

Emission und verstärkte Absorption in den ESR-Spektren kurzlebiger Radikale in wäßrigen Lösungen

H. PAUL und H. FISCHER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
(Z. Naturforsch. 25 a, 443–445 [1970]; eingegangen am 5. Februar 1970)

Bei der Bestrahlung von Flüssigkeiten mit energiereichen Elektronen sind kurzlebige Radikale beobachtet worden^{1, 2}, in deren ESR-Spektren die Niederfeldkomponenten in Emission, die Hochfeldkomponenten in verstärkter Absorption auftreten. Offenbar werden die Zeeman-Niveaus mit $m_s = +\frac{1}{2}$, $\sum a m_l > 0$ und mit $m_s = -\frac{1}{2}$, $\sum a m_l < 0$ bei der Radikalbildung bevorzugt bevölkert. Nach der Radikalbildung erreicht das Spinsystem das thermische Gleichgewicht in einer Zeit ($\approx 10^{-5}$ sec), die die Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit der Radikale hat².

In dieser Mitteilung wird dargestellt, daß ähnliche Polarisationseffekte auch in den ESR-Spektren von Radikalen R[·] auftreten können, die mit dem von DIXON und NORMAN³ eingeführten Durchfluß-Misch-Verfahren in wäßrigen Lösungen nach



aus geeigneten Substanzen RH entstehen. Bei den Experimenten wurde eine zum Teil früher publizierte^{4, 5} Versuchsanordnung verwendet, in der zwei Lösungen von RH, von denen eine als Reduktionsmittel einen Ti(III)/EDTA-Komplex^{5, 6}, die andere als Oxidationsmittel H₂O₂ enthielt, vor Eintritt in die flache Meßzelle im Hohlraumresonator des Spektrometers^{4, 5} in einer Kapillare (Länge 3 mm, Durchmesser 0,5 mm) gemischt werden. Die Durchflußgeschwindigkeit beider Lösungen betrug 1 ml/sec, ihre Temperatur $T = (3 \pm 1)^\circ\text{C}$. Als organische Substanzen RH wurden

Propionsäure ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$)
und Isobuttersäure ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$)

eingesetzt. Die Konzentration des Reduktionsmittels im Ansatz wurde von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, die des Oxidationsmittels von $3 \cdot 10^{-2}$ bis 2,5 Mol/l und die der Substrate von 10^{-1} bis 1 Mol/l variiert. Der pH-Wert der Lösungen wurde im Bereich $7 \leq \text{pH} \leq 9$ verändert. Im folgenden angegebene Aufspaltungsparameter sind auf $\pm 0,03$ G, g-Faktoren auf $\pm 0,0001$ genau.

Es wurde festgestellt, daß die relativen Intensitäten der Einzellinien in den beobachteten Spektren stark von der H₂O₂-Konzentration und bei hohen H₂O₂-Konzentrationen stark vom pH-Wert abhängen. Abb. 1 zeigt zwei Spektren, die bei Verwendung von Propionsäure (1 Mol/l), einer Konzentration an Ti(III)/EDTA von

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. FISCHER, Physikal.-Chemisches Institut der Universität Zürich, CH-8001 Zürich (Schweiz), Rämistrasse 76.

¹ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963].

² B. SMALLER, J. R. REMKO u. E. C. AVERY, J. Chem. Phys. **48**, 5174 [1968].

$2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$ bei den H₂O₂-Konzentrationen $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l (Abb. 1 a) und 2 Mol/l (Abb. 1 b) gewonnen wurden. Sie sind den Radikalen I, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$ ($a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 24,95$ G, $a_{\text{CH}}^{\text{H}} = 20,41$ G, $g = 2,0033$), und I', $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ($a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}(\alpha) = 22,23$ G, $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}(\beta) = 25,55$ G, $g = 2,0027$) zuzuordnen⁴. Bei der niedrigen H₂O₂-Konzentration haben die Nie-

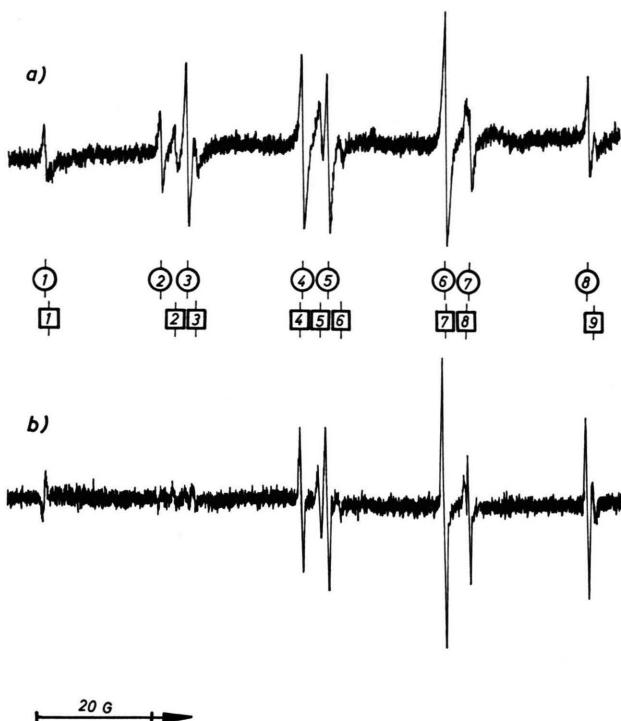


Abb. 1. ESR-Spektren von $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$ (○) und von $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (□) bei verschiedenen H₂O₂-Konzentrationen.

derfeldkomponenten der Spektren von I und I' nahezu die gleichen Intensitäten wie die Hochfeldlinien. Bei der hohen H₂O₂-Konzentration dagegen sind die Hochfeldlinien intensiver, die Niederfeldlinien schwächer als erwartet, die beiden Linien von I mit $M_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = +3/2$, $m_{\text{CH}}^{\text{H}} = \pm 1/2$ erscheinen sogar in Emission. Dies wird auch aus Abb. 2 deutlich, in der Teile des Spektrums von I und I' für $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ Mol/l bei höherer Auflösung dargestellt sind.

Der Übergang der Spektren von der in Abb. 1 a zu der in Abb. 1 b und Abb. 2 dargestellten Form erfolgt bei stufenweiser Erhöhung der H₂O₂-Konzentration von

³ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1963**, 3119.

⁴ H. FISCHER, Z. Naturforsch. **19 a**, 866 [1964].

⁵ H. PAUL u. H. FISCHER, Ber. Bunseng. Phys. Chem. **73**, 972 [1969].

⁶ T. SHIGA, J. Phys. Chem. **69**, 3805 [1965].



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 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.

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.

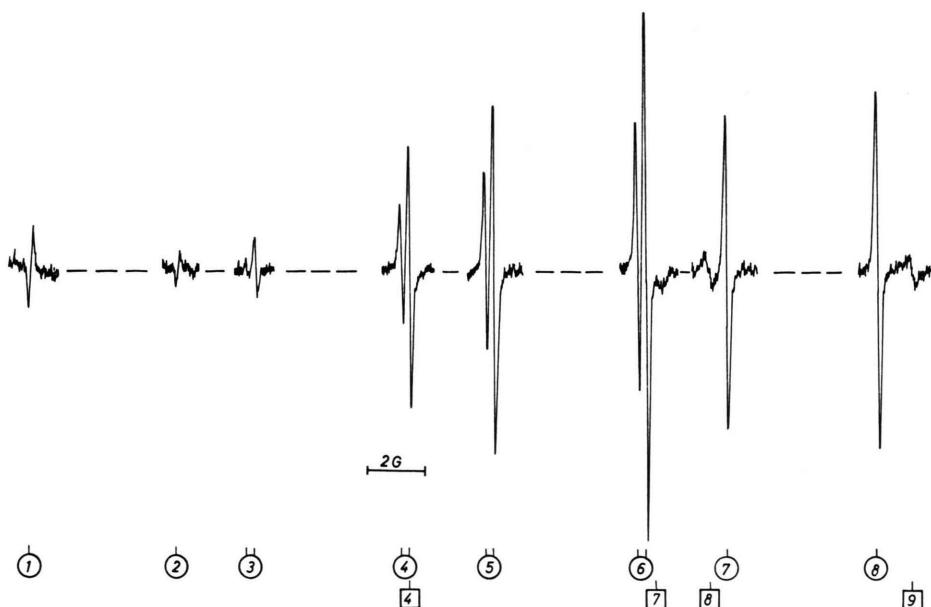


Abb. 2. ESR-Linien von $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$ (○) und von $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (□) bei $[\text{H}_2\text{O}_2]=2 \text{ Mol/l}$.

$5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ auf 2 Mol/l kontinuierlich. Mit steigender H_2O_2 -Konzentration werden die Intensitäten der Niederkeldlinien zunehmend kleiner als die der Hochfeldlinien. Dieser Effekt ist bei $p_{\text{H}}=7$ wesentlich stärker ausgeprägt als bei $p_{\text{H}}=9$ und hängt nur geringfügig von den Konzentrationen des Substrats und des Reduktionsmittels ab. Bei Erhöhung der Mikrowellenleistung und Veränderung der Modulationsamplitude treten Linienverbreiterungen auf. Eine Umkehr von Absorptions-

zu Emissionslinien¹ oder umgekehrt wurde dabei nicht beobachtet.

Der gleiche Befund wurde auch für die Radikale II, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{COO}^-$ ($a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 21,75 \text{ G}$, $g = 2,0033$) und II', $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$ ($a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 21,95 \text{ G}$, $a_{\text{CH}}^{\text{H}} = 25,15 \text{ G}$, $g = 2,0027$) erhalten, die bei Einsatz von Isobuttersäure entstehen⁷. In Abb. 3 sind ESR-Linien von II eingetragen, die bei den Konzentrationen $[\text{RH}] = 1 \text{ Mol/l}$,

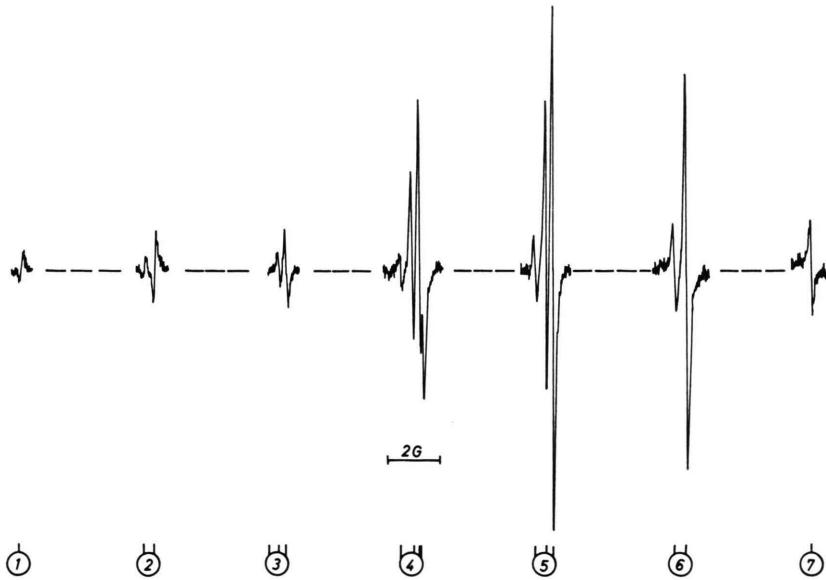


Abb. 3.

⁷ P. SMITH, J. T. PEARSON, P. B. WOOD u. T. C. SMITH, J. Chem. Phys. 43, 1535 [1965].

$[\text{Ti(III)}/\text{EDTA}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ und $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ Mol/l}$ bei $p_{\text{H}} = 8,0$ aufgenommen wurden.

Eine genaue Analyse der Abb. 2 und 3 zeigt, daß die Einzellinien in den Spektren von I, I', II und II' jeweils gleiche Breite haben, und daß der Effekt alle Komponenten der Aufspaltung 2. Ordnung einer Linie gleich beeinflußt. Weiterhin folgen die Summen der Intensitäten von zu $g = 2,00$ symmetrisch liegenden Linien in den einzelnen Spektren den für thermisches Gleichgewicht erwarteten Intensitätsverteilungen, so daß für die entsprechenden Besetzungszahldifferenzen

$$\bar{n}(m_1) = \frac{n(m_1) + n(-m_1)}{2} = \text{const} \cdot D(m_1) \quad (3)$$

gilt, wobei $D(m_1)$ die relative Intensität der m_1 zugeordneten Linie im thermischen Gleichgewicht bedeutet.

Zur Deutung des Effekts nehmen wir an, daß die mittlere Lebensdauer der Radikale durch die Reaktion⁸



von der H_2O_2 -Konzentration abhängt und bei hohen H_2O_2 -Konzentrationen die Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit erreicht. Weiterhin nehmen wir an, daß bei der Radikalbildung nach (1) bestimmte Zeeman-Niveaus bevorzugt bevölkert und/oder bei der Radikalvernichtung nach (2) bestimmte Zeeman-Niveaus bevorzugt entvölkert werden. Somit könnten bei Übertragungsreaktionen ähnliche Polarisationseffekte auftreten, wie sie bei Spaltungsreaktionen gefunden wurden^{1, 2}.

Die Reaktion (2) wurde erstmals von NORMAN und WEST⁸ vorgeschlagen. Sie erklärt auch, daß die Radikale I und II bei gleichen H_2O_2 -Konzentrationen größere Polarisationseffekte zeigen als I' und II', da I und II stärker reduzierend wirken sollten⁸.

Die Verstärkungsfaktoren der einzelnen Linien

$$V(m_1) = \frac{n(m_1) - n_0(m_1)}{n_0(m_1)} \quad (4)$$

können aus den Spektren nicht entnommen werden, da die Radikalkonzentrationen und damit die im thermischen Gleichgewicht vorliegenden Besetzungszahldifferenzen $n_0(m_1)$ unbekannt sind. Nimmt man jedoch

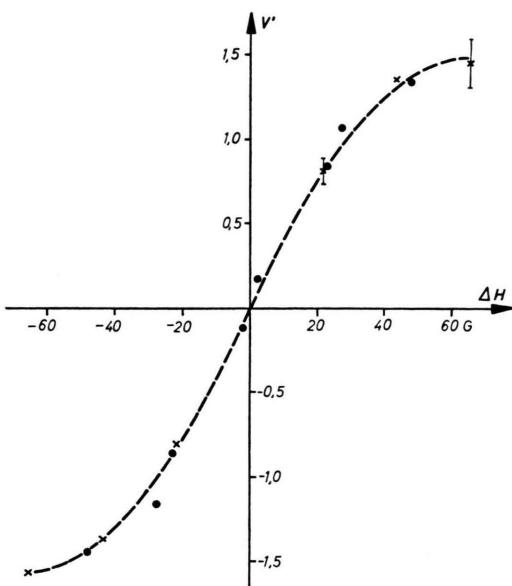


Abb. 4. V' als Funktion von ΔH , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ Mol/l}$,
•: Radikal I, ×: Radikal II.

wegen (3) an, daß $\bar{n}(m_1) \sim n_0(m_1)$ ist, so läßt sich eine Größe

$$V'(m_1) = \frac{\bar{n}(m_1) - n(m_1)}{\bar{n}(m_1)} \quad (5)$$

definieren, die linear von $V(m_1)$ abhängt. In Abb. 4 sind aus den Spektren entnommene Werte $V'(m_1)$ als Funktion von $\Delta H = \sum a m_1$ eingetragen. Die Polarisation der einzelnen Linien nimmt mit steigendem Abstand von der Spektrenmitte zu und folgt einer Beziehung, die für bei Spaltungsreaktionen entstehende freie Radikale an anderer Stelle⁹ abgeleitet wurde.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁸ R. O. C. NORMAN u. P. R. WEST, J. Chem. Soc. (B) 1969,

⁹ H. FISCHER, Chem. Phys. Letters 4, 611 [1970].