

Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen*

Von F. GERSON

Laboratorium für Organische Chemie,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Unter den Verfahren zur Erforschung der Geometrie und der Elektronenstruktur organischer Verbindungen stehen heute die spektroskopischen Methoden weit im Vordergrund. Ein wesentlicher Beitrag zu dieser Entwicklung wurde unmittelbar vor und nach dem Ende des Zweiten Weltkrieges geleistet, als man die ersten erfolgreichen Experimente auf dem Gebiet der *Magnetischen Resonanz* durchführte (vgl. Tabelle 1). Es waren Physiker, denen diese Experimente gelangen, und es kamen dabei einfache anorganische Stoffe zur Anwendung. Später übernahmen die Chemiker die Methode und dehnten ihren Anwendungsbereich auf komplexe organische Verbindungen aus.

Tabelle 1. Die ersten erfolgreichen Experimente auf dem Gebiet der Magnetischen Resonanz

Leiter der Forschungsgruppe	Universität	Jahr	Entdeckung
E. M. PURCELL F. BLOCH	Harvard Stanford	1945–46	Kernresonanz an Wasser
J. K. SAWOISKI	Kasan	1944–45	Elektronenresonanz an Cu ^{II} -Salzen

Entsprechend den beiden Bausteinen der Materie, welche mit einem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung treten können, den Kernen und den Elektronen, gliedert sich die Magnetische Resonanz in die *Kern-* und in die *Elektronen-Resonanz*. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, erblickte die Kernresonanz in Amerika das Licht der Welt. Die Geburtsstätte der Elektronenresonanz liegt dagegen in Rußland. Die Anwendungsbereiche der beiden Methoden wurden jedoch nicht etwa nach politischen Aspekten bestimmt, sondern sie ergaben sich aus den magnetischen Eigenschaften der Materie. Während die Kernresonanz eines der wichtigsten analytischen Verfahren zur Konstitutionsaufklärung diamagnetischer Verbindungen als geworden ist, hat sich die Elektronenresonanz als die Standardmethode zur Untersuchung *paramagnetischer Stoffe* etabliert.

Paramagnetische Stoffe, denen das Hauptinteresse des organischen Chemikers gilt, sind die *Radikale*, d. h. Ver-

bindungen, die ein Elektron mit ungepaartem Spin aufweisen. Dieser Spin, welchem die Radikale ihren Paramagnetismus verdanken, ist für das Absorptionssignal in der Elektronenresonanz verantwortlich, so daß sich hier der Name «*Elektronenspinresonanz*» (ESR) eingebürgert hat.

Das Elektron mit ungepaartem Spin – meist das «*ungepaarte Elektron*» genannt – bedingt die hohe Reaktionsfähigkeit und die geringe Beständigkeit der Radikale. Eine löbliche Ausnahme davon sind die *aromatischen Radikale*, deren relative Stabilität Untersuchungen anhand von Lösungen erlaubt. Noch in einer anderen Hinsicht nehmen die aromatischen Radikale eine bevorzugte Stellung ein: sie sind einer theoretischen Behandlung leicht zugänglich. Diese Behandlung basiert auf *π -Elektronenmodellen*, die seit 1930 entwickelt wurden.

Im einfachsten Modell, das den Namen von E. HÜCKEL trägt, betrachtet man die delokalisierten π -Elektronen nicht nur als unabhängig von allen anderen lokalisierten Elektronen der Molekel, sondern auch als unabhängig untereinander. Der Bewegungsmodus eines π -Elektrons wird durch eine Ortsfunktion ψ_j beschrieben, deren Quadrat ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist. Man sagt, daß das Elektron ein *molekulares Orbital* (MO) ψ_j besetzt.

ψ_j wird durch eine *Linearkombination* (LC) *atomarer Orbitale* (AOs) Φ_μ dargestellt.

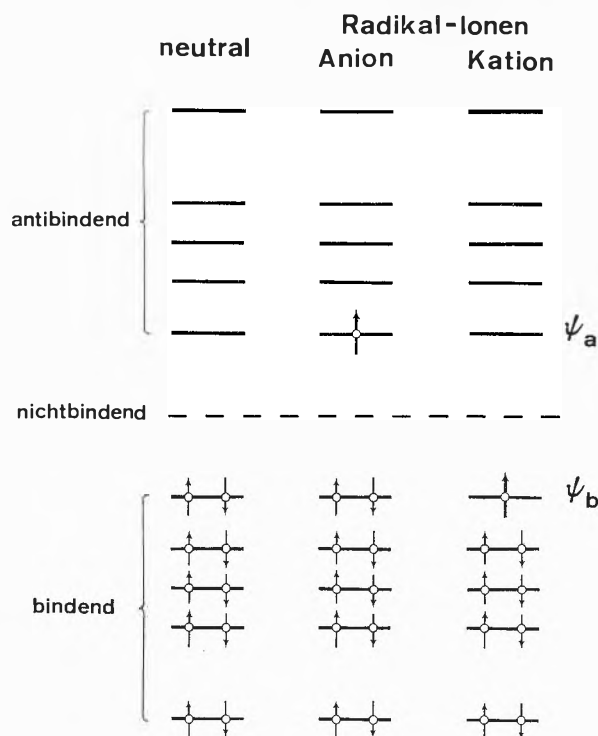
$$\psi_j = \sum_{\mu} c_{j\mu} \Phi_{\mu}$$

MO LCAO

Die AOs Φ_μ identifiziert man im allgemeinen mit $2p_z$ -Orbitalen, die an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen zentriert sind. Man spricht deshalb von *π -Elektronenzentren* μ . Die *LCAO-Koeffizienten* $c_{j\mu}$ bestimmen die Form des MOs ψ_j . Physikalische Bedeutung besitzen die Quadrate von $c_{j\mu}$, welche den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines π -Elektrons im MO ψ_j an den einzelnen Zentren μ entsprechen.

Ein π -Elektronensystem von n Zentren weist ebenso viele MOs auf, die nach ihren relativen Energien klassifiziert werden. Die $\frac{n}{2}$ MOs tieferer Energie bezeichnet man als *bindend*, die übrigen $\frac{n}{2}$ MOs als *antibindend*

* Antrittsvorlesung an der ETH, 28. Oktober 1967.

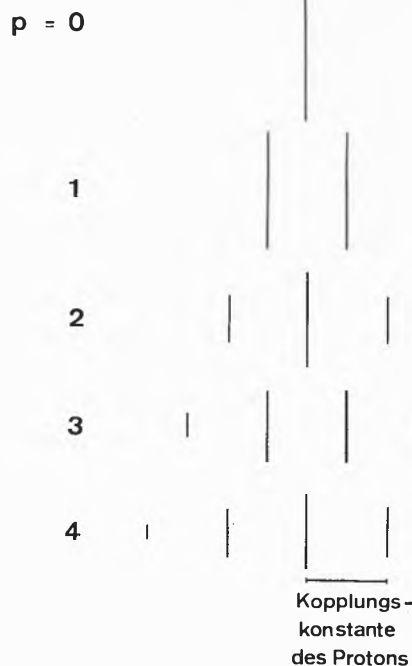
Abb. 1. Hückelsches Energieschema des Naphtalins ($n = 10$)

(vgl. Abb. 1). In einem neutralen System werden die $\frac{n}{2}$ bindenden MOs mit n π -Elektronen besetzt, jedes MO mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins. Das System enthält somit ausschließlich gepaarte Elektronen. Um daraus ein Radikal mit einem ungepaarten Elektron zu erhalten, muß die Elektronenzahl um 1 erhöht oder um 1 erniedrigt werden. Das *Radikal-Anion* entsteht, indem ein zusätzliches Elektron in das *tiefste antibindende MO* (ψ_a) aufgenommen wird. Das *Radikal-Kation* bildet sich dagegen, wenn ein Elektron dem *höchsten bindenden MO* (ψ_b) entzogen wird, so daß im selben MO ein ungepaartes Elektron übrigbleibt.

Die ESR-Spektroskopie hat nun gegenüber anderen spektroskopischen Methoden einen enormen Vorteil. Sie vermittelt das *Abbild eines einzelnen MOs* ψ_j . Dieses MO ist dasjenige, welches im betreffenden Radikal-Ion durch das ungepaarte Elektron besetzt wird: das tiefste antibindende MO ψ_a im Radikal-Anion oder das höchste bindende MO ψ_b im Radikal-Kation.

Die Rolle der «Spione», welche uns die Informationen über das MO des ungepaarten Elektrons liefern, wird von den magnetischen Kernen des Radikal-Ions gespielt. In einem aromatischen Radikal-Ion sind dies vor allem die *Ringprotonen*, d.h. die Kerne der Wasserstoffatome, welche direkt an die Kohlenstoffzentren des π -Elektronensystems gebunden sind.

Die Wechselwirkung zwischen den Ringprotonen und dem ungepaarten Elektron führt zur Aufspaltung des ESR-Absorptionssignals, wodurch die charakteristischen *Hyperfeinstrukturen* der Spektren zustande kommen.

Abb. 2. Aufspaltung eines ESR-Signals durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit p äquivalenten Protonen

In einem Radikal-Ion geben p äquivalente Protonen zu $p+1$ äquidistanten Hyperfeinlinien Anlaß (vgl. Abbildung 2). Die Intensitätsverteilung gehorcht dem Binomialgesetz. Beispielsweise werden für ein Paar äquivalenter Ringprotonen drei Linien, für einen Satz von vier äquivalenten Ringprotonen deren fünf beobachtet. Die relativen Intensitäten verhalten sich wie $1:2:1$ bzw. wie $1:4:6:4:1$. Enthält ein Radikal-Ion k Sätze äquivalenter Ringprotonen und bestehen diese Sätze aus $p_1, p_2 \dots p_k$ solcher Protonen, so ergibt sich die Gesamtzahl der Linien als das Produkt von k Faktoren $(p_1+1)(p_2+1) \dots (p_k+1)$. Der Abstand zweier zusammengehöriger, aufeinander folgender Linien wird als die *Kopplungskonstante* des Protons bezeichnet.

Ein Ringproton hat die Wirkung des ungepaarten Elektrons um so stärker zu spüren, je häufiger sich dieses Elektron am benachbarten Kohlenstoffzentrum μ aufhält. Dies kommt in einer einfachen linearen Beziehung zum Ausdruck.



Die *Kopplungskonstante* a_μ eines Ringprotons am Zentrum μ ist proportional dem Quadrat jenes LCAO-Koeffizienten $c_{j\mu}$, der für das betreffende Zentrum μ und das MO ψ_j des ungepaarten Elektrons steht ($j = a$ im Radikal-Anion bzw. b im Radikal-Kation).

Der experimentelle Wert a_μ ist ein Maß für die Wechselwirkung des Ringprotons am Zentrum μ mit dem ungepaarten Elektron. Die theoretische Größe $c_{j\mu}^2$ entspricht der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Zentrum μ .

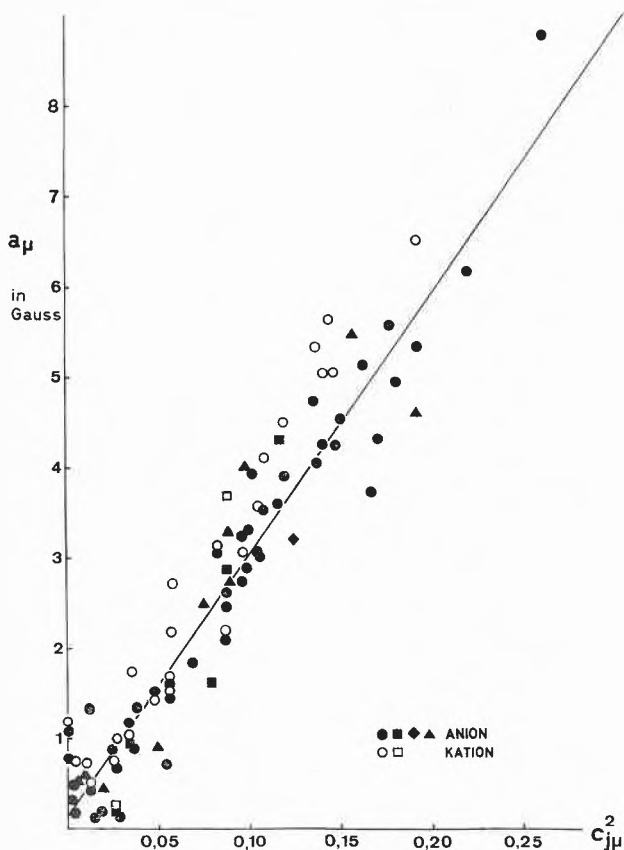


Abb. 3. Regression von Kopplungskonstanten a_μ auf den zugehörigen Hückelschen Größen $c_{j\mu}^2$. Radikal-Ionen von

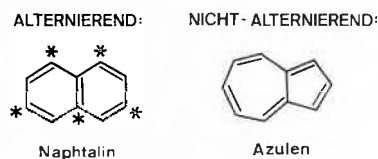
- ● peri- und kata-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen
- ■ Biphenylen und Binaphtylen
- ◆ Cyclooctatetraen
- ▲ Diphenyl, Terphenyl und Stilben

Trägt man für eine Anzahl Radikal-Ionen aromatischer Kohlenwasserstoffe die Kopplungskonstanten a_μ der Ringprotonen gegen die zugehörigen Quadrate von $c_{j\mu}$ auf (Abb. 3), so erkennt man, daß die Proportionalitätsbeziehung gut erfüllt ist. Diese Beziehung bildet eine Brücke zwischen der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen und den π -Elektronenmodellen. Sie hat eine Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment ermöglicht, welche für die beiden Partner außerordentlich fruchtbar ist. Einerseits erlaubt es die ESR-Spektroskopie, die Voraussagen der π -Elektronenmodelle zu prüfen und somit den Wert solcher stark vereinfachter Modelle zu beurteilen. Andererseits sind die π -Elektronenmodelle unentbehrlich, um das Zustandekommen der ESR-Spektren zu verstehen und ihre Hyperfeinstruktur richtig zu deuten. Anhand einer kleinen Aus-

wahl von ESR-Resultaten möchte ich Ihnen nun einen Begriff davon geben, wie sich die Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment auf diesem Gebiet abspielt.

Alternierende und nicht-alternierende Systeme

Im Rahmen der π -Elektronenmodelle teilen wir die Systeme in alternierende und nicht-alternierende ein. Als alternierend werden Systeme bezeichnet, deren Zentren sich in zwei Sätze – einen besternten und einen unbesternten – einordnen lassen, und zwar auf solche Weise, daß keine Bindungen zwischen den Zentren des gleichen Satzes bestehen. Entsprechend dieser Definition sind rein benzenoide Kohlenwasserstoffe wie Naphtalin alternierend, während das isomere Azulen, welches ungeradzahlige Ringe enthält, zu den nicht-alternierenden Systemen zählt.



In alternierenden Systemen sind je zwei MOs, ein bindendes und ein antibindendes, durch die sogenannten «pairing»-Eigenschaften verknüpft. Derartige zwei MOs liegen symmetrisch zur nichtbindenden Energie (vgl. Abb. 1, in der das Energie-Schema des Naphtalins abgebildet ist). Ihre LCAO-Koeffizienten sind an den besternten Zentren gleich, während sie sich an den unbesternten Zentren nur im Vorzeichen unterscheiden. Die Quadrate der entsprechenden Koeffizienten haben somit für die beiden MOs an allen Zentren den gleichen Wert. In nicht-alternierenden Systemen dagegen, deren MOs keine «pairing»-Eigenschaften aufweisen, fehlen solche Beziehungen.

Zu den MOs eines alternierenden Systems, die durch die «pairing»-Eigenschaften verbunden sind, gehören insbesondere das tiefste antibindende MO ψ_a und das höchste bindende MO ψ_b . Für die Quadrate der Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$ der MOs ψ_a bzw. ψ_b in einem alternierenden System findet man deshalb die Gleichung

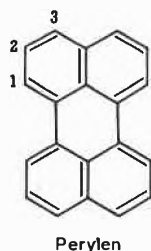
$$c_{a\mu}^2 = c_{b\mu}^2,$$

während für entsprechende Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$ in einem nicht-alternierenden System diese Gleichung keine Geltung besitzt.

ψ_a und ψ_b werden aber gerade mit jenen MOs ψ_j identifiziert, welche im Radikal-Anion bzw. im Radikal-Kation durch das ungepaarte Elektron besetzt sind. Das Modell sagt daher für das Radikal-Anion und das Radikal-Kation desselben alternierenden (nicht-alternierenden) Kohlenwasserstoffes gleiche (verschiedene) Kopplungskonstanten a_μ der Ringprotonen voraus.

Die theoretischen Voraussagen wurden durch das Experiment glänzend bestätigt.

Als das Beispiel eines alternierenden Kohlenwasserstoffes, der sowohl in das Radikal-Anion als auch in das Radikal-Kation leicht übergeführt werden kann, wählen wir das *Perylen*.



Das tiefste antibindende und das höchste bindende MO des Perylens, ψ_a bzw. ψ_b , sind in Abb. 4 schematisch dargestellt. Leere und ausgefüllte Kreise beziehen sich auf verschiedene Vorzeichen der LCAO-Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$. Die Radien der Kreise sind den Beträgen $c_{a\mu}$ bzw. $c_{b\mu}$ proportional. Die Kreisflächen, welche die Quadrate $c_{a\mu}^2$ bzw. $c_{b\mu}^2$ symbolisieren, sind erwartungsgemäß für ψ_a und ψ_b an allen einander entsprechenden Zentren μ gleich groß.

Gleich oder beinahe gleich groß sind auch die Kopplungskonstanten a_μ für die drei Sätze von je vier äqui-

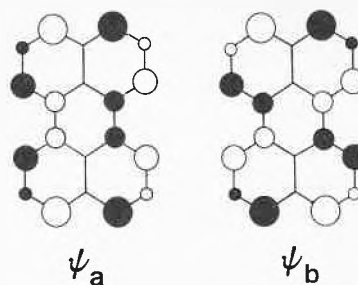


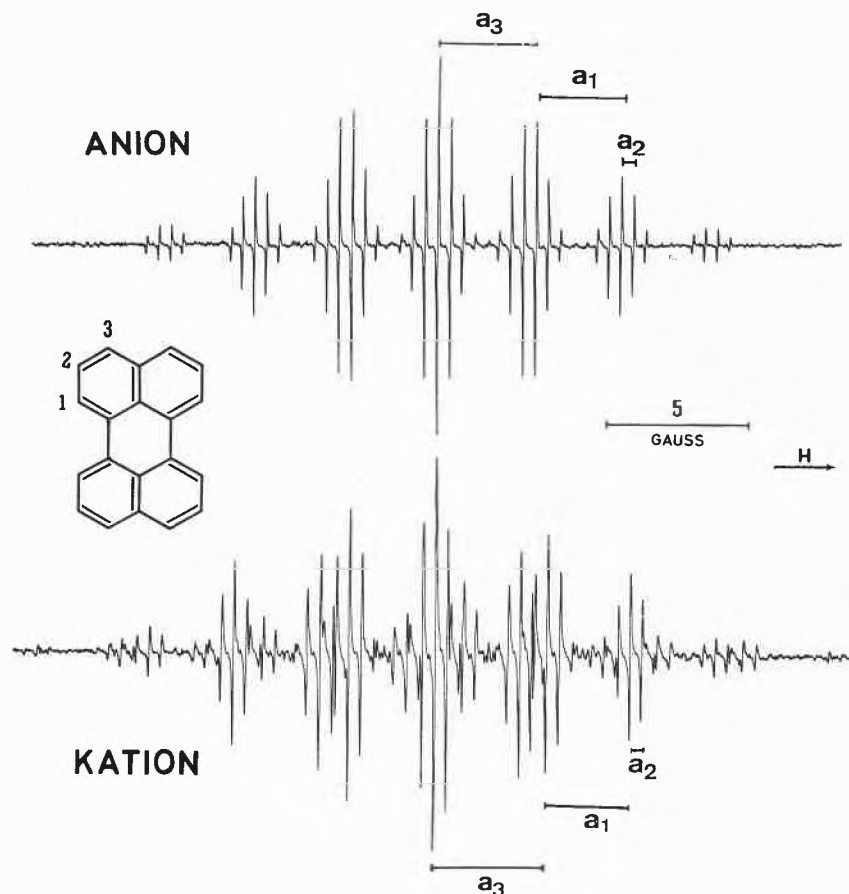
Abb. 4. Das tiefste antibindende MO ψ_a und das höchste bindende MO ψ_b des Perylens (schematische Darstellung; siehe Text)

valenten Ringprotonen im Radikal-Anion und im Radikal-Kation des Perylens*:

Radikal-Anion: $a_1=3,08$; $a_2=0,46$ und $a_3=3,53$ Gauß;
Radikal-Kation: $a_1=3,10$; $a_2=0,46$ und $a_3=4,10$ Gauß.

Die Summen aller Kopplungskonstanten $\sum_{\mu} a_{\mu} = 4a_1 + 4a_2 + 4a_3$ betragen 28,28 bzw. 30,64 Gauß.

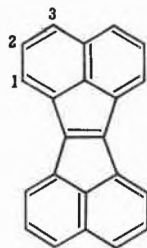
Die Beziehungen zwischen den Kopplungskonstanten kommen in der Ähnlichkeit der ESR-Spektren der beiden Radikal-Ionen zum Ausdruck (vgl. Abb. 5). Die Gesamtbreiten der Spektren, die man als die Abstände zwischen den äußersten Linien definiert, und welche mit den eben erwähnten Summen $\sum_{\mu} a_{\mu}$ identisch sind, unterscheiden sich nur wenig voneinander.



* Die drei Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen geben zu Hyperfeinschemata mit gleicher Intensitätsverteilung Anlaß (1:4:6:4:1; vgl. Abb. 2). Die Zuordnung der drei Kopplungskonstanten zu diesen Sätzen konnte daher nicht auf Grund des ESR-Spektrums vorgenommen werden. Sie beruht auf der ausgezeichneten Korrelation zwischen den experimentellen Werten a_{μ} und den theoretischen Größen $c_{j\mu}^2$ (vgl. Abb. 3).

Abb. 5. ESR-Spektren der Radikal-Ionen des Perylens. Oben: Radikal-Anion; unten: Radikal-Kation

Ersetzen wir nun den mittleren Sechsring des Perylens durch zwei Fünfringe, so ergibt sich das *Acenapht* [1,2-*a*] *acenaphtylen*, einer der wenigen nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe, aus dem sich sowohl das Radikal-Anion als auch das Radikal-Kation erhalten läßt.

Acenapht [1,2-*a*]acenaphtylen

Eine analoge schematische Darstellung der MOs ψ_a und ψ_b des Acenapht [1,2-*a*]acenaphtylens (Abb. 6) veranschaulicht die großen Unterschiede in den Quadraten der entsprechenden Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$. In ψ_a hält sich das Elektron vorwiegend an den äußeren protonen-tragenden Zentren auf; die Quadrate $c_{a\mu}^2$ sind daher an solchen Zentren groß. In ψ_b dagegen bevorzugt das Elektron die inneren, sogenannten «blinden» Zentren, so daß die Quadrate $c_{b\mu}^2$ an den äußeren protonentragenden Zentren klein sind.

Die theoretischen Größen spiegeln sich in den experimentellen Daten wider. Die Kopplungskonstanten für

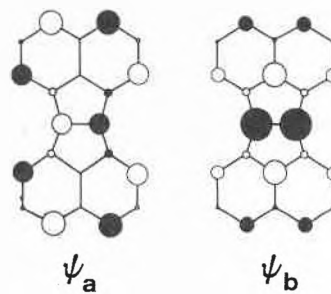


Abb. 6. Das tiefste antibindende MO ψ_a und das höchste bindende MO ψ_b des Acenapht [1,2-*a*]acenaphtylens (schematische Darstellung; siehe Text)

die drei Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen* sind im Radikal-Anion des Acenapht [1,2-*a*]acenaphtylens um den Faktor zwei bis vier größer als im zugehörigen Radikal-Kation:

Radikal-Anion: $a_1 = 3,30$; $a_2 = 0,71$ und $a_3 = 3,35$ Gauß;
Radikal-Kation: $a_1 = 1,00$; $a_2 = 0,24$ und $a_3 = 1,76$ Gauß.

Die Summation $\sum_{\mu} a_{\mu} = 4a_1 + 4a_2 + 4a_3$ liefert hier die Beträge 29,44 bzw. 12,00 Gauß.

Dementsprechend ist das Spektrum des Radikal-Anions fast dreimal so breit wie jenes des Radikal-Kations (vgl. Abb. 7). Die unterschiedlichen Spektren der beiden Radikal-Ionen stehen in krassem Gegensatz zu den ähnlichen Spektren der Radikal-Ionen eines alternierenden Kohlenwasserstoffes.

* Siehe Fußnote auf vorhergehender Seite.

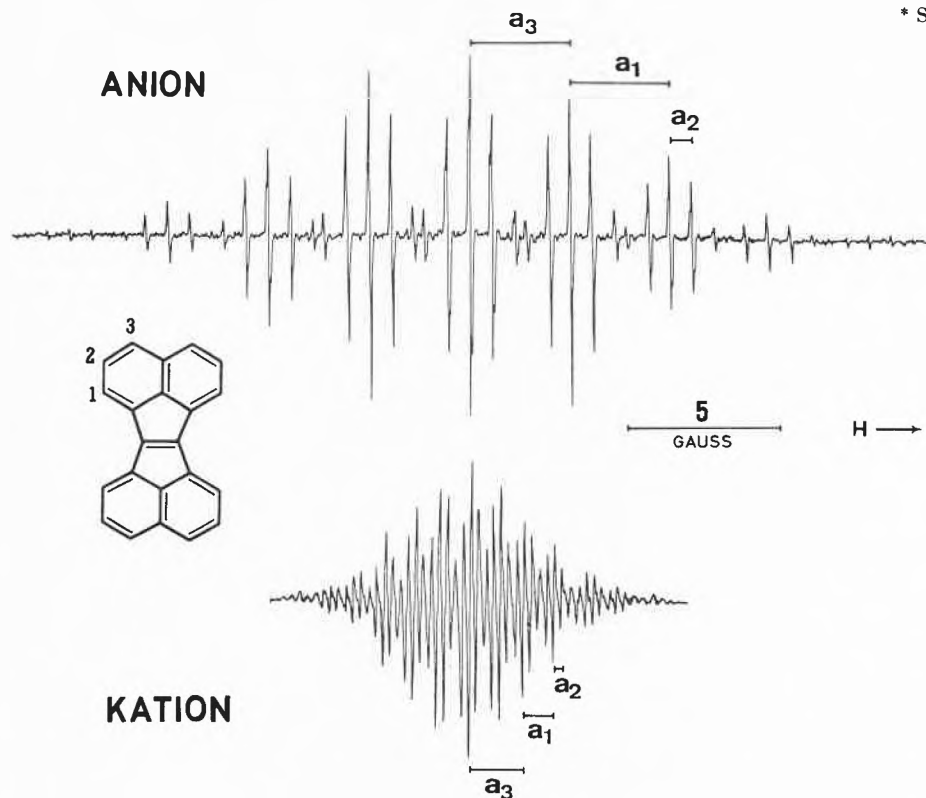


Abb. 7. ESR-Spektren der Radikal-Ionen des Acenapht [1,2-*a*]acenaphtylens. Oben: Radikal-Anion; unten: Radikal-Kation

Tabelle 2. Gesamtbreiten der ESR-Spektren von Radikal-Ionen einiger Kohlenwasserstoffe

Radikal-Ion von	Gesamtbreiten		Quotient
	Kation	Anion	
alternierend:			
Anthracen	30,82	27,68	1,11
Tetracen	31,12	27,80	1,12
Pentacen	31,36	27,80	1,13
Pyren	30,48	27,52	1,09
Perylen	30,64	28,28	1,08
Coronen	18,36	17,64	1,04
nicht-alternierend:			
Acepleiadylen	32,04	20,49	1,56
Acenapht [1,2- <i>a</i>]acenaphtylen	12,00	29,44	0,41

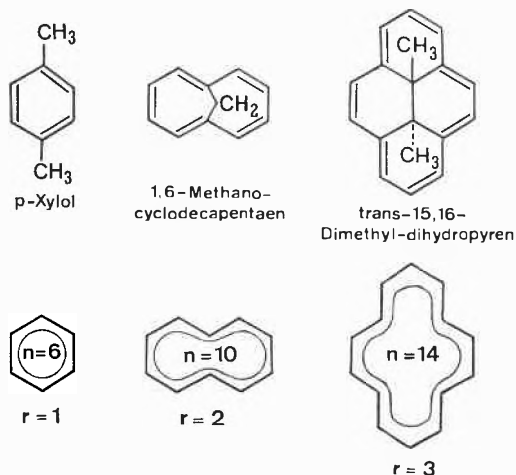
In Tabelle 2 sind die Gesamtbreiten $\sum_{\mu} a_{\mu}$ für die Radikal-Ionen einiger Kohlenwasserstoffe angegeben. Wie dies am Beispiel des Perylens gezeigt wurde, bedingen die «pairing»-Eigenschaften, daß für alternierende Verbindung der Quotient Gesamtbreite (Radikal-Kation) durch Gesamtbreite (Radikal-Anion) beinahe konstant ist und nur wenig von 1,00 abweicht.

Bei nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen dagegen, wo die «pairing»-Eigenschaften fehlen, variiert ein solcher Quotient von Fall zu Fall. Für das Acenapht [1,2-*a*]acenaphtylen, dessen Radikal-Anion zu einem breiteren ESR-Spektrum Anlaß gibt als das Radikal-Kation, beträgt er 0,41.

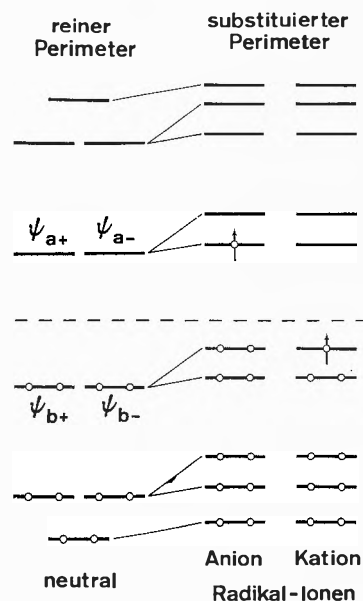
Soviel über alternierende und nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe. Nun wollen wir uns einer Spezialklasse von π -Elektronensystemen zuwenden, nämlich Systemen, deren sämtliche Zentren einen geschlossenen Perimeter bilden. Als Modellverbindungen für solche Perimeter-Systeme kommen monocyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sogenannte *Annulene*, in Frage.

Substituierte Perimeter

Das *p*-Xylol sowie die beiden alkyüberbrückten Annulene, das 1,6-Methano-cyclodecapentaen und das *trans*-



15,16-Dimethyl-dihydropyren, lassen sich als substituierte Perimeter behandeln. Die Anzahl der π -Elektronen in diesen Kohlenwasserstoffen beträgt 6, 10 und 14. Sie gehorcht somit der Hückelschen Regel, welche für einen stabilen Perimeter $n = 4r + 2\pi$ -Elektronen fordert (r ist eine ganze Zahl, gleich 1, 2 und 3 für $n = 6, 10$ und 14).

Abb. 8. Hückelsches Energieschema des zehngliedrigen Perimeters ($r = 2$; $n = 10$)

Die Hückelsche Regel folgt aus dem charakteristischen Energieschema eines Perimeters (Abb. 8): Sein tiefstliegendes MO ist einfach; die nächstfolgenden MOs dagegen weisen eine zweifache Entartung auf. Auch die tiefsten antibindenden und die höchsten bindenden MOs sind *zweifach entartet*, d. h. sie haben paarweise die gleiche Energie. Hier werden sie aus Symmetriegründen als ψ_{a+} und ψ_{a-} bzw. als ψ_{b+} und ψ_{b-} klassifiziert. Dabei bedeutet «Plus» *symmetrisch* und «Minus» *antisymmetrisch* bezüglich einer Ebene, welche durch zwei gegenüberliegende Zentren des Perimeters geht und senkrecht auf der Perimeter-Ebene steht. Eine Alkylsubstitution hebt die Entartung auf. Die relative Energie der MOs im substituierten Perimeter entscheidet über ihre Besetzung in den entsprechenden Radikal-Ionen. Im Radikal-Anion beispielsweise besetzt das ungepaarte Elektron jenes der beiden ursprünglich entarteten MOs, ψ_{a+} oder ψ_{a-} , das nun infolge der Substitution die tiefere Energie aufweist. Die ESR-Spektren der Radikal-Anionen alkyli substituierter Annulene sollen uns deshalb über die relative Energie von ψ_{a+} und ψ_{a-} in diesen Verbindungen Auskunft geben. Ferner soll uns eine solche Auskunft ermöglichen, unsere Vorstellungen über die Art und Richtung des Substituenteneffektes zu prüfen.

Für das Ausmaß einer induktiven Störung, welche die Perimeter-MOs durch die Substitution erleiden, sind die Quadrate der Koeffizienten an den substituierten Zen-

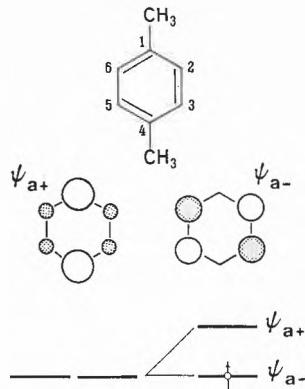


Abb. 9. Die entarteten tiefsten antibindenden MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des sechsgliedrigen Perimeters (schematische Darstellung wie in Abb. 4 und 6). Unten: Aufspaltung dieser MOs im 1,4-dialkylsubstituierten Perimeter und ihre Besetzung im Radikal-Anion

tren σ ausschlaggebend. Aus der schematischen Darstellung der MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des sechsgliedrigen Perimeters (Abb. 9) leitet man deshalb ab, daß im *p*-Xylol das symmetrische MO ψ_{a+} stark gestört wird, während das antisymmetrische MO ψ_{a-} unbeeinflusst bleibt ($c_{a+\sigma}^2$ groß; $c_{a-\sigma}^2 = 0$; $\sigma = 1$ und 4). Üben nun die beiden Methylsubstituenten einen elektronenabstoßenden induktiven Effekt auf das π -Elektronensystem des Perimeters aus, so wirkt die Störung destabilisierend, und so kommt ψ_{a+} über ψ_{a-} zu liegen. Im Radikal-Anion des *p*-Xylols sollte dann das ungepaarte Elektron das MO ψ_{a-} besetzen. Man gelangt zur gleichen Aussage durch die folgende Überlegung: Der elektronenabstoßende Effekt der Methylgruppen wirkt sich dahin aus, daß das ungepaarte Elektron die substituierten Zentren $\sigma = 1$ und 4 meidet. Als das kleinere Übel würde es jenes der beiden MOs bevorzugen, in dem es sich weniger häufig an den betreffenden Zentren aufzuhalten braucht. Es müßte deshalb ψ_{a-} – und nicht ψ_{a+} – besetzen.

Das experimentelle Kriterium ist hier der Betrag der Kopplungskonstante a_2 für die vier äquivalenten Ringprotonen an den unsubstituierten Zentren $\mu = 2, 3, 5$ und 6. Es ist aus den MO-Schemata leicht ersichtlich, daß dieser Betrag bei der Besetzung von ψ_{a-} viel größer sein sollte als bei der Besetzung von ψ_{a+} ($c_{a+\mu}^2 < c_{a-\mu}^2$).

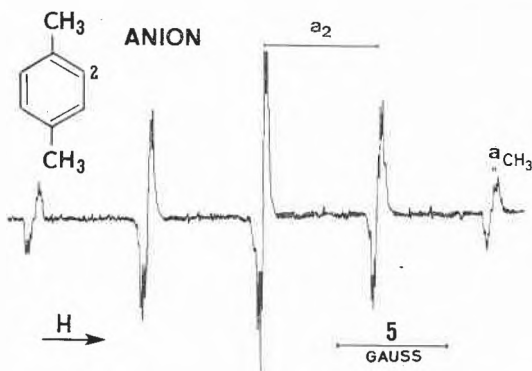


Abb. 10. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des *p*-Xylols

Die vier äquivalenten Ringprotonen im Radikal-Anion des *p*-Xylols geben zu fünf äquidistanten Linien Anlaß (vgl. Abb. 10). Das Intensitätsverhältnis ist 1:4:6:4:1. Der relativ große Linienabstand stimmt ausgezeichnet mit dem Betrag überein, welcher für die Kopplungskonstante a_2 dieser Ringprotonen zu erwarten ist, wenn das ungepaarte Elektron das antisymmetrische MO ψ_{a-} besetzt.

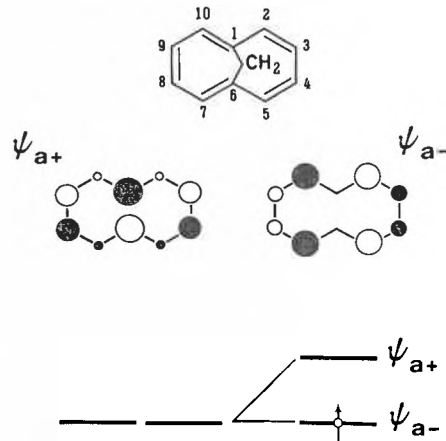


Abb. 11. Die entarteten tiefsten antibindenden MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des zehngliedrigen Perimeters (schematische Darstellung wie in Abb. 4 und 6). Unten: Aufspaltung dieser MOs im 1,6-alkylüberbrückten Perimeter und ihre Besetzung im Radikal-Anion

Analoge Überlegungen lassen sich auch für das 1,6-Methano-cyclodecapentaen, ein alkylüberbrücktes [10]-Annulen anstellen. Vergleicht man die Quadrate der LCAO-Koeffizienten an den überbrückten Zentren σ des zehngliedrigen Perimeters (Abb. 11), so findet man, daß auch in diesem Falle das symmetrische MO ψ_{a+} stark beeinträchtigt wird, während das antisymmetrische MO ψ_{a-} keine Störung erleidet ($c_{a+\sigma}$ groß; $c_{a-\sigma} = 0$; $\sigma = 1$ und 6). Eine elektronenabstoßende Methylenbrücke müßte deshalb durch ihren destabilisierenden Effekt bewirken, daß im Radikal-Anion des 1,6-Methano-cyclodecapentaens das ungepaarte Elektron das tiefer liegende MO ψ_{a-} besetzt. Aus den MO-Schemata geht hervor, daß bei der Besetzung von ψ_{a-} die Kopplungskonstante a_2 der vier äquivalenten Ringprotonen an den Zentren $\mu' = 2, 5, 7$ und 10 größer sein sollte als die Konstante a_3 der Protonen an den Zentren $\mu'' = 3, 4, 8$ und 9 ($c_{a-\mu'}^2 > c_{a-\mu''}^2$). Das Gegenteil wäre bei der Besetzung von ψ_{a+} , d.h. für eine elektronenanziehende Brücke der Fall ($c_{a+\mu'}^2 < c_{a+\mu''}^2$).

Die Kopplungskonstanten für die beiden Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen im Radikal-Anion des 1,6-Methano-cyclodecapentaens sind in ihrem Betrag recht unterschiedlich (vgl. Abb. 12). Ihre Zuordnung ergibt sich aus dem Ersatz der Ringprotonen des einen Satzes durch Deuteronen: die größere der beiden Kopplungskonstanten gehört den Protonen an den Zentren $\mu' = 2, 5, 7$ und 10 (a_2) und die kleinere den Protonen an den Zentren $\mu'' = 3, 4, 8$ und 9 (a_3). Das ungepaarte

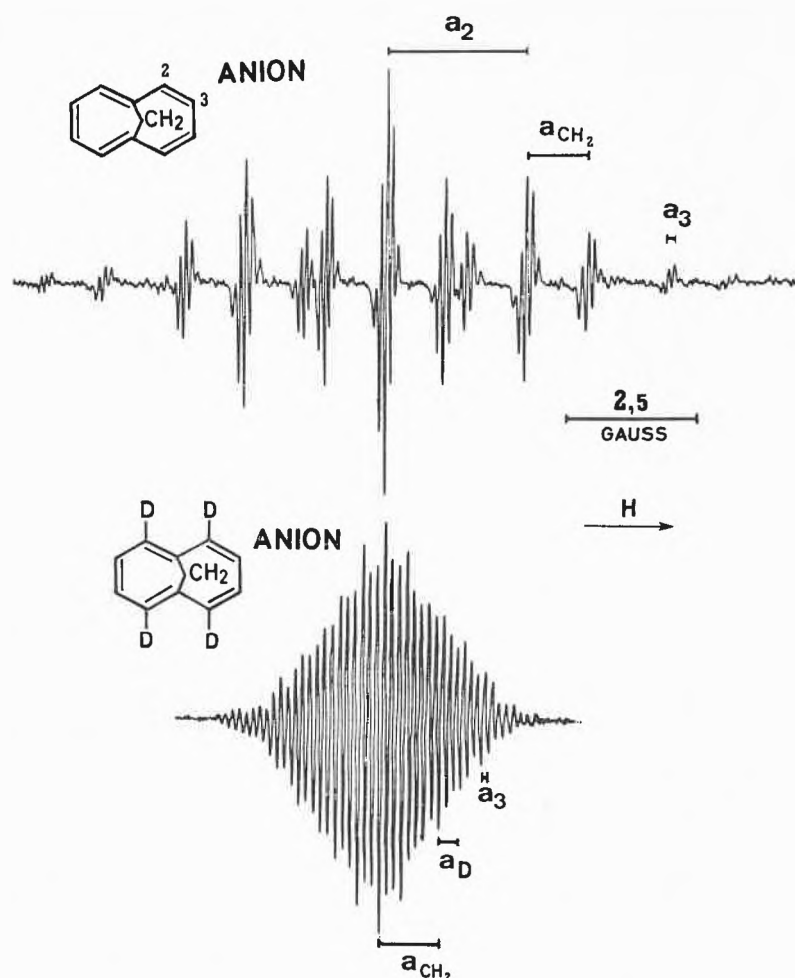


Abb. 12. ESR-Spektren der Radikal-Anionen des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (oben) und seines 2,5,7,10-Tetradeuteroderivats (unten)

Elektron besetzt somit das antisymmetrische MO ψ_{a-} im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß Alkyl-

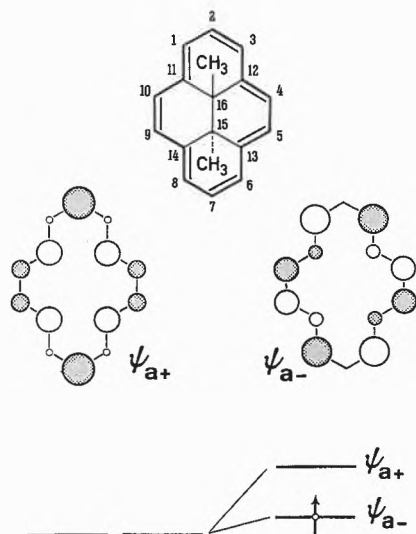


Abb. 13. Die entarteten tiefsten antibindenden MOs ψ_{a+} und ψ_{a-} des vierzehngliedrigen Perimeters (schematische Darstellung wie in Abb. 4 und 6). Unten: Die zu erwartende Aufspaltung dieser MOs im 11,12,13,14-alkylüberbrückten Perimeter und ihre Besetzung im Radikal-Anion

substituenten – zu denen auch die Methylenbrücke im 1,6-Methano-cyclodecapentaen zählt – einen elektronenabstoßenden induktiven Effekt haben.

Schwieriger zu deuten sind die ESR-Resultate für das Radikal-Anion des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens, eines alkylüberbrückten [14] Annulens. Ein Vergleich der Koeffizienten-Quadrate an den überbrückten Zentren σ des vierzehngliedrigen Perimeters (Abb. 13) läßt darauf schließen, daß auch hier das symmetrische MO ψ_{a+} stärker destabilisiert sein sollte als das antisymmetrische MO ψ_{a-} ($c_{a+, \sigma}^2 > c_{a-, \sigma}^2$; $\sigma = 11, 12, 13$ und 14). Im Radikal-Anion des 15,16-Dimethyl-dihydropyrens müßte daher das ungepaarte Elektron ebenfalls das MO ψ_{a-} besetzen.

Das ESR-Spektrum dieses Radikal-Anions (Abb. 14) zeigt eine Gliederung in drei Liniengruppen mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1. Zu einer solchen Gliederung geben zwei äquivalente Protonen Anlaß, deren Kopplungskonstante bedeutend größer ist als die Konstanten aller anderen Kerne. Bei den zwei Protonen kann es sich aber einzig um die beiden äquivalenten Ringprotonen an den Zentren 2 und 7 handeln.

Diese Tatsache allein genügt, um die Entscheidung eindeutig zugunsten der Besetzung von ψ_{a+} zu treffen.

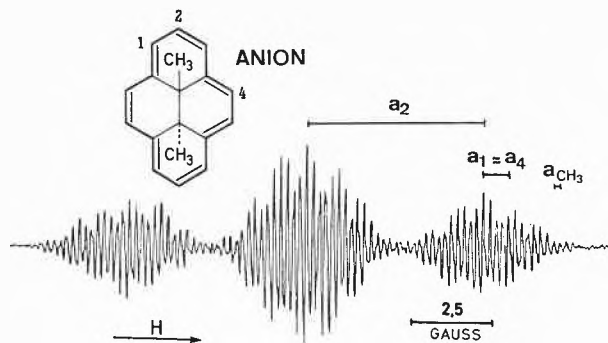


Abb. 14. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens

Die Quadrate $c_{a+\mu}^2$ der Koeffizienten an den zwei protonenträgenden Zentren $\mu = 2$ und 7 sind nämlich sehr groß, während ψ_{a-} gerade dort eine Knotenebene aufweist, so daß die entsprechenden Quadrate $c_{a-\mu}^2 = 0$ sind (vgl. Abb. 13).

Die Annahme, daß der Effekt der zentralen Alkylbrücke im *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyren vorwiegend induktiv und elektronenabstoßend ist, führt somit zu einem Widerspruch mit dem Experiment. Um Übereinstimmung zu erreichen, muß man noch andere Substituenteneffekte in Erwägung ziehen. Auf solche Effekte, die hier – angesichts der besonderen sterischen Verhältnisse (Abb. 15) – eine wichtige Rolle spielen dürfen, kann ich nicht in dieser Vorlesung eingehen.

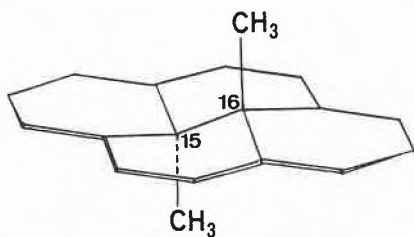
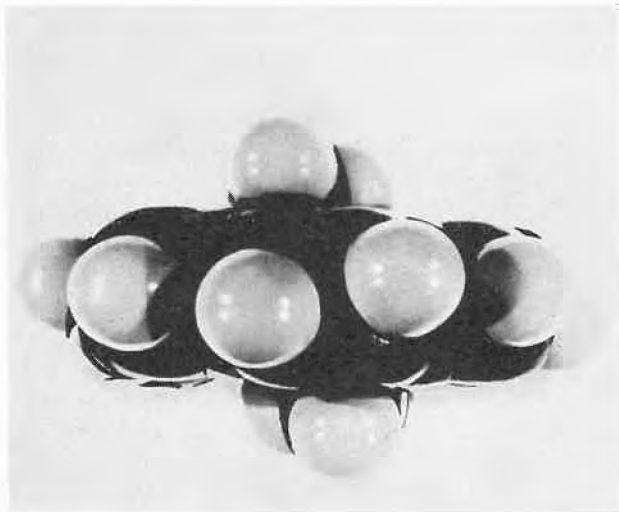
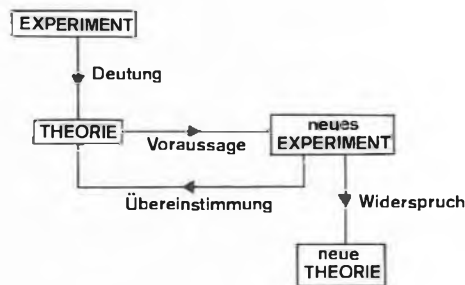


Abb. 15. Kalotten- und Dreiding-Modelle des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens

Die mannigfaltigen Wechselbeziehungen zwischen den π -Elektronenmodellen und der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen sind ein typisches Beispiel für die *Zusammenarbeit von Theorie und Experiment*. Die Theorie entsteht, um den experimentellen Befund zu *deuten*. Es wird von ihr verlangt, daß sie unbekannte Meßresultate *voraussagen* kann. Dadurch dient die Theorie der *Planung* von Experimenten, welche ihrerseits der *Prüfstein* der Theorie sind. Steht die Theorie mit einem neuen Experiment in *Widerspruch*, so muß sie *revidiert* werden.



Der Wandel der Theorie im Laufe der Zeit kann den Experimentator dazu verleiten, daß er die Arbeit des Theoretikers nicht allzu ernst nimmt und ihre Bedeutung nur gering einschätzt. Dem Theoretiker andererseits mag die Experimentierkunst lediglich als ein Mittel zur Bestätigung seiner «genialen» Intuition erscheinen – ein Mittel, das an den Geist wenig Anforderungen stellt und dazu recht kostspielig ist. Auf die Frage, welcher der beiden Standpunkte eher den Tatsachen gerecht wird, hat die Geschichte der Naturwissenschaften längst die Antwort gegeben. Theoretiker und Experimentatoren sind so stark aufeinander angewiesen, daß die naturwissenschaftliche Forschung nicht gedeihen kann, ohne daß Theorie und Experiment in gleichem Maße gepflegt und ihr Zusammenwirken sinnvoll gefördert wird.

Literatur

- A. CARRINGTON, Electron spin resonance spectra of aromatic radicals and radical-ions, *Quart. Rev.* (London) 17 (1963) 67.
 F. GERSON, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
 A. CARRINGTON, F. DRAVNIKS und M. C. R. SYMONS, Electron spin resonance studies of univalent aromatic hydrocarbon ions, *J. Chem. Soc.* (London) 1959, 947.
 F. GERSON und J. HEINZER, Das Fehlen der «pairing»-Eigenschaften in den MOs nicht-alternierender Systeme und seine Auswirkung auf die ESR-Spektren ihrer Radikal-Ionen, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 7.
 J. R. BOLTON und A. CARRINGTON, The electron spin resonance spectra of the toluene, *p*-xylene and *m*-xylene anions, *Molecular Physics* 4 (1961) 497.
 F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL und E. VOGEL, Die ESR-Spektren der Radikal-Anionen 1,6-überbrückter Cyclodecapentaene, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1494.
 F. GERSON, E. HEILBRONNER und V. BOEKELHEIDE, Die ESR-Spektren der Radikal-Ionen des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens und seines Semichinons, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1123.