

Chimia 43 (1989) 86-97
 © Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Anwendungen des positiven Myons als Sonde in der Radikalchemie am Beispiel des Cyclohexadienyl-Radikals**

Emil Roduner*

What is a short-lived elementary particle good for in chemistry? A lifetime of two microseconds does not allow the production of bottles of new compounds. However, it is more than wishful thinking that in 10^{-10} seconds a positive muon can be substituted in organic free radicals where it plays the role of a proton and serves as an excellent probe to study structure and behaviour of the radical. Using cyclohexadienyl as a selected example it is shown how experiments with muons are conducted and what information of chemical interest is retrieved.

1. Einleitung

Die unaufhörliche Entwicklung neuer experimenteller Techniken mit grösserer

Zeitauflösung ermöglicht die direkte Beobachtung von immer kurzlebigeren Zwischenprodukten chemischer Prozesse. Nicht selten handelt es sich bei diesen Transienten um freie Radikale^[1]. Die Aufklärung ihrer Struktur und der Prinzipien ihres Reaktionsverhaltens hat nicht nur viel zum Verständnis von in der Natur vorkommenden Prozessen beigetragen, sondern auch zu ihrer «Zähmung» und damit zur gezielten Anwendung im Laboratorium des synthetisch arbeitenden Chemi-



Emil Roduner: Geboren 1947 in Teufen, Kanton Appenzell-Ausserrhodod. Ausbildung zum Primarlehrer in Kreuzlingen mit anschliessender Tätigkeit in Hundwil. Chemiestudium an der Universität Zürich. Ein Austauschjahr am Rensselaer Polytechnic Institute in Troy, NY (USA), wurde 1975 mit Graduierung zum Master of Science abgeschlossen. Promotion bei Prof. Hanns Fischer am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich mit einer Arbeit über Myoniumchemie. Seither Oberassistent und Leiter einer Forschungsgruppe mit internationaler Zusammenarbeit. 1988 Habilitation und Auszeichnung mit dem Werner-Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. – Forschungsinteressen: Radikalchemie in Lösung und an Oberflächen, Reorientierungsdynamik in anisotroper Umgebung.

kers geführt. Ein besonderes Verdienst bei der Charakterisierung der Radikale gebührt den Techniken der Magnetresonanz in ihren verschiedensten Variationen, da die auf diese Weise erhaltenen Spektren detaillierte Aussagen über Struktur und Dynamik erlauben.

Die hier vorgestellten zwei Varianten der Technik der Myon-Spin-Rotation (μ SR) basieren ebenfalls auf der Beobachtung magnetischer Wechselwirkungen^[2]. Sie sind daher bezüglich der theoretischen Grundlagen und der Interpretation der Daten der magnetischen Resonanz verwandt, unterscheiden sich jedoch beträchtlich in der Methode der Erzeugung und der Detektion der Radikale. Im Experiment werden energiereiche, spinpolarisierte positive Myonen in der zu untersuchenden Probe gestoppt. Dabei werden nach bekannten Regeln Radikale erzeugt, in denen die Myonen als Spinsonden eingebaut sind. Die nachfolgende zeitliche Spinent-

* Korrespondenz: Privatdozent Dr. E. Roduner
 Physikalisch-chemisches Institut
 der Universität Zürich
 Winterthurerstrasse 190
 CH-8057 Zürich

** Kurzfassung mit Ergänzungen einer soeben in englischer Sprache erschienenen Schrift der Reihe *Lecture Notes in Chemistry*^[2].

wicklung im äusseren Magnetfeld entspricht einem «freien Induktionszerfall», wie er in der «gepulsten magnetischen Resonanz» auftritt. Seine Detektion basiert jedoch auf einer Einzelteilchen-Zähltechnik aus dem Instrumentarium der Teilchenphysiker. Sie macht sich die Anisotropie des Myonzerfalls in ein Positron und zwei Neutrinos zunutze, die sich darin zeigt, dass aus Spinerhaltungsgründen das Positron bevorzugt in der momentanen Spinrichtung des Myons emittiert wird.

Das positive Myon (μ^+) ist ein Elementarteilchen aus der Gruppe der Leptonen. In der Vorstellung des Chemikers entspricht es einem leichten Proton mit einer Masse von $\frac{1}{9}$ der Protonenmasse und einer mittleren Lebensdauer von 2.2 μs . Dementsprechend ist sein gebundener Zustand mit einem negativen Elektron, genannt Myonium ($\text{Mu} \equiv \mu^+ e^-$), ein H-ähnliches Atom, das sich ausser in Masse und Lebensdauer nicht wesentlich von den schwereren Isotopen H, D und T unterscheidet^[3]. Abgesehen von gelegentlich beträchtlichen Isotopeneffekten verhält es sich denn auch chemisch ganz analog. Die physikalischen Eigenschaften von μ^+ und von Mu sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Wir unterscheiden zwischen Myonen in diamagnetischer Umgebung, atomarem Mu und Mu-substituierten freien Radikalen. Die Verteilung zwischen diesen Zuständen erfolgt in weniger als einer Nanosekunde in radiolytischen Prozessen am Ende der Ionisationsspur des thermalisierenden Myons. Sie hängt von der chemischen Zusammensetzung der Probe ab.

– *Myonen in diamagnetischer Umgebung* werden in allen organischen Substanzen mit einem Anteil von 10–100% beobachtet. Aufgrund der Myonlebensdauer können jedoch chemische Verschiebungen und Kern-Kern-Kopplungen nicht aufgelöst werden, so dass über die Natur entsprechender Zustände bestenfalls spekuliert werden kann. Sie spielen nur eine Rolle im Zusammenhang mit strahlenchemischen Prozessen. Diese werden hier aber nicht diskutiert.

– *Atomares Myonium* wird in mehreren gebräuchlichen gesättigten Lösungsmitteln (lineare, cyclische und fluorierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole, Wasser und Tetramethylsilan) auf einer Mikrosekunden-Zeitskala beobachtet, da es durch Abstraktion wesentlich langsamer reagiert als H. Im Vergleich mit H dient es vor allem dem Studium von kinetischen Isotopeneffekten. Wegen der Beobachtbarkeit in Gasphase wie in Lösung ist es aber auch geeignet zur Aufklärung von Lösungsmittelleffekten auf elementare Radikalreaktionen^[4].

– *Mu-substituierte Radikale* werden formal gebildet durch Mu-Addition an ungesättigte Stellen organischer Moleküle (C=C, C \equiv C, C=O, C=S, C=N, N=N). Sie wurden bisher vorwiegend in flüssiger Phase studiert, konnten aber in günstigen Fällen auch in der Gasphase, in kristalli-

Tabelle 1. Eigenschaften des positiven Myons und des Myoniumatoms.

μ^+	Masse	0.1126 Protonenmassen
	Mittlere Lebensdauer	2.197 μs
	Spin	$\frac{1}{2}$
	Magnetisches Moment	3.1833 Protonenmomente
	Larmorfrequenz	13.55 kHz/Gauss
Mu	Masse	0.1131 H-Atommassen
	Bohr-Radius	1.0043 $a_0(\text{H})$
	Ionisationspotential	0.9957 $I(\text{H})$

nem und polykristallinem Material und adsorbiert auf Oberflächen beobachtet werden. Dabei dient das Myon als Sonde zur Aufklärung der Struktur sowie der Reaktions- und Reorientierungsdynamik, was hier am Beispiel von einfachen und substituierten Cyclohexadienyl-Radikalen gezeigt werden soll. Für eine ausführlichere Darstellung der Möglichkeiten und Grenzen der Technik mit weiteren Anwendungen in der Radikalchemie sei auf die Literatur^[2] verwiesen.

Chemische Untersuchungen mit Myonen erfordern Beschleuniger mit hochintensiven Myonenquellen, wie sie nur an wenigen Orten zur Verfügung stehen. Die Forschung auf diesem Gebiet konzentriert sich auf die am besten geeigneten Einrichtungen, nämlich das Paul-Scherrer-Institut (PSI) in Villigen, die Three University Meson Facility (TRIUMF) in Vancouver und das KEK in Tokyo. Parallel werden an den gleichen Orten sowie an ein paar weiteren Beschleunigern mit denselben Experimentiereinrichtungen auch festkörperphysikalische Probleme angegangen^[5,6].

2. Experimentelle Techniken und Interpretation der beobachteten Signale

2.1. Entstehung und Zerfall der Myonen

«Natürliche» Myonen entstehen folgendermassen: Leichte Kerne, vor allem Protonen, aus der kosmischen Strahlung treffen mit hoher Energie auf die Moleküle der oberen Atmosphäre. Dabei entstehen neue Teilchen, unter ihnen das positive Pion, welches mit einer Lebensdauer von 26 ns in ein positives Myon und ein Neutrino zerfällt:



Das Pion ist ein spinloses Teilchen. Das Neutrino aber hat Spin $\frac{1}{2}$ mit negativer Helicität, d. h. mit dem Drehimpuls entgegengesetzt zur Flugrichtung im Ruhemassensystem des zerfallenden Pions. Aus Gründen der Drehimpulserhaltung hat deshalb das positive Myon ebenfalls Spin $\frac{1}{2}$ und negative Helicität^[5].

Im Laboratorium werden Myonen ganz analog erzeugt: Protonen oder Elektronen werden über eine der Pionenruhemasse entsprechende Schwellenenergie hinaus beschleunigt und auf ein Produktionsziel gelenkt. Entstehende Pionen mit der gewünschten Ladung und dem geeigneten

Impuls werden durch einen Dipolmagneten in einen supraleitenden Solenoid gelenkt, wo sie im Fluge über eine Strecke von mehreren Metern zerfallen. Aufgrund der oben beschriebenen Zerfallscharakteristik des Pions kann durch eine zweite Impulsauslese am Ende dieses Kanals ein spinpolarisierter Myonenstrahl erzeugt werden.

Das Myon zerfällt gemäss:



Da auch bei diesem Zerfall in drei Teilchen Energie, Impuls und Drehimpuls erhalten bleiben müssen, erscheint das Zerfallspositron in einem Winkel θ zur Myon-Spinrichtung mit einer Verteilungsfunktion proportional zu $1 + \alpha \cdot \cos\theta$, d. h. bevorzugt in der momentanen Richtung des Myonspins. Änderungen der Myonpolarisation können deshalb als Änderungen in der Zählrate von Zerfallspositronen in einer vorgegebenen Richtung registriert werden, was in allen Varianten der μSR -Technik ausgenutzt wird^[5].

2.2. Zeitdifferentielle μSR in transversalem Magnetfeld

Dies ist die am weitesten verbreitete Variante der Technik der Myon-Spin-Rotation. Der Aufbau ist schematisch in der linken Hälfte von Fig. 1 gezeigt. Ein Spulenpaar in der Helmholtz-Anordnung erzeugt am Ort der Probe ein Magnetfeld von bis zu 5000 Gauss transversal zur Spinrichtung der Myonen im polarisierten Strahl. Szintillationszähler (b, f) beidseits der Probe registrieren das einfallende Myon und das zugehörige Zerfallspositron. Eine Uhr misst das Zeitintervall zwischen den beiden Ereignissen mit einer Auflösung von einer Nanosekunde. Eine schnelle Koinzidenzlogik unterscheidet zwischen guten und schlechten Ereignissen. Werden beispielsweise während einer Lebensdauer mehrere Myonen gestoppt, so werden diese Ereignisse verworfen. Die Anzahl N der registrierten Zerfallspositronen wird als Funktion der zugehörigen Myonlebensdauer in einem Histogramm aufgesammelt. In Abwesenheit von Präzession oder für unpolarisierte Myonen ergibt dies eine durch τ_μ charakterisierte radioaktive Zerfallskurve. Präzession polarisierter Myonen äussert sich durch eine überlagerte Modulation, die in der FT-NMR dem Freien Induktionszerfall (FID) nach einem 90°-Puls für einen Kern mit Spin $\frac{1}{2}$ entspricht. Sie ist allgemein gegeben durch eine Summe von Beiträgen der Form

$$F_i(t) = A_i \cdot e^{-\lambda_i t} \cos(\omega_i t + \phi_i) \quad (3)$$

wobei die Frequenzen ω_i , die Anfangsamplituden A_i , die Phasen ϕ_i und die Dämpfungen λ_i die interessierenden Grössen sind. Wie in der Magnetresonanz entsprechen die Frequenzen Übergängen zwischen Energiezuständen. Sie sind gemäss analoger Auswahlregeln erlaubt oder verboten.

Wir klassifizieren die Zustände nach den Quantenzahlen für die z-Komponenten der Spin-Drehimpulse von Myon, Elektron und Kernen und ihrer Summe $M = m^\mu + m^e + \sum_k m^k$. Im Falle eines M-substituierten Radikals beobachten wir im Hochfeld zwei Frequenzen, die der Auswahlregel $\Delta M = \Delta m^\mu = \pm 1$ und damit der ENDOR-Bedingung

$$|\omega_i| = 2\pi |v_\mu \pm \frac{1}{2} A_\mu| \quad (4)$$

gehörchen. Daraus lässt sich sofort die Myon-Elektron-Hyperfeinkopplung A_μ ermitteln^[7].

Die Dämpfung λ lässt sich ausdrücken als Summe eines physikalischen Beitrags λ_0 (Restlinienbreite) und einer chemischen Reaktionskonstante erster Ordnung, λ_{chem} . Im Falle einer bimolekularen Reaktion des betrachteten Radikals mit einem Substrat S gilt $\lambda_{chem} = k \cdot [S]$. Da im Verlaufe eines Experiments nur etwa 10^8 Myonen in der Probe gestoppt werden, ist [S] konstant und die Reaktion von idealer pseudoerster Ordnung^[4].

Tabelle 2 gibt einen Vergleich typischer Grössen in der μ SR und der NMR. Entsprechende Werte der gepulsten ESR liegen meist dazwischen. In der NMR ist die Zeitauflösung begrenzt durch die Dauer des Anregungspulses. Dieser erübrigt sich in der μ SR, da die Myonen bereits transversal eingeschossen werden, was zu einer inhärent besseren Auflösung führt. Die Frequenzauflösung andererseits ist gegeben durch die Dauer des FID, der in der μ SR durch die Myonlebensdauer beschränkt ist. Ein NMR-Signal ist proportional der Besetzungsdifferenz der Energieniveaus, was im Gleichgewicht einer kleinen, temperaturabhängigen Polarisation entspricht. In der μ SR ist sie durch die Strahlpolarisation gegeben. Aus diesem Grunde genügen in der μ SR weit weniger Spins zur Aufnahme eines einfachen Spektrums. Die Empfindlichkeit wird weiter gesteigert durch die Einzelteilchen-Zähltechnik.

2.3. Zeitintegrale μ SR in longitudinalem Magnetfeld

Eine neuere Technik geht zurück auf eine Idee von *Abragam*^[8]. Sie benutzt gestoppte Myonen mit einer anfänglichen Spinausrichtung parallel zum angelegten Magnetfeld (rechte Seite von Fig. 1). Somit lassen sich die Spinsysteme über weite Feldbereiche durch einzelne Zeeman-Zustände beschreiben, und es findet keine Zeitentwicklung der Spinpolarisation statt. Es gibt jedoch Feldstärken, bei denen

sich zwei Energieniveaus des betrachteten Spinsystems nahe kommen ohne zu kreuzen (*Avoided Level Crossing*, ALC). Über beschränkte Feldbereiche muss deshalb der Zustand durch eine zeitabhängige Mischung der zwei beteiligten Zeeman-Zustände beschrieben werden. Unterscheiden sich diese Zustände in der z-Komponente des Myonspins, so ist die Zeitentwicklung mit einer Oszillation der Myonpolarisation verbunden. Diese wird meist zeitintegral durch einfaches Zählen der Zerfallspositronen in positiver (N_+) und negativer (N_-) Magnetfeldrichtung nachgewiesen. Bei einer Auftragung der Asymmetrie, $A = (N_+ - N_-)/(N_+ + N_-)$, gegen das Feld erscheint sie als scharfe Resonanz^[9,10].

In Lösungen von nicht zu hoher Viskosität werden durch die rasche Reorientierung der Moleküle anisotrope Anteile der Hyperfeinwechselwirkungen

ausgemittelt. In hohen Feldern sind dann nur Übergänge der Auswahlregel $\Delta M = \Delta(m^\mu + m^k) = 0$ erlaubt, wobei die Spinpolarisation zwischen dem Myon und jeweils einem Kern ausgetauscht wird. Sie erscheinen näherungsweise bei einem angelegten Feld

$$B_r(\Delta M = 0) = \frac{|A_\mu - A_k|}{2(\gamma_\mu - \gamma_k)} \quad (5)$$

wobei A_k die Kern-Elektron-Hyperfeinkopplung und $\gamma_{\mu,k}$ die gyromagnetischen Verhältnisse von Myon und Kern bedeuten. Bei bekanntem A_μ kann also A_k mit seinem Vorzeichen relativ zu A_μ bestimmt werden.

Bei anisotroper Wechselwirkung werden zwei weitere Übergänge erlaubt^[11]. Davon ist einer ein Doppelquantenübergang mit $\Delta M = \Delta(m^\mu + m^k) = \pm 2$, der nur für spezielle Orientierungen der Hyperfeinachsen im Magnetfeld von Bedeutung ist.

Tabelle 2. Vergleich von μ SR und FT-NMR.

	μ SR	FT-NMR
Zeitauflösung	1 ns	1 μ s
Frequenzauflösung	0.5 MHz	0.1 Hz
Kernpolarisation	0.7	10^{-5}
Minimale Anzahl von Spins für einfaches Spektrum	10^7	10^{17}
Detektionsmethode	Einzelteilchen-Zähltechnik	Induktionsspulen

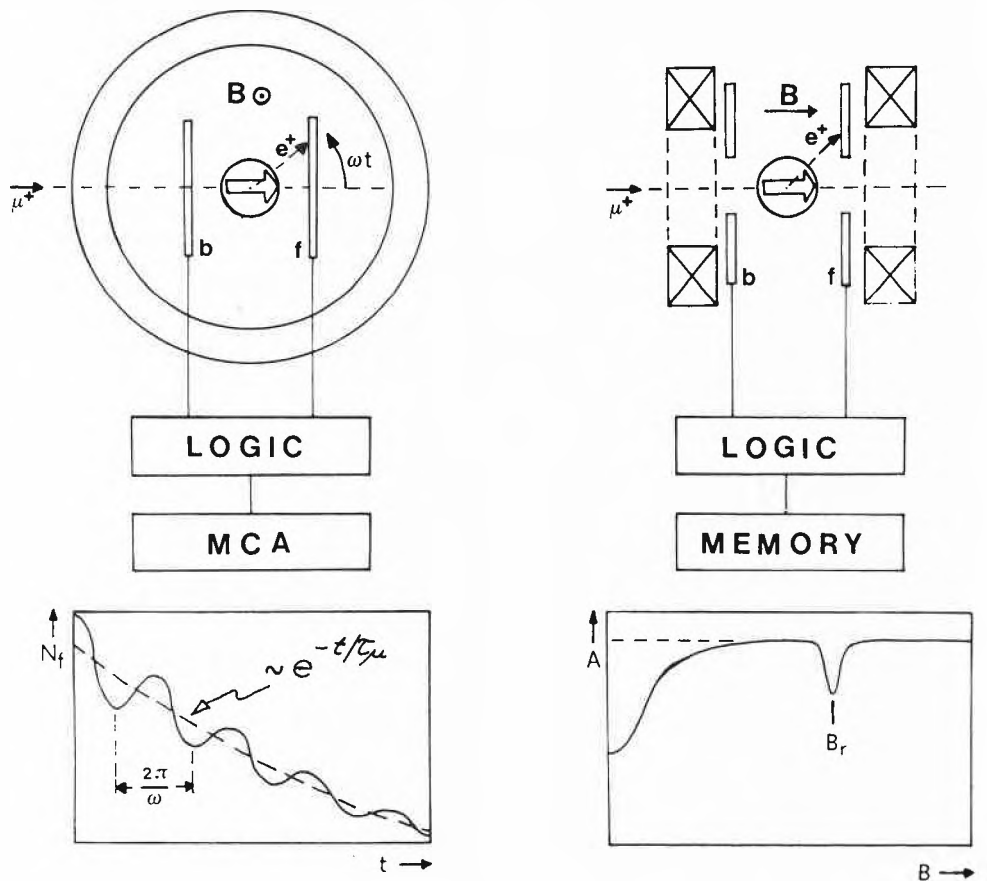


Fig. 1. Blockscheema der μ SR-Apparaturen für zeitdifferenzielle Experimente in transversalen (links) und für zeitintegrale Experimente in longitudinalen Magnetfeldern (rechts). Im Zentrum der Magnetspulen befindet sich die Probe, umgeben von Szintillationszählern, die eintretende Myonen und Zerfallspositronen registrieren. Die Signale werden mit einer schnellen Koinzidenzlogik verarbeitet. Typische Histogramme sind schematisch im untern Bildteil dargestellt.

Je nach Grösse und Ausrichtung der Anisotropien liegt er im Spektrum leicht verschoben von

$$B_r(\Delta M = 2) = \frac{|A_\mu + A_k|}{2(\gamma_\mu + \gamma_k)} \quad (6)$$

der Position, die er bei isotroper Kopplung einnehmen würde.

Viel wichtiger ist ein Übergang mit $\Delta M = \Delta m^\mu = \pm 1$ bei

$$B_r(\Delta M = 1) = \frac{|A_\mu|}{2\gamma_\mu} \quad (7)$$

Fig. 2. zeigt eine Simulation von Pulverspektren für verschiedene Anisotropien ΔA_μ . Die Resonanz erscheint bereits bei ΔA_μ von 0.06 MHz, erreicht bei < 1 MHz die volle Grösse und wird bei weiterer Zunahme nur noch breiter, ohne aber an Intensität einzubüssen. Die Linienbreite ist der Anisotropie in guter Näherung proportional. Das Signal ist deshalb speziell geeignet zum Studium der Reorientierungsdynamik von Radikalen in Umgebungen mit ausrichtender Wechselwirkung, z. B. bei Adsorbaten auf Oberflächen sowie bei Einschlüssen in Flüssigkristallen oder normalen Kristallen, besonders wenn sie eine plastische Phase aufweisen.

3. Das Cyclohexadienyl-Radikal

3.1. Beobachtung in flüssiger Phase

3.1.1. Transversalfeld- μ SR

Das Cyclohexadienyl-Radikal, C_6H_7 , wurde mit ESR-Methoden in bestrahltem Benzol nachgewiesen^[12]. Im Falle von γ -bestrahltem Deuteriobenzol in Adamantan wurde auch C_6D_6H gefunden^[13]. Die Mu-substituierten Isotopomeren, C_6H_6Mu und C_6D_6Mu , gehören zu den ersten organischen Radikalen, die mittels μ SR beobachtet wurden^[14].

Ausschnitte aus FT- μ SR-Spektren im Bereich der Radikallinien sind in Fig. 3 gezeigt. Wie in allen Spektren organischer Verbindungen erscheint bei tieferer Frequenz (hier bei 40.6 MHz) eine weitere, starke Linie, die zu Myonen in diamagnetischer Umgebung gehört. Die Radikallinien sind symmetrisch angeordnet bezüglich der gestrichelten Linie bei $\frac{1}{2}A_\mu$ (Gleichung (4) für $A_\mu > 2\nu_\mu$). In hohen Feldern, hier 3000 Gauss, werden nur zwei Linien beobachtet. Die Summe der zugehörigen Frequenzen, 514.6 MHz für C_6H_6Mu und 520.0 MHz für C_6D_6Mu , entspricht gerade A_μ . Die entsprechenden reduzierten Werte $A'_\mu = A_\mu \cdot \mu_p / \mu_\mu = 0.3142 \cdot A_\mu$ (8)

betragen 161.7 MHz und 163.4 MHz. Bei mittleren Feldern werden die Linien aufgespalten, da die Hochfeldnäherung nicht mehr gilt und die Protonenspins nicht mehr genügend vom Myon entkoppelt sind. Die weitaus grösste Protonenkopplung gehört

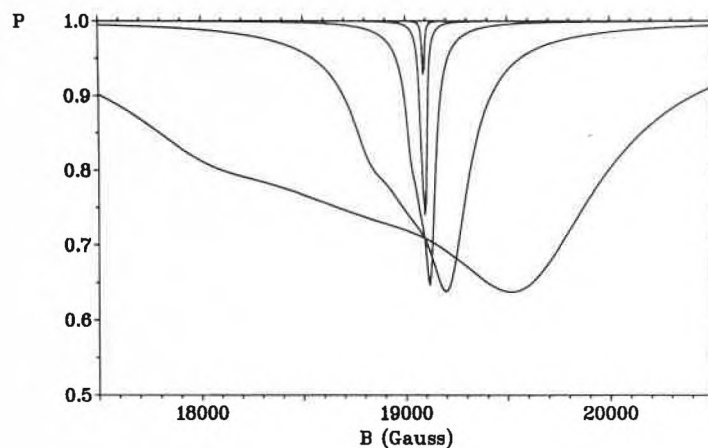


Fig. 2. Simulierte Longitudinalfeldresonanz der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ im Pulverspektrum des Cyclohexadienyl-Radikals für Hyperfein-Anisotropien $\Delta A_\mu = (x, x, -2x)$ mit $x = 0.06, 0.25, 1.0, 4.0, 16$ MHz (von innen nach aussen).

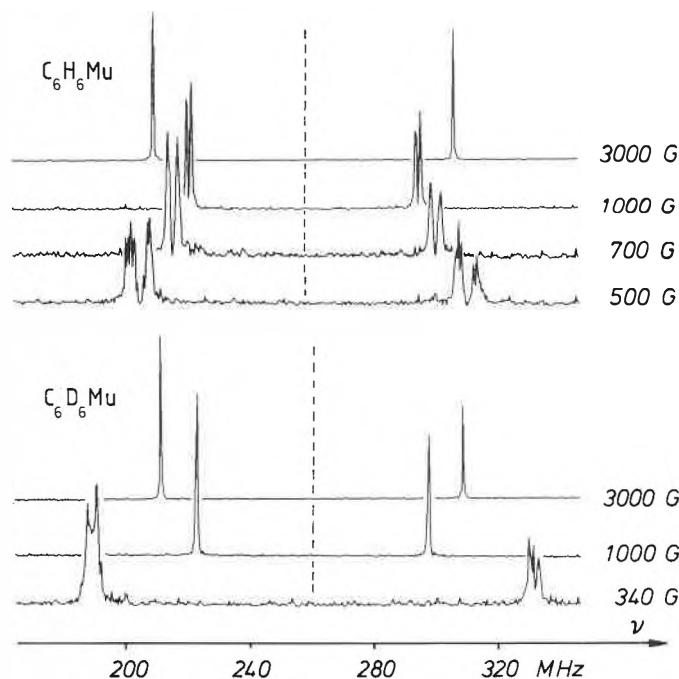


Fig. 3. μ SR-Fourierspektren von Cyclohexadienyl-Radikalen, beobachtet bei der Bestrahlung von Benzol und Perdeuteriobenzol in mittleren und hohen transversalen Magnetfeldern. Die unterschiedlichen Aufspaltungsmuster sind auf die ungleichen magnetischen Momente von H und D zurückzuführen.

zum dem Myon benachbarten Methylenkern. Ist er ein Proton, wie in C_6H_6Mu , so spaltet er die Linien bereits bei 1000 Gauss auf^[7]. Ist er ein Deuteron, so sind wegen seines viel kleineren magnetischen Moments die Linien beim gleichen Feld noch unaufgespalten (vgl. C_6D_6Mu). Dieser Effekt kann in substituierten und selektiv deuterierten Verbindungen zur Zuordnung der Isomeren verwendet werden^[15].

3.1.2. ALC- μ SR

Für C_6H_6Mu in flüssiger Lösung erwartet man vier ALC-Resonanzen (vgl. Ab-

schnitt 2.3), je eine für jeden Satz von äquivalenten Kernen. Eine Simulation unter Verwendung von $A'_\mu = 161.7$ MHz und von Literaturdaten^[16] für A'_p von 126.1 MHz für das Methylenproton und -25.1 MHz, $+7.5$ MHz bzw. -36.2 MHz für die Protonen in *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-Stellung ist in Fig. 4 abgebildet. Sie zeigt, dass grosse Kernkopplungen grosse Signale geben und dass die Linien im Spektrum nach dem Vorzeichen der Kernkopplung geordnet erscheinen, was bei konventionellen Techniken der magnetischen Resonanz nicht der Fall ist. Die intensiveren drei der zuge-

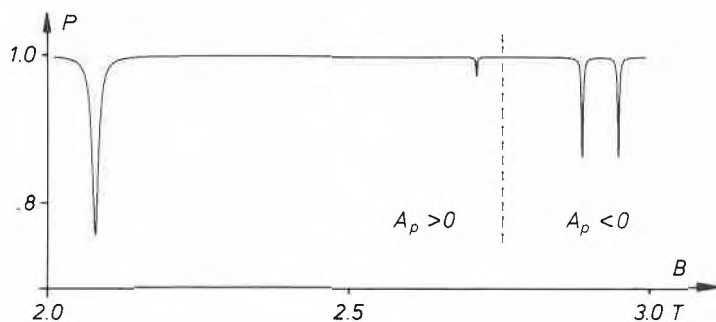


Fig. 4. Simulation des ALC- μ SR-Spektrums von C_6H_6Mu bei isotroper Kopplung. Die vier Resonanzen gehören zu den Protonen in methylen-, meta-, ortho- und para-Position (von links nach rechts).

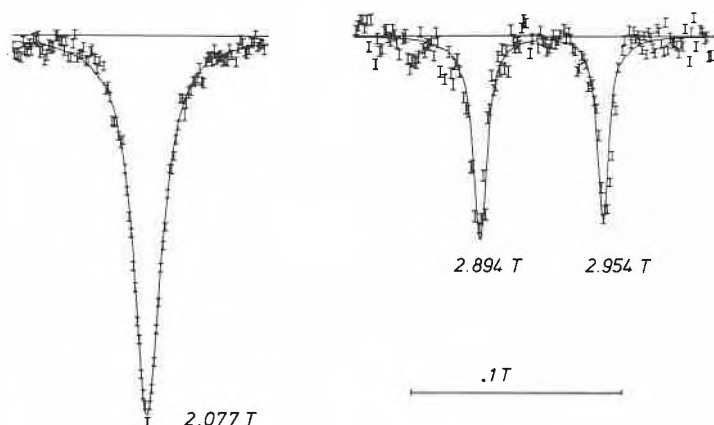


Fig. 5. Experimentelle ALC-Resonanzen, beobachtet in flüssigem Benzol bei 293 K (1 Tesla entspricht 10^4 Gauss).

hörigen experimentellen Linien sind in Fig. 5 wiedergegeben.

3.2. Beobachtung in andern Phasen

3.2.1. Festkörper

Schon früh wurde C_6H_6Mu unter Anwendung der Transversalfeldtechnik in polykristallinem Benzol beobachtet^[17]. Die Linien sind jedoch inhomogen verbreitert. Erfolgreich war auch die Untersuchung eines Durol-Einkristalls. Aus der Orientierungsabhängigkeit der Spektren wurde die Anisotropie des Hyperfeintensors bestimmt^[18].

Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus dem ALC-Spektrum von gefrorenem Benzol. Das Signal bei 2.08 Tesla entspricht der stärksten Linie in flüssiger Phase (Fig. 5). Die zwei zusätzlichen Linien fehlen im Flüssigkeitsspektrum. Es handelt sich um die Übergänge, die nur bei anisotroper Kopplung erlaubt sind. Der kleinere entspricht $|\Delta M| = 2$ (Gleichung (6)). Da er nur in bestimmten Orientierungen von Kristallen auftritt, folgern wir, dass beim einfachen Abkühlen der Flüssigkeit ein Einkristall gewachsen ist. Dieses Verhalten ist für Benzol nicht ungewöhnlich. Fig. 6 zeigt ebenfalls eine Simulation des Spektrums, wie es aufgrund der in Durol

gemessenen Anisotropie für Methylenkerne erwartet wird^[18]. Die Linienpositionen stimmen mit dem Experiment überein, aber die Breite des Übergangs $|\Delta M| = 1$ ist in der Simulation um einen Faktor 3.5 zu gross. Dies kann mit einer speziellen Orientierung des Radikals im Magnetfeld zu-

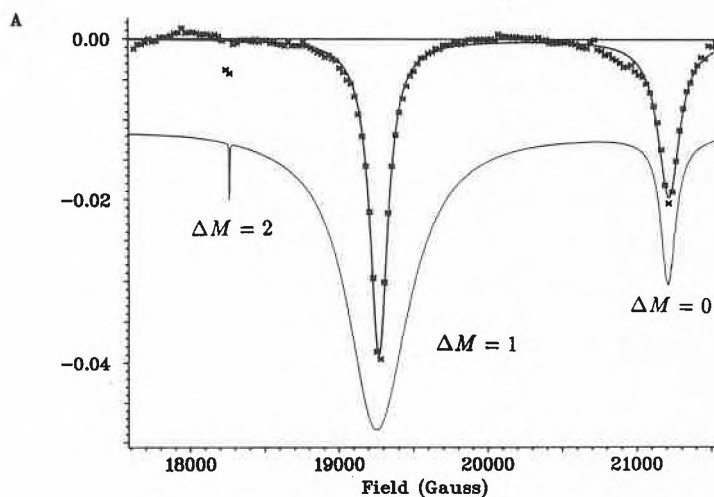


Fig. 6. Ausschnitt aus dem ALC- μ SR-Spektrum bei der Bestrahlung von festem Benzol. Die intensivste Resonanz reagiert sehr empfindlich auf Hyperfeinanisotropie (vgl. Fig. 2). Unter Annahme von polykristallinem Material entspricht sie hier $\Delta A_\mu = (1.8, 1.8, -3.6)$ MHz. Versetzt darunter ist das auf der Basis der Durol-Daten erwartete Einkristallspektrum mit $\Delta A_\mu = (9.6, 0.8, -10.4)$ MHz gezeigt.

sammenhängen. Alternativ ist der Befund so zu deuten, dass C_6H_6Mu im Benzolkristall noch um eine Achse rotieren kann, so wie es auch für das Benzolmolekül bekannt ist^[19]. Messungen der Temperaturabhängigkeit, die zwischen den beiden Interpretationen unterscheiden können, stehen noch aus. Analoge Experimente mit Norbornen in der plastischen Phase haben aber gezeigt, dass Radikale sehr wohl auch im Festkörper noch sehr beweglich sein können^[20] und dass der Übergang $|\Delta M| = 1$ sich ausgezeichnet zum Studium der verbleibenden Anisotropie eignet.

3.2.2. Ein oberflächenadsorbiertes Radikal

NMR-Spektroskopie ist eine gebräuchliche Technik, um Wechselwirkung und Beweglichkeit von diamagnetischen Adsorbaten auf Oberflächen zu studieren. Über Radikale ist diesbezüglich wenig bekannt. Kürzlich gelang es mittels μ SR, das dynamische Verhalten eines Radikals vom Allyl-Typ auf der Oberfläche von Quarzpulver als Funktion der Temperatur zu untersuchen^[21]. Wie in Fig. 7 gezeigt, konnte aber auch das Cyclohexadienyl-Radikal in einer unimolekularen Schicht von Benzol auf einer SiO_2 -Oberfläche beobachtet werden^[22]. Die Amplitude der hochfrequenten Linie ist sehr klein. Dies ist auf einen Verlust der Phasenkohärenz des Myons wegen der Spinentwicklung während einer nicht vernachlässigbaren Lebensdauer des Radikalvorläufers zurückzuführen. Der Effekt beweist einerseits die Existenz von Mu als transientem Zustand, zeigt aber andererseits auch eine Grenze der Transversalfeld- μ SR auf. Die Myonpolarisation in Radikalen, deren Bildung nicht innerhalb von 10^{-9} s nach dem Stoppen des Myons erfolgt, ist schon beträchtlich reduziert. Man kann deshalb mit dieser Technik Radikale nur in reiner Substanz oder in relativ konzentrierter Lösung beobachten.

ALC- μ SR-Experimente zur Untersuchung von oberflächenadsorbierten Cy-

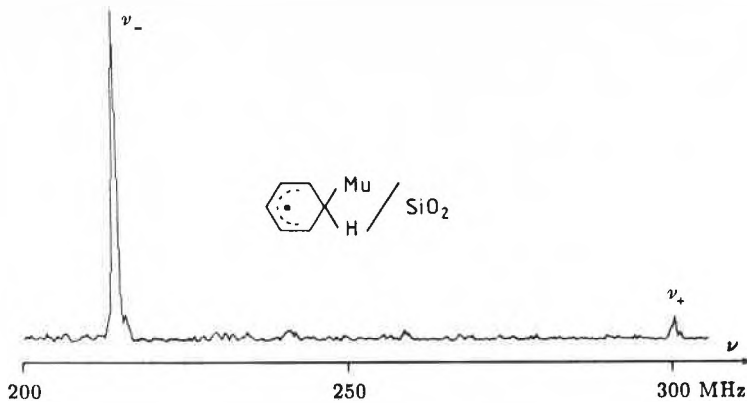


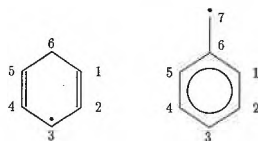
Fig. 7. μ SR-Fourierspektrum eines oberflächenadsorbierten Cyclohexadienyl-Radikals, beobachtet im transversalen Magnetfeld von 3000 Gauss bei der Bestrahlung von SiO_2 -Pulver mit unimolekularer Benzol-Bedeckung der Oberfläche.

clohexadienyl-Radikale stehen zur Zeit noch aus. Es wird aber erwartet, dass die Longitudinalfeldtechnik hierfür viel besser geeignet ist, da keine transversale Phasenkohärenz erforderlich ist. Es genügt, dass das Radikal innerhalb der Myonlebensdauer gebildet wird. Dies ermöglicht eine Beobachtung noch bei einer um drei Größenordnungen längeren Lebensdauer des Radikalvorläufers^[2]. In der Tat wurde das Cyclohexadienyl-Radikal unter Anwendung der ALC-Technik bereits in verdünnten Lösungen mit einer Benzolkonzentration $< 10^{-3}$ M beobachtet.

4. Struktur und Hyperfeinkopplungen des Cyclohexadienyl-Radikals im Vergleich mit dem Benzyl-Radikal

4.1. Räumliche Struktur

Radikale von Cyclohexadienyl-Typ sind mittels μ SR einfach zugänglich. Mittels ESR wurden sie wegen der grossen Linienzahl im Spektrum nicht sehr häufig untersucht^[12]. Hingegen gibt es systematische ESR-Studien über Radikale des Benzyl-Typs^[23-28]. Die beiden Radikaltypen sind allerdings in ihrer elektronischen Struktur verwandt, und ein Vergleich von Substituenteneinflüssen auf Kopplungskonstanten (Abschnitt 5.2) zeigt eine erstaunliche Korrelation.



MNDO-Rechnungen ergeben erwartungsgemäss für beide Radikale eine planare Struktur. Dies erlaubt die Unterscheidung von Wellenfunktionen der σ - und π -Symmetrie und somit die Diskussion von induktiven und mesomeren Effekten. Die Bindungslängen des Kohlenstoffgerüsts sind in Tabelle 3 angegeben.

Im Ring liegen sie abwechselungsweise unter und über dem entsprechenden Wert von Benzol (0.1407 nm), wobei die Abweichungen für Benzyl beträchtlich kleiner sind als für Cyclohexadienyl. C^1-C^6 ist in beiden Fällen die längste Bindung, aber sie ist immer noch kürzer als eine C-C-Einfachbindung (0.1539 nm in $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$). Es ist zu erwarten, dass dies zur ungewöhnlich hohen Kopplung der Methylenprotonen in Cyclohexadienyl beiträgt.

4.2. Elektronenstruktur und Hyperfeinkopplungen

Wir sind gewohnt, das Cyclohexadienyl-Radikal als System mit 5 π -Elektronen zu betrachten. Die beiden $1s$ -Orbitale der Methylen-H-Atome präsentieren sich aber wie die Lappen eines p-Orbitals und konjugieren deshalb mit dem π -System des Rings^[29]. Zusammen mit p_z von C^6 ergibt sich damit ein zum Benzyl-Radikal isoelektronisches System mit 7 π -Elektronen.

Die UHF-INDO-Methode ermöglicht die Berechnung je eines separaten Satzes von Wellenfunktionen für Elektronen mit Spin α und für solche mit Spin β . Fig. 8 zeigt die Resultate für die α - π -Orbitale beider Radikale, basierend auf der Geometrie in Tabelle 3. Die Flächen der

Kreise entsprechen dem Quadrat der Koeffizienten der Atomorbitale, im Falle der Methylen-H-Atome von Cyclohexadienyl der Summe beider Atome. Die Verwandtschaft zwischen den beiden Radikalen ist offensichtlich.

Für jedes α -MO existiert ein entsprechendes, ähnliches β -MO. Sind beide besetzt, so kompensieren sich die Beiträge zur Spindichte bis auf einen kleinen Rest, genannt Spinpolarisation. Wegen der ungeraden Anzahl von Elektronen in einem Radikal ist das dem höchsten besetzten α -MO entsprechende β -MO, $3B_2$ in unserem Falle, unbesetzt. $3B_2$ bestimmt daher weitgehend die Spindichteverteilung im Radikal. Wegen der Knoten auf C^2 , C^4 und C^6 beschränkt sich die Spinpopulation im wesentlichen auf die *ortho*- und *para*- sowie auf die exocyclische Position. Am Beispiel der Methylenprotonen von Cyclohexadienyl lassen sich die unterschiedlichen Beiträge der verschiedenen Orbitale aufzeigen: 71.5% der Spinpopulation stammt von $3B_2$, 10.4% von den restlichen π -Orbitalen und 18.1% von den σ -Orbitalen. Die beträchtliche Polarisation des σ -Systems durch $3B_2$ erschwert eine saubere Unterscheidung von induktiven und mesomeren Effekten, zeigt aber, dass auch energetisch tiefliegende Substituentenorbitale die Spindichteverteilung im Ring erheblich beeinflussen können.

Der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Kopplungskonstanten in Tabelle 4 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Die Abweichung in der *meta*-Position ist typisch für Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome mit negativer Spinpopulation gebunden sind. Sie deckt sich mit allgemeinen Erfahrungen mit der INDO-Methode.

4.3. Isotopeneffekte

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten für die Methylenkerne in $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mu}$ (161.7 MHz für A'_μ und 126.1 MHz für A_μ) mit denen in C_6H_7 (134.1 MHz) zeigt beträchtliche Isotopeneffekte auf. Sie beruhen auf der Anharmonizität der Bindung, die dazu führt, dass C-Mu im dynamischen Mittel um fast 5% länger ist als C-H^[30].

Tabelle 3. MNDO-Resultate für C-C-Bindungslängen [nm].

	r_{12}	r_{23}	r_{16}	r_{67}
Cyclohexadienyl	0.1370	0.1426	0.1504	
Benzyl	0.1397	0.1408	0.1437	0.1399

Tabelle 4. Proton-Hyperfeinkopplungskonstanten [MHz].

	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	C^6/C^7	Ref.
Cyclohexadienyl					
Experiment	(-)25.3	7.8	(-)37.1	134.1	[13]
INDO-Rechnung	-28.6	12.5	-33.3	193.1	
Benzyl					
Experiment	(-)14.4	4.8	(-)17.2	45.7	
INDO-Rechnung	-20.0	12.0	-18.8	45.8	

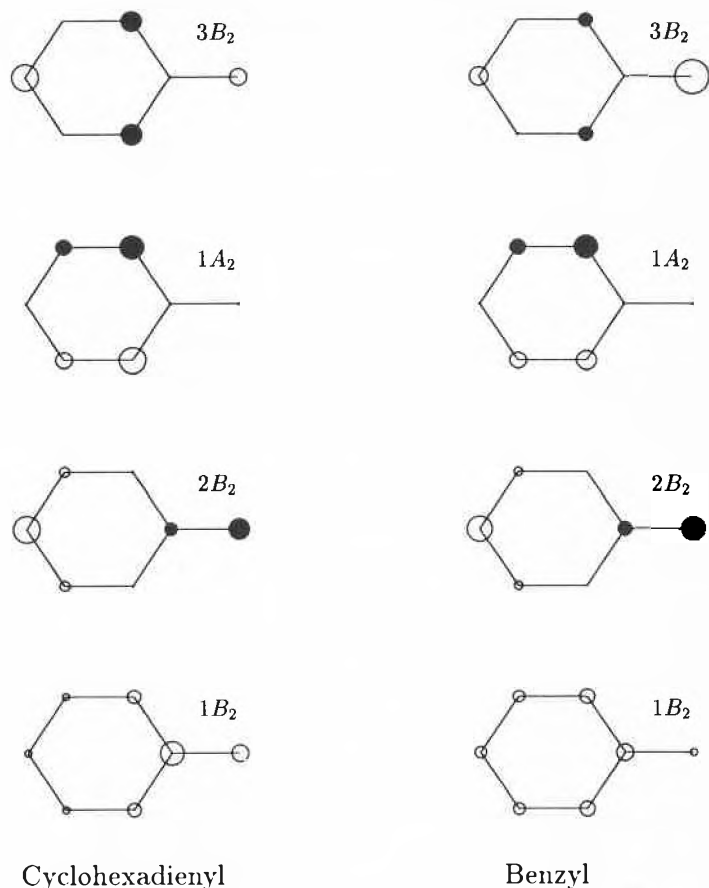


Fig. 8. INDO-Wellenfunktionen für mit Spin α besetzte π -MOs. Die Ähnlichkeit zeigt den isoelektronischen Charakter von Cyclohexadienyl und Benzyl.

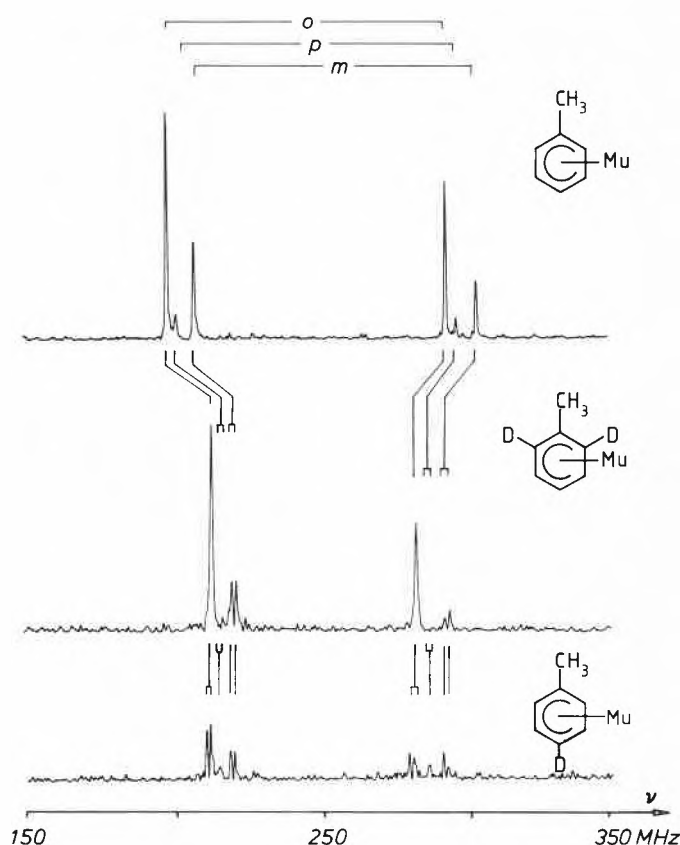


Fig. 9. μ SR-Fourierspektren von isotomeren Toluolen bei 3000 Gauss (oben) und bei 1000 Gauss (Mitte und unten). Anhand der Aufspaltung von Linien (vgl. Fig. 3) lassen sich die Linien den drei Isomeren zuordnen.

5. Substituenteneinflüsse auf Hyperfeinkopplungskonstanten

5.1. Einfach substituierte Radikale

Der Einfluss von Substituenten auf Kopplungskonstanten ist bei Cyclohexadienyl-Radikalen oft nicht sehr gross. Deshalb ist bei der Zuordnung von Strukturen zu Spektren besondere Vorsicht geboten. Das Vorgehen sei hier anhand der Isomeren des methylsubstituierten Radikals illustriert.

Fig. 9 zeigt drei Spektren, die bei der Bestrahlung von Toluol mit positiven Myonen gemessen wurden^[15]. Im transversalen Magnetfeld von 3000 Gauss werden drei Linienpaare beobachtet (oberes Spektrum). Die zugehörigen reduzierten Kopplungskonstanten A'_μ betragen 153.8 MHz, 155.9 MHz und 160.0 MHz. Sie weichen also um weniger als 5% vom Wert 161.7 MHz des unsubstituierten Radikals ab und sind offensichtlich typisch für Cyclohexadienyl-Radikale. Wie Fig. 3 zu entnehmen ist, erwartet man in einem mittleren Feld von 1000 Gauss eine Aufspaltung der Linien, sofern sich in der Methylengruppe des Radikals neben dem Myon noch ein Proton befindet. Die Aufspaltung verschwindet, wenn der zweite Methylkern ein Deuteron ist. Die zwei intensiven, nicht aufgespaltenen Linien, die mit *ortho*-Dideuteriotoluol (mittleres Spektrum) beobachtet werden, lassen sich deshalb dem *ortho*-Mu-Addukt zuordnen. Analog identifiziert das kleine Signal, das bei *para*-Deuteriotoluol (unteres Spektrum) unaufgespalten erscheint, das *para*-Mu-Addukt. Das *ipso*-Addukt hat kein Proton in der Methylengruppe und darf deshalb keine Aufspaltung zeigen; es wird hier nicht beobachtet. Das verbleibende Linienpaar gehört deshalb zum *meta*-Mu-Addukt.

Der Substituenteneinfluss ist am kleinsten in der *meta*-Position. Dies war zu erwarten, da das die Spindichteverteilung im Radikal hauptsächlich bestimmende Orbital ($3B_2$ in Fig. 8) an dieser Stelle einen Knoten aufweist. Weiter nehmen wir zur Kenntnis, dass das *ortho*-Methylcyclohexadienyl-Radikal auch mittels ESR-Spektroskopie beobachtet wurde und dass der Substituenteneinfluss der Methylgruppe in Übereinstimmung ist mit der Zuordnung der μ SR-Spektren.

Die Signalamplituden entsprechen einer Verteilung der Myonpolarisation von 48% für das *ortho*-, 35% für das *meta*- und 17% für das *para*-Addukt. Eine ähnliche, nahezu statistische Verteilung wurde bei der Addition von thermischem Tritium an Toluol gefunden^[31]. Dies zeigt, dass kinetische Isotopeneffekte bei der Addition von Wasserstoffatomen an Arene die Verteilung auf die verschiedenen Isomere kaum beeinflussen.

Aufgrund der Erfahrungen, dass ein Substituent in *meta*-Stellung einen geringeren Einfluss auf die Kopplungskonstanten hat als in *ortho*- oder *para*-Stellung und dass die *ortho*- und *meta*-Addition

statistisch gegenüber der *para*-Addition um einen Faktor zwei begünstigt sind, lassen sich die 73 bisher beobachteten monosubstituierten Cyclohexadienyl-Radikale zuordnen^[32]. Kontrollen durch Vergleich mit Daten von deuterierten Verbindungen oder aus ESR-Experimenten brachten bisher keinen Widerspruch. Dabei ist zu bemerken, dass Substituenten, die mit dem π -System des Radikals konjugieren und dadurch Spindichte aus dem Ring abziehen können, die Kopplungskonstanten wesentlich stärker beeinflussen als Methyl. Beispiele dafür sind in Fig. 10 gezeigt. Schwieriger zu verstehen ist die Tatsache, dass bei konjugierenden Substituenten der Effekt in *para*-Stellung oft grösser wird als in *ortho*-Stellung. Diese Komplexität spiegelt die Vorhersage der INDO-Rechnung, dass das höchste besetzte Orbital ($3B_2$) nicht allein verantwortlich ist für die Spindichteverteilung.

5.2. Vergleich mit ESR-Daten für das Benzyl-Radikal

Fig. 8 zeigte eine grosse Ähnlichkeit der berechneten Molekülorbitale von Cyclohexadienyl und Benzyl. Es ist nun interessant zu prüfen, ob sich diese isoelektronische Struktur auch experimentell bestätigen lässt. Zur Beantwortung dieser Frage definieren wir in Anlehnung an ESR-Untersuchungen über die Kopplung von α -Protonen im Benzyl-Radikal^[23] für Cyclohexadienyl einen Substituentenparameter σ_x

$$A'_\mu = A_\mu^0 (1 - \sigma_x) \quad (9)$$

wobei $A_\mu^0 = 161.7$ MHz die Kopplung im unsubstituierten Radikal bedeutet. In 21 Fällen existieren sowohl μ SR-Daten für das Cyclohexadienyl- als auch ESR-Daten aus verschiedenen Quellen^[23-28] für das Benzyl-Radikal. Die zugehörigen σ_x -Werte sind in Fig. 11 gegeneinander aufgetragen. Mit Ausnahme des etwas umstrittenen Punktes für *ortho*-F finden wir eine klare Korrelation. Diese ist besonders bemerkenswert, da anhand der Benzylprotonen die ausschliesslich auf Spinpolarisation zurückzuführende Spindichte in der Knotenebene des π -Systems gemessen wird, während die Kopplung des Myons im Cyclohexadienyl-Radikal primär auf die maximale π -Spindichte anspricht. Damit ist nicht nur der isoelektronische Charakter der Radikale bestätigt, sondern auch die McConnell-Relation, die besagt, dass sich die Spindichte auf α -Protonen im gleichen Mass ändert wie die Spinpopulation auf dem benachbarten Kohlenstoffatom^[33].

5.3. Mehrfach substituierte Cyclohexadienyl-Radikale

5.3.1. Methylsubstitution

Die Substituenteneinflüsse auf die Kopplungskonstanten von mehrfach substituierten Radikalen werden in Analogie zu Gleichung (9) beschrieben durch^[2]

$$A'_\mu = A_\mu^0 \prod_X (1 - \sigma_X) \prod_{XY} (1 - \Delta_{XY}) \quad (10)$$

Dabei ist $\prod_X (1 - \sigma_X)$ der kumulative Einfluss aller Einfachsubstitutionen. $\prod_{XY} (1 - \Delta_{XY})$ korrigiert für alle paarweisen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten. Dies wird anhand der mehrfach methylsubstituierten Cyclohexadienyl-Radikale in Fig. 12 veranschaulicht. Aus der Analyse der Daten von Toluol kennen wir die Substituentenparameter $\sigma_o = 0.0486$, $\sigma_m = 0.0103$ und $\sigma_p = 0.0354$.

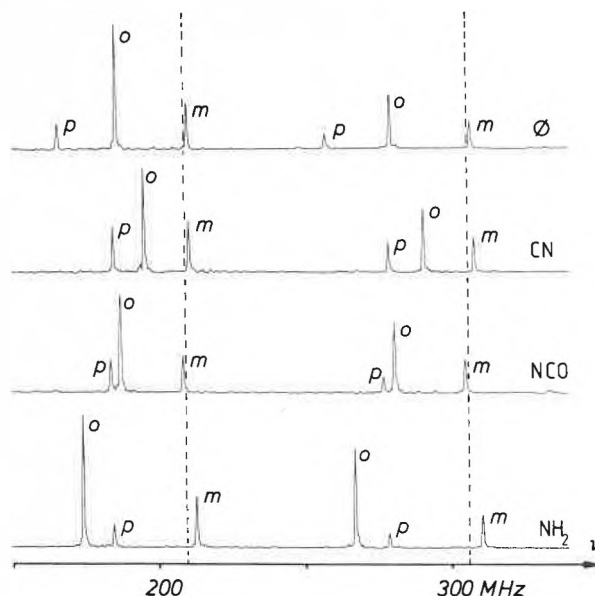


Fig. 10. μ SR-Fourierspektren, beobachtet mit (von oben nach unten) Biphenyl, Benzonitril, Phenylisocyanat und Anilin im transversalen Magnetfeld von 3000 Gauss. Die Substituenten haben einen markanten Einfluss auf die Kopplungskonstanten (Linienpositionen) und auf die Intensitätsverteilung. Letztere erscheint verstärkt, da üblicherweise das Betragsquadrat der Fourier-Amplitude aufgetragen wird.

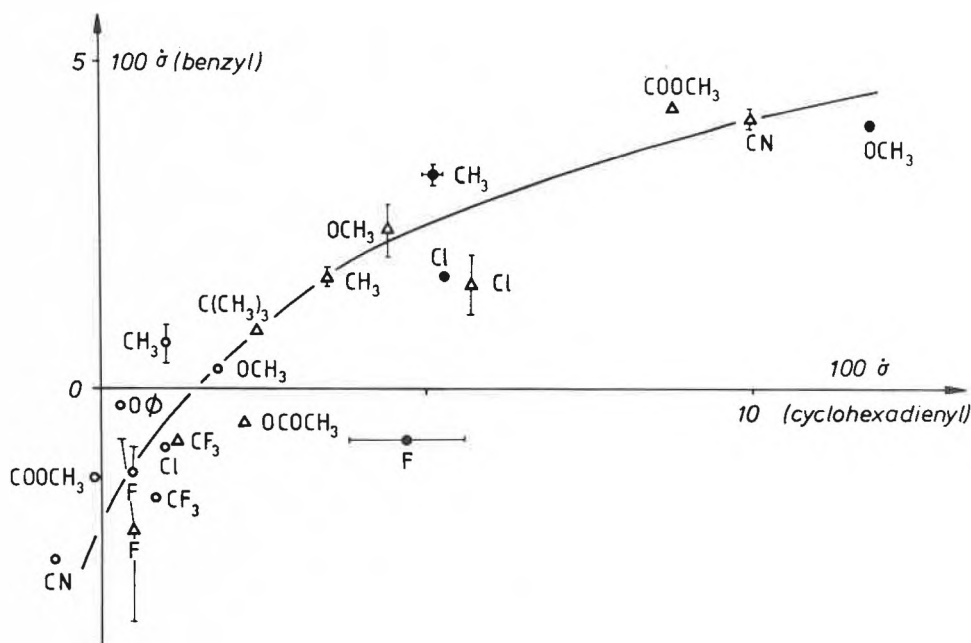


Fig. 11. Die Korrelation der Substituentenparameter σ_x der Hyperfeinkopplung von α -Protonen von Benzyl und des Myons in Cyclohexadienyl bei *ortho*- (●), *meta*- (○) und *para*-Substitution (△) zeigt den isoelektronischen Charakter der beiden Radikale.

Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung können wir damit eine erste Vorhersage für die Kopplungen in mehrfach substituierten Radikalen machen. Diese stimmt noch schlecht mit dem Experiment überein (○). Aus den zweifach substituierten Radikalen bestimmen wir nun die Wechselwirkungsparameter $\Delta_{o,o} = -0.0013$, $\Delta_{o,p} = -0.0045$, $\Delta_{m,p} = -0.0099$, $\Delta_{m,m} = +0.0001$, $\Delta_{o,m} = \Delta_{1,2} = -0.0181$ und $\Delta_{o,m} = \Delta_{1,4} = +0.0036$. Diese Korrektur bringt definitionsgemäss sechs der

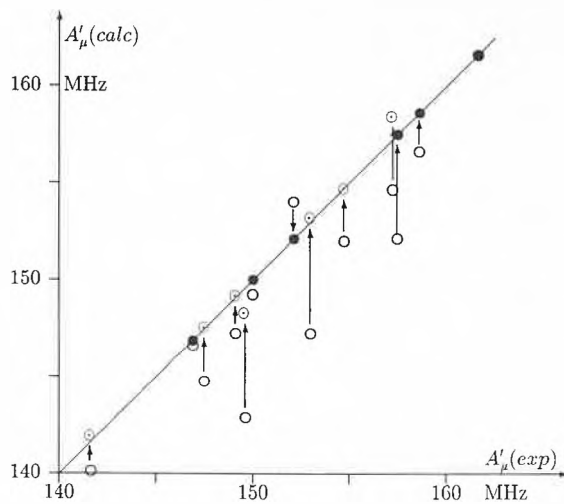


Fig. 12. Auftragung der Korrelation von berechneten und experimentellen Myon-Hyperfeinkopplungen zur Untersuchung von Substituentenwechselwirkungen in mehrfach methylsubstituierten Cyclohexadienyl-Radikalen (Bedeutung der Symbole im Text).

Werte in Fig. 12 auf die Gerade (●). Bemerkenswert ist, dass somit auch die Werte für die drei- und vierfach substituierten Radikale (○) annähernd auf die Gerade fallen. Dies zeigt, dass höhere Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Es lässt den Schluss zu, dass auch mehrere benachbarte Methylgruppen die Planarität des Radikals kaum beeinträchtigen. Eine ähnlich gute Korrelation wurde auch für bis fünffach fluorsubstituierte Cyclohexadienyl-Radikale erhalten.

Bezüglich der Selektivität der Mu-Addition gilt ein analoges kumulatives Verhalten wie für die Kopplungskonstanten (Gleichung (10)), wobei die Wechselwirkungsterme vernachlässigt werden können. Wie schon die Verteilung der Myonpolarisation in Toluol gezeigt hat, ist Addition in *ortho*-Stellung zur Methylgruppe leicht bevorzugt. Bei mehrfach substituierten Benzolen wird auch *ipso*-Addition beobachtet, sie ist jedoch gegenüber den unsubstituierten Positionen um einen Faktor ≈ 3 unterdrückt^[2,32]. Generell wird für Mu-Addition eine im Vergleich zu H-Addition etwas geringere, aber qualitativ gleiche Selektivität gefunden.

5.3.2. Die Frage der *capto-dativen* Stabilisierung

Es ist weitgehend anerkannt, dass *capto-dative* Substitution eines Radikalzentrums zu einer Stabilisierung führt, welche die Summe der Stabilisierungen durch einzelne Substituenten übersteigt, während die Kombinationen Acceptor/Acceptor und Donor/Donor eine destabilisierende Wirkung haben. Dieses Prinzip wird in der Organischen Chemie bei Synthesen mit radikalischen Zwischenstufen erfolgreich angewendet^[34].

Stabilisierung beruht oft auf zusätzlicher Delokalisation von Elektronen. Da dabei gleichzeitig die Spindichte delokalisiert wird, wurde vorgeschlagen, dass das Ausmass von *capto-dativer* Stabilisierung

besonders leicht anhand der Abnahme von Kopplungskonstanten nachgewiesen werden könnte. Die Kopplungen der Methylprotonen in 3,7- und 7,7-cyano-methoxy-substituierten Benzyl-Radikalen zeigten in der Tat ein entsprechendes Verhalten^[35].

In der Darstellung durch Gleichung (10) erwarten wir nach diesem Konzept positive Wechselwirkungsparameter A_{XY} für *capto-dative* Substitution und negative Werte, wenn beide Substituenten Acceptoren oder beide Donoren sind. 36 Werte aus einer systematischen Untersuchung sind in Tabelle 5 zusammengetragen. Darin gilt CN als typischer Acceptor und OCH₃ als typischer Donor, während CH₃, F und Cl relativ schwache Substituenten sind. Mit Ausnahme des schwach positiven Wertes für *o,p*-Cl-Substitution ist die Erwartung bezüglich Vorzeichen bei *o,o'*- und bei *o,p*-Substitution erfüllt. Sobald jedoch die *meta*-Position substituiert ist, zeigen die Vorzeichen kein systematisches Verhalten mehr. Dies bedeutet kaum, dass *capto-dative* Stabilisierung hier nicht in Kraft wäre. Aufgrund der Spinpolarisationseffekte, die gerade bei den delokalisierten Systemen ausserordentlich wichtig sind, ist die Spindichteverteilung kein gutes Mass mehr für die Elektronendelokalisation. Dies gilt insbesondere für Atome mit negativer Spindichte, wie sie in *meta*-Stellung anzutreffen sind.

Ortho/meta-Substitution kann entweder in den Positionen 1,2 oder 1,4 (Tabelle 5)

erfolgen. Dies führt zu sehr unterschiedlichen A_{XY} -Werten. Eine solche Asymmetrie kann durch Zumischung von A₂-Charakter zum Leitorbital der Spindichteverteilung erreicht werden. Weiters sind die kleinen Werte für Chlor bemerkenswert; offensichtlich wechselwirken zwei Chloratome kaum über den Ring.

6. Radikalkinetik

6.1. Sekundäre Isotopeneffekte

Ein kinetischer Isotopeneffekt wird sekundär genannt, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die Bindung zum Isotop weder gebildet noch gebrochen wird. Trotzdem können beachtliche Effekte auftreten, wenn sich Kraftkonstanten von Normalschwingungen, an denen das Isotop wesentlich beteiligt ist, zwischen Edukt und Übergangszustand ändern. Dies ist oft bei Hybridisierungsänderungen der Fall^[36].

Aufgrund der Bildung durch Mu-Addition ist das Isotop in Mu-substituierten Radikalen in β -Stellung zum reaktiven Zentrum, bei delokalisierten Radikalen wie Cyclohexadienyl allenfalls noch weiter entfernt, gebunden. β -Deuterium-Isotopeneffekte wurden vor allem bei Solvolysereaktionen vom Typ S_N1 gefunden, wo sie etwa 5–15% pro Deuteriumatom ausmachen^[36]. Sie werden mit der isotonenabhängigen hyperkonjugativen Stabilisierung des Carbeniumions erklärt. In radikalischen Prozessen, wo das p-Orbital halb besetzt und deshalb weniger elektronenziehend ist als im Carbeniumion, machen die Effekte nur noch etwa 2% aus pro Deuteriumatom.

Es ist schwierig, kinetische Daten zu finden, die einen exakten Vergleich der Reaktionskonstanten von Mu-substituierten Radikalen und deren H-Analogen zulassen. Die Isotopeneffekte scheinen oft im Bereich der Messfehler zu liegen. Einen besseren Anhaltspunkt erhält man durch die Betrachtung von reversiblen Reaktionen, bei denen Mu-Substitution die Symmetrieartung von Edukt und Produkt bricht. Ein gutes Beispiel ist die Ringinversion des Cyclopentyl-Radikals, bei der Mu-Substitution eine Energiedifferenz von 1.4 kJ·mol⁻¹ zwischen den beiden Konformeren verursacht^[30]. Dies entspricht kinetischen Isotopeneffekten von je ca. 30%

Tabelle 5. Parameter für die Wechselwirkung zweier Substituenten in Einheiten von 100A_{XY}.

Position von X, Y	X = CH ₃ Y = CH ₃	F F	Cl Cl	OCH ₃ OCH ₃	OCH ₃ CN	CN OCH ₃
1,5 \equiv <i>o, o'</i>	-0.13	-1.93	-0.24	-2.62	+2.62	+2.62
1,2 \equiv <i>o, m</i>	-1.81	-1.62	-0.46	-7.07	+0.72	-2.60
1,4 \equiv <i>o, m'</i>	+0.36	+1.12	-0.07	+4.44	-1.20	-2.96
1,3 \equiv <i>o, p</i>	-0.45	-0.71	+0.04	-3.37	+5.17	+6.98
2,4 \equiv <i>m, m'</i>	+0.01	-0.90	-0.40	-1.45	-1.18	-1.18
2,3 \equiv <i>m, p</i>	-0.99	+1.53	+0.08	-2.53	-2.59	-1.37

für die Hin- und die Rückreaktion, was mit Fehlern von normalerweise 20–50% bei der Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten mit konventionellen Methoden zu vergleichen ist. In Fällen ohne eine so eindeutige Konformationsänderung dürften die Effekte kleiner sein. Das Myon wird damit zu einer Sonde zur Bestimmung genauer, absoluter kinetischer Konstanten für schnelle Radikalreaktionen, die mit konventionellen Techniken teilweise schwer zugänglich sind.

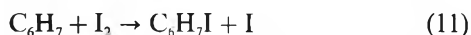
6.2. Elektronentransfer-Reaktionen

Cyclohexadienyl-Radikale reagieren mit Chinonen durch Elektronentransfer. Bei der Transversalfeld- μ SR äussert sich chemische Reaktion im Zeithistogramm in der Dämpfungskonstanten λ (Gleichung (3)). Im Fourierraum entspricht der Zunahme von λ eine Zunahme der Linienbreite^[37]. Dies verdeutlicht Fig. 13, wo eine Linie des Cyclohexadienyl-Radikals bei verschiedenen Konzentrationen von Durochinon gezeigt ist. Wegen der idealen Verhältnisse pseudo-erster Ordnung verläuft die Zunahme der Linienbreite linear mit der Konzentration des Reaktionspartners, wobei die Steigung direkt die Reaktionskonstante ergibt (Fig. 14). Für die Reaktion von C_6H_6Mu mit Durochinon erhalten wir $0.62(6) \cdot 10^8 M^{-1}s^{-1}$, was innerhalb des experimentellen Fehlers mit dem Wert von $0.56(6) \cdot 10^8 M^{-1}s^{-1}$ für C_6D_6Mu übereinstimmt. Die Tatsache, dass sechsfache Deuteriumsubstitution keinen signifikanten Isotopeneffekt bewirkt, ist in Übereinstimmung mit der Erwartung, dass auch einfache Mu-Substitution keinen allzu grossen Einfluss hat.

Fig. 15 zeigt die Fourierspektren von bestrahltem Anisol mit und ohne Zusatz von Benzochinon. Die Signale der drei Isomere sind sehr gut aufgelöst, was bei Anwendung konventioneller kinetischer Techniken wie Messung der Leitfähigkeit oder optischen Absorption in diesen Systemen nicht behauptet werden kann. Die unterschiedlichen Signalhöhen bei Zugabe des Chinons spiegeln sehr schön den unterschiedlichen Einfluss auf die Linienbreite bzw. die unterschiedliche Reaktivität. Das *meta*-Isomer reagiert nur um einen Faktor 1.6 schneller als das unsubstituierte Radikal, das *ortho*-Isomer dagegen 4mal und das *para*-Isomer gar 8mal schneller. Eine Diskussion dieser Daten findet man in der Originalliteratur^[38].

6.3. Andere Reaktionen

Iod wird oft als Radikalfänger benutzt, gemäss der Reaktion



Die Geschwindigkeitskonstante von $2.5 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$, bestimmt mittels μ SR, ist in der Nähe der diffusionskontrollierten Limite und bestätigt damit die Effizienz der Reaktion.

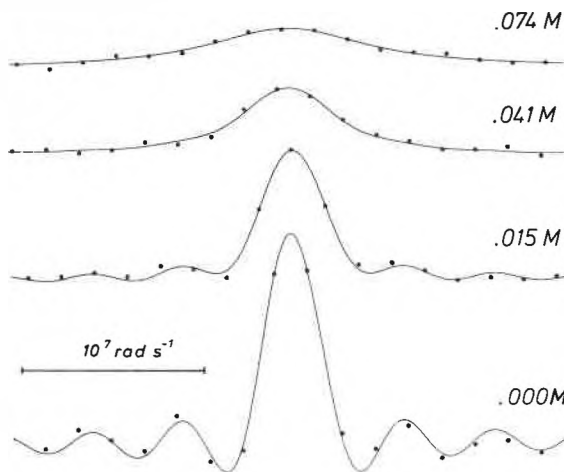


Fig. 13. Linienbreiteneffekt auf einer Frequenz von C_6H_6Mu , hervorgerufen durch chemische Reaktion mit Durochinon bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol.

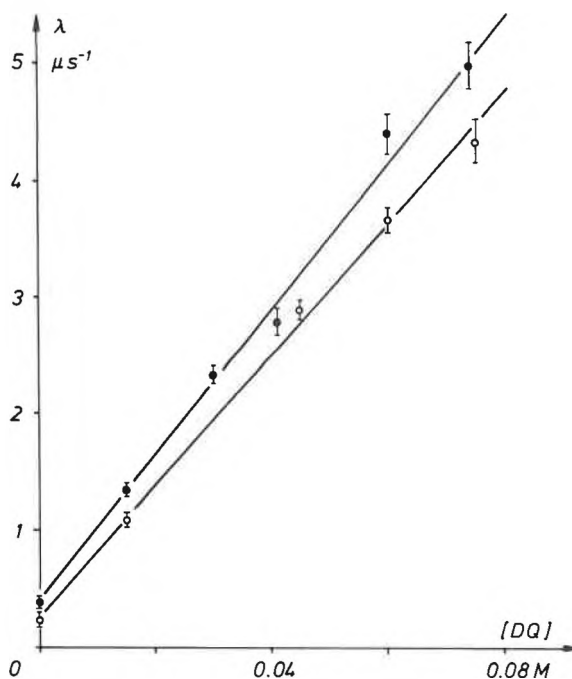


Fig. 14. Linienbreitenparameter λ für C_6H_6Mu (●) und C_6D_6Mu (○) als Funktion der Konzentration von Durochinon. Die Geradensteigung ergibt direkt die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion.

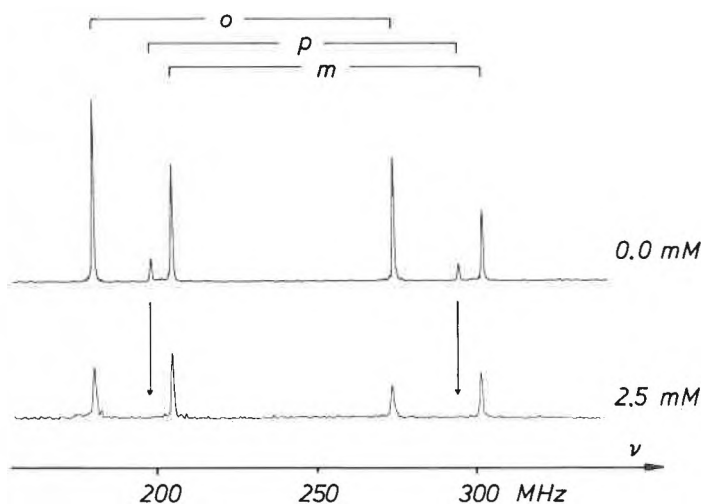


Fig. 15. Transversalfeld- μ SR-Spektrum von bestrahltem Anisol (oben) und einer Lösung von Benzochinon in Anisol (unten). Chemische Reaktion führt zu recht unterschiedlichen Linienverbreiterungen für die drei isomeren Radikale.

Die Kombination von Transversalfeld- μ SR und ALC-Technik in longitudinalen Feldern ermöglicht die Separation von chemischer Reaktion und Heisenberg-Spinaustausch. Dies wurde kürzlich verifiziert anhand des Systems Cyclohexadienyl/2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)^[39]. Hierbei wurde für Spinaustausch ein dreimal grösserer Reaktionsquerschnitt gefunden wie für die chemische Reaktion. Auch erst vor kurzem gelangte man mit konventionellen Methoden der magnetischen Resonanz an anderen Systemen zum selben Schluss^[40], was eindrucksvoll die Möglichkeiten der μ SR deutlich macht.

7. Übersicht über weitere Anwendungen

7.1. Bisher beobachtete Radikaltypen

Mindestens 250 verschiedene Mu-substituierte Radikale wurden bisher beobachtet, viele davon in den ersten Jahren, als die Prinzipien der Bildung und die Beziehung zwischen Strukturen und Kopplungskonstanten im Vordergrund des Interesses standen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich Mu qualitativ ganz analog verhält wie H und dass die spektralen Parameter in gleicher Weise von der Struktur abhängen wie dies aus der ESR bekannt war.

Fast die Hälfte der beobachteten Radikale sind vom Cyclohexadienyl-Typ. Primäre Alkylradikale entstehen von terminalen Olefinen. Sekundäre und insbesondere tertiäre Radikale sind aber stabiler und werden bevorzugt gebildet. Die gleichen Prinzipien gelten bei der Bildung von allylischen Radikalen ausgehend von Dienen.

Auch eine Reihe von chlorierten Alkylradikalen wurde erhalten. Weitere wurden wahrscheinlich gebildet aber nicht beobachtet, weil sie durch Umlagerung oder Elimination weiterreagierten. Gewisse Substituenten X in der β -Position führen wegen starker hyperkonjugativer Wechselwirkung mit dem Radikalzentrum zu relativ starren Konformationen. Mu-substituierte Beispiele mit X = Cl, SiMe₃, Si(OMe)₃, PO(OEt)₃, SO₂, SO₃²⁻ und Sn(n-Bu)₃ wurden beobachtet. Auch hier sind die strukturellen Erkenntnisse in Einklang mit bisher Bekanntem.

Mu addiert wie H auf der Seite des Sauerstoffs von C=O-Bindungen in Aldehyden, Ketonen, Estern und Amidinen. Auch mit der Nitrogruppe von Nitrobenzol reagiert es durch Addition an O. Im Gegensatz zu C=O wird C=S in der Regel auf der C-Seite attackiert. Nur in Thio-benzophenon wird wegen der grösseren Stabilisierung des Produkts am Schwefel addiert. C=N-Bindungen reagieren am Kohlenstoff. Mu-Addition an N=N-Bindungen führt zu Hydrazylradikalen.

In einigen Fällen wurde Mu-Addition an Dreifachbindungen beobachtet. Auch

hier ist Reaktion am unsubstituierten Ende bevorzugt. Die entstehenden Radikale haben sehr grosse Myon-Hyperfeinkopplungen, sowohl im linearen Addukt an Phenylacetylen als auch in den gewinkelten Radikalen vom Vinyl-Typ, die mit SiMe₃-substituierten Acetylenen entstehen.

7.2. Untersuchung kinetischer Isotopeneffekte

Massenabhängige Reaktionskonstanten sind von Interesse, weil sie die Prüfung von kinetischen Theorien und Aussagen über Reaktionsmechanismen ermöglichen. Der grosse Massenunterschied zwischen Mu und H führt naturgemäss zu sehr grossen primären Effekten. Sie können zwei Grössenordnungen übersteigen. Dabei wird in der Regel gefunden, dass Mu bei Abstraktionen aufgrund der erhöhten Schwingungs-Nullpunktsenergie im Übergangszustand langsamer reagiert als H. Bei Additionen ist es meist umgekehrt, was mit der erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit des leichten Mu-Atoms in exothermen Reaktionen erklärt wird. Für eine Übersicht sei auf die Literatur^[41] verwiesen.

7.3. Weitere kinetische Untersuchungen an Radikalen

Die wichtigste Anwendung des Myons als kinetische Sonde war die Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten von Radikalumlagerungen^[37]. Konventionell werden diese oft durch Wettbewerbskinetik relativ zu bekannten Reaktionen gemessen. Es ist deshalb von grosser Bedeutung, zuverlässige Werte für solche Referenzreaktionen zu haben. Wo ein Vergleich möglich war, stimmten die μ SR-Werte bezüglich Genauigkeit mit den Literaturwerten überein, und es waren keine signifikanten Isotopeneffekte festzustellen.

Weitere Untersuchungen unimolekularer Reaktionen betrafen die *cis/trans*-Isomerisierung von teilweise delokalisierten Radikalen und Ringinversionen. Beispiele für bimolekulare Reaktionen sind die Addition von *tert*-Butyl an Acrylonitril sowie von 2-Hydroxypropyl an Dimethylbutadien^[41]. Neue Messungen zeigen, dass schwefelzentrierte Radikale mit Dienen mit $k \approx 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ reagieren, mit Olefinen und insbesondere mit Arenen dagegen beträchtlich langsamer.

7.4. Strahlenchemische Prozesse

Mu-substituierte Spezies bilden sich am Ende der Ionisationsspur des thermalisierenden Myons. Bis diese Spur dissipiert hat, d. h. in den ersten zehn Nanosekunden nach dem Stoppereignis, können sie daher mit anderen Radiolyseprodukten zusammentreffen und reagieren oder in Spinaustausch verwickelt werden. Diese Prozesse sind wegen der beschränkten Zeitauflösung der Experimente kaum direkt beobachtbar. Indirekt werden über die Abhängigkeit von Signalamplituden und Phasen

vom angelegten Magnetfeld sowie von der Konzentration zugesetzter Elektronen- oder Radikalfänger manche Informationen erhalten. Sie sind jedoch oft nicht genügend spezifisch und erlauben keine zuverlässige Charakterisierung dieser komplexen Kurzzeitprozesse.

8. Möglichkeiten und Grenzen der neuen Technik

Der Chemiker ist vertraut mit spektroskopischen Techniken, die mittels elektromagnetischer Strahlung Information über molekulare Eigenschaften liefern. Er kennt auch die Techniken der Strukturbestimmung mittels Streuung energetischer Elektronen oder Neutronen. Das positive Myon hingegen gehört üblicherweise nicht zu seinem Instrumentarium, und die Vorstellung, dass ein kurzlebige Elementarteilchen ordnungsgemäss die Rolle eines Elements im Periodensystem übernehmen kann, erscheint ihm vorerst zumindest ungewöhnlich. Auf den zweiten Blick sind durchaus Analogien zu vertrauten Techniken erkennbar. Die Verwandtschaft zur magnetischen Resonanz wurde ausführlich diskutiert. Ähnlichkeit besteht aber auch zur laserinduzierten Fluoreszenz, bei der ein eingestrahktes Photon ein Molekül in einen angeregten Zustand bringt, der mit einer charakteristischen Lebensdauer unter Aussendung eines Photons grösserer Wellenlänge wieder zerfällt. Im Gegensatz zum Photon besitzt das eingestrahkte Myon eine Ruhemasse. Das gebildete Radikal ist vergleichbar mit dem angeregten Zustand, und das Zerfallspositron entspricht dem Fluoreszenzquant. Bedeutung erlangt die Technik für den normalen Chemiker deshalb, weil das Myon seine Rolle als «Ersatzproton» so ausgezeichnet spielt und dabei Information über Struktur und Reaktivität von Radikalen liefern kann, die auf konventionellem Wege oft nur schwer zugänglich ist.

Natürliche Grenzen erwachsen der Technik aus der Lebensdauer des Myons. Es sind nur Prozesse beobachtbar, die innerhalb von zwei Mikrosekunden ablaufen. Gerade diese Zeitskala aber wurde für Radikale in Lösung bisher schlecht abgedeckt. Bei konventionellen Methoden ist aus Empfindlichkeitsgründen die Radikalkonzentration so hoch, dass Reaktionen mit einer Kinetik erster Ordnung in der Regel zusammen mit Prozessen zweiter Ordnung (Radikaltermination) auftreten. Es ist deshalb wichtig, eine homogene Verteilung zu erreichen und die Konzentration der Transienten zu kennen. In der μ SR beobachten wir die Radikale in unendlicher Verdünnung, so dass die Prozesse immer von idealer (pseudo-)erster Ordnung sind. Was bei herkömmlichen Techniken zur Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten die grösste Schwierigkeit ausmachte, ist somit für die μ SR-Technik nicht relevant.

Bei der μ SR liegt eine weitere Einschränkung darin, dass nur Radikale beobachtbar sind, die sich formal durch Mu-Addition an ungesättigte Moleküle bilden. Das Beispiel der substituierten Cyclohexadienyl-Radikale hat aber gezeigt, dass damit das Spektrum der bisher beobachtbaren Spezies trotzdem beträchtlich erweitert wurde.

Die Verfügbarkeit von polarisierten Myonen bedeutet einen nicht zu unterschätzenden Vorteil der μ SR im Vergleich zu konventionellen Techniken der magnetischen Resonanz. Letztere müssen mit thermischen Polarisationen arbeiten und sind daher oft auf tiefere Temperaturen beschränkt. Viele chemische Prozesse sind aber nur bei Raumtemperatur oder darüber von Interesse, was für die μ SR keine Einschränkung bedeutet.

In transversalen Magnetfeldern geht die Phasenkohärenz verloren, wenn die Lebensdauer des Radikalvorläufers μ 10^{-9} s übersteigt. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration des ungesättigten Moleküls in der Lösung mindestens 0.05 M sein muss, sogar bei diffusionskontrollierter Addition. Diese Einschränkung gilt allerdings für die noch junge ALC-Technik nicht. Es genügt hierbei, dass die gewünschte Spezies während der Myonenlebensdauer auch gebildet wird. Dies sollte eine ganze Klasse von Radikalen neu zugänglich machen, die bisher wegen langsamer Bildung nicht beobachtbar waren.

Die ALC-Technik ist generell flexibler, und ihre Möglichkeiten müssen erst noch ausgelotet werden. Vielversprechend erscheint insbesondere die Aussicht, die Dynamik anisotroper Reorientierung in schwach orientierender Umgebung zu studieren. Dabei ist vor allem an Adsorbate auf Oberflächen sowie Einlagerungen in Flüssigkristallen, plastischen Kristallen, Clathraten und amorphen Matrices gedacht. Radikale auf Oberflächen spielen eine entscheidende Rolle als Transienten in Prozessen der Heterogenkatalyse. Über die spezifischen Kräfte der Adsorptionswechselwirkung und ihren Einfluss auf die Mobilität und die chemische Reaktivität ist wenig bekannt. Der Übergang mit der Auswahlregel $\Delta M = 1$ ist speziell geeignet zur Untersuchung dieser Phänomene, da

er sehr empfindlich auf kleine Änderungen der Hyperfeinanisotropie reagiert. Da er in isotroper Lösung nicht auftritt, kann auch vollständig zwischen Oberfläche und «Bulk» diskriminiert werden.

Neben der festen Phase wird auch die Gasphase erschlossen werden. Bisher gab es keine Technik, die eine selektive Beobachtung grösserer Radikale in der Gasphase erlaubte.

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Technische und finanzielle Hilfe verdanken wir auch dem Paul-Scherrer-Institut in Villigen. Ein besonderer Dank gebührt den ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeitern für ihre sorgfältige Arbeit und viele bahnbrechende Ideen sowie meinem Lehrer und Vorgesetzten, Prof. Hanns Fischer, für seine tatkräftige Unterstützung des Projekts.

Eingegangen am 1. März 1989 [FR 64]

- [1] H. Paul, in Z. B. Alfassi (Ed.): *Chemical Kinetics of Small Organic Radicals*, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton (1988).
- [2] E. Roduner: *The Positive Muon as a Probe in Free Radical Chemistry*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 49, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [3] D. C. Walker, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3960.
- [4] E. Roduner, *Prog. React. Kinet.* 14 (1986) 1.
- [5] J. Chappert, R. I. Grynszpan (Ed.): *Muons and Pions in Materials Research*, Elsevier, Amsterdam (1984).
- [6] D. C. Walker: *Muon and Muonium Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1983).
- [7] E. Roduner, H. Fischer, *Chem. Phys.* 54 (1981) 261.
- [8] A. Abragam, *C.R. Acad. Sci.* 299, Ser. II/3 (1984) 559.
- [9] M. Heming, E. Roduner, B. D. Patterson, W. Odermatt, J. Schneider, H. Baumeler, H. Keller, I. M. Savić, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 100.
- [10] R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, M. Celio, R. Keitel, G. M. Luke, J. H. Brewer, D. R. Noakes, P. W. Percival, T. Matsuzaki, K. Nishiyama, *Phys. Rev. A* 34 (1986) 681.
- [11] R. F. Kiefl, G. M. Luke, S. R. Kreitzman, M. Celio, R. Keitel, J. H. Brewer, D. R. Noakes, Y. J. Uemura, A. M. Portis, V. Jaccarino, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2079.
- [12] H. Fischer, K.-H. Hellwege (Ed.): *Landolt-Börnstein; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group II*, Vol. 9b (1977) und Vol. 17b (1987), Springer-Verlag, Berlin.
- [13] M. B. Yim, D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1004.
- [14] E. Roduner, P. W. Percival, D. G. Fleming, J. Hochmann, H. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* 57 (1978) 37.
- [15] E. Roduner, G. A. Brinkman, P. W. F. Louwrier, *Chem. Phys.* 73 (1982) 117.
- [16] P. W. Percival, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, D. M. Garner, S. F. J. Cox, G. M. Luke, J. H. Brewer, K. Nishiyama, K. Venkateswaran, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 465.
- [17] E. Roduner, *Hyperfine Interact.* 8 (1981) 561.
- [18] E. Roduner, *Chem. Phys. Lett.* 81 (1981) 191.
- [19] F. Fujara, W. Petry, W. Schnauss, H. Silescu, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1801.
- [20] M. Riccò, R. De Renzi, E. Roduner, *Phys. Lett.* A129 (1988) 390.
- [21] M. Heming, E. Roduner, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) 535.
- [22] M. Heming, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 151 (1987) 35.
- [23] J. M. Dust, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1221, 6531.
- [24] P. Neta, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1368.
- [25] R. V. Lloyd, D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 659.
- [26] S. Dinctürk, R. A. Jackson, M. Townson, H. Ağırbaş, N. C. Billingham, G. March, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1981) 1121.
- [27] A. Hudson, J. W. E. Lewis, *Mol. Phys.* 19 (1970) 241.
- [28] K. Münger, persönliche Mitteilung.
- [29] H. Fischer, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1094.
- [30] E. Roduner, I. D. Reid, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [31] W. A. Pryor, T. H. Lin, J. P. Stanley, R. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6993.
- [32] E. Roduner, G. A. Brinkman, P. W. F. Louwrier, *Chem. Phys.* 88 (1984) 143.
- [33] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 764.
- [34] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi (Ed.): *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht (1986).
- [35] H.-G. Korth, P. Lommes, R. Sustmann, L. Sylvander, L. Stella, in H. G. Viehe et al. (Ed.): *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht (1986).
- [36] L. Melander, W. H. Saunders: *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New York (1980).
- [37] P. Burkhard, E. Roduner, J. Hochmann, H. Fischer, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 773.
- [38] E. Roduner, G. A. Brinkman, P. W. F. Louwrier, *Hyperfine Interact.* 17-19 (1984) 797.
- [39] M. Heming, E. Roduner, I. D. Reid, P. W. F. Louwrier, J. W. Schneider, H. Keller, W. Odermatt, B. D. Patterson, H. Simmler, B. Pümpin, I. M. Savić, *Chem. Phys.* 129 (1989) 335.
- [40] D. M. Bartels, A. D. Trifunac, R. G. Lawler, *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 109.