

Deutung der *g*-Faktor-Anomalie symmetrisch phenylsubstituierter aromatischer Radikale mit Hilfe eines Hyperkonjugationsmodells

M. PLATO

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main-Niederrad

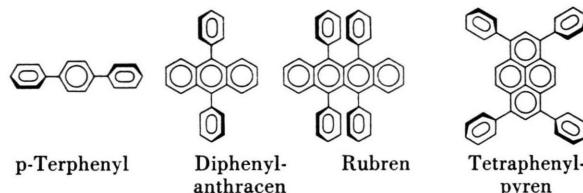
und K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33

(Z. Naturforsch. 24 a, 1083—1092 [1969]; eingegangen am 2. April 1969)

In a preceding paper we reported on anomalous *g*-factors of some phenyl-substituted hydrocarbon radicals which show deviations in the order of -1×10^{-4} from the values predicted by Stone's *g*-factor theory. This anomaly cannot be explained in the frame of the conventional HMO conjugation model. In this paper we present an explanation of this anomaly which is based on a hyperconjugative coupling between the π -orbitals and the phenyl- σ -orbitals coming into effect by the twisting of the sterically hindered phenyl rings. The predominant effect leading to the observed general reduction of the *g*-factors is caused by the spin density migration into the phenyl- σ -plane where *g*-factor contributions are considerably smaller than in pure π -systems.

In einer vorangehenden Arbeit¹ berichteten wir von der Beobachtung einer ausgeprägten Anomalie der *g*-Faktoren symmetrisch phenylsubstituierter aromatischer Radikale. Zu den untersuchten Kohlenwasserstoffen gehörten die Radikalionen von p-Terphenyl, Diphenylanthracen, Rubren und Tetraphenylpyren:



Außerdem wurde eine *g*-Faktor-Anomalie am neutralen Radikal Triphenylmethyl beobachtet.

Als „normal“ wollen wir die *g*-Faktoren der planaren aromatischen Radikalionen bezeichnen, für die die *g*-Faktortheorie von STONE² eine einfache Gesetzmäßigkeit der Form

$$\Delta g = b + \lambda c \quad (1a)$$

postuliert. Hierin bedeuten Δg die Abweichung des *g*-Faktors von $g_0 = 2,002319$, λ den Hückelschen Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π -Bahn, $b > 0$ und $c < 0$ empirisch zu bestimmende

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

¹ K. MÖBIUS u. M. PLATO, Z. Naturforsch. 24 a, 1078 [1969].

² A. J. STONE, Proc. Roy. Soc. London A 271, 424 [1963]; Mol. Phys. 6, 509 [1963].

³ K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. 20 a, 1102 [1965]; Proc. XIVth Colloque Ampère Ljubljana, p. 555, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1967.

Konstanten. Sehr genaue *g*-Faktormessungen von MÖBIUS³ sowie von SEGAL, KAPLAN und FRAENKEL⁴ haben gezeigt, daß die planaren Radikalionen durch die Stonesche Theorie ausgezeichnet beschrieben werden. Die Konstanten b und c haben die Werte¹:

$$b = (31,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5},$$

$$c = (-15,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}.$$

Unter der „Anomalität“ der *g*-Faktoren wollen wir die Abweichung Δg der *g*-Faktoren phenylsubstituierter Aromaten von der Stoneschen Geraden verstehen, die noch übrigbleibt, selbst wenn man die Torsion der Phenylringe im Rahmen der HMO-Theorie durch ein entsprechendes λ berücksichtigt. Die Anomalie ist stets negativ und erreicht Werte¹ bis zu $\Delta g_{\text{exp}} = -16,3 \cdot 10^{-5}$ [Rubren(—)], liegt also weit außerhalb der Fehlergrenzen.

Wir werden in dieser Arbeit zeigen, daß sich die beobachtete *g*-Faktor-Anomalie phenylsubstituierter Aromaten durch die Annahme einer hyperkonjugativen Wechselwirkung zwischen dem π -System des Grundkörpers und dem σ -System der tordierten Phenylsubstituenten deuten läßt. Unseres Wissens wurde das Modell der Phenylhyperkonjugation bisher in der Literatur noch nicht diskutiert^{4a}.

⁴ B. G. SEGAL, M. KAPLAN u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. 43, 4191 [1965].

^{4a} Nachtrag b. d. Korr.: Nach Fertigstellung dieser Arbeit haben wir Kenntnis davon erhalten, daß POPLE und BEVERIDGE kürzlich (J. Chem. Phys. 49, 4725 [1968]) ebenfalls die Möglichkeit einer Delokalisation von π -Spindichten in stark tordierte Phenylgruppen diskutierten. Diese Autoren postulierten diesen Effekt am Beispiel der Hfs-Konstanten eines hypothetisch verdrillten Benzyl-Radikals.



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

1. Konzept der Phenylhyperkonjugation

Um die Möglichkeit für das Auftreten einer hyperkonjugativen $\pi\text{-}\sigma$ -Wechselwirkung zwischen dem Grundkörper und einem verdrillten Phenyl-Substituenten aufzuzeigen, ist in Abb. 1 ein um 90° zur Ebene des Grundkörpers gedrehter Phenylring mit

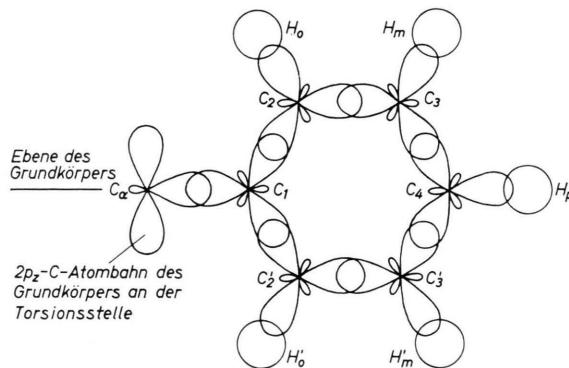


Abb. 1. Relative Lage der σ -Elektronenbahnen des Phenylringes zu den $2p_z$ -Kohlenstoff-Atombahnen des Grundkörpers bei einem Phenyl-Verdrillungswinkel von 90° .

seinen σ -Elektronenbahnen dargestellt. In diesem Grenzfall der extremen Torsion hat z. B. eine $2p_x$ -Atombahn am Atom C_1 (bei der Festlegung x -Achse \perp Bindungsrichtung $C_1 - C_a$ und in der Phenylringebene) dieselbe Symmetrie wie die $2p_z$ -Atombahn an C_a , so daß zwischen beiden Bahnen ein nichtverschwindendes Überlappungsintegral auftritt. Weiterhin lassen sich durch geeignete Linearkombinationen der übrigen $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Kohlenstoff-Atombahnen und der $1s$ -Wasserstoff-Atombahnen im Phenylring zusätzliche „Pseudo“- p_z -Atombahnen, wie z. B. die Bahn $(2s(C_2) - 2s(C_2'))/\sqrt{2}$, konstruieren, die wiederum mit der Pseudo- p_z -Atombahn an C_1 und auch noch untereinander nichtverschwindende Überlappungsintegrale ergeben. Damit ist zunächst grundsätzlich die Möglichkeit einer $\pi\text{-}\sigma$ -Konjugationswechselwirkung zwischen dem Grundkörper und einem verdrillten Phenyl-Substituenten aufgezeigt (für Torsionswinkel $\Theta < 90^\circ$ wird die Konjugationswechselwirkung entsprechend der um den Faktor $\sin \Theta$ verringerten Überlappung zwischen $2p_z(C_a)$ und $2p_x(C_1)$ nur stetig kleiner). Dieses Resultat steht in Analogie zur Behandlungsweise der Hyperkonjugation bei Methyl-Substituenten – an die wir unser Modell auch bewußt angelehnt haben.

2. Modifikation der g -Faktor-Theorie von Stone

Bevor wir auf die Molekülbahn-Berechnung der Phenyl-Hyperkonjugation eingehen, wollen wir zunächst die notwendigen Modifikationen der Stoneschen g -Faktor-Theorie infolge der Phenyl-Hyperkonjugation untersuchen. Wir gehen hierzu an die Stelle in der Stoneschen Theorie zurück, wo die Beiträge der einzelnen $2p_z$ -Kohlenstoff-Atombahnen zur gesamten g -Faktor-Verschiebung Δg^{av} aufsummiert werden:

$$\Delta g^{\text{av}} = \sum_r c_r^2 (b + \lambda c). \quad (1b)$$

Bei planaren π -Systemen sind b und c positionsunabhängige Konstanten, so daß man in diesem Falle die Summation in (1b) sofort ausführen kann. Dabei erhält man wegen $\sum_r c_r^2 = 1$ die im Normalfall gültige Stonesche Gleichung (1a).

Wir werden dagegen eine Aufteilung der Summe in zwei Anteile vornehmen: einen ersten Anteil, der alle reinen $2p_z$ -Kohlenstoff-Atombahnen umfaßt, und einen zweiten Anteil, dem die Pseudo- p_z -Atombahnen der Phenylringe angehören. Wie wir anschließend noch zeigen werden, ist für die Pseudo- p_z -Bahnen ein veränderter Wert für b (b_σ) einzusetzen, der wie b positionsunabhängig ist. Eine Konstante c_σ tritt nur in Verbindung mit der in das σ -System abfließenden Spindichte $\Delta \varrho$ auf, d. h. ihr Einfluß auf den Gesamteffekt wird erst von 2. Ordnung sein, so daß sie – entsprechend dem Vorgehen von STONE – unberücksichtigt bleiben kann. Somit erhält man

$$\Delta g^{\text{av}} = \sum_r (c_r^\pi)^2 (b + \lambda c) + \sum_r (c_r^\sigma)^2 b_\sigma. \quad (2)$$

Mit Hilfe der Normierungsbedingung

$$\sum_r (c_r^\pi)^2 + \sum_r (c_r^\sigma)^2 = 1$$

folgt für Größen bis zur 1. Ordnung

$$\Delta g^{\text{av}} = b + \lambda c - (b - b_\sigma) \Delta \varrho, \quad (3)$$

wobei $\Delta \varrho = \sum_r (c_r^\sigma)^2$ die auf die Phenylringe abfließende Spindichte darstellt. Berücksichtigt man noch eine mögliche Veränderung des Hückelschen Energieparameters infolge der Hyperkonjugation in der Form

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta \lambda, \quad (4)$$

so ergibt sich schließlich für die Abweichung $\delta \Delta g^{\text{av}}$ der g -Faktor-Verschiebung Δg^{av} vom Stoneschen Wert $\Delta g_0^{\text{av}} = b + \lambda c$ bis auf Effekte 2. Ordnung:

$$\delta \Delta g^{\text{av}} = c \Delta \lambda - (b - b_\sigma) \Delta \varrho. \quad (5)$$

Zur Bestimmung von b_σ ist Abb. 2 heranzuziehen, in der die Anordnung der σ -Bahnen in der Umgebung der Pseudo- p_z -Bahn $2p_x(C_1)$ am Atom C_1 dargestellt ist. In gleicher Weise, wie STONE es für reine π -Systeme getan hat, sind die Anteile der drei Bahnen σ_a , σ_1 und σ_2 zur g -Faktor-Verschiebung eines ungepaarten Elektrons in $2p_{x1}$ zu berechnen. Dabei ist im LCAO-Rahmen lediglich an Stelle von $\psi_p = c_1(2p_{z1})$ für die Wellenfunktion des ungepaar-

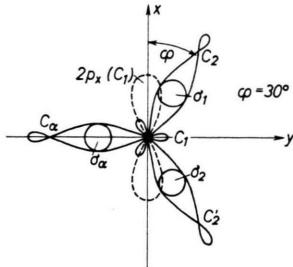


Abb. 2. Anordnung der σ -Elektronenbahnen σ_1 , σ_2 und σ_3 in der Umgebung der Pseudo- p_z -Bahn $2p_x(C_1)$ des um 90° verdrillten Phenylringes.

ten Elektrons im Bereich von C_1 die in der x - y -Ebene des Phenylringes liegende Pseudo- p_z -Funktion $\psi_p = c_1(2p_{x1})$ einzusetzen. Außerdem müssen die p -Bahnanteile der sp^2 -Hybridfunktionen σ_a , σ_1 und σ_2 entsprechend ihrer Winkellage zu den Koordinatenachsen ausgedrückt werden. So erhält man beispielsweise für die bindenden und antibindenden Bahnen von σ_1 die gegenüber STONE ($\varphi = 90^\circ$) veränderten Funktionen:

$$\begin{aligned} \sigma_{1b} = & \sqrt{\frac{1}{6}}(2s_1) - \sqrt{\frac{1}{3}}[(2p_{x1}) \cos \varphi + (2p_{y1}) \sin \varphi] \\ & + \sqrt{\frac{1}{6}}(2s_2) + \sqrt{\frac{1}{3}}[(2p_{x2}) \cos \varphi + (2p_{y2}) \sin \varphi] \end{aligned} \quad (6a)$$

und

$$\begin{aligned} \sigma_{1a} = & \sqrt{\frac{1}{6}}(2s_1) - \sqrt{\frac{1}{3}}[(2p_{x1}) \cos \varphi + (2p_{y1}) \sin \varphi] \\ & - \sqrt{\frac{1}{6}}(2s_2) - \sqrt{\frac{1}{3}}[(2p_{x2}) \cos \varphi + (2p_{y2}) \sin \varphi], \end{aligned} \quad (6b)$$

wobei für die gewählte Lage des Koordinatensystems $\varphi = 30^\circ$ einzusetzen ist (s. Abb. 2).

Aus (6a) und (6b) folgt für die g -Faktor-Verschiebung durch nichtverschwindende Matrixelemente des Bahndrehimpulses zwischen $2p_{x1}$ und σ_1 analog zu STONE:

$$\begin{aligned} \Delta g_{\sigma_1}^{\text{av}} = & \frac{1}{3} \Delta g_{\sigma_1}^{zz} = \frac{2 \zeta_c}{3(\varepsilon_p - \varepsilon_a)} (c_1(2p_{x1}) | l_1^z | \sigma_{1a})^2 \\ & + \frac{2 \zeta_c}{3(\varepsilon_p - \varepsilon_b)} (c_1(2p_{x1}) | l_1^z | \sigma_{1b})^2 \\ = & \frac{2 \zeta_c}{9(\varepsilon_p - \varepsilon_a)} c_1^2 \sin^2 \varphi + \frac{2 \zeta_c}{9(\varepsilon_p - \varepsilon_b)} c_1^2 \sin^2 \varphi, \\ \Delta g_{\sigma_1}^{\text{av}} = & \frac{1}{3} \Delta g_{\pi}^{\text{av}} \sin^2 \varphi. \end{aligned} \quad (7)$$

Das gleiche Ergebnis findet man für $\Delta g_{\sigma_2}^{\text{av}}$, während für die Bindung σ_a wegen $\varphi = 90^\circ$ der ursprüngliche Stonesche Wert erhalten bleibt:

$$\Delta g_{\sigma_a}^{\text{av}} = \Delta g_{\pi}^{\text{av}}/3.$$

Aus der Summe

$$\Delta g_{\sigma}^{\text{av}} = \Delta g_{\sigma_1}^{\text{av}} + \Delta g_{\sigma_2}^{\text{av}} + \Delta g_{\sigma_a}^{\text{av}}$$

ergibt sich wegen $\sin^2 30^\circ = 0,25$ für b_σ nur das 0,5-fache des entsprechenden Stoneschen Wertes:

$$\Delta g_{\sigma}^{\text{av}}/\Delta g_{\pi}^{\text{av}} = b_\sigma/b = (1 + 0,25 + 0,25)/3 = 0,5.$$

Wir können dieses Ergebnis auf sämtliche $2p_x$ -Bahnen des Phenylringes übertragen, da wir für die übrigen Positionen die gleiche Lage des Koordinatensystems relativ zu den umgebenden σ -Bindungen wie bei C_1 wählen können (Abb. 3). Für die $2p_y$ -

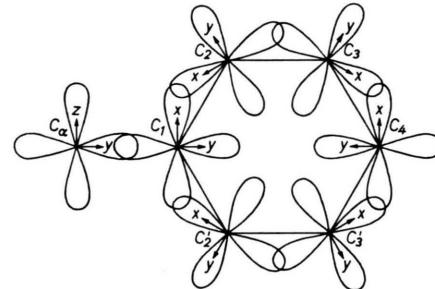


Abb. 3. Gewählte Orientierung der $2p_x$ - und $2p_y$ -Kohlenstoff-Atombahnen im Phenylring für die Pseudo- p_z -Bahnen von Gl. (27).

Bahnen in den Positionen C_2 , C_2' und C_3 , C_3' , die hier ebenfalls zur Konjugation zugelassen werden müssen, ergibt sich ebenfalls derselbe Wert von b_σ wie für die $2p_x$ -Bahnen, da in diesem Falle

$$\Delta g_{\sigma}^{\text{av}}/\Delta g_{\pi}^{\text{av}} = (0 + \sin^2 60^\circ + \sin^2 60^\circ)/3 = 0,5.$$

Wir werden nur noch eine Korrektur einführen, die die Tatsache berücksichtigt, daß ein bestimmter Bruchteil der Spindichte $\Delta \varrho$ in Pseudo- p_z -Bahnen fließt, die sich aus reinen s -Bahnen zusammensetzen. Dieser (relative) Spindichte-Anteil ε trägt nicht zu einer g -Faktor-Verschiebung bei, so daß sich der Wert von b_σ effektiv um den Faktor $(1 + \varepsilon)$ verringert. Man erhält also folgendes Endergebnis für Δg :

$$\delta \Delta g = c \Delta \lambda - 0,5 b (1 + \varepsilon) \Delta \varrho. \quad (8)$$

3. MO-Theorie der Phenyl-Hyperkonjugation

Für b und c stehen die empirischen Werte aus Gl. (1a) zur Verfügung. Nicht bekannt sind da-

gegen die Werte von $\Delta\lambda$, $\Delta\varrho$ und ε . Wir werden sie im Rahmen unseres Phenyl-Hyperkonjugationsmodells mit Hilfe der MO-Theorie berechnen. Dazu werden wir zunächst allgemein die Störungen der Bahn des ungepaarten Elektrons durch einen hyperkonjugativen Effekt mittels einer Störungsrechnung 2. Ordnung untersuchen. Die gestörte (nicht-normierte) Bahn ψ des ungepaarten Elektrons ist von der Form:

$$\psi = \psi_0 + \delta_1 \chi_1 + \delta_2 \chi_2 + \dots, \quad (9)$$

wobei ψ_0 die ungestörte Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons ist, und die χ_i Pseudo- π -MO's der hyperkonjugativen Substituenten darstellen. Die Reihe (9) kann für unsere Zwecke nach den Störgliedern 1. Ordnung abgebrochen werden, da die nachfolgenden quadratischen Glieder nur eine Umverteilung der Spindichte im Grundkörper bewirken⁵. Die Zumischungsfaktoren δ_i berechnen sich aus⁶:

$$\delta_i = (\psi_0 | \hat{W} | \chi_i) / (E_0 - E_i). \quad (10)$$

Dabei ist \hat{W} der Operator der Störenergie (hier Resonanzenergie), E_0 und E_i bedeuten die ungestörte Energie des ungepaarten Elektrons bzw. die Einelektronenenergien der Bahnen χ_i . Die gestörte Energie E des ungepaarten Elektrons beträgt⁶:

$$E = E_0 + \sum_i (\psi_0 | \hat{W} | \chi_i)^2 / (E_0 - E_i) \quad (11)$$

$$\text{oder } E = E_0 + \sum_i \delta_i^2 (E_0 - E_i). \quad (12)$$

Der Ausdruck (10) für die Faktoren δ_i lässt sich auf eine sehr einfache Form reduzieren, wenn die Konjugation nur über eine oder – wie bei symmetrischer Substitution – über mehrere äquivalente Bindungen $C_a - C_1$ erfolgt:

$$(\psi_0 | \hat{W} | \chi_i) = c_{0a} c_{i1} (\varphi_a | \hat{W} | \varphi_1) = c_{0a} c_{i1} k_{a1} \beta_0. \quad (13)$$

Dabei bedeuten c_{0a} der Koeffizient der Atombahn φ_a am Atom C_a in der LCAO-Entwicklung von ψ_0 , c_{i1} der Koeffizient der Pseudo- p_z -Bahn φ_1 am Atom C_1 in der LCAO-Entwicklung von χ_i und $k_{a1} \beta_0$ das Resonanzintegral zwischen φ_a und φ_1 (das normale Resonanzintegral β_0 wurde als Faktor abgespalten, da sich die Energieabstände $E - E_0$ und $E_0 - E_i$ am bequemsten in Einheiten von β_0 ausdrücken lassen). So folgt mit $E_0 = \alpha_0 + \lambda_0 \beta_0$ bzw. $E_i = \alpha_0 + \lambda_i \beta_0$

⁵ J. R. BOLTON, A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. **5**, 31 [1962].

schließlich

$$\psi = \psi_0 + c_{0a} k_{a1} (\delta_1' \chi_1 + \delta_2' \chi_2 + \dots) \quad (14)$$

$$\text{mit } \delta_i' = c_{i1} / (\lambda_0 - \lambda_i) \quad (15)$$

$$\text{und } \Delta\lambda \equiv \lambda - \lambda_0 = n c_{0a}^2 k_{a1}^2 \cdot p \quad (16)$$

$$\text{mit } p \equiv \sum_i c_{i1}^2 / (\lambda_0 - \lambda_i). \quad (17)$$

Dabei gibt die Zahl n in (16) die Anzahl der Substituenten an äquivalenten Positionen an. Aus (14) lässt sich auch $\Delta\varrho$ ableiten. Dazu ist ψ auf 1 zu normieren und der neue Wert von $\int \psi^2 d\tau \equiv 1 - \Delta\varrho$ zu bestimmen. Man erhält

$$\Delta\varrho = n c_{0a}^2 k_{a1}^2 \int (\delta_1' \chi_1 + \delta_2' \chi_2 + \dots)^2 d\tau, \quad (18)$$

wenn (in konsequenter Anwendung des Hückelschen MO-Verfahrens) das kleine Überlappungsintegral zwischen φ_a und φ_i vernachlässigt wird. Wegen der Orthonormalität der χ_i folgt

$$\Delta\varrho = n c_{0a}^2 k_{a1}^2 q \quad (19)$$

$$\text{mit } q \equiv \sum_i \delta_i'^2 = \sum_i c_{i1}^2 / (\lambda_0 - \lambda_i)^2. \quad (20)$$

Somit sind $\Delta\lambda$ und $\Delta\varrho$ auf LCAO-MO-Elemente zurückgeführt.

Zur Bestimmung von ε in (8) interessieren noch die Koeffizienten $a_s = \delta_1 c_{1s} + \delta_2 c_{2s} + \dots$ der aus reinen s-Bahnen gebildeten Pseudo- p_z -Bahnen φ_s in der Reihenentwicklung (9). Da wir innerhalb des Phenylringes mit starken Überlappungen der φ_s untereinander und mit den übrigen φ_r rechnen werden, setzen wir die Spindichte $\Delta\varrho_s$ der Pseudobahnen φ_s gleich $a_s^2 + \sum_{r \neq s} a_s S_{sr} a_r$, um der Forderung

$$\sum_r \Delta\varrho_r + \sum_s \Delta\varrho_s = \Delta\varrho$$

zu genügen. Wir erhalten dann

$$\varepsilon = \sum_s \Delta\varrho_s / \Delta\varrho = \sum_s (a_s'^2 + \sum_{r \neq s} a_s' S_{sr} a_r') / q, \quad (21)$$

wobei $a_s' = \delta_1' c_{1s} + \delta_2' c_{2s} + \dots$.

Im folgenden betrachten wir nun den speziellen Fall der Phenyl-Hyperkonjugation. Um $\Delta\lambda$ und $\Delta\varrho$ nach (16) und (19) zu berechnen, benötigt man außer den bekannten Werten von n und c_{0a}^2 die Größen k_{a1} , p und q .

Zur Bestimmung von k_{a1} verwenden wir den bewährten MULLIKENSchen Ansatz⁷ $\beta \sim S$ (Resonanz-

⁶ D. I. BLOCHINZEW, Grundlagen der Quantenmechanik, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1953.

⁷ R. S. MULLIKEN, J. Phys. Chem. **56**, 295 [1952].

integral proportional zum Überlappungsintegral). Für zwei p-Bahnen, die um den Winkel Θ gegeneinander verdrillt sind, gilt $S \sim \cos \Theta$, so daß

$$k_{a1} = \cos(90^\circ - \Theta) = \sin \Theta. \quad (22)$$

Der Wert von Θ kann nach einem später noch näher beschriebenen Verfahren nur relativ grob abgeschätzt werden, so daß hierdurch die Unsicherheit in der theoretischen Vorhersage der $\delta \Delta g$ -Werte hauptsächlich bedingt ist. Es kommt uns jedoch hier nur darauf an, Vorzeichen und Größenordnung der g -Faktor-Anomalie vorauszusagen. In jedem Fall ist durch k_{a1} die explizite Abhängigkeit der Größen $\Delta \lambda$ und $\Delta \varrho$ vom Torsionswinkel bereits vollständig erfaßt, so daß sich in den Faktoren p und q (bis auf die Abhängigkeit von λ_0) nur noch die besonderen Eigenschaften des Substituenten widerspiegeln. Zur Bestimmung dieser Faktoren muß ein LCAO-MO-Verfahren herangezogen werden, in das sich die $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Kohlenstoff-Atombahnen und $1s$ -Wasserstoff-Atombahnen einbeziehen lassen. Wegen der z. Tl. starken Überlappung dieser Bahnen (S_{rs} erreicht Werte bis zu 0,58) wird hier die "zero-differential-overlap"-Näherung fallengelassen. Hierzu bietet sich die "Extended" Hückel-Theorie von HOFFMANN⁸ an. In dieser Theorie wird wie üblich von der Darstellung der Molekülbahnen χ_i als Linearkombination von Atombahnen φ_r ausgegangen:

$$\chi_i = \sum_r c_{ir} \varphi_r. \quad (23)$$

Dieser Ansatz liefert nach Minimierung der Gesamtenergie das System von Hückelschen Gleichungen:

$$\sum_r (H_{jr} - E_i S_{jr}) c_{ir} = 0 \quad (24)$$

mit $j, i = 1, 2, \dots, N$, aus denen sich die Einelektronenenergien E_i und die zugehörigen AO-Koeffizienten c_{ir} berechnen lassen. Das Problem liegt in der Wahl geeigneter Werte für die Matrixelemente H_{jr} . Für die Diagonalelemente übernehmen wir die Hoffmannschen Werte⁸:

$$\begin{aligned} H_{rr}(\text{C}2\text{p}) &= -11,4 \text{ eV}, \\ H_{rr}(\text{C}2\text{s}) &= -21,4 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (25)$$

und $H_{rr}(\text{H}1\text{s}) = -13,6 \text{ eV}$,

die mit den Werten von SKINNER und PRITCHARD⁹ für den Kohlenstoff-sp³-Valenzzustand übereinstimmen. Die Nichtdiagonalelemente H_{jr} werden nach CUSACHS¹⁰ durch

$$H_{jr} = 0,5 (2 - |S_{jr}|) (H_{jj} + H_{rr}) S_{jr} \quad (26)$$

angenähert. Die Beziehung (26) ist im Falle $S_{jr} = 0,25$ (zwei $2p_z$ -Bahnen im normalen C-C-Abstand von 1,39 Å) mit der Formel von HOFFMANN⁸ für H_{jr} identisch, in der an Stelle von $2 - |S_{jr}|$ die Konstante $K = 1,75$ auftritt. Im Gegensatz zu der Formel mit konstantem K berücksichtigt Gl. (26) die Tatsache, daß i. allg. die Zweizentren-Integrale der kinetischen Energie proportional zu S^2 sind¹¹. Zahlenwerte für die Überlappungsintegrale S_{jr} können den Tabellen von MULLIKEN et al.¹² entnommen werden, die auf Slater-Atombahnen basieren.

In den folgenden Gln. (27) sind sämtliche Funktionen φ_r mit p_z -Symmetrie angegeben, die die Basis für die LCAO-Entwicklung (23) bilden. Dabei sind die Atome wie in Abb. 1 bezeichnet:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\equiv 2p_x(\text{C}_1), \\ \varphi_2 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_2)}} (2p_x(\text{C}_2) - 2p_x(\text{C}_2')), \\ \varphi_3 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_3)}} (2p_y(\text{C}_2) - 2p_y(\text{C}_2')), \\ \varphi_4 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_4)}} (2s(\text{C}_2) - 2s(\text{C}_2')), \\ \varphi_5 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_5)}} (1s(\text{H}_0) - 1s(\text{H}_0')), \\ \varphi_6 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_6)}} (1s(\text{H}_m) - 1s(\text{H}_m')), \\ \varphi_7 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_7)}} (2s(\text{C}_3) - 2s(\text{C}_3')), \\ \varphi_8 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_8)}} (2p_y(\text{C}_3) - 2p_y(\text{C}_3')), \\ \varphi_9 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2(1-S_9)}} (2p_x(\text{C}_3) - 2p_x(\text{C}_3')), \\ \varphi_{10} &\equiv 2p_x(\text{C}_4). \end{aligned} \quad (27)$$

Die Größen S_i stellen die Überlappungsintegrale zwischen den in den Klammern auftretenden AO's dar. Aus Symmetriegründen gilt $S_9 = S_2$, $S_8 = S_3$, $S_7 = S_4$ und $S_6 = S_5$. S_5 und S_6 werden wegen ihrer Kleinheit ($\ll 0,1$) vernachlässigt, S_2 , S_3 und S_4 liegen bei 0,1 und beeinflussen das Ergebnis kaum. Die Matrixelemente H_{rr}' für die Basis (27) werden

⁸ R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **39**, 1397 [1963].

⁹ H. A. SKINNER u. H. O. PRITCHARD, Trans. Faraday Soc. **49**, 1254 [1953]; Chem. Rev. **55**, 745 [1955].

¹⁰ L. C. CUSACHS, J. Chem. Phys. **43**, S 157 [1965].

¹¹ K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **34**, 1892 [1961].

¹² R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF u. H. ORLOFF, J. Chem. Phys. **17**, 1248 [1949].

aus den Matrixelementen $H_{rr} = (f_r | \hat{H} | f_r)$ (f : reine AO's) über den Zusammenhang

$$\begin{aligned} H'_{rr} &= (\varphi_r | \hat{H} | \varphi_r) \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2(1-S_r)}} [f_r(A) - f_r(B)] \right. \\ &\quad \cdot \left. | \hat{H} | \frac{1}{\sqrt{2(1-S_r)}} [f_r(A) - f_r(B)] \right) \\ &= (H_{rr}(A) - (2 - |S_r|) H_{rr}(A) S_r) / (1 - S_r) \\ &\approx H_{rr}(A) (1 - S_r) \end{aligned}$$

gewonnen. Aus diesen modifizierten H'_{rr} -Werten und den für die Basis (27) berechneten Überlappungsintegralen S'_{jr} wurden nach (26) die H'_{jr} bestimmt. Die Energien E_i werden in der Form

$$E_i = H_{rr}(C2p) + m_i \beta_0 \quad (28)$$

dargestellt, wobei β_0 das übliche (effektive) Resonanzintegral¹³

$$\beta_0 \equiv H_{rr'}(C2p, C'2p) - H_{rr}(C2p) S(C2p, C'2p) \quad (29)$$

zwischen zwei benachbarten $2p_z$ -Kohlenstoff-Atombahnen bedeutet. Mit $S(C2p, C'2p) = 0,25$ für $r_{CC} = 1,39 \text{ \AA}$ folgt aus (25) und (26):

$$\beta_0 = -2,12 \text{ eV.} \quad (30)$$

Mit der Schreibweise (28) für E_i gelangt man zu der folgenden dimensionslosen Schreibweise des Gleichungssystems (24) [für die Basisfunktionen (27)]:

$$\sum_r^N (h_{jr} - m_i S'_{jr}) c_{ir} = 0 \quad (31)$$

mit $h_{jr} \equiv (H'_{jr} - H_{rr}(C2p) S'_{jr}) / \beta_0$.

Die Eigenwerte m_i von (31) ergeben nicht unmittelbar die Werte der λ_i für die Gln. (15), (17) und (20), da $H_{rr}(C2p)$ für eine $2p_x$ - oder $2p_y$ -Bahn im Phenylring vom $H_{rr}(C2p)$ für eine $2p_z$ -Bahn im π -System wegen der unterschiedlich großen Wechselwirkung mit den σ -Elektronen abweichen wird. Da wir aber für die Energien

$$E_i = \alpha_0 + \lambda_i \beta_0 \quad \text{und} \quad E_0 = \alpha_0 + \lambda_0 \beta_0$$

der Pseudo- π -MO's bzw. des ungepaarten Elektrons gleiche α_0 -Werte (= Energie eines ungepaarten Elektrons in einer $2p_z$ -Bahn) annehmen, müssen wir diesen Unterschied durch eine Verschiebung der m_i -Werte berücksichtigen. Hierzu ziehen wir das „ ω -Verfahren“ heran¹³. Hiernach unterscheiden sich die

Integrale $H_{rr}(C2p)$ zweier $2p$ -Bahnen, deren Elektronenladungsdichten um Δq differieren, um $-\Delta q \omega \beta_0$ mit $\omega \approx 1,4$. Auf Grund der sp^2 -Hybridisierung der σ -Bahnen und der in ihnen lokalisierten Ladungsdichten entfällt auf die $2p$ -Bahnen $C2p_x$ und $C2p_y$ der Elektronenladungsbruchteil $q_r^\sigma = 2/3$. Hinzu kommt noch der Ladungsbruchteil der π -Elektronendichte, der für die betrachteten Systeme in der Größenordnung von $c_{0z}^2 k_{z1}^2 \approx 0,15 \cdot 0,5 \approx 0,08$ ($\theta \approx 45^\circ$) liegt. Wegen $q_r^\pi \approx 1,0$ folgt somit $\Delta q \approx -0,25$ und

$$H_{rr}(C2p_\sigma) - H_{rr}(C2p_\pi) \approx 0,35 \beta_0. \quad (32)$$

Setzt man, wie üblich, $H_{rr}(C2p_\pi) = \alpha_0$, so folgt entsprechend der Definitionsgleichung $E_i = \alpha_0 + \lambda_i \beta_0$:

$$\lambda_i = m_i + 0,35. \quad (33)$$

In analoger Weise berücksichtigen wir den Einfluß der unterschiedlichen π -Ladungsdichten im Grundkörper auf den Wert von λ_0 . Eine Störungsrechnung 1. Ordnung¹³ ergibt

$$\Delta \lambda_0 = \sum_r c_{0r}^2 h_r \quad \text{mit} \quad h_r = (1 - q_r^\pi) \omega = \pm c_{0r}^2 \omega$$

Kationen (+) bzw. Anionen (-). Damit wird $\Delta \lambda_0 = \pm 1,4 \sum_r c_{0r}^4$. Die Summe über c_{0r}^4 hat für die betrachteten Systeme den annähernd konstanten Wert von 0,11, so daß $\Delta \lambda_0 = \pm 0,15$ wird. Daß das ω -Verfahren tatsächlich verbesserte Energiewerte liefert, zeigt sich in dem sehr gut erfüllten linearen Zusammenhang zwischen den Ionisierungsenergien von Kohlenwasserstoff-Radikal-Kationen und den korrigierten Werten $\lambda_0 + \Delta \lambda_0$ ¹³. Auch der aus der Steigung der zugehörigen Ausgleichsgeraden gewonnene empirische Wert von $\beta_0 = -(2,11 \pm 0,05)$ eV ist mit dem von uns zugrunde gelegten Wert $-2,12 \text{ eV}$ konsistent. Für die Differenzen $\lambda_0 - \lambda_i$ in den Ausdrücken (17) und (20) für p und q folgt somit

$$\lambda_0 - \lambda_i = \lambda_0' - m_i \quad (34)$$

mit $\lambda_0' \equiv \lambda_0 - 0,35 \pm 0,15$ für $\begin{cases} \text{Kationen} \\ \text{Anionen} \end{cases}$.

Die Lösung des allgemeinen Eigenwertproblems (31) gelingt bei positiv definiter Matrix $\mathfrak{S} \equiv (S'_{jr})$ durch zwei einfache Diagonalisierungen¹⁴. Man bildet zunächst die Diagonalmatrix $\text{Diag}(s_i^{-1/2})$ aus den Eigenwerten s_i von \mathfrak{S} . Durch Rücktransformation der Matrix $\text{Diag}(s_i^{-1/2})$ in die x -Darstellung erhält man dann die Matrix $\mathfrak{S}^{-1/2}$. Mit Hilfe der

¹³ A. STREIWIESER, Molecular Orbital Theory, J. Wiley & Sons, Inc., New York—London 1961.

¹⁴ R. ZURMÜHL, Matrizen und ihre technischen Anwendungen, Springer, Berlin 1961, 3. Auflage.

Transformation $c_i = \mathfrak{S}^{-1/2} \mathfrak{y}_i$ der Eigenvektoren $c_i \equiv (c_{ir})$ und anschließender Linksmultiplikation von (31) mit $\mathfrak{S}^{-1/2}$ wird man auf das spezielle Eigenwertproblem

$$(\mathfrak{S}^{-1/2} \mathfrak{H} \mathfrak{S}^{-1/2} - m_i \mathfrak{S}) \mathfrak{y}_i = 0 \quad (35)$$

mit der (reell-)symmetrischen Matrix

$$\mathfrak{S}^{-1/2} \mathfrak{H} \mathfrak{S}^{-1/2} \equiv \mathfrak{S}^{-1/2} (h_{jr}) \mathfrak{S}^{-1/2}$$

geführt, deren Diagonalisierung die gesuchten Eigenwerte m_i und über die nachträgliche Transformation $c_i = \mathfrak{S}^{-1/2} \mathfrak{y}_i$ der \mathfrak{y}_i auch die gesuchten Eigenvektoren c_i liefert.

Bei dem vorliegenden Eigenwertproblem erwies sich die Matrix \mathfrak{S} als nicht positiv definit, d. h. einer der Eigenwerte s_i von \mathfrak{S} stellte sich als negativ heraus. Der Grund hierfür dürfte in der Vernachlässigung einiger relativ kleiner Überlappungsintegrale oder in Rundungsfehlern bei der Aufstellung der Matrix \mathfrak{S} liegen. Wir haben dennoch das beschriebene Verfahren durchgeführt, wobei $s_i^{-1/2}$ durch $|s_i|^{-1/2}$ ersetzt wurde. Der hierdurch bedingte Fehler der m_i und c_{ir} wurde nachträglich mit einer Störungsrechnung am unmodifizierten Eigenwertproblem (31) untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß lediglich das höchste antibindende Energieniveau mit $m_i < -44$ von der genähernten Berechnungsweise wesentlich betroffen wird. Da dieses Energieniveau wegen des sehr großen Abstandes zu E_0 (großes $|\lambda_0 - \lambda_i|$) jedoch nicht nennenswert zu p und q beträgt, konnte dieser Fehler unberücksichtigt bleiben. Der relative Fehler aller übrigen m_i liegt unterhalb $1 \cdot 10^{-3}$. In Tab. 1 sind sämtliche m_i -Werte und die

kommt. Da die λ_0 -Werte der betrachteten Systeme im Bereich zwischen etwa $-0,6$ und $+0,6$ liegen, tragen zu p und q – und damit auch zur Größe der g -Faktor-Anomalie – hauptsächlich die Bahnen mit den größten c_{i1} -Werten im Bereich $|m_i| \lesssim 6$ bei, d. h. vor allem die bindenden Niveaus 4 und 5 und die antibindenden Niveaus 6 und 8. Wir haben dennoch alle Niveaus 1 bis 8 zur Berechnung von p und q herangezogen. Das Ergebnis ist in Abb. 4 als $p(\lambda_0')$ und $q(\lambda_0')$ graphisch dargestellt. Die Korrekturgröße ϵ erwies sich als nahezu konstant gleich $0,14 \pm 0,02$ innerhalb des hier interessierenden λ_0' -Bereichs. Dabei erscheint erwähnenswert, daß der weitaus größte Anteil von ϵ auf die meta-Protonen entfällt.

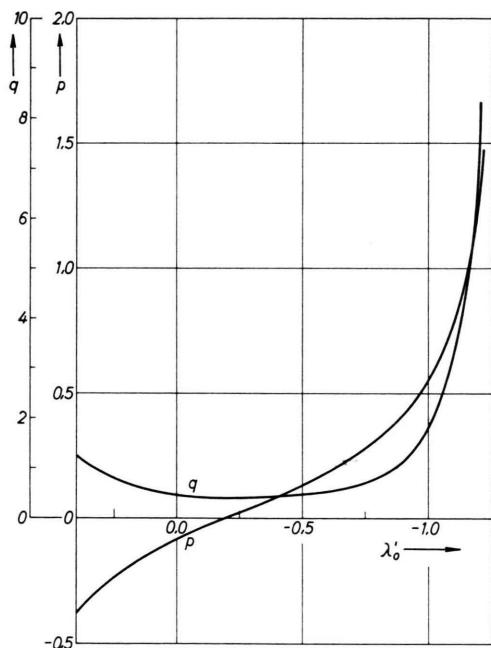


Abb. 4. Abhängigkeit der Störungsgrößen p und q vom korrigierten Energieparameter λ_0' [Gl. (34)].

In Tab. 2 sind die Werte der zur Berechnung von $\delta \Delta g_{\text{theor}}$ benötigten Größen – soweit sie nicht konstant sind – für die von uns untersuchten Radikale zusammengestellt. Parameter ist der Torsionswinkel Θ . In den beiden vorletzten Spalten sind die beiden Anteile, aus denen sich $\delta \Delta g$ zusammensetzt – die durch eine Energieänderung bzw. die durch ein Abfließen von Spindichte in das σ -System verursachte g -Verschiebung – getrennt aufgeführt. In der letzten Spalte steht der Gesamteffekt. Für die Stoneschen Konstanten b und c wurden die Werte

i	m_i	$ c_{i1} $
1	5,58	0,004
2	3,27	0,139
3	1,33	0,084
4	0,90	0,399
5	0,90	0,354
6	– 1,37	0,478
7	– 5,52	0,125
8	– 5,90	0,655
9	– 44,3	1,26
10	< – 44	$\approx 1,6$

Tab. 1. Eigenwerte und MO-Koeffizienten c_{i1} zum Eigenwertproblem (31).

zugehörigen Koeffizienten c_{i1} angegeben. Die durch die Energiedifferenzen $\lambda_0 - \lambda_i$ geteilten Quadrate der c_{i1} sind ein relatives Maß für die Zumischung der jeweiligen Wellenfunktion χ_i zur Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons – wie es auch in den Formeln (17) und (20) für p bzw. q zum Ausdruck

Radikal	Θ	λ_0	λ'_0	p	q	$k_{\alpha 1}^2$	c_{0x}^2	$\Delta \lambda$	$\Delta \varrho$	$\frac{10^5}{\cdot c \Delta \lambda} \cdot 10^5$	$\frac{10^5}{\cdot b(1 + \varepsilon) \Delta \varrho}$
para-Terphenyl ⁺	15°	+ 0,60	+ 0,40	- 0,38	1,25	0,067	0,183 *	- 0,01	0,03	+ 0,2	0,6
	30°	+ 0,64	+ 0,44	- 0,44	1,50	0,25	0,190 *	- 0,04	0,14	+ 0,6	2,6
para-Terphenyl ⁻	15°	- 0,60	- 1,10	0,79	3,35	0,067	0,183 *	0,02	0,08	- 0,3	1,5
	30°	- 0,64	- 1,14	0,94	4,30	0,25	0,190 *	0,09	0,41	- 1,4	7,5
Diphenyl-Anthracen ⁺	45°	+ 0,36	+ 0,16	- 0,18	0,65	0,50	0,167	- 0,03	0,11	0,4	2,0
	60°	+ 0,38	+ 0,18	- 0,19	0,67	0,75	0,179	- 0,05	0,18	0,7	3,3
	75°	+ 0,40	+ 0,20	- 0,20	0,70	0,93	0,189	- 0,07	0,25	1,0	4,6
Diphenyl-Anthracen ⁻	45°	- 0,36	- 0,86	0,37	0,99	0,50	0,167	0,06	0,17	- 0,9	3,1
	60°	- 0,38	- 0,88	0,39	1,06	0,75	0,179	0,11	0,28	- 1,6	5,2
	75°	- 0,40	- 0,90	0,41	1,15	0,93	0,189	0,14	0,40	- 2,1	7,4
Rubren ⁺	60°	+ 0,26	+ 0,06	- 0,12	0,53	0,75	0,131	- 0,05	0,21	0,8	3,9
	75°	+ 0,28	+ 0,08	- 0,13	0,55	0,93	0,142	- 0,07	0,29	1,0	5,3
	90°	+ 0,30	+ 0,10	- 0,14	0,57	1,00	0,147	- 0,08	0,34	1,2	6,3
Rubren ⁻	60°	- 0,26	- 0,76	0,29	0,73	0,75	0,131	0,11	0,29	- 1,7	5,3
	75°	- 0,28	- 0,78	0,31	0,77	0,93	0,142	0,16	0,41	- 2,4	7,5
	90°	- 0,30	- 0,80	0,32	0,82	1,00	0,147	0,19	0,48	- 2,9	8,8
Tetraphenyl-Pyren ⁺	45°	+ 0,36	+ 0,16	- 0,18	0,65	0,50	0,100	- 0,04	0,13	0,6	2,4
	60°	+ 0,40	+ 0,20	- 0,20	0,70	0,75	0,115	- 0,07	0,24	1,1	4,4
	75°	+ 0,43	+ 0,23	- 0,22	0,75	0,93	0,131	- 0,11	0,37	1,7	6,8
Tetraphenyl-Pyren ⁻	45°	- 0,36	- 0,86	0,37	0,99	0,50	0,100	0,07	0,20	- 1,0	3,7
	60°	- 0,40	- 0,90	0,41	1,15	0,75	0,115	0,14	0,40	- 2,1	7,4
	75°	- 0,43	- 0,93	0,45	1,30	0,93	0,131	0,22	0,63	- 3,3	11,6
Triphenyl-methyl	30°	0,00	- 0,35	0,06	0,43	0,25	0,372	0,02	0,12	- 0,3	2,2
	60°	0,00	- 0,35	0,06	0,43	0,75	0,640	0,09	0,62	- 1,4	11,4
											- 12,8

Tab. 2. Zahlenwerte zur Berechnung der theoretischen Δg -Werte in Abhängigkeit vom Torsionswinkel. * Hier wurde zu $c_{0\beta}^2$ die äquivalente Größe $c_{0\alpha}^2$ der Phenylringe addiert. In allen übrigen Fällen ist $c_{0\beta}^2 \ll c_{0\alpha}^2$.

von Gl. (1 a) benutzt¹. Obwohl Triphenylmethyl nicht zu der hier untersuchten Molekülklasse der phenylsubstituierten *Aromaten* gehört, haben wir es dennoch in die Diskussion mit einbezogen, da auch an diesem Molekül ein Phenyl-Hyperkonjugationseffekt auf den g -Faktor zu erwarten ist.

4. Diskussion

Wie Tab. 2 qualitativ zeigt, führt unser Hyperkonjugationsmodell in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund allgemein zu *negativen* Abweichungen der g -Faktoren von den Stoneschen Werten. Der Grund hierfür liegt in dem dominierenden Einfluß des Spindichte-Effekts, der stets zu negativen g -Verschiebungen führt, gegenüber dem Energieeffekt, der positiv und negativ sein kann. Da der Energieeffekt positiv ist für positive Ionen und negativ für negative Ionen, sollte der Gesamteffekt bei gleich großem Spindichte-Effekt, d. h. bei annähernd gleich großen Torsionswinkeln Θ , für Kationen und Anionen im Betrag unterschiedlich groß sein, und

zwar für Anionen stärker negativ als für Kationen. Im Falle des Diphenylanthracens und des Rubrens wird diese theoretische Voraussage durch das Experiment in sehr deutlicher Weise bestätigt. Das Tetraphenyl-Pyren, dessen beide Radikalionen ebenfalls mit der EPR spektroskopiert werden konnten, zeigt jedoch ein entgegengesetztes Verhalten, selbst wenn man die sicherlich vorhandene Fehlerbreite von etwa $\pm 20\%$ für die theoretischen Δg -Werte berücksichtigt. Diese Diskrepanz läßt sich im Rahmen der hier entwickelten Theorie nur durch die schwer zu begründende Annahme erklären (Widerspruch zum pairing theorem!), daß das Anion stärker eingeebnet ist als das Kation. Möglicherweise versagt an diesem Molekül die Hückelsche Theorie – selbst in der „extended“ Fassung. Dies deutet sich bereits im Grundkörper Pyren(–) an, wo die HMO-Spindichten stark von den experimentellen Werten abweichen, da große negative Spindichten auftreten³.

Zur Beurteilung der *quantitativen* Güte der theoretischen Δg -Werte benötigen wir einigermaßen verlässliche Torsionswinkel. Da keine experimentellen

Strukturdaten vorliegen, mußten wir uns mit einer theoretischen Abschätzung begnügen. Das hier verwendete Verfahren basiert auf der Annahme, daß die Summe $E_s + E_r$ aus den Abstoßungsenergien E_s innerhalb des Moleküls und der Resonanzenergie E_r im Gleichgewichtsfall ein Minimum hat. Zur strengen Berechnung von E_r müßte man auch die $\pi\text{-}\sigma$ -Wechselwirkung berücksichtigen. ADRIAN¹⁵ hat bereits solche Berechnungen für einige phenylsubstituierte Systeme durchgeführt, indem er neben der reinen π -Energie, die den größten Änderungen unterworfen ist, die $\pi\text{-}\sigma$ -Wechselwirkungsenergie an den Torsionsstellen durch ein VB-Verfahren näherungsweise erfaßte. Die von ihm für die Moleküle Biphenyl, Stilben und Diphenyl-Äthylen berechneten „Twist“-Funktionen $T(\Theta)$, die die Winkelabhängigkeit von E_r beschreiben, sind auf die von uns untersuchten Systeme wegen der zu großen strukturellen Verschiedenheit leider nicht übertragbar. Da wir für Θ nur Richtwerte anstreben, erschien es uns nicht lohnend, $T(\Theta)$ neu zu berechnen, zumal die Energieminimierung i. allg. relativ flache Minima von $E_s + E_r = f(\Theta)$ liefert, aus denen der Gleichgewichtswinkel ohnehin nur auf etwa 20° genau entnommen werden kann. Wir haben deshalb nur den Hauptanteil von E_r , nämlich die π -Elektronen-Gesamtenergie, in Abhängigkeit von Θ im Hückel-Rahmen, d. h. ohne explizite $\pi\text{-}\sigma$ -Wechselwirkung berechnet. Zur Berechnung von E_s wurden jedoch – wie bei ADRIAN¹⁵ – alle vom Torsionswinkel Θ abhängigen Abstoßungsenergien berücksichtigt, die seinen graphisch dargestellten Funktionen $E_s = f(r)$ für die jeweils analytisch berechneten Kernabstände r entnommen werden konnten. Für das effektive Resonanzintegral β_{eff} wurde der Wert – 20 kcal/mol zugrunde gelegt. Dieser Wert ist an den von WHELAND¹⁶ für Triphenylmethyl nach einem verfeinerten MO-Verfahren bestimmten Wert von

$$E_r(90^\circ) - E_r(0^\circ) = 35 \text{ kcal/mol}$$

angepaßt. [In der HMO-Theorie gilt für Triphenylmethyl: $E_r(90^\circ) - E_r(0^\circ) = -1.8 \beta_{\text{eff}}$.] Wir erhielten folgende Ergebnisse [wegen des pairing theorem für alternierende Kohlenwasserstoffe ist $\Delta E_r(+)$ = $\Delta E_r(-)$, so daß sich gleiche Torsionswinkel für Radikalkation und -anion ergeben]

$$\begin{aligned} p\text{-Terphenyl} \pm &: = 15^\circ \pm 5^\circ, \\ \text{Diphenylanthracen} \pm &: = 75^\circ \pm 10^\circ, \end{aligned}$$

¹⁵ F. J. ADRIAN, J. Chem. Phys. **28**, 608 [1958].

$$\begin{aligned} \text{Rubren} \pm &: = 90^\circ \pm 10^\circ, \\ \text{Tetraphenylpyren} \pm &: = 60^\circ \pm 5^\circ, \\ \text{Triphenylmethyl}^{15} &: = 32^\circ \pm 5^\circ. \end{aligned}$$

Für diese Winkel sind in Tab. 3 die theoretischen und experimentellen $\delta\Delta g$ -Werte einander gegenübergestellt.

Molekül	Ion	$10^5 \delta\Delta g_{\text{theor}}$	$10^5 \delta\Delta g_{\text{exp}}$
p-Terphenyl	+	– 0,4	–
	–	– 1,8	– 1,7
Diphenylanthracen	+	– 3,6	– 3,9
	–	– 9,5	– 8,9
Rubren	+	– 5,1	– 4 \pm 2*
	–	– 11,7	– 16,3
Tetraphenylpyren	+	– 3,3	– 5,8
	–	– 8,5	– 3,6
Triphenylmethyl	0	– 2,8	– 5 \pm 1**

Tab. 3. Vergleich der theoretischen und experimentellen $\delta\Delta g$ -Werte. * Lösungsmittelleffekt von (-60 ± 10) ppm angenommen¹. ** Fehler durch Lösungsmittelleffekt bedingt⁴.

Als Resultat läßt sich zusammenfassen, daß nicht nur die Richtung, sondern auch der Betrag der gemessenen *g*-Faktor-Anomalie durch den Hyperkonjugationseffekt der Phenylsubstituenten befriedigend wiedergegeben wird. Die einzige größere Diskrepanz tritt wieder im Falle des Tetraphenyl-Pyrens auf. Der Erfolg des Hyperkonjugationsmodells ist um so bemerkenswerter, als die Theorie dieses Modells mit bewährten halbempirischen Parametern auskommt, wir also darauf verzichten konnten, spezielle Anpassungsparameter zur Erklärung der *g*-Faktor-Anomalie einzuführen.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob der z. Tl. recht hohe Betrag der auf das σ -System abfließenden Spindichte $\Delta\varrho$ (bis 20% pro Ring) auch mit den experimentellen Protonen-Hfs-Spektren im Einklang steht, und ob unser Hyperkonjugationsmodell wesentliche Veränderungen der Hfs-Konstanten der Phenyl-Protonen zur Folge hat. Tatsächlich ergeben die theoretischen Berechnungen im Falle des Diphenylanthracen-Kations [DPA(+)] eine zunächst unwahrscheinlich groß erscheinende Aufspaltung der meta-Protonen von etwa 3 Oe (dieser Wert ist nur als Richtwert für die tatsächlich zu erwartende Aufspaltung anzusehen, da u. a. Spinpolarisationseffekte nicht berücksichtigt wurden). Auch in den anderen Fällen – ausgenommen p-Terphenyl und Triphenylmethyl, deren $\Delta\varrho/n < 5\%$ ist – liegen die berechneten meta-

¹⁶ G. W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1955, p. 384.

Protonen-Aufspaltungskonstanten in der gleichen Größenordnung. Wir wollen uns hier jedoch auf die Diskussion des DPA-Kations beschränken, da dessen EPR-Spektrum als einziges mit nahezu vollständig aufgelöster Hyperfeinstruktur eine verhältnismäßig sichere Deutung zuläßt. Gerade bei diesem Spektrum versagt aber die einfache HMO-Spindichten-Theorie in sehr krasser Weise¹⁷. Wir kommen bei keinem Deutungsversuch ohne die Annahme einer größten Aufspaltungskonstante von $a^H \approx 2,1$ Oe für acht äquivalente Protonen aus (dabei dürfte es sich um eine zufällige Äquivalenz von zwei Gruppen zu je vier Protonen handeln), während sich die beiden größten Hfs-Konstanten bei $\Theta \approx 75^\circ$ nach der einfachen HMO-Theorie mindestens um den Faktor 2 unterscheiden sollten (s. Tab. 4). Außerdem wird

a_{HMO} (Oe)	$ \alpha_{\text{exp}} $ (Oe)
Pos. 1: - 2,9	2,08 (4)
Pos. 2: - 1,4	2,08 (4)
Pos. 3: - 0,3	0,89 (4)
Pos. 4: 0,0	0,89 (2)
Pos. 5: - 0,3	0,44 (4)

Tab. 4. HMO-Aufspaltungskonstanten von DPA^+ für $\Theta \approx 75^\circ$ und experimentelle Aufspaltungskonstanten von DPA^+ ohne Zuordnung (in Klammern: Anzahl der äquivalenten Protonen).

¹⁷ K. MÖBIUS u. M. PLATO, in Vorbereitung.

der HMO-Wert für a_1 mit etwa 2,9 Oe viel zu groß vorausgesagt. Auf der Grundlage unseres Hyperkonjugationsmodells ist dagegen folgende Interpretation möglich: die Hfs-Konstante in Position 1 (4 äquivalente Protonen) ist wegen der abfließenden Spindichte (theoretisch $\approx 25\%$) von 2,9 Oe auf 2,1 Oe verringert. Das zweite Linienquintett mit ebenfalls $a^H = 2,1$ Oe ist den vier meta-Protonen der Phenylringe zuzuordnen. Die drei übrigen experimentellen Aufspaltungskonstanten von 0,89 Oe (4 äquiv. Prot.), 0,44 Oe (4 äquiv. Prot.) und 0,89 Oe (2 äquiv. Prot.) schreiben wir der Position 2 (wo wir wieder eine deutliche Verringerung gegenüber den HMO-Werten erwarten), bzw. den Positionen 3 und 5 zu. Allerdings sind die kleinen Aufspaltungskonstanten wieder relativ unsicher, da sie nur als ganze Vielfache der kleinsten Aufspaltung von 0,44 Oe in Erscheinung treten.

Zur eindeutigen experimentellen Bestimmung der Aufspaltungskonstanten aller derjenigen phenylsubstituierten aromatischen Radikalionen, deren Hfs wesentlich durch Phenyl-Hyperkonjugation beeinflußt werden sollte, sind ENDOR-Messungen in Lösung geplant, von denen wir uns eine Entscheidung in dieser Frage erhoffen.

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.

