 1 : 2 : 1-Triplett weist auf die Existenz eines weiteren Radikaltyps hin. Diese Linie tritt überdies auch im Spektrum des bestrahlten Hexamethyldizinn auf (Abb. 4).

Die bisher in der Literatur beschriebenen Zinnradikale^{4, 11, 12}, bei denen sich das unpaarige Elek-

⁷ N. KLIMES, G. LASSMANN u. J. SCHMIDT, Exp. Techn. Phys., im Druck.

⁸ Dieses Spektrum wurde bereits früher⁹ aufgenommen, aber nicht hinreichend interpretiert.

⁹ W. GORDY u. C. G. McCORMICK, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3243 [1956].

¹⁰ G. LASSMANN u. K. HÖPPNER, Z. Naturforsch. **23 a**, 662 [1968].

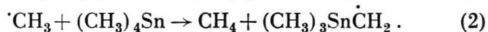
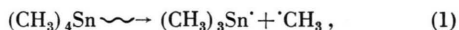
¹¹ R. L. MOREHOUSE, J. J. CHRISTIANSEN u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **45**, 1751 [1966].

¹² M. MAGAT, H. LERAY u. G. ROGEN, Z. Vsesojus. Khim. Obščsch. XI, 223 [1966].

tron unmittelbar am Zinnatom befindet, zeigen wegen stärkerer Spin-Bahn-Kopplung des 5p-Elektrons g -Faktoren, die vom Wert des freien Elektrons erheblich abweichen. So zeigen das SnH_3 -Radikal bei 4,2 °K g -Werte von 2,003 bis 2,025¹¹ und das $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$ -Radikal solche von 2,002 bis 2,034 (l. c.⁴).

Es liegt deshalb nahe, die Linie bei 2,023 einem Sn-Radikal, bei dem das unpaarige Elektron direkt am Zinnatom lokalisiert ist (Struktur II), zuzuordnen. Da es sowohl beim Tetramethylzinn als auch beim Hexamethyldizinn auftritt, wird ein $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Radikal angenommen, in welchem wegen der starken g -Anisotropie eine CH_3 -Protonen-Hfs im glasigen oder polykristallinen Zustand nicht aufgelöst ist (vgl. dazu auch¹¹).

Die bei der Radiolyse des Tetramethylzinns bei Zimmertemperatur auftretenden Produkte $[\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, (\text{CH}_3)_3\text{SnC}_2\text{H}_5, [(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$ legen das Auftreten der beiden auch mit der ESR nachgewiesenen Radikale I und II nahe, wobei folgender Mechanismus angenommen wird:



Das Auftreten von Wasserstoff könnte auf die Aufspaltung von Wasserstoffatomen zurückzuführen sein, die allerdings bei 77 °K in diesem Gitter nicht stabilisierbar sind und deshalb im ESR-Spektrum fehlen:



Auch die Radiolyse von Neopentan¹³ liefert hauptsächlich ein durch Abtrennung einer Methylgruppe gebildetes t-Butylradikal. Daneben tritt in geringer Konzentration aber auch ein $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Radikal mit einem 1:2:1-Triplett und einer Aufspaltung von 22,7 Gauß auf, was auf gewisse Ähnlichkeiten im Verhalten der Kohlenstoff- und der Zinn-Verbindung gegenüber Radiolyse deutet.

Sowohl in⁵ als auch in¹⁰ wurden Organozinn-Radikale mit Zinn-Hfs durch die Satelliten der magnetischen Zinnisotope mit dem Kernspin 1/2 identifiziert. Um so überraschender erscheint die Tatsache, daß in den bisher publizierten dreibindigen Zinn-Radikalen, bei denen das unpaarige Elektron *direkt* am Zinnatom lokalisiert ist^{4, 11, 12}, in

keinem Fall derartige Zinn-Dubletts als schwache Linien oberhalb und unterhalb von $g=2$ beobachtet werden. Die Gründe für das Ausbleiben dieser Satelliten wurden in diesen Arbeiten nicht diskutiert. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß bei dreibindigen Zinnradikalen die Hfs-Aufspaltung durch das Zentralatom sehr groß wird und weitab vom normalerweise überstrichenen Magnetfeldbereich liegt. Wir haben deshalb an bestrahltem Zinntetrachlorid und -bromid, von denen bekannt ist¹², daß sie nach Radiolyse dreibindige Zinnradikale ergeben, das Spektrum vom Magnetfeld Null bis über 5000 Gauß aufgenommen. Die bei kleinerem Feld gelegene Dublett-Komponente müßte damit erfaßt werden, wenn sie überhaupt nachweisbar ist. Weder bei den Zinntetrahalogeniden noch bei den Tetraalkylstananen und dem Hexaalkyldistannan konnte zwischen 0 und 5000 Gauß außer bei $g=2$ eine weitere Resonanz nachgewiesen werden. Der Grund hierfür könnte darin liegen, daß die Hfs-Aufspaltung mehrere tausend Gauß groß ist, wodurch die Linienbreite in polykristallinen Proben sehr verwaschen wird und die ohnehin schon geringe Intensität der Satelliten deshalb unter die Nachweisgrenze fällt. Diese Annahme wird unterstützt durch eine Arbeit von SUGIBUCHI¹⁴, in der von Sn^{3+} -Ionen in ZnS Hfs-Aufspaltungen von im Mittel 5700 Gauß gefunden wurden. Diese Aufspaltung gilt zwar für ein reines 5s-Elektron, durch Konfigurationswechselwirkung dürften aber auch beim dreibindigen Zinnradikal 5s-Anteile entstehen, die zu erheblichen Aufspaltungen führen, so daß Satellitenlinien von Zinnradikalen im festen Zustand nur in Einkristallen (wie in¹⁴) auflösbar sein dürften.

2. Tetraäthylzinn

Abb. 2 zeigt die 2. Ableitung des ESR-Spektrums vom Tetraäthylzinn (bestrahlt und gemessen bei 77 °K). Als Grundstruktur erkennt man ein Quintett mit dem annähernden Intensitätsverhältnis von 1:4:6:4:1 und einer mittleren Aufspaltung von 22 ± 2 Gauß. Beim Tempern nehmen alle 5 Komponenten im gleichen Verhältnis ab. Außerdem scheint eine weitere Mehrlinienstruktur geringer Intensität überlagert zu sein. Satellitenlinien von einer Zinn-Hfs wie beim Tetramethylzinn waren nicht zu beobachten. Diese Befunde legen die Existenz eines Ra-

¹³ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, ESR Studies of Transient Alkyl Radicals, Mellon Institute, Pittsburgh 1963.

¹⁴ K. SUGIBUCHI, Phys. Rev. **153**, 404 [1967].

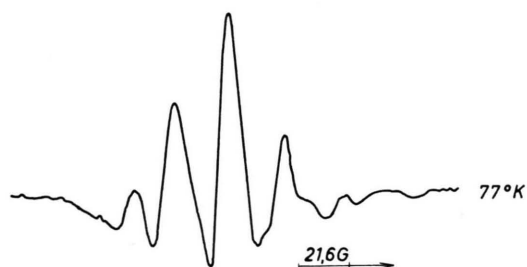
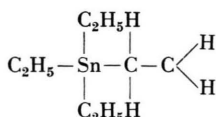


Abb. 2. ESR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ nach Röntgen-Bestrahlung bei 77°K . 2. Ableitung.

dikals mit vier nahezu äquivalenten Protonen, die mit 22 Gauß an der Hfs beteiligt sind, nahe. Eine Wechselwirkung mit dem Zinnkern ist nicht nachzuweisen. Als möglicher Radikaltyp wird deshalb folgende Struktur vorgeschlagen:



Aus den Radiolyseprodukten (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_4H_{10} , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}_4\text{H}_9$ und höhere Organozinn-Verbindungen) ist belegt, daß dieses Radikal tatsächlich auftreten muß und wahrscheinlich zum Teil durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Ausgangsmolekül gebildet wird.

3. Trimethylzinnchlorid

Das ESR-Spektrum des bestrahlten Trimethylzinnchlorid zeigt ein 1 : 3 : 3 : 1-Quartett mit einem g -Faktor von 2,004 und einer Aufspaltung von 22 ± 1

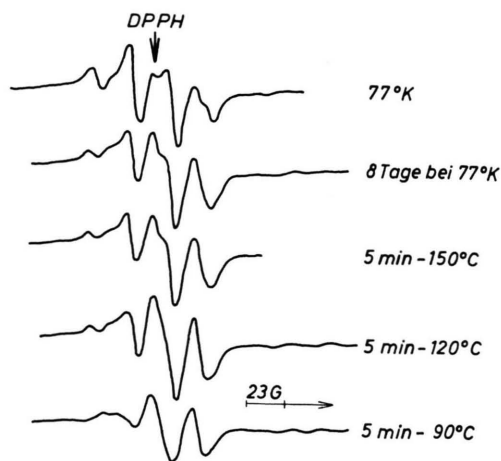
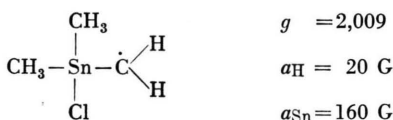


Abb. 3. ESR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ nach Röntgen-Bestrahlung bei 77°K und anschließender Erwärmung der Probe (wie in Abb. 1).

Gauß (Abb. 3). Dieser für das Methylradikal typischen Struktur muß — wie die Erwärmungskurven in Abb. 3 zeigen — noch ein Spektrum eines weiteren Radikaltyps überlagert sein. Nach Erwärmung der Probe für 5 Minuten auf -120°C bzw. -90°C ist das Methyl-Spektrum nahezu verschwunden und ein 1 : 2 : 1-Triplett mit $g = 2,009$ und einer Aufspaltung von 20 ± 1 Gauß einschließlich der auch in Abb. 1 am Tetramethylzinn beobachteten Satelliten ist übriggeblieben. Dieses Triplett wird einem analogen Radikal wie dem im Tetramethylzinn gebildeten¹⁰ zugeordnet:



Das Haupttriplett stammt von der Hfs-Wechselwirkung zweier äquivalenter α -Protonen, während die Satelliten von der Hfs-Wechselwirkung der magnetischen Zinnisotope herrühren. Im Vergleich zum Tetramethylzinn beträgt die isotrope Zinn-Hfs-Kopplung hier ca. 160 Gauß. Die größere Hfs-Aufspaltung dürfte durch eine vom Chloratom verursachte größere Spindichte am Zinnatom hervorgerufen werden. Auch die stärkere Spin-Bahn-Kopplung, die am größeren g -Faktor erkennbar ist (2,009 bei Trimethylzinnchlorid; 2,0067 beim Tetramethylzinn) kann auf die Anwesenheit des Chloratoms zurückzuführen sein. Bemerkenswert ist der Befund, daß im Trimethylzinnchlorid (Abb. 3) im Gegensatz zum Tetramethylzinn (Abb. 1) und Hexamethyldistannan (Abb. 3) bei $g = 2,02$ keine breite asymmetrische Resonanz von dreibindigen Zinnradikalen gefunden wurde. Sofern solche Radikale der Form $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdot$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{ClSn}\cdot$ gebildet werden, so müßten sie unter den vorliegenden Bedingungen sehr rasch weiterreagieren.

4. Hexamethyldistannan

Das in Abb. 4 gezeigte ESR-Spektrum des bestrahlten Hexamethyldistannan enthält die bereits an anderen bestrahlten Organozinn-Verbindungen beobachtete breite asymmetrische Linie bei $g = 2,02$, die wie beim Tetramethylzinn einem dreibindigen Zinnradikal zugeordnet wird. Aus dem Spektrum kann man allerdings nicht entscheiden, ob dabei die Sn-Sn-Bindung aufgebrochen wird, oder ob eine Methylgruppe wie beim Tetramethylzinn abgetrennt wird. Bei $g = 2,004$ erscheint im Spektrum eine ein-

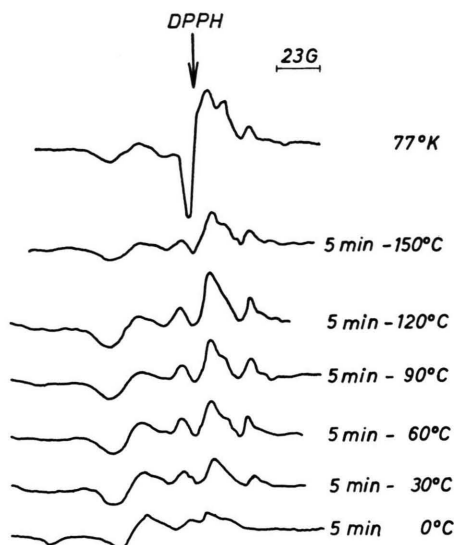


Abb. 4. ESR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ nach Röntgen-Bestrahlung bei 77°K und anschließender Erwärmung der Probe (wie in Abb. 1).

zelne etwa 7 Gauß breite Linie, die beim Tempern bereits bei -150°C verschwindet und deren Herkunft ungewiß ist. Übrig bleibt bei $g=2,006$ ein schwaches 1:2:1-Triplett mit einer Aufspaltung von 21 ± 3 Gauß, das durch Abtrennung eines Methylgruppen-Wasserstoffs durch Hfs-Wechselwirkung mit zwei α -Protonen erklärt werden kann und neben anderen Radikaltypen auf die Existenz eines Radikals vom Typ I hinweist, wie es in Tetramethylzinn und Trimethylzinnschlorid gebildet wird.

5. Tetraphenylzinn

Zum Vergleich mit den Ergebnissen an aliphatischen Organozinn-Verbindungen wurde auch das bei Zimmertemperatur feste Tetraphenylzinn bestrahlt

und gemessen. Nach Tieftemperatur-Bestrahlung wurde bei $g=2,002$ eine etwa 24 Gauß breite einzelne Linie gefunden, deren Intensität bei gleicher Bestrahlungsdosis um zwei Größenordnungen geringer war als die der untersuchten aliphatischen Organozinn-Verbindungen (Abb. 5).

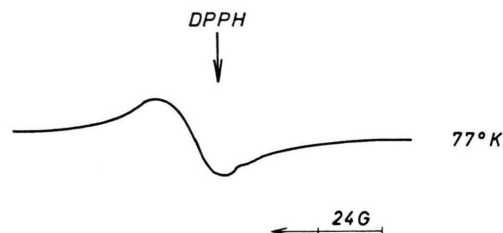


Abb. 5. ESR-Spektrum von Tetraphenylzinn nach Röntgen-Bestrahlung bei 77°K.

Die Radikale dieses Spektrentyps, der auch nach Bestrahlung bei Zimmertemperatur entsteht, erwiesen sich als ungewöhnlich stabil. Ein stufenweises Erwärmen der Probe von 77°K bis auf $+150^\circ\text{C}$ für 1,5 Stunden ergab keinerlei Spektrenveränderungen, sondern lediglich einen geringen Intensitätsverlust. Auch nach Öffnen der Ampulle veränderte der hinzutretende Luftsauerstoff das Spektrum nicht.

Das im Tetraphenylzinn gebildete Radikal muß auf Grund des g -Faktors, der typischen Linienbreite von 24 Gauß und der großen Stabilität einem mesomeren Radikal mit π -Elektronensystemen zugeordnet werden. Eine Einbeziehung des Zinnkernes in die Hfs-Wechselwirkung ist wegen der starken Delokalisation des ungepaarten Elektrons und der dadurch bedingten geringeren Hfs-Aufspaltungen im polykristallinen Festkörper nicht zu erkennen. Dieses Radikal zeichnet sich durch ungewöhnlich hohe Stabilität im Wirtsgitter aus.