

Anomalie der  $g$ -Faktoren symmetrisch phenylsubstituierter aromatischer Radikale \*

K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33

und M. PLATO

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main-Niederrad

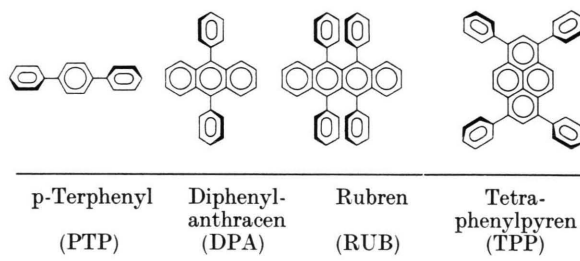
(Z. Naturforsch. **24 a**, 1078—1082 [1969] ; eingegangen am 2. April 1969)

For the phenylsubstituted hydrocarbon radicals of p-terphenyl, diphenylanthracene, rubrene, tetraphenylpyrene, and triphenylmethyl we have observed  $g$ -factors showing pronounced deviations from the values expected by Stone's  $g$ -factor theory. In some cases the deviations are as large as  $-1.6 \times 10^{-4}$  which cannot be explained in the frame of the conventional HMO conjugation model. A new model with additional consideration of a hyperconjugative coupling between the  $\pi$ -orbitals and the  $\sigma$ -orbitals of the twisted phenyl rings is presented which, in connection with certain modifications of Stone's theory, explains the observed  $g$ -factor anomaly. Details of the hyperconjugative model of twisted phenyl rings are presented in a subsequent paper.

Vor wenigen Jahren wurde bei der Elektronen-Übertragungsreaktion zwischen gelösten positiven und negativen Radikationen phenylsubstituierter Aromaten Chemilumineszenz beobachtet<sup>1-8</sup>. Dadurch wurde diesen Aromaten erhöhte Aufmerksamkeit zuteil, denn bei ihnen sind die reaktivsten Stellen, d. h. die Stellen hoher  $\pi$ -Elektronendichte, durch Phenylsubstituenten sterisch blockiert. Die Radikationen sind also relativ stabil, und bei der chemilumineszenten Reaktion können sich neue Bindungen nur schwer ausbilden. Die für die Chemilumineszenz verantwortlichen Energieänderungen spielen sich also weitgehend im  $\pi$ -System ab und sollten sich im Rahmen einfacher LCAO-MO-Theorien verstehen lassen.

Diese Überlegungen legten es nahe, die positiven und negativen Radikationen symmetrisch phenylsubstituierter Aromaten mit der Methode der Elektronenspin-Resonanz (EPR) zu untersuchen, um Aufschlüsse über ihre stereochemische Struktur, über ihre  $\pi$ -Spindichteverteilungen und  $\pi$ -Bahnenergien zu erhalten.

Von folgenden Molekülen haben wir positive und negative Radikationen in Lösung hergestellt und EPR-spektroskopiert:



Aus Gründen der Vollständigkeit haben wir auch das formal nicht zu dieser Molekülklasse zählende Triphenylmethyl (TPM) in die Untersuchung mit aufgenommen. Alle diese Moleküle sind mit Wasserstoffatomen räumlich überbesetzt, so daß man aus sterischen Gründen eine Torsion der Phenylringe bezüglich der Grundkörper erwarten wird.

In der Literatur liegen bereits EPR-Spektren der hier untersuchten Radikationen vor<sup>9-14</sup>. Die  $g$ -Fak-

Sonderdruckanforderungen erbeten an: M. Plato, AEG-Forschungsinstitut, D-6000 Frankfurt/M.-Niederrad, Goldsteinstr. 238, Germany.

\* Auszugsweise vorgetragen von K. Möbius vor dem Fachausschuß „Molekülphysik“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 25. 4. 1967 in Augsburg (Verh. DPG **6**, 430 [1967]).

<sup>1</sup> E. A. CHANDROSS u. F. I. SONNTAG, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3179 [1964].

<sup>2</sup> R. E. VISCO u. E. A. CHANDROSS, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5350 [1964].

<sup>3</sup> E. A. CHANDROSS, J. W. LONGWORTH u. R. E. VISCO, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3259 [1965].

<sup>4</sup> E. A. CHANDROSS u. F. I. SONNTAG, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1089 [1966].

<sup>5</sup> D. M. HERCULES, R. C. LANSBURY u. D. K. ROE, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4578 [1966].

<sup>6</sup> D. L. MARICLE u. A. MAURER, J. Am. Chem. Soc. **89**, 188 [1967].

<sup>7</sup> D. M. HERCULES u. F. E. LYTLE, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4745 [1966].

<sup>8</sup> R. E. VISCO u. E. A. CHANDROSS, Electrochim. Acta **13**, 1187 [1968].

<sup>9</sup> R. E. SIODA u. W. S. KOSKI, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5573 [1965].

<sup>10</sup> L. O. WHEELER, K. S. V. SANTHANAM u. A. J. BARD, J. Phys. Chem. **70**, 404 [1966] ; **71**, 2223 [1967].

<sup>11</sup> P. A. MALACHESKY, L. S. MARCOUX u. R. N. ADAMS, J. Phys. Chem. **70**, 2064 [1966].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

toren der Radikationen wurden bisher noch nicht gemessen.

Die Hfs-Spektren sind sehr kompliziert, da die große Zahl der Protonen-Hfs-Komponenten zu inhomogen verbreiterten Linien führt, deren Einzelkomponenten mit der EPR auch nicht annähernd vollständig aufgelöst werden können. Aus diesem Grund ist die Analyse der Hyperfeinstruktur schwierig, in manchen Fällen wurde sie nur durch Computer-Simulation der Spektren möglich. Da die Randlinien aus Intensitätsgründen im Rauschen verschwinden, bleibt die Frage nach der Eindeutigkeit des gefundenen Satzes von Hfs-Aufspaltungskonstanten bestehen. Dieses Problem wird sich erst durch eine ENDOR-Untersuchung der Radikationen lösen lassen. Über das Ergebnis unserer Hfs-Analyse, die in einigen Fällen von bisherigen Deutungen abweicht, werden wir an anderer Stelle berichten<sup>15</sup>.

Eine eindeutige Meßgröße bleibt dagegen weiterhin der isotope  $g$ -Faktor, der aus dem Spektrumschwerpunkt ermittelt wird. Er läßt sich auch bei unvollständiger Auflösung wegen des günstigen Verhältnisses aus Signal-Rausch-Verhältnis zu Linienbreite auf  $\pm 2$  ppm genau messen<sup>16</sup>.

Wir haben an den Radikalen PTP(–), DPA(±), RUB(±), TPP(±) und TPM eine ausgeprägte Anomalie der  $g$ -Faktoren beobachtet. Als „normal“ wollen wir die isotropen  $g$ -Faktoren der planaren aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikationen bezeichnen, die durch die  $g$ -Faktortheorie von STONE<sup>17</sup> ausgezeichnet beschrieben werden<sup>18,19</sup>. Im ersten Teil dieser Untersuchung berichten wir über die  $g$ -Faktormessungen. In der nachfolgenden Arbeit<sup>20</sup> schlagen wir ein neues Hyperkonjugationsmodell für die tordierten Phenylringe vor, das die Anomalie der  $g$ -Faktoren nach Richtung und Betrag befriedigend deutet. In einem späteren Teil<sup>15</sup> werden wir den Einfluß der Phenyl-Hyperkonjugation auf die Hyperfeinstruktur-Spektren diskutieren.

## 1. Experimentelles

Die EPR-Messungen wurden an einem hochauflösenden AEG-Spektrometer vom Typ 20 X mit 125 kHz-

Feldmodulation vorgenommen (20 cm Polschuhdurchmesser, 6 cm Luftspalt, X-Band)<sup>21</sup>. Für die Magnetfeldmessung stand ein AEG-Protonenresonanz-Feldmesser zur Verfügung; die Protonenresonanzfrequenz und die Klystronfrequenz wurden mit einem Hewlett-Packard-Zähler (5245 L) und den Zusatzgeräten 2590 B und 5252 A gemessen.

Die  $g$ -Faktoren wurden absolut gemäß

$$g = C \cdot \nu / \nu_p \quad (1)$$

bestimmt, worin  $\nu$  die Mikrowellenfrequenz,  $\nu_p$  die Protonenresonanzfrequenz am Ort der EPR-Probe und  $C = \gamma_p' \hbar / \mu_B$  bedeuten ( $\gamma_p'$  gyromagnetisches Verhältnis des Protons bezogen auf die Meßlösung der NMR-Sonde,  $\mu_B$  Bohrsches Magneton). Zur Messung des statischen Magnetfeldes im Resonator diente eine zylinderförmige Probe, die 0,5-m. CuSO<sub>4</sub> in dest. H<sub>2</sub>O enthält. Für diese Sonde gilt<sup>16</sup>

$$C = 3,0419845 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \text{ ppm.} \quad (2)$$

Nähere Einzelheiten zur  $g$ -Faktormessung wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt<sup>16</sup>.

Die Genauigkeit, mit der sich der Nulldurchgang einer differenzierten Absorptionslinie messen läßt, hängt vom Signal-Rausch-Verhältnis  $S/R$  und von der Linienbreite ab. Bei den hier untersuchten Radikalen sind die EPR-Linien durch unaufgelöste Hyperfeinstruktur inhomogen verbreitert, so daß die Linienform vom Gauss-Typ ist. Die relative Unsicherheit des Nulldurchganges ist dann gegeben durch<sup>16</sup>

$$\delta H_0 / H_0 = \pm 0,61 (S/R)^{-1} \Delta H / H_0, \quad (3)$$

worin  $\Delta H$  die volle Wendepunktsbreite bedeutet (für Lorentz-Linien hat der Zahlenfaktor in (3) den Wert 0,56). Das Signal-Rausch-Verhältnis war stets so günstig, daß bis zu den größten auftretenden Linienbreiten  $\delta H_0 / H_0$  unter  $\pm 1$  ppm gehalten werden konnte. Der Meßfehler der  $g$ -Faktoren liegt bei  $\pm 2$  ppm.

Die Messungen wurden bei einer Probentemperatur von  $+25^\circ\text{C}$  ausgeführt. Selbst für die größten der hier untersuchten Radikationen ist bei Zimmertemperatur der Grenzfall schneller Brownscher Rotationsbewegung in der Lösung bereits erreicht, denn beim RUB(–) stimmen die  $g$ -Faktoren bei  $+25^\circ\text{C}$  und bei  $+50^\circ\text{C}$  innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 2$  ppm überein. Der aus dem Schwerpunkt der Hfs-Spektren ermittelte  $g$ -Faktor stellt also innerhalb dieser Fehlergrenze  $1/3$  der Spur des  $g$ -Tensors dar.

Alle negativen Radikationen wurden elektrolytisch in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) innerhalb des Resonators erzeugt. Als Leitsalz diente Tetrapropyl-

<sup>12</sup> K. H. HAUSER, L. MONGINI u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **19 a**, 777 [1964].

<sup>13</sup> H. NISHIGUCHI, Y. NAKAI, K. NAKAMURA, Y. DEGUCHI u. H. TAKAKI, Rev. Phys. Chem. Japan **32**, 57 [1963].

<sup>14</sup> L. O. WHEELER u. A. J. BARD, J. Phys. Chem. **71**, 4513 [1967].

<sup>15</sup> K. MÖBIUS u. M. PLATO, in Vorbereitung.

<sup>16</sup> E. KLEIN, K. MÖBIUS u. H. WINTERHOFF, Z. Naturforsch. **22 a**, 1704 [1967].

<sup>17</sup> A. J. STONE, Proc. Roy. Soc. London A **271**, 424 [1963]; Mol. Phys. **6**, 509 [1963].

<sup>18</sup> K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **20 a**, 1102 [1965]; Proc. XIVth Colloque Ampère Ljubljana, p. 555, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1967.

<sup>19</sup> B. G. SEGAL, M. KAPLAN u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **43**, 4191 [1965].

<sup>20</sup> M. PLATO u. K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **24 a**, 1083 [1969].

<sup>21</sup> F. SCHNEIDER, W. HEINZE u. W. SUDARS, AEG-Mitt. **25**, 232 [1965].

ammonium-Perchlorat (TPAP). Die Einwaagekonzentration des Depolarisators betrug  $5 \cdot 10^{-4}$  m., die des Leitsalzes 0,1 m. Die Radikalerzeugung wurde in der verbesserten Version einer Anordnung vorgenommen, die bereits beschrieben wurde<sup>22, 23</sup>. Die positiven Radikationen wurden teils elektrolytisch an einer Platin-Netzelektrode in wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , teils durch Auflösen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugt. Dabei zeigte es sich, daß die Spektren stets besser aufgelöst waren, wenn vor dem Zusatz der Schwefelsäure die Kohlenwasserstoffe in etwas  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder DMF gelöst wurden. Die gleiche Erfahrung machten WHEELER et al.<sup>10</sup> am  $\text{DPA}(+)$ . Die günstigsten Ionisierungsspannungen hatten folgende Werte:  $\text{DPA}$ : +1,5 V/GKE, -2,1 V/GKE;  $\text{RUB}$ : +1,1 V/GKE, -1,7 V/GKE;  $\text{TPP}$ : +1,4 V/GKE, -2,0 V/GKE;  $\text{PTP}$ : -2,5 V/GKE (GKE=gesättigte Kalomelektrode). Es gelang nicht, vom PTP das positive Radikalion herzustellen. Wie für alternierende Kohlenwasserstoffe zu erwarten ist<sup>24</sup>, hatten positive und negative Radikalionen die gleiche Farbe [ $\text{DPA}$ : blau;  $\text{RUB}$ : grüngelb;  $\text{TPP}$ : blau;  $\text{PTP}(-)$ : gelb].

Das EPR-Spektrum des elektrolytisch erzeugten  $\text{PTP}(-)$  war hinsichtlich Auflösung und  $S/R$  vergleichbar mit dem Spektrum des chemisch mit Natrium in Dimethoxyäthan erzeugten  $\text{PTP}$ -Anions, das von HAUSER et al.<sup>12</sup> veröffentlicht wurde<sup>15</sup>.

Vom Rubren ließ sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein Radikalion herstellen. Während die elektrolytische Radikal-erzeugungsmethode in  $\text{CH}_3\text{CN}$  nur eine breite strukturlose EPR-Linie vom  $\text{RUB}(+)$  lieferte, führte sie im Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einem recht gut aufgelösten Hfs-Spektrum dieses Kations<sup>15</sup>.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Nach STONES<sup>17</sup> experimentell bestätigter Theorie<sup>18, 19</sup> gilt ein linearer Zusammenhang zwischen den  $g$ -Faktoren der planaren aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikalionen und den HMO-Energiekoeffizienten<sup>24</sup>  $\lambda$  der tiefsten halbbesetzten  $\pi$ -Bahn:

$$\Delta g = b + \lambda c, \quad (4)$$

worin  $b > 0$  und  $c < 0$  empirisch bestimmte Konstanten sind.  $\Delta g = g - g_0$  mit dem  $g$ -Faktor des freien Elektrons<sup>25</sup>  $g_0 = 2,002319$ .

Wir waren bestrebt, bei der Untersuchung der  $g$ -Faktor-Anomalie Lösungsmiteleinflüsse auf die  $g$ -Faktoren möglichst auszuschließen. Aus diesem Grund wurden die phenylsubstituierten Radikalionen in der gleichen Umgebung erzeugt wie die unsubstituierten aromatischen Radikalionen, auf

deren  $g$ -Faktoren sich die Anomalie bezieht, und zwar negative Radikalionen in DMF mit TPAP als Leitsalz, positive Radikalionen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In dieser Umgebung können die negativen Ionen als weitgehend freie stabil solvatisierte Ionen betrachtet werden, d. h. Ionenpaare mit den Leitsalz-kationen liegen auch bei Zimmertemperatur nicht vor<sup>26, 27</sup>. Mögliche Einflüsse von DMF oder Schwefelsäure auf die „wahren“  $g$ -Faktoren können dann unberücksichtigt bleiben, da wir nur die Abweichungen der  $g$ -Faktoren von der Stoneschen Geraden betrachten, deren Steigung und Abschnitt empirisch aus den Daten in diesen Lösungsmitteln gewonnen wurden<sup>18</sup>.

Da das  $\text{RUB}(+)$  nicht in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sondern nur elektrolytisch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erzeugt werden konnte, wird der gemessene  $g$ -Faktor des solvatisierten Ions wegen des großen Spin-Bahn-Kopplungsparameters des Chlors in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu höheren Werten verschoben sein<sup>19</sup>. Zur Ermittlung einer eventuellen  $g$ -Faktor-Anomalie muß man also beim  $\text{RUB}(+)$  auf den  $g$ -Faktor in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  extrapolieren. Diese Extrapolation ist nur in Form einer Abschätzung möglich. Um eine Vorstellung von dem quantitativen Zusammenhang zwischen Lösungsmittelverschiebung und Molekülstruktur zu bekommen, haben wir auch vom  $\text{DPA}(+)$  und  $\text{TPP}(+)$  die  $g$ -Faktoren in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gemessen. In allen Fällen sind die  $g$ -Faktoren der elektrolytisch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erzeugten Radikalionen deutlich größer als die der Kationen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Folgende Verschiebungen wurden gemessen:  $\text{DPA}(+)$ : +33 ppm;  $\text{TPP}(+)$ : +61 ppm.

Offenbar wächst die Lösungsmittelverschiebung mit wachsender Zahl der C-Atome in den Radikalen, was für eine stabile Solvatation durch die – verglichen mit den Kohlenwasserstoffen – kleinen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle auch plausibel ist. Wir nehmen für  $\text{RUB}(+)$  die gleiche Verbindung von etwa +60 ppm wie beim  $\text{TPP}(+)$  an, da beide Radikale nahezu die gleiche Zahl von C-Atomen und eine ähnliche Struktur haben. Selbstverständlich haftet dem extrapolierten  $g$ -Faktor des  $\text{RUB}(+)$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine größere Unsicherheit an als dem eigentlichen Meßwert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Da sich unsere jetzige Meßanordnung in einigen wesentlichen Punkten von der früheren Anordnung

<sup>22</sup> K. MÖBIUS, Z. Angew. Phys. **17**, 534 [1964].

<sup>23</sup> K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **20 a**, 1093 [1965].

<sup>24</sup> A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons Inc., New York 1967.

<sup>25</sup> D. T. WILKINSON u. H. R. CRANE, Phys. Rev. **130**, 852 [1963].

<sup>26</sup> A. H. REDDOCH, J. Chem. Phys. **43**, 225 [1965].

<sup>27</sup> C. L. DODSON u. A. H. REDDOCH, J. Chem. Phys. **48**, 3226 [1968].

Molekül	Ion	$g$ -Faktor	$\Delta g \cdot 10^5$	$\lambda(\text{HMO})$			
				$\beta/\beta_0 = 1$	0,87	0,50	0
Anthracen	(+)	2,002568	24,9	+ 0,414	—	—	—
	(-)	2,002693	37,4	- 0,414	—	—	—
p-Terphenyl	(-)	2,002704	38,5	- 0,593	- 0,637	- 0,778	- 1,000
Diphenylanthracen	(+)	2,002532	21,3	+ 0,311	+ 0,331	+ 0,382	+ 0,414
	(-)	2,002602	28,3	- 0,311	- 0,331	- 0,382	- 0,414
Rubren	(+)	2,002619 *	30,0 *	+ 0,202	+ 0,218	+ 0,264	+ 0,295
	(-)	2,002513	19,4	- 0,202	- 0,218	- 0,264	- 0,295
Tetraphenylpyren	(+)	2,002513	19,4	+ 0,311	+ 0,334	+ 0,398	+ 0,445
	(-)	2,002655	33,6	- 0,311	- 0,334	- 0,398	- 0,445
Triphenylmethyl	(0)	2,002593 **	27,4 **	0	0	0	0

Tab. 1.  $g$ -Faktoren (unkorrigiert um Effekte 2. Ordnung<sup>28</sup>) und Hückelsche Energiekoeffizienten  $\lambda$  für verschiedene Resonanzintegrale der tordierten Bindungen. \* Meßwert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vgl. Text); \*\* Lösungsmittel Benzol.

zur  $g$ -Faktormessung<sup>16, 18</sup> unterscheidet (Magnet mit größerem Luftspalt, zylindrische interne Feldmeßsonde), haben wir die  $g$ -Faktoren von Anthracen (+) und (-) mit der jetzigen Meßanordnung nachgemessen, um den Anschluß an die von uns früher experimentell bestätigte<sup>18</sup> Stonesche Gerade zu gewinnen. Anthracen ist planar und liegt sehr gut auf der Ausgleichsgeraden  $\Delta g = f(\lambda)$ <sup>18</sup>. Dieser Befund wird auch durch die  $g$ -Faktormessungen von SEGAL et al.<sup>19</sup> bestätigt. Wir haben deshalb in Abb. 1 die Stonesche Gerade durch diese beiden Meßpunkte gelegt. Sie hat die analytische Form

$$\Delta g = [(31,2 \pm 0,4) - (15,1 \pm 0,7) \lambda] \cdot 10^{-5}, \quad (5)$$

und im folgenden sind alle Abweichungen  $\delta \Delta g$  bei den phenylsubstituierten Aromaten auf diese Gerade bezogen.

In Tab. 1 sind die  $g$ -Faktoren zusammengestellt. Die aus dem Spektrumschwerpunkt ermittelten  $g$ -Faktoren wurden nicht um Effekte 2. Ordnung korrigiert<sup>28</sup>, da die durch sie bewirkten Verschiebungen der  $g$ -Faktoren im Mittel nur etwa - 2 ppm betragen, so daß sie bei den Anomaliewerten  $\delta \Delta g$  kaum ins Gewicht fallen.

Die Verschiebungen  $\Delta g$  gegenüber dem  $g$ -Faktor des freien Elektrons sind in Abb. 1 über den Hückelschen Energiekoeffizienten  $\lambda$  der tiefsten halbbesetzten Bahnen aufgetragen. Da  $\lambda(\text{HMO})$  natürlich vom Torsionswinkel der Phenylringe abhängt, sind die gemessenen  $\Delta g$ -Werte für den Variationsbereich  $1 \geq \beta/\beta_0 \geq 0$  des Resonanzintegrals der Phenylbindungen dargestellt ( $\beta/\beta_0 = 1$ : volle Konjugation,  $\beta/\beta_0 = 0$ : vollständige Aufhebung der Konjugation mit den Phenylringen). Man sieht sofort, daß die  $\lambda(\text{HMO})$ -Variation nicht ausreicht, um die Meß-

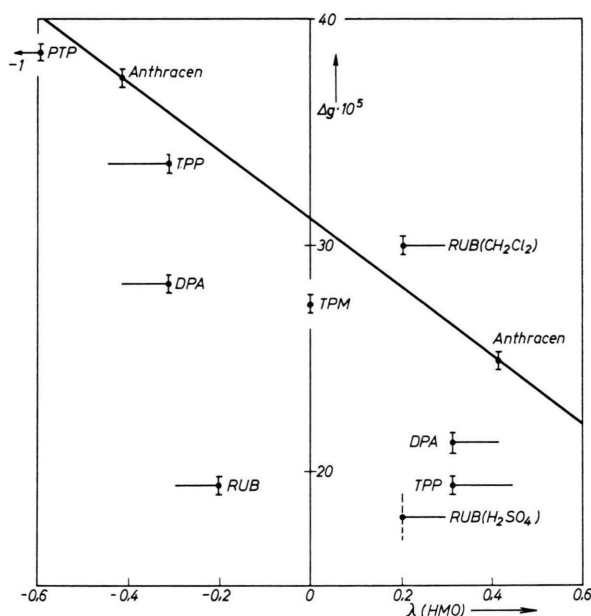


Abb. 1. Abweichung der  $\Delta g$ -Werte der phenylsubstituierten Kohlenwasserstoff-Radikale von dem linearen Zusammenhang  $\Delta g = f(\lambda)$ , der für planare aromatische Radikationen gilt. Zum Lösungsmittelleffekt beim RUB (+) vgl. Text.

punkte auf die Gerade zu bringen, d. h. im Rahmen des konventionellen HMO-Konjugationsmodells bleibt die  $g$ -Faktor-Anomalie unverständlich.

Als mögliche Ursache für die  $g$ -Faktor-Anomalie haben wir eine hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den  $\sigma$ -Elektronenbahnen der tordierten Phenylringe und den  $\pi$ -Elektronenbahnen des Grundkörpers in Betracht gezogen. Wir haben dazu - in Analogie zur Behandlung der Methyl-Hyperkonjugation - sämtliche  $2p_x$ ,  $2p_y$ - und  $2s$ -Kohlenstoff-Atombahnen und  $1s$ -Wasserstoff-Atombahnen eines um  $90^\circ$  zur Ebene des Grundkörpers verdrehten

<sup>28</sup> R. W. FESSENDEN, J. Chem. Phys. **37**, 747 [1962].



Phenylringes durch geeignete Linearkombinationen zu Pseudo- $p_z$ -Bahnen zusammengesetzt und ihren Einfluß auf die Bahn des ungepaarten Elektrons – und damit auf den  $g$ -Faktor – untersucht. Da dieses Hyperkonjugationsmodell sowohl zu einer Änderung der Bahnenergie  $\Delta\lambda$  des ungepaarten Elektrons als auch zu einem Abfließen von Spindichte  $\Delta\rho$  auf die  $\sigma$ -Bahnen des Phenylringes führt, ergibt sich eine Korrektur zum Stoneschen Ausdruck für  $\Delta g$  von der Form

$$\delta\Delta g = c\Delta\lambda - b'\Delta\rho, \quad (6)$$

in dem  $b' \approx 0,5b$  ist und  $b$  und  $c$  mit den Stoneschen Konstanten (4) identisch sind. In der nachfolgenden Arbeit<sup>20</sup> werden wir Gl. (6) näher begründen.

Das Hyperkonjugationsmodell beschreibt zumindest qualitativ auch die Beobachtung an substituierten Tetracenen<sup>29</sup>, daß Phenylsubstituenten in peri-Stellung, wo sie aus sterischen Gründen nahezu senkrecht zum Grundkörper stehen, dennoch zu stärkeren bathochromen Verschiebungen der  $\pi-\pi^*$ -Übergänge im UV-Spektrum führen als Phenylsubstituenten in räumlich weiter getrennten Positionen.

<sup>29</sup> H. H. JAFFE u. O. CHALVET, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1561 [1963].

<sup>30</sup> Beim 1,5-Dimethylnaphthalin (–) bedingen die  $\text{CH}_3$ -Gruppen ein  $\Delta\lambda = -0,043$ ; vgl. J. R. BOLTON, A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. **5**, 31 [1962].

Nach Gl. (6) verkleinert eine vorhandene Hyperkonjugation über den Term  $b'\Delta\rho$  die  $g$ -Faktoren gegenüber den Stoneschen Werten. Dies zeigt sich bereits deutlich im Falle der Methyl-Hyperkonjugation. Vom 1,5- und 2,6-Dimethylnaphthalin (–) wurden  $g$ -Faktoren von 2,002710 und 2,002711 gemessen, die  $\Delta g$ -Werte sind damit ebenfalls deutlich kleiner als die nach (5) erwarteten Stoneschen Werte [vom Naphthalin(–) ist  $\lambda = -0,618$ ]. Die Korrektur von  $\lambda$  allein erklärt diese Abweichung nicht, da die Bahn des ungepaarten Elektrons durch die Methylsubstitution stärker antibindend wird<sup>30</sup>, d. h. wegen  $c < 0$  führt der Energieeffekt in die falsche Richtung, und der Term  $b'\Delta\rho$  muß die dominierende Rolle spielen<sup>31</sup>.

Wie in der nachfolgenden Arbeit gezeigt wird<sup>20</sup>, führt Gl. (6) – angewendet auf die Phenyl-Hyperkonjugation – auch quantitativ zu einer befriedigenden Deutung der beobachteten  $g$ -Faktor-Anomalie.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER und Herrn Dr. F. SCHNEIDER sind wir für kritische Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. K. M. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Meßgeräten.

<sup>31</sup> Warum trotz unterschiedlicher Spindichten an den 1,5- bzw. 2,6-Positionen die beiden  $g$ -Faktoren nahezu gleich sind, bleibt dabei noch ungeklärt.