

Elektronenspinresonanzuntersuchungen am Anionradikal des 2,2'-Dipyridyls

Von E. KÖNIG *

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

und H. FISCHER

Deutsches Kunststoffinstitut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 17 a, 1063—1066 [1962]; eingegangen am 12. September 1962)

Mit Alkalimetallen reduzierte Lösungen von 2,2'-Dipyridyl liefern ein ESR-Signal, dessen Hyperfeinstruktur vom Reduktionsmittel abhängt. Bei Verwendung von Lithium beobachtet man das Spektrum des Ionenpaares (Li^+ , dip^-), mit Kalium dagegen erhält man im wesentlichen das ESR-Spektrum des Anionradikals dip^- . Seine Hyperfeinstruktur wird quantitativ interpretiert. Abweichungen zwischen den daraus entnommenen experimentellen Spindichten und theoretischen Spindichten, die mittels der HÜCKELschen Theorie erhalten wurden, deuten auf Grenzen in der Anwendbarkeit dieser Theorie.

Die Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) ist besonders geeignet, die bei der Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Alkalimetalle auftretenden Anionradikale zu untersuchen¹. Dabei erhält man wertvolle Aufschlüsse über die elektronische Struktur dieser Radikale durch die Analyse der Hyperfeinstruktur der Spektren.

Es ist gezeigt worden², daß diese Hyperfeinstruktur durch eine magnetische Kopplung des ungepaarten Elektrons, das über das π -Elektronensystem delokalisiert ist, mit den Kernen der Wasserstoffatome infolge einer $\sigma-\pi$ -Austauschwechselwirkung zustande kommt. Die durch ein Proton i hervorgerufene Hyperfeinaufspaltung $a_{\text{H}i}$ ist dabei proportional der Spindichte q_i in der $2p_z$ -Valenzeigenfunktion des benachbarten Kohlenstoffatoms i (oder kürzer: der Spindichte am benachbarten C-Atom), so daß $a_{\text{H}i} = Q_{\text{H}} q_i$ mit $|Q_{\text{H}}| \approx 26 \text{ Oe}$ gilt. Bei aromatischen N-Heterozyklen gilt die analoge Beziehung³

$$a_{\text{N}} = Q_{\text{N}} q_{\text{N}} \quad \text{mit} \quad |Q_{\text{N}}| \approx 25 \text{ Oe}$$

für die durch die Stickstoffkerne bewirkten Aufspaltungen. Hier ist q_{N} die Spindichte am N-Atom.

Unter Anwendung dieser bekannten Relationen

haben wir die ESR-Spektren des 2,2'-Dipyridylanionradikals dip^- analysiert. Die Darstellung des Radikals^{3a}, bei der die Alkalimetalle Li und K als Reduktionsmittel verwendet wurden, erfolgte nach der üblichen Methode unter völligem Ausschluß von Sauerstoff. Zur Aufnahme der ESR-Spektren stand ein Varian-Spektrometer mit 100 kHz-Modulation des Magnetfeldes zur Verfügung.

Die Struktur der beobachteten Resonanzkurven (Abb. 1, 2 a, 3) der Lösungen hängt von dem bei der Reduktion angewandten Alkalimetall ab. Außerdem sind alle Spektren nicht völlig symmetrisch. Dies bedeutet, daß stets mehrere Radikaltypen mit leicht verschiedenen g -Faktoren auftreten, und zwar sind dies vermutlich in Analogie zu den beim Naphthalinanon beobachteten Verhältnissen⁴ freie Ionenradikale dip^- und Ionenpaare (Me^+ , dip^-), in denen das ungepaarte Elektron auch mit dem Kernspin des Alkalimetalles in Wechselwirkung tritt.

Bei der Verwendung von Lithium⁵ erhält man bei Zimmertemperatur das in Abb. 1 dargestellte ESR-Spektrum. Es ist leicht unsymmetrisch und läßt eine Hyperfeinstruktur erkennen, die aus einer geraden Zahl einander eng benachbarter Linien be-

* Gegenwärtige Anschrift: Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pennsylvania, USA.

¹ G. K. FRAENKEL u. B. SEGAL, Ann. Rev. Phys. Chem. 10, 435 [1959].

² H. M. McCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. 28, 107 [1958].

³ A. CARRINGTON u. J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Phys. 5, 21 [1962].

^{3a} S. HERZOG, Privatmitteilung, vgl. auch Anm. ⁸.

⁴ N. M. ATHERTON u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1330 [1961].

⁵ Orientierende ESR-Untersuchungen unter Verwendung von Li und Na sind von ELSCHNER vorgenommen worden [B. ELSCHNER u. S. HERZOG, Arch. Sci. 11 (1958), Fasc. Spéc., 160]. Jedoch erlaubte die schlechte Auflösung der erhaltenen Spektren keine quantitativen Aussagen über das Zustandekommen der Hyperfeinstruktur. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde auch die Vierergruppenstruktur bei Verwendung von Li beobachtet (B. ELSCHNER, private Mitteilung, zitiert in R. TAUBE u. S. HERZOG, Z. Chem. 2, 225 [1962]).

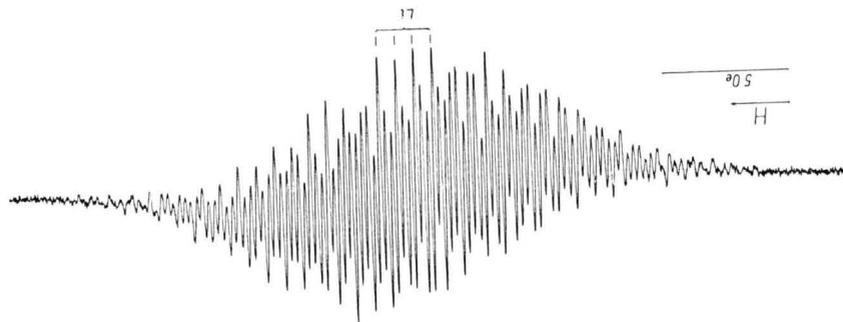


Abb. 1.

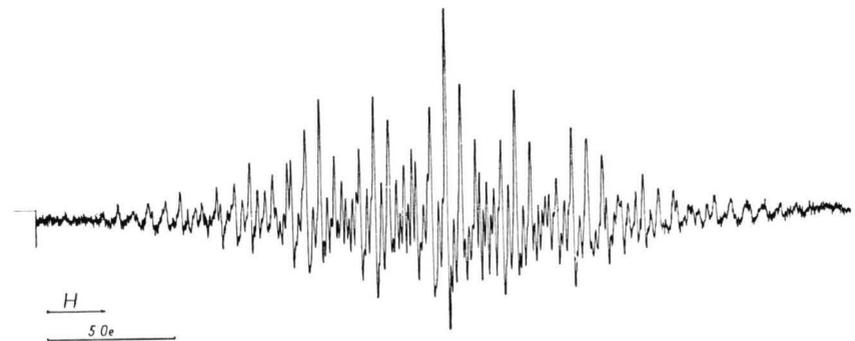


Abb. 3.

Abb. 1. ESR-Spektrum von 2,2'-Dipyridyl, reduziert mit Lithium in 1,4-Dioxan, $c \approx 10^{-4}$ Mol/l, Meßtemperatur 300 °K.

Abb. 2. a) ESR-Spektrum von 2,2'-Dipyridyl, reduziert mit Kalium in Tetrahydrofuran, $c \approx 10^{-4}$ Mol/l, Meßtemperatur 300 °K;
b) konstruiertes Spektrum.

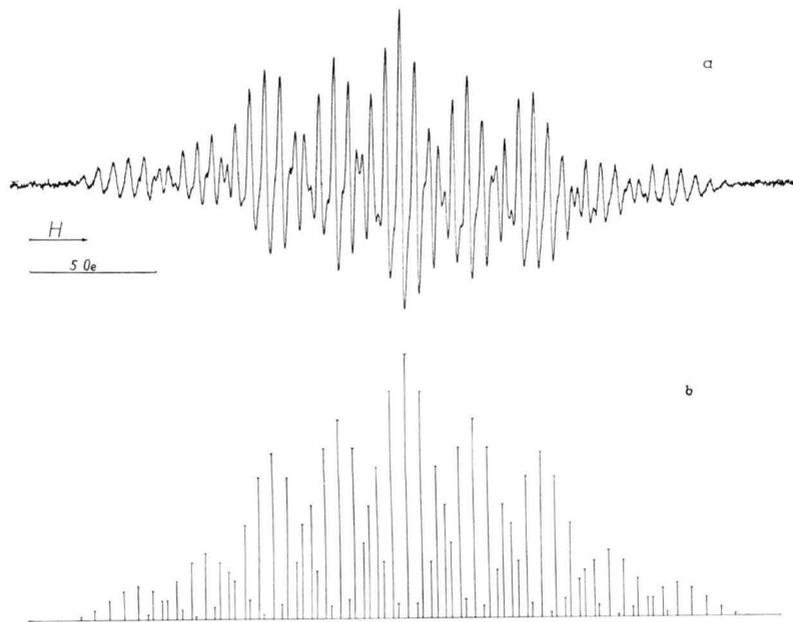
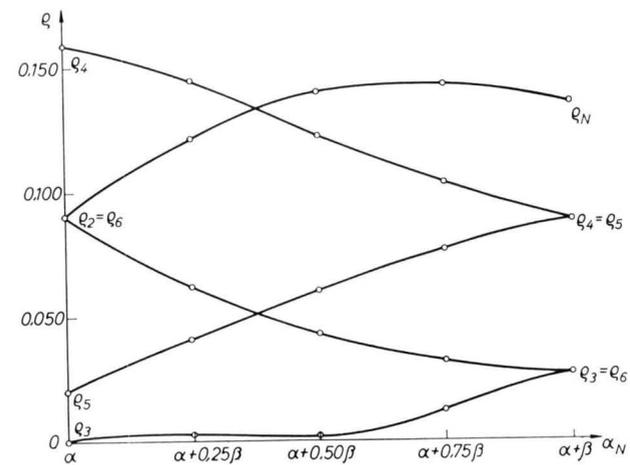


Abb. 2.

Abb. 3. ESR-Spektrum von 2,2'-Dipyridyl, reduziert mit Kalium in Tetrahydrofuran, $c \approx 10^{-4}$ Mol/l, Meßtemperatur 193 °K.

Abb. 4. Spindichten ϱ_i des 2,2'-Dipyridyl-anionradikals nach HÜCKEL in Abhängigkeit vom Parameter δ_N ($0 \leq \delta_N \leq 1$).

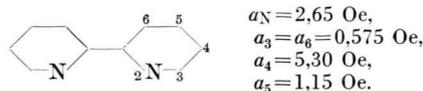


steht. Die vollständige Deutung des Spektrums ist nicht gelungen. Jedoch weist die gerade Linienzahl wie auch die deutlich sichtbare in Abb. 1 eingezeichnete Quartettaufspaltung ($a = 0,715$ Oe) darauf hin, daß in den entstandenen Radikalen das unpaarige Elektron mit dem Kernspin des Lithiums ($I = 3/2$; $\mu = 3,26$ N. M.)⁶ in Wechselwirkung tritt. Zusammen mit der nur geringen Unsymmetrie ergibt sich daraus die Aussage, daß in den durch Reduktion des 2,2'-Dipyridyls mit Lithium erhaltenen Lösungen vorwiegend Ionenpaare (Li^+ , dip^-) auftreten und freie Ionenradikale dip^- sicher nur in sehr geringem Ausmaß vorhanden sind. Dieses Überwiegen der Ionenpaare ist im vorliegenden Fall auch im Hinblick auf die Möglichkeit verständlich, kristallisierte Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Li dip} \cdot 1$ Dioxan zu isolieren⁷.

Die Ionenpaare sind Assoziante, in denen eine sehr schwache kovalente Bindung zwischen Dipyridyl und Lithium besteht. Dies geht aus dem endlichen Wert $Q_{\text{Li}} = 0,005$ der Spindichte in der 2s-Eigenfunktion des Lithiums hervor, die sich aus dem Aufspaltungsparameter $a = 0,715$ Oe und der Kopplungskonstante $Q_{\text{Li}} = 143,2$ Oe^{8,9} ergibt. Zum anderen unterscheiden sich jedoch ihre optischen Absorptionsspektren von denen der freien Ionen nicht¹¹.

Bei der Verwendung von Kalium als Reduktionsmittel ($I = 3/2$, $\mu = 0,39$ N. M.)⁶ erhält man die in den Abb. 2 a und 3 wiedergegebenen Spektren. Die Spektren sind durch eine Hyperfeinstruktur gekennzeichnet, die aus neun äquidistanten, sich teilweise überlappenden Liniengruppen besteht. Diese Struktur ordnen wir auf Grund ihrer ungeraden Linienzahl freien Ionenradikalen dip^- zu. Wir vermuten, daß die Unsymmetrie der Spektren durch gleichzeitig in geringem Maße auftretende Ionenpaare (K^+ , dip^-) hervorgerufen wird. Sie stehen offensichtlich, wie der Vergleich der Abb. 2 a und 3 zeigt, mit den Ionenradikalen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht.

Die Hyperfeinstruktur kann durch folgende Aufspaltungsparameter der einzelnen Kerne befriedigend interpretiert werden:



Die Meßgenauigkeit ist dabei etwa 10%. Unter Zugrundelegung dieser Werte wurde das in Abb. 2 b wiedergegebene Strichdiagramm konstruiert, das offensichtlich das beobachtete Spektrum gut beschreibt. Den Aufspaltungsparametern entsprechen nach den im vorausgehenden angegebenen Formeln die experimentellen Spindichten

$$Q_{\text{N}} = 0,106; \quad Q_3 = Q_6 = 0,022; \quad Q_4 = 0,203; \quad Q_5 = 0,044.$$

Zum Vergleich mit diesen Werten wurden nach der Methode der Molekülzustände in HÜCKELscher Näherung¹² die theoretischen Spindichten ermittelt. Dabei wurde angenommen, daß das 2,2'-Dipyridylanionradikal planar ist¹³. Für das COULOMB-Integral am Stickstoffatom wurde $\alpha_{\text{N}} = \alpha + \delta_{\text{N}} \cdot \beta = \alpha + 0,75 \beta$ gesetzt, wobei α das COULOMB-Integral an einem C-Atom und β das Resonanzintegral für zwei benachbarte C-Atome bedeuten. Dieser Ansatz stimmt gut überein mit Werten, die sich auf Grund anderer Betrachtungen ergeben¹⁴⁻¹⁶. Mit diesen Annahmen wurden die theoretischen Spindichten

$$Q_{\text{N}} = 0,142; \quad Q_3 = 0,012; \quad Q_4 = 0,103; \\ Q_5 = 0,076; \quad Q_6 = 0,032$$

erhalten. Sie bilden nur eine mäßige Näherung der experimentellen Werte. Auch eine Ermittlung der Spindichten unter Variation des Parameters δ_{N} im Bereich $0 \leq \delta_{\text{N}} \leq 1$ liefert keine Verbesserung des Ergebnisses (Abb. 4).

Nun zeigt der Vergleich der bisher bekannten Spindichten in N-Heterozyklen, daß auch für 1,4,5,8-Tetraazaanthrazen³ Abweichungen qualitativ gleicher Art zwischen nach HÜCKEL berechneten und experimentell bestimmten Werten auftreten. Wie im

⁶ D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER u. G. T. SEABORG, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 585 [1958].

⁷ S. HERZOG, *Symp. Coord. Chem. Prag*, Sept. 1960. — S. HERZOG u. R. TAUBE, *Z. Chem.* **2**, 208 [1962]. — R. TAUBE u. S. HERZOG, *Z. Chem.* **2**, 225 [1962].

⁸ V. A. BOWERS, E. L. COCHRAN, S. N. FONER u. C. K. JEN, *V. Int. Symp. Free Radicals*, Uppsala Juli 1961.

⁹ Eine Kopplungskonstante in der gleichen Größenordnung ergibt sich auch durch direkte Rechnung bei Zugrundelegung einer geeigneten Variationsfunktion für das Lithiumatom¹⁰.

¹⁰ T. ARAI u. T. ONISHI, *J. Chem. Phys.* **26**, 70 [1957].

¹¹ E. KÖNIG, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹² E. HÜCKEL, *Z. Phys.* **70**, 204 [1931]. — L. PAULING u. G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2086 [1935].

¹³ L. L. MERRITT u. E. D. SCHROEDER, *Acta Cryst.* **9**, 801 [1956].

¹⁴ P.-O. LÖWDIN, *J. Chem. Phys.* **19**, 1323 [1951].

¹⁵ N. MATAGA u. K. NISHIMOTO, *Z. phys. Chem. N. F.* **13**, 140 [1957].

¹⁶ W. SEIFFERT, H. ZIMMERMANN u. G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* **74**, 249 [1962].

2,2'-Dipyridylanionradikal befinden sich auch in dieser Substanz die N-Atome an den Stellen solcher C-Atome des zugrunde liegenden aromatischen Kohlenwasserstoffes, an denen im entsprechenden Anionradikal die Spindichten relativ niedrig sind³. Dies legt folgende Deutung der gefundenen Abweichungen nahe:

Erfolgt die N-Substitution an einer Stelle niedriger Dichte des ungepaarten Elektrons, so wird durch sie die Symmetrie sowie die Lage der Knotenflächen der zugehörigen Eigenfunktion verändert. Diese Störung kann so groß werden, daß sie sich durch die

HÜCKELSche Theorie in ihrer einfachsten Form nicht mehr zufriedenstellend berücksichtigen läßt. Beim 2,2'-Dipyridyl könnten jedoch auch Abweichungen von der planaren Konfiguration ähnliche Folgen haben¹⁷.

Die Autoren danken Prof. H. L. SCHLÄFER, Frankfurt a. M., und Prof. K.-H. HELLWEGE, Darmstadt, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, Prof. S. HERZOG, Greifswald, für wertvolle Hinweise sowie Herrn D. STEPHAN vom IPM der TH Darmstadt für die Durchführung der numerischen Berechnungen.

¹⁷ A. ALMENNENGEN U. O. BASTIANSEN, K. Norske Vidensk. Selsk. Skr. No. 4 [1958].

Über eine Anordnung zur Filterung von Elektroneninterferenzen

VON KARL BRACK

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **17 a**, 1066—1070 [1962]; eingegangen am 15. Oktober 1962)

The following paper describes a device in order to separate the inelastically scattered electrons from the electron diffraction pattern. By means of an electric and magnetic deflecting system the diffraction pattern is swept across the small entrance aperture of a filter lens. In this way an electron beam with a small divergence passes the filter lens. Behind the filter lens the electron beam is deflected by another deflection system, which is synchronised with the first. So one gets a diffraction pattern, the angular width of which is determined by the maximum deflection angle of the deflecting system. If the retarding potential of the filter lens is high enough, one can photograph the filtered electron diffraction pattern. By reducing the retarding potential one gets unfiltered diagrams.

Zur Abtrennung der unelastisch gestreuten Elektronen in Beugungsdiagrammen und in elektronenmikroskopischen Abbildungen wurden verschiedene Methoden entwickelt. So läßt sich in der Elektronenmikroskopie eine Filterlinse¹ verwenden, mit der neben einer Filterung (d. h. Abtrennung der unelastisch gestreuten Elektronen) gleichzeitig auch eine Abbildung erzielt wird. Dabei muß man sich auf kleine Strahldivergenzen beschränken, um noch brauchbare Abbildungen zu erhalten; jedoch kann mit einer solchen Filterlinse nicht gleichzeitig der große Winkelbereich eines Interferenzbildes (etwa 0,1 rad) erfaßt werden.

Um die durch astigmatische und chromatische Linsenfehler bedingten Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde bei der vorliegenden Apparatur mit einer Blende vor einer Filterlinse ein Strahl von nur geringer Divergenz ausgesondert und das Interferenzbild mit Hilfe von elektronischen Ablenssystemen

rasterförmig abgetastet. Hinter der Filterlinse wird das Bild durch Ablenssysteme wieder aufgebaut². Gleichzeitig läßt sich der ausgeblendete Strahl durch magnetische Felder auf die Photoplatte fokussieren. Die Filterlinse übernimmt also lediglich die Aufgabe, die unelastisch gestreuten Elektronen abzutrennen, dagegen wird die Größe des Bildausschnittes durch die Ablenssysteme bestimmt. Auf diese Weise ist es möglich, Interferenzdiagramme mit Hilfe einer Filterlinse aufzunehmen.

1. Versuchsanordnung

Das Schema der Versuchsanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Dicht hinter dem Objekt F befindet sich eine Ablenkeinheit A₁, die aus einem Plattenpaar für die vertikale und aus zwei Spulen für die horizontale Auslenkung der gestreuten Elektronen aufgebaut ist. Das elektrostatische und das magnetische Ablenssystem sind jeweils mit einem Sägezahngenerator verbunden,

¹ G. MÖLLENSTEDT U. O. RANG, Z. angew. Phys. **3**, 187 [1951]. — H. BOERSCH, Z. Phys. **134**, 156 [1953]. — J. A. SIMPSON U. L. MARTON, Rev. Sci. Instrum. **32** (7), 802 [1961].

² Über eine ähnliche Anordnung im Elektronenmikroskop siehe: H. WATANABE U. R. UYEDA, J. Phys. Soc., Japan **17**, 569 [1962].