

Zur Temperaturabhängigkeit der Protonenhyperfeinaufspaltung im Methylradikal

H. FISCHER und H. HEFTER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 23 a, 1763—1765 [1968]; eingegangen am 15. August 1968)

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltungsparameter der Protonen beim Methylradikal in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Sie kann als Folge der Deformationsschwingung A_2'' des Radikals gedeutet werden. Zwischen den Meßwerten und den nach neueren theoretischen Daten berechneten Werten besteht gute Übereinstimmung.

Bei ESR-Untersuchungen am Methylradikal ($'\text{CH}_3$) in wässriger Lösung wurde festgestellt¹, daß der Aufspaltungsparameter der Protonen von der Temperatur abhängt. Weiter wurden an $'\text{CH}_3$ und an deuterierten Methylradikalen verschiedene C^{13} -Aufspaltungen und verschiedene Verhältnisse der Aufspaltungsparameter von Protonen und Deuteronen beobachtet^{2, 3}. Temperatur- und Isotopie-Effekt führten zu dem Schluß, daß die Aufspaltungsparameter von der geometrischen Struktur des Methylradikals abhängen, die sich im Temperaturbereich der Messungen besonders durch die Deformationsschwingung A_2'' ⁴ ändert. Die Messung liefert den über diese Schwingung gemittelten Parameter. Kennt man die Abhängigkeit der Molekülenergie und der Aufspaltungsparameter von der Deformation, so können Temperaturverlauf und Isotopie-Effekt vorausberechnet werden.

Moss⁵ und ZLOCHOWER⁶ nahmen dazu an, daß die Deformationsschwingung harmonisch erfolgt und die Aufspaltungsparameter von Protonen und Deuteronen nach $a = a_0 + a_2 \Theta^2$ vom Deformationswinkel Θ abhängen. Durch Mittelung über alle Schwingungszustände und Anpassung des berechneten Temperaturgangs an bei einer Temperatur gemessene Werte erhielten sie dann eine empirische Formel für die Aufspaltungsparameter für alle Temperaturen. Halbempirische Berechnungen von SCHRADER und KARPLUS⁷ und von SCHRADER⁸ nach der Methode der Valenzstrukturen ergaben weiter, daß der Einfluß anderer Molekülschwingungen auf die Aufspal-

tungen vernachlässigbar ist. Die Autoren konnten gleichzeitig durch Anpassung einiger theoretischer Parameter gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten für die H-, D- und C^{13} -Aufspaltungen erzielen.

In dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit der Protonenaufspaltung von $'\text{CH}_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben. Die Ergebnisse werden mit den bisher vorliegenden experimentellen und theoretischen Daten und mit Werten verglichen, die sich aus einer von MEYER⁹ durchgeföhrten anpassungsfreien SCF-MO-Berechnung 1. Ordnung der Abhängigkeit von Molekülenergie und Aufspaltungsparametern von der Deformation ergeben.

Die Methylradikale wurden in n-Hexan, Methanol und in einem Gemisch von Methanol und Wasser (Volumenverhältnis 1 : 1) durch UV-Bestrahlung von tert. Butylperacetat (Hersteller: Wallace und Tiernan, Günzburg) oder Peressigsäure (Hersteller: Elektrochemische Werke München) bei verschiedenen Temperaturen erzeugt. Der experimentelle Aufbau ähnelt dem von LIVINGSTON und ZELDES¹⁰. Zur Bestrahlung diente ein Philips-Quecksilber-Hochdruckbrenner vom Typ HPK 125 W. Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer aufgenommen, die Aufspaltungsparameter a_H durch Protonenresonanz bestimmt. Die im folgenden angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens zehn Einzelmessungen und auf etwa $\pm 0,01$ Oe genau. Bei Bestrahlung von tert. Butylperacetat in n-Hexan, sowie von Peressigsäure in

¹ I. A. ZLOCHOWER, W. R. MILLER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **42**, 3339 [1965].

² R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963].

³ R. W. FESSENDEN, J. Phys. Chem. **71**, 74 [1967].

⁴ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton 1945, S. 179 ff.

⁵ R. E. MOSS, Mol. Phys. **10**, 399 [1966].

⁶ I. A. ZLOCHOWER, Dissertation, Columbia-Universität, New York 1966 (nach⁸).

⁷ D. H. SCHRADER u. M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **40**, 1593 [1964].

⁸ D. H. SCHRADER, J. Chem. Phys. **46**, 3895 [1967].

⁹ W. MEYER, Arbeitsbericht der Gruppe Quantenchemie, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, Nr. 7, 1. 10. bis 31. 12. 1967.

¹⁰ R. LIVINGSTON u. H. ZELDES, J. Chem. Phys. **44**, 1245 [1966].



Methanol oder einem Methanol-Wasser-Gemisch beobachtet man nur $\cdot\text{CH}_3$ -Radikale. Bei Bestrahlung von tert. Butylperacetat in Methanol wurden daneben auch $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikale festgestellt.

Die Aufspaltungsparameter sind in Abb. 1 aufgetragen. Sie lassen sich in den von uns untersuchten kleinen Temperaturbereichen durch Geraden $a_{\text{H}} = a_{\text{H}}(273) + b(T - 273)$ darstellen. Die Werte von $a_{\text{H}}(273)$ und von b sind in Tab. 1 für die verschiedenen Meßreihen zusammengestellt.

Lösungsmittel	$a_{\text{H}}(273)$ Oe	b $\text{Oe}/^{\circ}\text{K}$	Temp.- Bereich $^{\circ}\text{K}$	Autor
n-Hexan	-22,823	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	220—270	*
Methanol	-22,811	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	210—280	*
Methanol— Wasser 1 : 1	-22,771	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	240—280	*
Wasser	-22,727	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	280—333	1

Tab. 1. Protonenaufspaltungsparameter $a_{\text{H}}(T) = a_{\text{H}}(273) + b(T - 273)$ für das Methylradikal in verschiedenen Lösungsmitteln. — * Diese Arbeit.

Abb. 1 bestätigt zunächst den bereits von ZLOCHOWER¹ beobachteten und von SCHRADER⁸ vorausgesagten Anstieg des negativen Protonenaufspaltungsparameters a_{H} mit steigender Temperatur. Ferner ist nach Abb. 1 und Tab. 1 a_{H} nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Lösungsmittel abhängig.

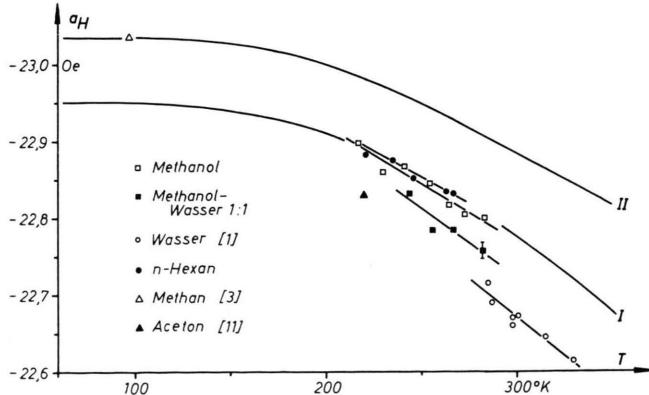


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von a_{H} in verschiedenen Lösungsmitteln.

Diese Lösungsmittelabhängigkeit kann hier nicht diskutiert werden, da theoretische Ansätze fehlen, doch ist eine ähnliche Abhängigkeit an $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CH}_3 - \cdot\text{CH} - \text{OH}$ auch von anderen Autoren¹¹ beobachtet worden.

In Abb. 2 sind die Werte von b für die einzelnen Meßreihen gegen die Mitte des jeweiligen Temperaturbereiches aufgetragen. Sieht man von einer möglichen Lösungsmittelabhängigkeit ab, so zeigt Abb. 2, daß wahrscheinlich auch b mit steigender Temperatur zunimmt.

Zur Diskussion der Temperaturabhängigkeit sind in Abb. 1 die Verläufe von $a_{\text{H}}(T)$ angegeben, die aus der empirischen Formel von MOSS⁵ (Kurve I) und aus der halbempirischen Rechnung von SCHRADER⁸ (Kurve II) folgen. Die Abweichungen gegenüber den beobachteten Werten betragen bei beiden Kurven 0,1 Oe bis 0,2 Oe. In Abb. 2 ist der Temperaturgang von $b = da_{\text{H}}/dT$ nach den Berechnungen von MOSS⁵ (Kurve I) und SCHRADER⁸ (Kurve II) eingezeichnet. Die Kurven I und II geben die experimentellen Werte in der Größenordnung richtig wieder. Kurve III zeigt eine Temperaturabhängigkeit von b , die wir aus der von MEYER⁹ in 1. Näherung berechneten Abhängigkeit der Molekülenergie $E(\Theta)$ und der Aufspaltungsparameter $a_{\text{H}}(\Theta)$ und $a_{\text{C}}(\Theta)$ vom Winkel Θ der CH-Achsen gegen die Ebene der drei H-Atome auf folgendem Wege ermittelt haben:

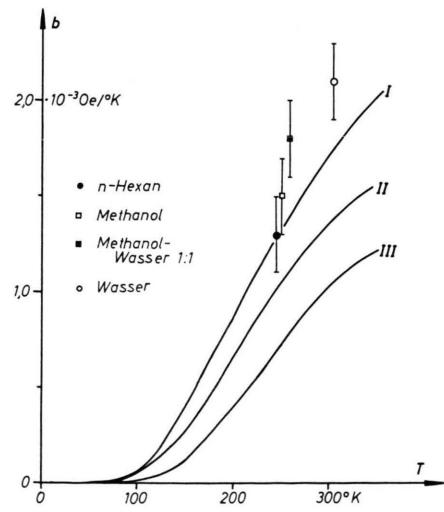


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von da_{H}/dT .

¹¹ R. LIVINGSTON U. H. ZELDES, J. Chem. Phys. **45**, 1946 [1966].

Die von MEYER⁹ angegebenen Werte wurden für Winkel Θ bis 15° durch die Parabeln

$$E(\Theta) = E_0 + E_2 \Theta^2 \text{ mit } E_0 = -39,5626 \text{ at. E.,}$$

$$E_2 = 2,50 \text{ eV} \cdot \text{rad}^{-2},$$

$$a_H(\Theta) = a_0 + a_2 \Theta^2 + a_4 \Theta^4 \text{ mit } a_0 = -25,4176 \text{ Oe,}$$

$$a_2 = +156,78 \text{ Oe} \cdot \text{rad}^{-2},$$

$$a_4 = -345,39 \text{ Oe} \cdot \text{rad}^{-4},$$

$$a_{C^{13}}(\Theta) = a'_0 + a'_2 \Theta^2 + a'_4 \Theta^4 \text{ mit } a'_0 = +41,649 \text{ Oe,}$$

$$a'_2 = +1,079 \cdot 10^3 \text{ Oe} \cdot \text{rad}^{-2}$$

$$\text{und } a'_4 = -1,659 \cdot 10^{-3} \text{ Oe} \cdot \text{rad}^4$$

approximiert.

Aus $E(\Theta)$ folgten dann die Energieniveaus und die Eigenfunktionen für die Schwingung A_2'' , wobei das ${}^3\text{CH}_3$ -Radikal als harmonischer Oszillatator behandelt wurde. Für die Eigenzustände wurden weiter die Erwartungswerte von $a_H(\Theta)$ berechnet, aus denen sich schließlich durch Mittelung über die Besetzung der Eigenzustände nach Boltzmann $a_H(T)$ und b ergaben.

Im einzelnen wurde dazu der Winkel Θ in die Normalkoordinate

$$Q = \left(\frac{3 m_H \cdot m_c}{3 m_H + m_c} \right)^{\frac{1}{2}} [\frac{1}{3} (z_1 + z_2 + z_3) - z_4]$$

umgerechnet, wobei für kleine Deformationen die Näherung

$$Q = \left(\frac{3 m_H \cdot m_c l_0^2}{3 m_H + m_c} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \Theta$$

verwandt wurde¹². z_1, z_2, z_3 und z_4 sind dabei die Abstände der Protonen und des Kohlenstoffkerns von der Gleichgewichtsebene des im Ruhezustand planaren Moleküls, und $l_0 = 1,079 \text{ \AA}$ ¹³ ist der Gleichgewichtsabstand zwischen Protonen und Kohlenstoffkern. $E(\Theta)$ lieferte damit das Potential des Hamilton-Operators als $E(Q)$. Für den harmonischen Oszillatator ergeben sich dabei die Energieniveaus $E_n = (n + 0,5) \cdot 8,62 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ und als Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu} = 695 \text{ cm}^{-1}$. Sie stimmt gut

überein mit den experimentell ermittelten Frequenzen von 730 cm^{-1} ¹⁴, 611 cm^{-1} ¹⁵ und 577 cm^{-1} ^{5,13}. Aus den zugehörigen Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators wurden mit den von WILSON, DECUS und CROSS¹⁶ angegebenen Matrixelementen die Erwartungswerte $\langle \Theta^2 \rangle$ und $\langle \Theta^4 \rangle$ berechnet. Tab. 2 zeigt diese Werte in den Spalten 2 und 3 zusammen mit den mittleren Deformationswinkeln und den Erwartungswerten von a_H in den Spalten 4 und 5. Da bei Zimmertemperatur die angeregten Schwingungszustände nur sehr schwach besetzt sind, wurden bei der abschließenden Mittelung über die Besetzung der Eigenzustände und Berechnung von $a_H(T)$ nur die ersten drei Zustände berücksichtigt. Die Größe b (Kurve III in Abb. 2) wurde aus dem Verlauf von $a_H(T)$ graphisch gewonnen.

n	$\langle \Theta^2 \rangle [\text{rad}^2]$	$\langle \Theta^4 \rangle [\text{rad}^4]$	$V \langle \Theta^2 \rangle [\text{Grad}]$	$\langle a_H \rangle [\text{Oe}]$
0	$0,866 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	5,34	-24,139
1	$2,595 \cdot 10^{-2}$	$11,25 \cdot 10^{-4}$	9,23	-21,741
2	$4,330 \cdot 10^{-2}$	$29,2 \cdot 10^{-4}$	11,9	-19,64
3	$6,06 \cdot 10^{-2}$	$56,2 \cdot 10^{-4}$	14,2	-17,86

Tab. 2. Deformationswinkel und Aufspaltungsparameter der einzelnen Schwingungsniveaus.

Wie Abb. 2 zeigt, wird die beobachtete Temperaturabhängigkeit von $a_H(T)$ auch durch den so gewonnenen Verlauf von b relativ gut beschrieben. Doch werden $a_H(T)$ selbst und $a_{C^{13}}$ weniger gut wiedergegeben. So ist zum einen der berechnete Wert von $a_H(T)$ im gesamten Temperaturbereich um etwa 1,2 Oe kleiner als beobachtet (Abb. 1), und zum andern stimmen die berechneten C^{13} -Aufspaltungsparameter von ${}^3\text{CH}_3$ (50,6 Oe) und ${}^3\text{CD}_3$ (48,4 Oe) mit den Meßwerten (38,34 Oe und 35,98 Oe,³) nur unbefriedigend überein *.

Wir danken Herrn Professor Dr. K.-H. HELLWEGE für Diskussion und Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. W. MEYER, Universität München, für die Mitteilung der Ergebnisse seiner SCF-MO-Rechnungen am Methylradikal vor der Publikation.

* Zusatz b. d. Korr.: Nach Abschluß dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von den Untersuchungen von GARBUZZ, GESSNER und FUJIMOTO^{16a} über die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltungsparameter beim Methylradikal auf poröser Vycor-glas-Oberfläche. Ihre Werte für $|a_H|$ sind etwas größer als unsere, was wahrscheinlich auf die veränderte Matrix zurückzuführen ist, während bei der Größe b gute Übereinstimmung besteht.

¹² S. SILVER u. W. H. SHAFFER, J. Chem. Phys. **9**, 599 [1941].

¹³ G. HERZBERG, Proc. Roy. Soc. London A **262**, 291 [1961].

¹⁴ W. L. S. ANDREWS u. G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **44**, 2527 [1966].

¹⁵ D. E. MILLIGAN u. M. A. JACOX, J. Chem. Phys. **47**, 5146 [1967].

¹⁶ B. E. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1955.

^{16a} G. B. GARBUZZ, H. D. GESSNER u. M. FUJIMOTO, J. Chem. Phys. **48**, 4605 [1968].