

Bei der Berechnung von Δa_{theor} gehen kritisch die effektiven Kernladungen Z_{eff} und die Spindichten an den einzelnen Positionen des Radikals ein. Es überrascht daher nicht, daß man wegen der Fehlermöglichkeiten bei der Berechnung von Δa_{theor} für die verschiedenen Positionen unterschiedliche Ordnungsparameter erhält. Die relative Abweichung der Ordnungsparameter unterschiedlicher Positionen sollte jedoch nicht von der Erzeugungsmethode abhängen. Das deutet möglicherweise darauf hin, daß die unterschiedlichen Δa_{exp} nicht allein durch einen unterschiedlichen Ordnungsparameter erklärt werden können. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß trotz der Zugabe von Leitsalz in der für die elektrolytische

Radikalerzeugung erforderlichen Konzentration die Ordnung der Radikale weitgehend erhalten bleibt. Damit können auch bei elektrolytisch erzeugten Radikationen die Vorteile der flüssigen Kristalle als Lösungsmittel ausgenutzt werden. Es scheint, daß der Ordnungsgrad des Lösungsmittels PAA durch den Leitsalz-Zusatz nicht geändert wird, denn das neutrale Radikal PNT zeigt in der Lösung PNT/PAA/TCNE⁻ (elektr.)/TPAP den gleichen Ordnungsparameter wie in der Lösung PNT/PAA. Dieser Befund deckt sich mit den kürzlich veröffentlichten Ergebnissen von CHEN und LUCKHURST⁵, die am System Vanadylacetylacetonat/PAA bei Zusatz von Fremdstoffen bis zu einer Konzentration von 5 Mol-Proz. (= 0,25-m.) keine wesentliche Änderung des Ordnungsparameters feststellen.

^{20a} Berechnet man den Ordnungsparameter P aus Δg gemäß³

$$P = 2 \Delta g_{\text{exp}} / (g_{\text{iso}} - g_{\text{zz}}),$$

so erhält man für TCNE⁻ (chem.) $P = 0,34$ und für TCNE⁻ (elektr.) $P = 0,17$. Zwar zeigen diese Werte das richtige Verhältnis bezüglich der unterschiedlichen Radikalerzeugungsmethoden, jedoch stimmen die Absolutwerte mit den aus Δa bestimmten Ordnungsparametern nicht überein. Für diese Abweichung kennen wir bisher keine Begründung.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Meßgeräten und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

EPR-Untersuchung an elektrolytisch erzeugten Semichinonen in flüssigen Kristallen

H. HAUSTEIN *, K. MÖBIUS und K. P. DINSE

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1768—1771 [1969]; eingegangen am 29. August 1969)

Electrolytically generated semiquinone radical ions have been studied in the nematic mesophase of p-azoxyanisole by EPR methods. The degree of molecular ordering of benzo-, naphtho-, and anthrasemiquinones varied from 0.085, 0.18 to 0.20, respectively. The observed shifts of the hfs splitting constants and the g factors are in reasonable agreement with theoretical predictions. The negative sign of the C_1^{13} splitting constant of benzosemiquinone has been confirmed.

Löst man organische Radikale in isotropen Flüssigkeiten, so erhält man hochaufgelöste EPR-Spektren, aus denen aber nur die isotropen Anteile der g - und Hfs-Tensoren bestimmt werden können. Benutzt man dagegen flüssige Kristalle mit nematischer Mesophase, so bleiben die Vorteile einer Flüssigkeit hinsichtlich der Auflösung der EPR-Spektren erhalten. Zusätzlich erlauben die beobachteten Verschiebungen der Hfs-Aufspaltungskonstanten Δa und des g -Faktors Δg beim Übergang von nematischer zu

isotroper Phase, Rückschlüsse auf die Tensorkomponenten und das Vorzeichen von π -Spindichten zu ziehen.

Zur quantitativen Auswertung der beobachteten Verschiebungen ist die Kenntnis des Ordnungsparameters P erforderlich, der ein Maß für die Ausrichtung der Radikalmoleküle bezüglich des äußeren Magnetfeldes ist.

Die bisherigen EPR-Untersuchungen in flüssigen Kristallen beschränken sich im wesentlichen auf

Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. K. Möbius, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

* Neue Adresse: Bundesgesundheitsamt, 1000 Berlin 33, Corrensplatz 1.



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.

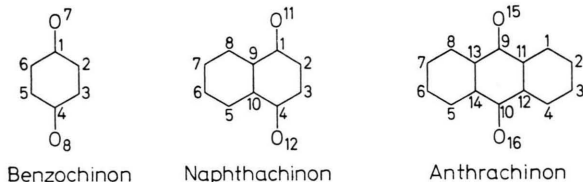
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

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.

neutrale Radikale¹⁻⁵. In einer früheren Arbeit⁶ haben wir gezeigt, daß sich die Untersuchungsmethode — EPR in flüssigen Kristallen — auch auf elektrolytisch erzeugte Radikalanionen ausdehnen läßt. Während der Ordnungsgrad der nematischen Phase durch den Leitsalzzusatz nicht gestört wird, kann der Ordnungsparameter der Radikalanionen verkleinert werden. Die Verschiebungen Δa und Δg bleiben jedoch durchaus meßbar.

Wir haben die homologe Reihe der Chinone



ausgewählt, weil sie in dem flüssigen Kristall p,p'-Azoxyanisol (PAA) löslich sind, sich leicht elektrochemisch reduzieren lassen, und weil sie ebene π -Systeme bilden, auf die sich die Theorie von MCCONNELL und STRATHDEE⁷ anwenden läßt. Das neutrale Benzochinon wurde bereits mit der NMR in nematischer Phase untersucht⁸. In konventionellen isotropen Lösungsmitteln wurden die Aufspaltungskonstanten der betrachteten Radikale schon mehrfach gemessen, z. B. von GENDELL, FREED und FRAENKEL⁹.

Die experimentelle Anordnung sowie die Theorie, nach der die Verschiebungen Δa und Δg ausgewertet werden, wurden bereits an anderer Stelle beschrieben^{3, 6}.

Ergebnisse und Diskussion

Benzosemichinon

In Tab. 1 sind die gemessenen Aufspaltungskonstanten und g -Faktoren im Lösungsmittel PAA aufgeführt. Zweifellos ist die π -Spindichte an der Position 2 positiv¹⁰. Gemäß der MCCONNELL-Relation

	isotrop ($\theta = 145^\circ\text{C}$)	nematisch ($\theta = 120^\circ\text{C}$)
$a_2(\text{H})$	— 2,386(5)	— 2,418(5)
$a_1(\text{C})$	— 2,16(1)	— 2,46(1)
g	2,005162(4)	2,005393(4)

Tab. 1. Gemessene Aufspaltungskonstanten (in Oe) und g -Faktoren von p-Benzosemichinon in PAA.

$a_i^{\text{H}} = -Q_{\text{CH}}^{\text{H}} \cdot \rho$ haben wir deshalb die Aufspaltungskonstante $a_2(\text{H})$ mit einem negativen Vorzeichen versehen. Auf Grund des beobachteten Intensitätsverhältnisses zwischen Protonen- und C^{13} -Hfs-Linien muß die C^{13} -Aufspaltung der Position 1 zugeordnet werden; $a_2(\text{C})$ ist offenbar so klein, daß sie in der Linienbreite verschwindet. Bekanntlich zeigen die C^{13} -Aufspaltungen von Semichinonen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit^{11, 9}, und es erscheint uns bemerkenswert, daß in isotropem PAA nahezu gleichgroße Aufspaltungskonstanten gemessen werden wie in den Lösungsmitteln Dimethylsulfoxyd (DMSO) und Dimethoxyäthan (DME)¹⁰.

Der isotrope g -Faktor in PAA ist deutlich größer als in Butanol/KOH, der von SEGAL et al.¹² zu 2,004679 gemessen wurde. Die Ursache für diese Lösungsmittel- und eventuelle Temperaturabhängigkeit ist ungeklärt.

Da die Verschiebung $\Delta a_i(\text{C})$ beim Übergang von isotroper zu nematischer Phase fast ausschließlich von der Spindichte ρ_i^π bestimmt wird, folgt aus $|a_1^{\text{nem}}(\text{C})| > |a_1^{\text{iso}}(\text{C})|$ das negative Vorzeichen der isotropen C_1^{13} -Aufspaltung, denn zweifellos ist auch ρ_1^π positiv¹⁰. Auf das negative Vorzeichen von $a_1(\text{C})$ deuteten bisher nur Lösungsmittel-⁹ und Linienbreiteneffekte¹⁰ hin. Da das Vorzeichen der C^{13} -Aufspaltungskonstanten für die Berechnung von Spindichten und σ - π -Parametern in Carbonyl-Radikalen benötigt wird¹⁰, sind EPR-Messungen in flüssigen Kristallen von besonderem Interesse, weil sie direkt dieses Vorzeichen liefern.

Wir haben den Ordnungsparameter des Radikals gemäß Gl. (16) aus Ref.³ aus der Verschiebung der

¹ S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **44**, 2884 [1966].

² H. R. FALLE u. G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **11**, 299 [1966].

³ K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN u. M. PLATO, Z. Naturforsch. **23a**, 1626 [1968].

⁴ S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **46**, 55 [1967].

⁵ D. M. CHEN u. G. R. LUCKHURST, Trans. Faraday Soc. **65**, 656 [1969].

⁶ H. HAUSTEIN, K. MÖBIUS u. K. P. DINSE, Z. Naturforsch. **24a**, 1764 [1969].

⁷ M. M. MCCONNELL u. J. STRATHDEE, Mol. Phys. **2**, 124 [1959].

⁸ P. DIEHL u. C. L. KHETRAPAL, Mol. Phys. **14**, 327 [1968].

⁹ J. GENDELL, J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2832 [1968].

¹⁰ M. R. DAS u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **42**, 1350 [1965].

¹¹ E. W. STONE u. A. H. MAKI, J. Chem. Phys. **36**, 1944 [1962].

¹² B. G. SEGAL, M. KAPLAN u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **43**, 4191 [1965].

C^{13} -Aufspaltungskonstante zu $P=0,085$ bestimmt. Diese Bestimmungsmethode erwies sich bisher als besonders verlässlich, da der Beitrag der Fernwechselwirkungsterme nur wenige Prozent beträgt. Gerade in die Fernwechselwirkungsterme gehen aber die Strukturdaten und die spezielle Art des Einbaues des Radikals in der nematischen Phase sehr kritisch ein.

Wir haben folgende McLACHLANsche Spindichten verwendet¹⁰: $\rho_1=0,1502$; $\rho_2=0,0899$; $\rho_7=0,1698$. Diese Spindichten wurden durch Anpassung an die in DME gemessenen Protonen- und C^{13} -Hfs-Konstanten berechnet. Zusätzlich zu den in Ref.³ aufgeführten Parametern wurden folgende Konstanten benutzt: $Z_{\text{eff}}^0=4,55$ (cf. ref.¹³); $R_{C-O}=1,20$ Å.

In Tab. 2 sind die mit $P=0,085$ berechneten Verschiebungen $P \cdot \Delta^{\text{theor}}$ und $P \cdot \Delta g^{\text{theor}}$ den gemessenen Verschiebungen gegenübergestellt. Wir berechneten Δg^{theor} unter der Annahme, daß der für Kohlen-

	experimentell	theoretisch ($P=0,085$)
$\Delta a_2(\text{H})$	— 0,032	+ 0,039
$\Delta a_1(\text{C})$	— 0,300	— 0,300
$\Delta g \cdot 10^5$	+ 23,1	+ 12

Tab. 2. Vergleich von berechneten und gemessenen Verschiebungen der Hfs-Konstanten (in Oe) und g -Faktoren von Benzosemichinon in PAA [P aus $\Delta a_1(\text{C})$ bestimmt].

wasserstoff-Radikale abgeschätzte Wert¹⁴ $\Delta g_{zz}=6 \cdot 10^{-5}$ auf Semichinone übertragen werden kann. Wegen der großen isotropen g -Faktoren der Semichinone geht aber Δg_{zz} nicht kritisch in Δg^{theor} ein.

Während experimentelle und theoretische Verschiebungen des g -Faktors für den angenommenen Ordnungsparameter größenordnungsmäßig übereinstimmen, sagt die Theorie bei der Verschiebung von $a_2(\text{H})$ ein falsches Vorzeichen voraus. Negative Beiträge zu $\Delta a(\text{H})$ können bei $\rho_i^{\pi} > 0$ nur für Bindungslängen < 1 Å auftreten. Für das Benzosemichinon scheidet diese Möglichkeit aber aus. Da alle Spindichten im Radikal positiv sind¹⁰, kann die Theorie für die Verschiebung $\Delta a(\text{H})$ grundsätzlich keine negative Verschiebung liefern, solange eine isotrope Verteilung der Radikale in der nematischen Phase um die z' - und z -Achsen (s. Ref.³) bzw. die Diagonalität von I_z angenommen werden.

Diese Voraussetzungen brauchen keineswegs beim Benzosemichinon erfüllt zu sein. NMR-Messungen am Benzochinon in nematischer Phase haben nämlich gezeigt⁸, daß das Molekül um die z' -Achse (Achse senkrecht zur Molekülebene) in der nematischen Phase des p,p'-di-n-hexyl-oxyazoxybenzol nicht isotrop verteilt ist, sondern mit der Verbindungslinie zwischen den beiden Sauerstoffatomen bevorzugt parallel zum äußeren Feld liegt. Leider kann man aus den gemessenen Verschiebungen im EPR-Spektrum nicht alle Tensorkomponenten des Ordnungsparameters bestimmen, da die anisotropen Fernwechselwirkungsanteile klein und die Molekül-daten recht ungenau bekannt sind. Die Bestimmung von P aus $\Delta a(\text{C})$ ist weitgehend unabhängig von den Fernwechselwirkungstermen, sie ist damit unabhängig von der Voraussetzung einer isotropen Verteilung um die z' - und z -Achsen.

Naphtho- und Anthrasemichinon

In Tab. 3 sind die Meßergebnisse für diese Radikale aufgeführt. Wie auch beim Benzosemichinon stimmen die isotropen Hfs-Aufspaltungskonstanten mit Messungen in DMSO gut überein. Die g -Faktoren sind wiederum deutlich größer¹⁵.

		isotrop ($\theta = 145^\circ\text{C}$)	nematisch ($\theta = 120^\circ\text{C}$)
Naphtho- semichinon	$a_2(\text{H})$	— 3,319(5)	— 3,196(5)
	$a_7(\text{H})$	— 0,625(5)	— 0,601(5)
	$a_8(\text{H})$	— 0,288(5)	— 0,215(5)
	g	2,004832(4)	2,005049(4)
Anthra- semichinon	$a_1(\text{H})$	— 0,269(5)	— 0,191(5)
	$a_2(\text{H})$	— 0,980(5)	— 0,923(5)
	g	2,004417(4)	2,004623(4)

Tab. 3. Gemessene Aufspaltungskonstanten (in Oe) und g -Faktoren von Naphthosemichinon und Anthrasemichinon in PAA.

Der Ordnungsparameter wurde für beide Radikale aus der g -Faktorverschiebung berechnet. Diese Bestimmungsmethode für P haben wir gewählt, da C^{13} -Aufspaltungen nicht gemessen werden konnten, und sie sich schon an anderen Radikalen bewährt hat³. Wie Tab. 4 zeigt, stimmen die theoretischen und experimentellen Verschiebungen $a_i(\text{H})$ betragsmäßig gut überein. Das Vorzeichen wird richtig wiedergegeben, wenn man — wie theoretisch ge-

¹³ C. A. COULSON, Valence, Oxford University Press 1961.

¹⁴ A. J. STONE, Mol. Phys. 7, 311 [1964].

¹⁵ M. S. BLOIS JR., H. W. BROWN u. J. E. MALING, Free Radicals in Biological Systems, Academic Press, New York 1960, p. 117.

		exp.	theor.	
Naphtho- semichinon	$\Delta a_2(\text{H})$	+ 0,123	+ 0,090	$P = 0,18$
	$\Delta a_7(\text{H})$	+ 0,024	+ 0,029	
	$\Delta a_8(\text{H})$	+ 0,073	+ 0,075	
	$\Delta g \cdot 10^5$	+ 21,7	+ 21,7	
Anthra- semichinon	$\Delta a_1(\text{H})$	+ 0,078	+ 0,035	$P = 0,20$
	$\Delta a_2(\text{H})$	+ 0,057	+ 0,077	
	$\Delta g \cdot 10^5$	+ 20,6	+ 20,6	

Tab. 4. Vergleich von berechneten und gemessenen Verschiebungen der Hfs-Aufspaltungskonstanten (in Oe) und g -Faktoren von Naphtho- und Anthrasemichinon in PAA (P aus Δg bestimmt).

fordert — positive McLACHLANsche Spindichten⁹ verwendet.

Das monotone Anwachsen von P mit wachsender Molekülfläche erscheint sehr plausibel. Verglichen mit den anderen, bisher untersuchten Radikalen sind die Ordnungsparameter jedoch überraschend klein. Eine weitere Messung an der Lösung Perinaphthenyl/Benzosemichinon/Leitsalz/PAA zeigte, daß trotz vorhandener Leitsalzionen die *neutralen* Radikale PNT ihren bekannten Ordnungsgrad^{3, 6} $P = 0,6$ behalten. Die Änderung des Ordnungsgrades des Lösungsmittels PAA durch Leitsalzzugabe kann somit ausgeschlossen werden.

Herrn Professor HONERJÄGER danken wir für sein förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Meßgeräten und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Chemisch induzierte Kernpolarisation von Phenylhalogeniden bei der Photolyse von Aroylperoxiden

M. LEHNIG und H. FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1771—1778 [1969]; eingegangen am 7. August 1969)

By a flow technique chemically induced nuclear polarization is observed in the NMR-spectra of phenylhalides formed during photolysis of aroylperoxides in solution. The main features of the polarization are quantitatively explained by dynamic nuclear polarization (CIDNP) of protons in the intermediate phenyl radicals. Some details however indicate that a second polarization mechanism is also present. This mechanism leads to a multiplet-effect type polarization and operates presumably during bond formation in the radical reactions. Some results on the magnetic field dependence of the nuclear polarizations are given.

In früheren Arbeiten ist darüber berichtet worden, daß in den Kernresonanz-(NMR)-Spektren von Lösungen organischer Peroxide und Azoverbindungen während des thermischen Zerfalls Emissions- und/oder verstärkte Absorptionslinien auftreten, die den Produkten der ablaufenden Radikalreaktionen zugehören¹⁻⁴. So zeigt Benzol, das bei der thermischen Spaltung von Dibenzoylperoxid in protonen-

haltigen Lösungsmitteln entsteht, eine Emissionslinie¹. Ähnliche chemisch induzierte Kernpolarisationseffekte wurden auch von anderen Autoren in den NMR-Spektren der Produkte P von Radikalreaktionen des Typs (1 c – e) gefunden⁵⁻¹⁴



Sonderdruckanforderungen erbeten an Dozent Dr. H. FISCHER, Deutsches Kunststoffinstitut, D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstr. 6 R.

¹ J. BARGON, H. FISCHER u. U. JOHNSEN, Z. Naturforsch. **22 a**, 1551 [1967].

² J. BARGON u. H. FISCHER, Z. Naturforsch. **22 a**, 1556 [1967].

³ J. BARGON u. H. FISCHER, Z. Naturforsch. **23 a**, 2109 [1968].

⁴ H. FISCHER u. J. BARGON, Accounts Chem. Res. **2**, 110 [1969].

⁵ H. R. WARD, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5517 [1967].

⁶ H. R. WARD u. R. G. LAWLER, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5518 [1967].

⁷ R. G. LAWLER, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5519 [1967].

⁸ H. R. WARD, R. G. LAWLER u. H. Y. LOKEN, J. Am. Chem. Soc. **90**, 736 [1968].

⁹ H. R. WARD, R. G. LAWLER u. R. A. COOPER, J. Am. Chem. Soc. **91**, 746 [1969].

¹⁰ A. R. LEPPLEY, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2710 [1968].

¹¹ A. R. LEPPLEY u. R. L. LANDAU, J. Am. Chem. Soc. **91**, 748 [1969].

¹² A. R. LEPPLEY, Chem. Commun. **1969**, 64.

¹³ G. L. CLOSS u. L. E. CLOSS, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4549 [1969].

¹⁴ R. KAPTEIN, Chem. Phys. Letters **2**, 261 [1968].