

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

Dezember 1968/Februar 1969

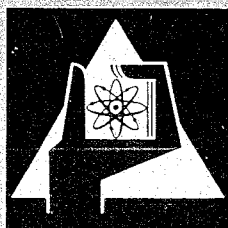
KFK 942

Institut für Kernverfahrenstechnik

Einfluß von Lösungsmittelvorbehandlung und Elektrolytzusatz  
auf die ESR-Spektren aromatischer Radikal-Anionen

ESR-Messungen unter Druck:  
Druckabhängigkeit von Reaktionsgleichgewichten solvatisierter Elektronen

K. W. Böddeker, G. Lang, U. Schindewolf



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. Jahrgang / Nr. 23, 1968 / Seite 998–999

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“ · VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTRASSE

## SONDERDRUCK

### Einfluß von Lösungsmittelvorbehandlung und Elektrolytzusatz auf die ESR-Spektren aromatischer Radikal-Anionen

Von K. W. Böddeker, G. Lang und U. Schindewolf<sup>[\*]</sup>

Bei der ESR-spektrometrischen Untersuchung des Benzolradikal-Anions,  $C_6H_6^-$ , in Tetrahydrofuran (THF)/Dimethoxyäthan (DME) erhielten wir aus dem bei tiefer Temperatur auftretenden ESR-Septett bei Temperaturerhöhung (oberhalb  $\approx 0^\circ C$ ) ein neues Spektrum, dessen Feinstruktur auf eine bevorzugte Besetzung des symmetrischen ( $E_{2u}$ ) der beiden am Grundzustand von  $C_6H_6^-$  beteiligten Zustände schließen ließ<sup>[1]</sup>. Weitere Versuche mit und ohne Elektrolytzusatz, die auch auf einfache Benzolderivate ausgedehnt wurden, haben gezeigt, daß das Verhalten der Radikal-Anionen entscheidend davon abhängt, ob die verwendeten Lösungsmittel über  $LiAlH_4$  getrocknet oder auf anderem Wege vorbehandelt werden.

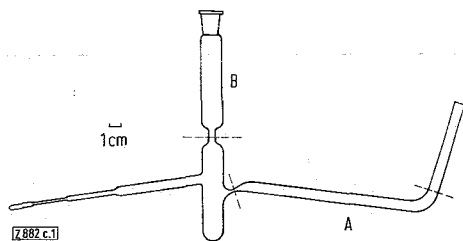


Abb. 1. Gefäß aus Pyrex-Glas zur Vorbereitung und Messung der ESR-Proben; - - - - = Abschmelzstellen.

**Vorbereitung der Proben:** Die Proben wurden unter Vakuumbedingungen in Pyrexgefäßen (Abb. 1) mit seitlich ange-setzten ESR-Meßröhrchen (Flachzelle) hergestellt. Die K-Na-Legierung (0,1 ml; 3:1 oder 5:1) wurde durch den Seitenarm A, der anschließend abgeschmolzen wurde, in das Reaktionsgefäß destilliert, gefolgt von 0,5 ml des zu untersuchenden aromatischen Kohlenwasserstoffs und 6 ml THF/DME im gewünschten Mischungsverhältnis (meist 2:1) durch Zuführung B. Die entweder über  $LiAlH_4$  oder über K-Na-Legierung getrockneten Äther destillierten dabei in einen an das Vakuumsystem angeschlossenen Meßzylinder und von dort in das Reaktionsgefäß. Nach dem Abschmelzen von B wurden die Proben bei Raumtemperatur gründlich durchmischt (möglichst feine Verteilung der flüssigen Metallegierung!) und dann in Trockeneis/Methanol gekühlt. Parallel hierzu wurden entsprechende Proben unter Zusatz von jeweils etwa 50 mg  $LiCl$  hergestellt, das vor der Destillation der übrigen Komponenten im Reaktionsgefäß unter Vakuum bei  $200^\circ C$  ausgeheizt wurde.

**Ergebnisse:** 1. THF und DME über  $LiAlH_4$  getrocknet. — Typische ESR-Spektren der mit  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5D$  und  $C_6H_5CH_3$  nach dem Erwärmen der Proben oder in Gegenwart von  $LiCl$  entstehenden Radikal-Anionen sind in Abbildung 2 gezeigt. Während sich diese Spektren in  $LiCl$ -freier Lösung erst oberhalb  $\approx 0^\circ C$  aus den bei tiefer Temperatur zunächst

erscheinenden „normalen“ Spektren entwickelten, wurden in Gegenwart von  $LiCl$  mit  $C_6H_6$  und  $C_6H_5D$  bereits bei tiefer Temperatur unmittelbar die „neuen“ Spektren erhalten<sup>[2]</sup>.

Das gemeinsame Merkmal der Spektren ist die durch graue Linien angedeutete Triplettstruktur mit einer Aufspaltung von etwa 6,2 bis 6,8 Gauss ( $+20$  bis  $-80^\circ C$ ), die auf eine bevorzugte Besetzung des durch erhöhte Spindichte auf zwei gegenüberliegenden Ringpositionen charakterisierten symmetrischen Zustandes hinweist. Nach dieser Interpretation sind die Radikal-Anionen dem Radikal-Anion des *o*-Xylois analog, das ähnliche Triplett-Kopplungskonstanten und, wie diese, eine Gesamtaufspaltung  $Q < 22,5$  Gauss aufweist<sup>[3]</sup>. Eine qualitativ ähnliche Ladungsverteilung liegt auch im Pyridinradikal-Anion vor<sup>[4]</sup>, dessen Neigung zur Bildung von Bipyridyl<sup>[5]</sup> eine Parallele in der von uns beobachteten Bildung von Biphenyl in  $LiCl$ -haltigen Benzolproben findet.

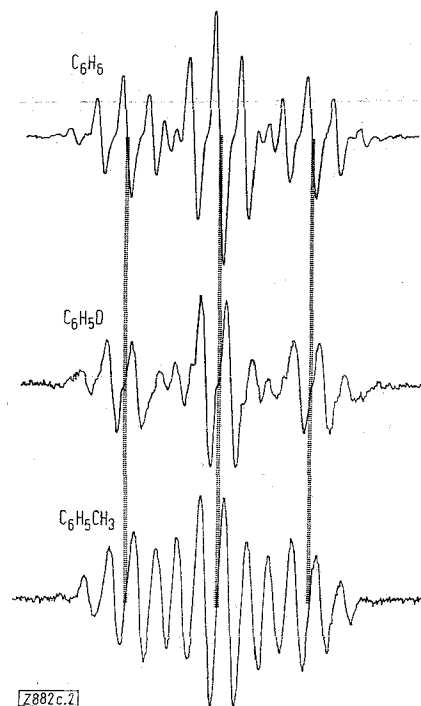
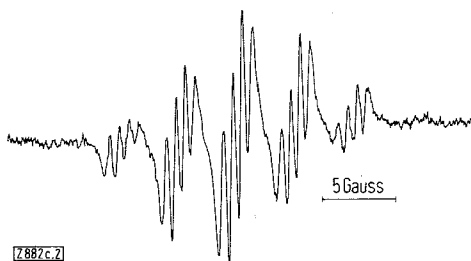


Abb. 2. ESR-Spektren der in mit  $LiAlH_4$  vorbehandelten Lösungsmitteln erhaltenen Radikal-Anionen (die Triplett-Struktur ist durch graue Linien angedeutet).

Aus der von *Wormington* und *Bolton*<sup>[6]</sup> gefundenen Superhyperfeinstruktur im 15-Linien-Spektrum des Benzols geht hervor, daß es sich bei diesen Radikal-Anionen um komplexe Gebilde handeln muß<sup>[7]</sup>, die jedoch in enger Beziehung zu den zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffen stehen.

2. THF und DME über K-Na-Legierung getrocknet. — Während das ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in  $LiCl$ -freier Lösung bei Temperaturerhöhung das von *Mali-*

noski und Bruning<sup>[8]</sup> näher untersuchte Verhalten zeigt, erhielten wir in Gegenwart von LiCl das in Abbildung 3 dargestellte Spektrum, das mit einer Quartettaufspaltung jeder der sieben Linien des „normalen“ C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup>-Spektrums<sup>[9]</sup> auf eine Assoziation mit Alkalimetall-Kationen hindeutet.



[Z 882c 2]

Abb. 3. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME 1:1 bei -40 °C in Gegenwart von LiCl; die Lösungsmittel wurden über K-Na-Legierung getrocknet. (Die äußersten Liniengruppen, Intensität 1/20 der Mittelgruppe, sind noch eben zu erkennen.)

In Gegenwart von LiAlH<sub>4</sub>, das vor der Destillation der übrigen Komponenten unter Schutzgas in das Reaktionsgefäß eingebracht wurde, beobachteten wir im Falle des Benzols bei Temperaturerhöhung das in Abbildung 2 gezeigte 15-Linien-Spektrum.

Eingegangen am 4. September 1968 [Z 882c]

[\*] Dr. K. W. Bölddeker, Dipl.-Phys. G. Lang und Prof. Dr. U. Schindewolf  
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums  
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] W. Köhnlein, K. W. Bölddeker u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 79, 318 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 360 (1967). Vgl. auch [6] und [8].

[2] Dem in LiCl-freier Lösung erst oberhalb 0 °C entstehenden 12-Linien-Spektrum des Monodeuteriobenzolradikal-Anions ist das 15-Linien-Spektrum des durch Isotopenaustausch gebildeten Benzolradikal-Anions überlagert – Das „neue“ Spektrum des Toluolradikal-Anions entsteht vorzugsweise beim Erwärmen LiCl-freier Lösungen mit hohem THF-Anteil.

[3] T. R. Tuttle, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2839 (1962); J. R. Bolton, *J. chem. Physics* 41, 2455 (1964).

[4] R. L. Myers u. C. Talbot, zitiert in F. Gerson: *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 113.

[5] A. Carrington u. J. dos Santos-Veiga, *Molecular Physics* 5, 21 (1962).

[6] P. Wormington u. J. R. Bolton, *Angew. Chem.* 80, 997 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12 (1968).

[7] Diese Auffassung wird auch von A. Weller vertreten; persönliche Mitteilung.

[8] G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, *Angew. Chem.* 80, 996 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12 (1968).

[9] Die Größe der Aufspaltung hängt von der Lösungsmittelzusammensetzung ab.

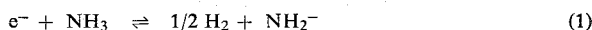
## SONDERDRUCK

### ESR-Messungen unter Druck: Druckabhängigkeit von Reaktionsgleichgewichten solvatisierter Elektronen

Von K. W. Böddeker, G. Lang und U. Schindewolf<sup>[\*]</sup>

Die physikalischen Eigenschaften solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak sind stark druckabhängig<sup>[1]</sup>. Im folgenden soll anhand einiger Gleichgewichte, an denen solvatisierte Elektronen beteiligt sind, gezeigt werden, daß auch die chemischen Eigenschaften der in Ammoniak oder in Methylamin-Ammoniak-Gemischen (Aminsystem) gelösten Elektronen beträchtlich vom Druck abhängen.

Die Untersuchungen wurden ESR-spektrometrisch durchgeführt, da die solvatisierten Elektronen und in vielen Fällen auch die Produkte ihrer Reaktionen durch charakteristische ESR-Signale leicht zu erkennen und quantitativ nachweisbar sind. Untersucht wurden die reversible Bildung solvatisierter Elektronen bei der Reaktion von Amidionen mit Wasserstoff<sup>[2, 3]</sup>



und einige Gleichgewichte zwischen solvatisierten Elektronen und Arenradikal-Anionen, z. B.



Abbildung 1a gibt die experimentelle Anordnung wieder. Die als Meßzelle dienende Quarzkapillare im Hohlraumresonator des mit Temperaturregelung ausgestatteten ESR-Spektrometers ist über die in Abbildung 1b gezeigte Dichtung<sup>[4]</sup> und Stahlkapillaren an den Druckgenerator und die Flüssigkeits-

vorratsautoklaven angeschlossen. Der Druckgenerator und das Manometer sind mit Pentan als Druckflüssigkeit gefüllt und durch Ventil 1 von der restlichen Apparatur zu trennen.

Die Vorratsautoklaven enthalten in Glaseinsätzen die zu untersuchende Lösung, kühlbar bis  $-80^\circ\text{C}$ , sowie reines Lösungsmittel zum Spülen der Meßeinrichtung. Die Meßkapillaren (Innendurchmesser: 1 mm, Wandstärke: 2 mm) sind für Drücke bis 500 atm geeignet.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes (1) wurde eine 1 M Kaliumamid-Ammoniaklösung im Vorratsautoklaven bei Raumtemperatur mit 100 atm Wasserstoff gesättigt und unter diesem Druck in die Meßzelle gefüllt. Die Intensität des ESR-Signals der solvatisierten Elektronen – und damit die ihr proportionale Gleichgewichtskonzentration ( $< 10^{-4}$  M<sup>[3]</sup>) – nimmt bei Drucksteigerung um 300 atm bei Raumtemperatur um den Faktor 2,3 ab (Abb. 2).

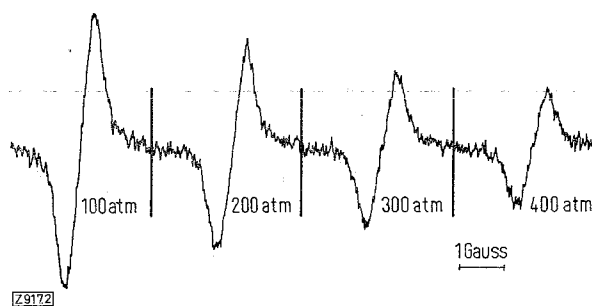


Abb. 2. ESR-Signal der solvatisierten Elektronen in einer unter 100 atm Wasserstoff gesättigten 1 M Kaliumamid-Ammoniaklösung bei verschiedenen Drücken bei Raumtemperatur.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes (2) wurde eine Lösung von Kalium ( $10^{-2}$  M) und Benzol ( $10^{-1}$  M) in Methylamin-Ammoniak (2:1) bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vorratsautoklaven hergestellt und mit Inertgas (z. B.  $\text{N}_2$ , 30 atm) in die vorgekühlte Meßzelle gedrückt. Im ESR-Spektrum dieses Systems treten sowohl das Einliniensignal der solvatisierten Elektronen als auch das aus 7 Linien in binomialer Intensitätsverteilung bestehende Spektrum der Benzolradikal-Anionen auf (Abb. 3)<sup>[5]</sup>. Bei Drucksteigerung um 300 atm bei  $-120^\circ\text{C}$  nimmt die Konzentration der solvatisierten Elektronen um den Faktor 2,6 ab, die der Benzolradikal-Anionen erhöht sich

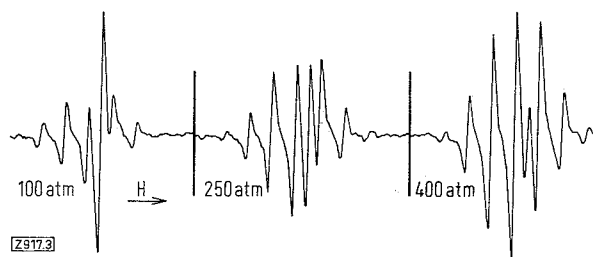
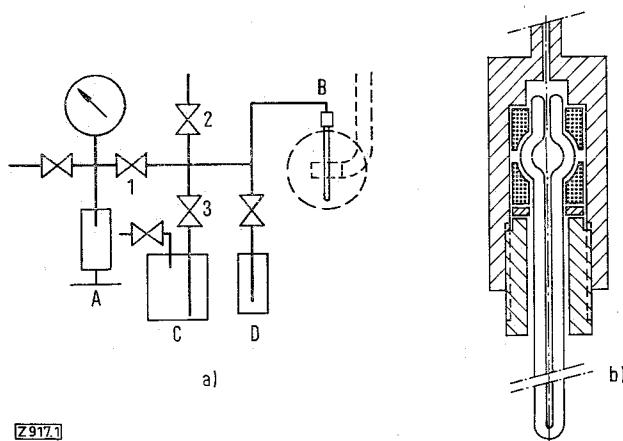


Abb. 3. Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht (2) in Methylamin-Ammoniak (2:1) bei  $-120^\circ\text{C}$ . Das Elektronensignal ist dem ESR-Septett der Benzolradikal-Anionen überlagert.



Z 9171

Abb. 1. a) Experimentelle Anordnung zur Messung von ESR-Spektren unter Druck. A: Druckgenerator mit Manometer; B: Meßkapillare mit Zuleitung; C: Vorratsautoklav; D: Spülmittelautoklav; 1-3: Ventile; Magnet und Mikrowellenleiter des ESR-Spektrometers sind gestrichelt angedeutet.

b) Druckfester Anschluß der Quarzkapillare; die Manschetten sind aus Teflon.

gleichzeitig auf das 3,2-fache. — Für andere einfache Aromaten wurden entsprechende druckabhängige Spektren erhalten.

Die aus den Spektren ablesbare Verschiebung der Gleichgewichte (1) und (2) nach rechts ergibt nach

$$d \ln K / d p = - \Delta V / R T \quad (3)$$

für die mit dem Reaktionsablauf verbundene Volumenänderung  $\Delta V$  (= Molvolumen der Reaktionsprodukte minus Molvolumen der Ausgangsstoffe) Werte von  $-63$  bzw.  $-71 \pm 5$  ml/mol, die den großen Raumbedarf der im Aminsystem gelösten Elektronen erkennen lassen.

Zum Vergleich wurde das Gleichgewicht (2) im Lösungsmittelsystem Tetrahydrofuran-Dimethoxyäthan (2:1; Äthersystem) untersucht, in dem nur die Benzolradikal-Anionen im ESR-Spektrum erscheinen. Die Intensität des durch Reaktion einer Benzol-Ätherlösung an einem in die Meßkapil-

lare eingelegten Natriumdraht erzeugten  $C_6H_6^-$ -Spektrums ist bei  $-100^\circ C$  im Bereich von 100–400 atm druckunabhängig. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß das scheinbare Volumen der im Äthersystem gelösten diamagnetischen Elektronenspezies kleiner ist als das der im Aminsystem gelösten Elektronen.

Eingegangen am 31. Oktober 1968 [Z 917]

[\*] Dr. K. W. Böldeker, Dipl.-Phys. G. Lang und  
Prof. Dr. U. Schindewolf  
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität  
und des Kernforschungszentrums  
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] U. Schindewolf, K. W. Böldeker u. R. Vogelsgesang, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1161 (1966); U. Schindewolf u. R. Vogelsgesang, Angew. Chem. 79, 585 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 575 (1967); G. Lang, Diplomarbeit, Universität (TH) Karlsruhe, 1967; U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 190 (1968).

[2] E. J. Kirschke u. W. L. Jolly, Science (Washington) 147, 45 (1965); Inorg. Chem. 6, 855 (1967).

[3] U. Schindewolf, R. Vogelsgesang u. K. W. Böldeker, Angew. Chem. 79, 1064 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1076 (1967).

[4] A. Eucken u. R. Suhrmann: Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960, S. 103.

[5] Das Gleichgewicht ist stark temperaturabhängig; das  $C_6H_6^-$ -Spektrum wird bei den verwendeten Konzentrationen unterhalb etwa  $-100^\circ C$  bemerkbar.