

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

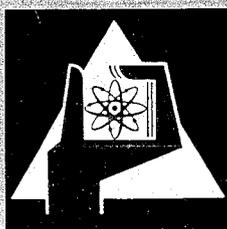
April 1967

KFK 588

Institut für Strahlenchemie
Institut für Kernverfahrenstechnik

ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions bei aufgehobener
Entartung des Grundzustandes

W. Köhnlein, K.W. Böddeker, U. Schindewolf



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



SONDERDRUCK

ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions bei aufgehobener Entartung des Grundzustandes

Von *W. Köhnlein, K.W. Böddeker und U. Schindewolf*^[*]

Das Benzolradikal-Anion, $C_6H_6^-$, entsteht durch Reduktion von Benzol mit Alkalimetallen in Lösungsmitteln, die Metalle unter Bildung von solvatisierten Elektronen lösen (z.B. Tetrahydrofuran [THF], Dimethoxyäthan [DME]). Das ESR-Spektrum dieses Anions^[1] besteht aus einem Septett mit binomialer Intensitätsverteilung und einem Linienabstand von 3,75 Gauss.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Bildung des Benzolradikal-Anions in THF/DME mit einer flüssigen K-Na-Legierung beobachteten wir, daß das bei tiefer Temperatur (unterhalb etwa $-20^\circ C$) auftretende ESR-Septett (Abb. 1) bei Temperaturerhöhung einem neuen Spektrum mit 15 Linien (Abb. 2) bei unverändertem g -Wert weicht. Das neue Spektrum besteht aus einem Triplet, dessen drei Linien jeweils in ein Quintett aufgespalten sind. Die Triplettaufspaltung (6,5 Gauss) ist etwa viermal größer als die Quintettaufspaltung (1,7 Gauss). Triplet und Quintett zeigen binomiale Intensitätsverteilung. Parallel mit der Änderung des ESR-Spektrums ändert sich die Farbe der Lösung von tiefgrün nach gelbbraun. Beim Abkühlen der Lösung in



Abb. 1. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME bei $-30^\circ C$ in Gegenwart von Alkalimetall.

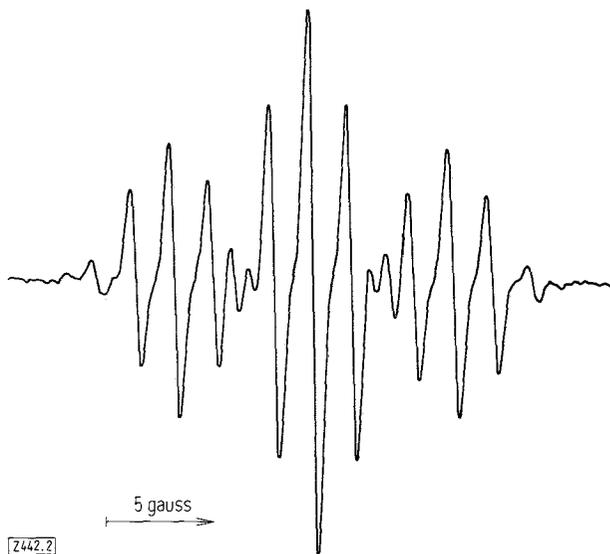
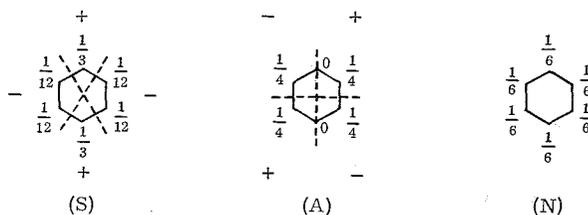


Abb. 2. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME bei $-30^\circ C$ nach Aufwärmen auf $0^\circ C$ und Wiederabkühlen in Abwesenheit von Metall.

Gegenwart von Alkalimetall schlägt die Farbe wieder nach grün um, und es wird erneut das ursprüngliche 7-Linien-Spektrum gefunden. In Abwesenheit von Metall bleibt bei der Abkühlung die gelbbraune Lösung mit dem 15-Linien-Spektrum erhalten.

Nach der Hückel-MO-Theorie ergeben sich für das Benzolradikal-Anion zwei energiegleiche (entartete) Zustände, die sich in der Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons auf die sechs C-Atome unterscheiden und deren Elektroneneigenfunktionen in Bezug auf eine zur Ringebene senkrechte, durch zwei gegenüberliegende C-Atome verlaufende Symmetrieebene symmetrisch (S) bzw. antisymmetrisch (A) sind^[2].



(Die Zahlen an den Formeln stellen die Elektronenspindichten an den einzelnen C-Atomen dar; + und - sind die Vorzeichen der Elektroneneigenfunktionen an den C-Atomen.) In dem aus den beiden Einzelzuständen resultierenden Normalzustand des ungestörten Benzolradikal-Anions (N) ist die Spindichte an allen C-Atomen gleich groß und das ESR-Spektrum zeigt das bekannte Septett.

Durch Störung der Symmetrie kann die Entartung aufgehoben werden. So wird z.B. bei den Radikalanionen des Mono-deuteriobenzols^[3] und des Mono- und *p*-Dialkylbenzols^[4] der Zustand (A) bevorzugt besetzt; entsprechend besteht das ESR-Spektrum dieser Anionen im Prinzip aus einem Quintett, dessen Linien weitere Feinaufspaltung zeigen können. Das von uns beobachtete 15-Linien-Spektrum kann auf die Aufhebung der Entartung zugunsten des Zustandes (S) durch Wechselwirkung mit Alkali-Ionen zurückgeführt werden. Denn entsprechend der Verteilung der Elektronenspindichten muß das ESR-Spektrum dieses Zustandes aus einem Triplet mit einer Quintettstruktur der drei Linien bestehen, wobei die Tripletaufspaltung viermal so groß sein muß wie die Quintetaufspaltung.

Die Messungen wurden mit dem ESR-Spektrometer AEG 20-X durchgeführt. Zur Herstellung der Proben wurden die durch Destillation oder Trocknen über LiAlH₄ gereinig-

ten Reagentien (25 mg K und 15 mg Na; 4 ml THF [Merck, für Chromatographie], 2 ml DME [Merck, zur Synthese] und 0,5 ml Benzol [Merck, für Gaschromatographie]) in das an ein Vakuumsystem angeschlossene Reaktionsgefäß mit angesetztem ESR-Meßröhrchen eindestilliert.

Eingegangen am 16. Februar 1967 [Z 442]

[*] Dr. W. Köhnlein

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Neue Anschrift: Institut für Strahlenbiologie der Universität 44 Münster, Hittorfstraße 17

Dr. K. W. Böddeker und Doz. Dr. U. Schindewolf

Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule und des Kernforschungszentrums

75 Karlsruhe, Postfach 947

[1] T. R. Tuttle u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 80, 5342 (1958); J. R. Bolton, Molecular Physics 6, 219 (1963).

[2] C. A. Coulson: Valence. Oxford University Press, 1961; A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961.

[3] R. G. Lawler, J. R. Bolton, G. K. Fraenkel u. T. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 86, 520 (1964).

[4] J. R. Bolton, A. Carrington, A. Forman u. L. E. Orgel, Molecular Physics 5, 43 (1962).