

EUR 4233 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

ELEKTRON-SPIN-RESONANZ-UNTERSUCHUNGEN
VON DURCH ELEKTRONENBESTRAHLUNG
ERZEUGTEN RADIKALEN AUS
ORGANISCHEN EINSCHLUSSVERBINDUNGEN

von

G. JUPPE, R. FANTECHI und G.A. HELCKÉ

1969



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Chemie

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 4,—	FF 5,—	FB 50,—	Lit. 620	Fl. 3,60
-----------------------	--------	---------	----------	----------

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Guyot, s.a.
Brüssel, Mai 1969

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4233 d

ELEKTRON - SPIN - RESONANZ - UNTERSUCHUNGEN VON DURCH ELEKTRONENBESTRAHLUNG ERZEUGTEN RADIKALEN AUS ORGANISCHEN EINSCHLUSSVERBINDUNGEN

von G. JUPPE, R. FANTECHI und G.A. HELCKÉ

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM

Gemeinsame Kernforschungsstelle - Forschungsanstalt Ispra (Italien)

Hauptabteilung Chemie

Luxemburg, Mai 1969 - 36 Seiten - 7 Abbildungen - FB 50

Die Radiolyse von unsubstituierten und methylsubstituierten aromatischen Verbindungen wird im Hinblick auf die intermediäre Bildung von Radikalen, deren Struktur und Reaktivität und auf die Möglichkeit von deren Beobachtung mit Elektron-Spin-Resonanz-Methoden untersucht.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das gut aufgelöste Elektron-Spin-Resonanz-Spektren von kurzlebigen organischen Radikalen zugänglich macht, die bei der Bestrahlung mit schnellen Elektronen von Einschlußverbindungen organischer Moleküle entstehen. Mit dieser Technik können auch Verbindungen

EUR 4233 d

ELECTRON SPIN RESONANCE STUDIES ON RADICALS PRODUCED FROM ORGANIC INCLUSION COMPOUNDS BY ELECTRON BOMBARDMENT, by G. JUPPE, R. FANTECHI and G.A. HELCKÉ

European Atomic Energy Community - EURATOM

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)

Chemistry Department

Luxembourg, May 1969 - 36 Pages - 7 Figures - FB 50

The radiolysis of unsubstituted and methylsubstituted aromatic compounds is discussed with regard to intermediate formation of radicals, their structure and reactivity, and the possibility of their observation with electron spin resonance methods.

A method is described which makes possible the observation of well resolved electron spin resonance spectra from short lived radicals produced during fast electron irradiation of inclusion compounds of organic molecules. This technique has the advantage that substances whose liquids have a dielectric absorption in

EUR 4233 d

ELECTRON SPIN RESONANCE STUDIES ON RADICALS PRODUCED FROM ORGANIC INCLUSION COMPOUNDS BY ELECTRON BOMBARDMENT, by G. JUPPE, R. FANTECHI and G.A. HELCKÉ

European Atomic Energy Community - EURATOM

Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)

Chemistry Department

Luxembourg, May 1969 - 36 Pages - 7 Figures - FB 50

The radiolysis of unsubstituted and methylsubstituted aromatic compounds is discussed with regard to intermediate formation of radicals, their structure and reactivity, and the possibility of their observation with electron spin resonance methods.

A method is described which makes possible the observation of well resolved electron spin resonance spectra from short lived radicals produced during fast electron irradiation of inclusion compounds of organic molecules. This technique has the advantage that substances whose liquids have a dielectric absorption in

untersucht werden, die dielektrische Absorptionen im Mikrowellenbereich verursachen.

Bei der Bestrahlung von Diäthyläther als Einschlußverbindung in Molekularsieben wurden bei $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein gut aufgelöstes Spektrum des Äthylradikals und bei der Radiolyse von Cyclohexan als Thioharnstoff-Addukt bei Zimmertemperatur das Spektrum des Cyclohexylradikals erhalten. Es werden Untersuchungen beschrieben, die bei der Bestrahlung von Toluol in Molekularsieben bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Identifizierung des Benzylradikals führten.

the microwave region can be studied at temperatures well above their freezing points.

Irradiation of diethylether adsorbed in a molecular sieve has given a well resolved spectrum of the ethyl radical at $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and irradiation of cyclohexane as a thiourea adduct has given the spectrum of the cyclohexyl radical at room temperature. The observation of the benzyl radical during the irradiation of toluene adsorbed in a molecular sieve at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ is also described.

the microwave region can be studied at temperatures well above their freezing points.

Irradiation of diethylether adsorbed in a molecular sieve has given a well resolved spectrum of the ethyl radical at $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and irradiation of cyclohexane as a thiourea adduct has given the spectrum of the cyclohexyl radical at room temperature. The observation of the benzyl radical during the irradiation of toluene adsorbed in a molecular sieve at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ is also described.

EUR 4233 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

ELEKTRON-SPIN-RESONANZ-UNTERSUCHUNGEN
VON DURCH ELEKTRONENBESTRAHLUNG
ERZEUGTEN RADIKALEN AUS
ORGANISCHEN EINSCHLUSSVERBINDUNGEN

von

G. JUPPE, R. FANTECHI und G.A. HELCKÉ

1969



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Chemie

ZUSAMMENFASSUNG

Die Radiolyse von unsubstituierten und methylsubstituierten aromatischen Verbindungen wird im Hinblick auf die intermediäre Bildung von Radikalen, deren Struktur und Reaktivität und auf die Möglichkeit von deren Beobachtung mit Elektron-Spin-Resonanz-Methoden untersucht.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das gut aufgelöste Elektron-Spin-Resonanz-Spektren von kurzlebigen organischen Radikalen zugänglich macht, die bei der Bestrahlung mit schnellen Elektronen von Einschlußverbindungen organischer Moleküle entstehen. Mit dieser Technik können auch Verbindungen untersucht werden, die dielektrische Absorptionen im Mikrowellenbereich verursachen.

Bei der Bestrahlung von Diäthyläther als Einschlußverbindung in Molekularsieben wurden bei $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein gut aufgelöstes Spektrum des Äthylradikals und bei der Radiolyse von Cyclohexan als Thioharnstoff-Addukt bei Zimmertemperatur das Spektrum des Cyclohexylradikals erhalten. Es werden Untersuchungen beschrieben, die bei der Bestrahlung von Toluol in Molekularsieben bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Identifizierung des Benzylradikals führten.

SCHLAGWORTE

RADIOLYSIS	SPECTRA
AROMATICS	ETHYL ETHER
RADICALS	ETHYL RADICALS
ELECTRON SPIN RESONANCE	HEXANE
ELECTRON BEAMS	HEXYL RADICALS
IRRADIATION	BENZYL RADICALS
ORGANIC COMPOUNDS	TOLUENE
MOLECULES	

INHALT

Einleitung	5
Elektron-Spin-Resonanz-Spektroskopie freier Radikale	7
Radikalbildung bei der Bestrahlung von Aromaten	9
Radikalbildung bei der Bestrahlung von methylsubstituierten Aromaten	15
ESR-Spektroskopie von durch Bestrahlung gebildeten Radikalen	20
Experimenteller Teil	24
Materialien	24
Bestrahlungsanordnung und Spektrometer	24
Ergebnisse	25
Bestrahlung von Cycloheptan in flüssiger Phase	25
Bestrahlung von Cyclohexan als Thioharnstoff-Addukt	26
Bestrahlung von Diäthyläther in Molekularsieben	26
Bestrahlung von Toluol in Molekularsieben	27
Diskussion der Ergebnisse	28
Folgerungen	30

ELEKTRON-SPIN-RESONANZ-UNTERSUCHUNGEN
VON DURCH ELEKTRONENBESTRAHLUNG ERZEUGTEN RADIKALEN
AUS ORGANISCHEN EINSCHLUSSVERBINDUNGEN *)

EINLEITUNG

Freie Radikale treten als Zwischenstufen sowohl bei strahlenchemischen als auch bei thermischen Reaktionen organischer Moleküle auf. In den meisten Fällen besitzen diese Teilchen eine so außerordentlich hohe Reaktivität, daß es nicht mehr gelingt, ihre Konzentrationen mit ausreichender Genauigkeit direkt zu messen. Die der Radikalbildung folgenden Radikal-Molekül- und Radikal-Radikal-Reaktionen führen zu einem komplizierten Reaktionsgeschehen, an dem viele Einzelreaktionen beteiligt sind. In vielen Fällen beschränkt man sich deshalb darauf, das Auftreten der reaktivsten dieser kurzlebigen Fragmente nur indirekt aus der Art und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches der stabilen Endprodukte abzuleiten. Auf diese Art gelingt es jedoch nicht, ein hypothetisches Reaktionsschema mit ausreichender Sicherheit zu beweisen, und es ist unmöglich, die Geschwindigkeiten der angenommenen Einzelreaktionen zu bestimmen. Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen können jedoch nur dann auf einer sicheren Basis stehen, wenn der direkte Nachweis der postulierten Radikale gelingt und wenn die Einzelreaktionen isoliert vom anderen Reaktionsgeschehen verfolgt werden können. Von ebenso großer Bedeutung ist es, Struktur, Reaktivität und Lebenszeiten der Radikale zu kennen, um eine zuverlässige Theorie der Radikal-Radikal- und der Radikal-Molekül-Reaktionsgeschwindigkeiten zu formulieren.

Das Ziel dieser und folgender Untersuchungen ist das Studium der Struktur von Radikalen, die als kurzlebige Zwischenprodukte bei der radiolytischen Zersetzung von Benzol, höheren aromatischen Verbindungen und von methylsubstituierten Aromaten auftreten. Darüber hinaus sollen Reaktionsmechanismus und Kinetik von Einzelschritten der Radiolyse dieser Verbindungen untersucht werden, insofern dabei Radikale als Reaktionspartner auftreten. Angeregt waren diese Zielsetzungen durch die Notwendigkeit, mehr über das Reaktionsgeschehen der Zersetzung von aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen in einem organisch gekühlten Kernreaktor zu erfahren.

*) Manuskript erhalten am 12. Dezember 1968.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die bekannten Fakten über die Radiolyse von aromatischen Verbindungen im Hinblick auf die intermediäre Bildung von kurzlebigen Radikalen, auf deren Struktur, Reaktivität und Lebenszeit und auf deren Identifizierung durch Elektron-Spin-Resonanz Methoden untersucht. Anschließend wird ein Verfahren beschrieben, das gut aufgelöste Elektron-Spin-Resonanz-Spektren von Radikalen zugänglich macht, die bei der Bestrahlung von Einschlußverbindungen organischer Moleküle mit schnellen Elektronen entstehen. Eine Besonderheit dieses Verfahrens ist es, daß es auch die Elektron-Spin-Resonanz Beobachtung der Radikalbildung von polaren organischen Molekülen ermöglicht. Als weiterer Vorteil dieser Methode ist zu werten, daß nur äußerst geringe Substanzmengen für Bestrahlung und Elektron-spinresonanz-Messung benötigt werden. Die gut aufgelösten Spektren des Äthyl- und des Cyclohexylradikals, die bei der Bestrahlung von Diäthyläther als Einschlußverbindung in Molekularsieben bzw. von Cyclohexan als Thioharnstoff-Adukt beobachtet wurden, werden als Beispiele für die allgemeine Anwendbarkeit der Methode angeführt. Schließlich werden experimentelle Untersuchungen beschrieben, die bei der Bestrahlung von Toluol bei -30°C zur Identifizierung des Benzylradikals führten.

ELEKTRON-SPIN-RESONANZ-SPEKTROSKOPIE FREIER RADIKALE

Als empfindliche Methode, Radikaleigenschaften und Radikal-Molekülreaktionen zu studieren, erweist sich die Elektron-Spin-Resonanz Spektroskopie (ESR). Vor anderen physikalischen Methoden, wie etwa der Infrarot-Spektroskopie, besitzt diese Technik den Vorteil, daß sie nur den Molekülteil, der für die hohe Reaktivität verantwortlich ist, nämlich das freie Elektron beobachtet und dessen Wechselwirkung mit dem Restmolekül beschreibt. Nicht-radikalische Zwischenprodukte oder Reaktionsendprodukte stören die Messungen nicht. Mit ESR können noch Konzentrationen von 10^{-8} Mol an freien Radikalen nachgewiesen werden.

Ein freies Elektron besitzt einen Spin $1/2$ und kann deshalb in zwei verschiedenen Zuständen gleicher Energie auftreten. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes sind zwei getrennte Energieniveaus möglich, die durch Spinquantenzahlen $-1/2$ und $+1/2$ charakterisiert sind. Das untere Niveau kommt hierbei durch eine parallele, das obere durch eine antiparallele Einstellung des magnetischen Momentes des Elektronenspins zum äußeren Magnetfeld zustande. Die Differenz zwischen den beiden Niveaus ist $g \beta_e H$, wobei H die Magnetfeldstärke, β_e das Bohrsche Magneton und g eine dimensionslose Zahl darstellt (für ein Elektron 2.0023).

Das Anlegen eines Mikrowellenfeldes mit geeigneter Frequenz hat eine Veränderung der Orientierung des Elektronenspins zur Folge. Bei dem dabei resultierenden Übergang wird Energie des Mikrowellenfeldes absorbiert. ESR-Spektrometer arbeiten gewöhnlich mit vorgegebener Frequenz, und die Stärke des angelegten Magnetfeldes wird auf den für den Resonanzübergang benötigten Wert einreguliert. Abstände zwischen Absorptionslinien werden aus diesem Grunde in Gauss angegeben. Für die Resonanzbedingungen gilt $h\nu = g\beta_e H$, und für jeden Versuchsfall wird das magnetische Feld durch den g -Wert bestimmt. Für ein ungepaartes Elektron eines organischen Radikales ist der g -Wert nur wenig verschieden von dem oben angegebenen g -Wert für ein freies Elektron.

Aus der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den ein magnetisches Moment besitzenden Kernen des Moleküls resultiert eine Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums. Der Kernspin eines Protons von $1/2$ hat ein magnetisches Moment zur Folge, das sich entweder parallel oder antiparallel zum magnetischen Moment des Elektronenspins einstellen kann. So gibt es etwa beim Wasserstoffatom, das aus einem Proton und einem Elektron besteht, zwei mögliche Orientierungen des Kernspins im Zusammenhang mit jeder der beiden Orientierungen des Elektronenspins. In Gegen-

wart eines Magnetfeldes sind also dann vier verschiedene Energieniveaus möglich. Jedes ist durch zwei Quantenzahlen, die Elektronspinquantenzahlen M_S ($\pm 1/2$) und die Kernspinquantenzahlen M_I ($\pm 1/2$) charakterisiert. Erlaubt sind Elektronspinresonanzabsorptionen, in denen der Kernspin keine Änderung erfährt, d.h. $\Delta M_S = \pm 1$; $\Delta M_I = 0$. Das ESR-Spektrum eines Wasserstoffatoms besteht demnach aus 2 Absorptionslinien. Im Falle von zwei äquivalenten Protonen wird jedes Elektronspin Niveau in drei Unter-niveaus aufgespalten, und drei Absorptionslinien mit Intensitäten 1:2:1 sind die Folge. Die Wechselwirkung mit drei oder mehr äquivalenten Protonen läßt sich entsprechend ableiten*).

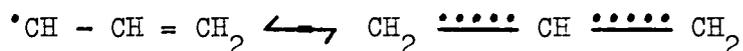
Das freie Elektron tritt mit benachbarten Kernen in isotrope und anisotrope Wechselwirkung. Letztere ist einfach die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Elektrons und des Kerns. Für ein besseres Verständnis der im folgenden beschriebenen Versuche ist es wichtig zu wissen, daß die anisotrope Wechselwirkung zu einer beträchtlichen Verbreiterung der Hyperfeinlinien und damit zu einem Verlust an Auflösung führen kann, wenn die Radikale in ihrer freien Bewegung behindert sind. Letzteres ist z.B. in polykristallinen Festkörpern und in gewissem Ausmaß auch in viskosen Flüssigkeiten der Fall. Wenn sich die Radikale jedoch frei bewegen können, wird die anisotrope Wechselwirkung zu null ausgemittelt. Diese Bedingungen sind in Flüssigkeiten gegeben.

Die Hyperfeinauflösung des ESR-Spektrums kann wesentliche Informationen über die Struktur der beobachteten Radikale geben. Freie Kohlenstoff-Radikale können drei Gruppen angehören:

- (a) Radikale, die durch Bruch einer σ -Bindung gebildet wurden, die aus einem hybridisierten Kohlenstofforbital und einem s-Orbital des Wasserstoffs oder zwei hybridisierten Kohlenstofforbitalen zusammengesetzt war. Das Kohlenstofforbital verbleibt nach dem Bindungsbruch unverändert. Als Beispiel kann das Vinyl- $(CH_2=CH\cdot)$, Formyl- $(O=CH\cdot)$ oder Phenylradikal gelten. Diese Radikale werden zumeist als σ -Radikale bezeichnet.

*) Für eine ausführliche Beschreibung der magnetischen Resonanzspektroskopie vergleiche:
D.J.E.Ingram, Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance (Butterworth's Scientific Publications Ltd., London 1958)
G.E.Pake, Paramagnetic Resonance (Benjamin, New York 1962)
P.W.Atkins and M.C.R.Symons, The Structure of Inorganic Radicals (Elsevier, New York 1966)
A.Carrington and A.D.McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance (Harper and Row, New York 1967)

- (b) Radikale, die durch Bruch einer σ -Bindung gebildet wurden, bei denen jedoch Änderungen in der Hybridisierung stattfinden: das am Kohlenstoffatom verbleibende ungepaarte Elektron besetzt ein p-Orbital. Aus dem aus anfänglich vier sp^3 -Orbitalen bestehenden Methan resultiert so ein Methylradikal, dessen restliche drei Kohlenstofforbitale eine sp^2 -Hybridisierung eingehen. Weitere Beispiele sind das Äthyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und höhere Alkylradikale.
- (c) Radikale, die wie in (a) oder (b) durch Bruch einer σ -Bindung und anschließende veränderte Hybridisierung (b) charakterisiert sind, bei denen sich jedoch das ungepaarte Elektron in einem p-Orbital eines Kohlenstoffatoms wiederfindet, das zu anderen Kohlenstoffatomen mit p-Orbitalen benachbart ist. Es erfolgt Konjugation, und das ungepaarte Elektron verteilt sich über ein molekulares π -Orbital. Als Beispiel gilt das Allylradikal:

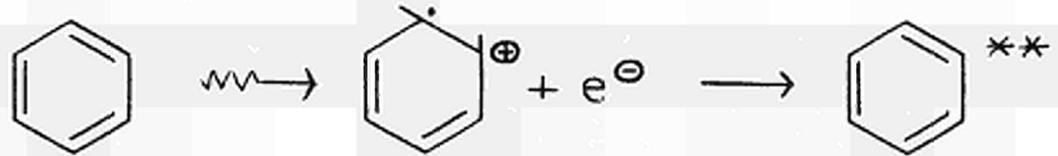


Diese Radikale werden zumeist als „ π -Radikale“ bezeichnet, ein Begriff, der in der Literatur teilweise auch auf den Radikaltyp unter (b) ausgedehnt wird.

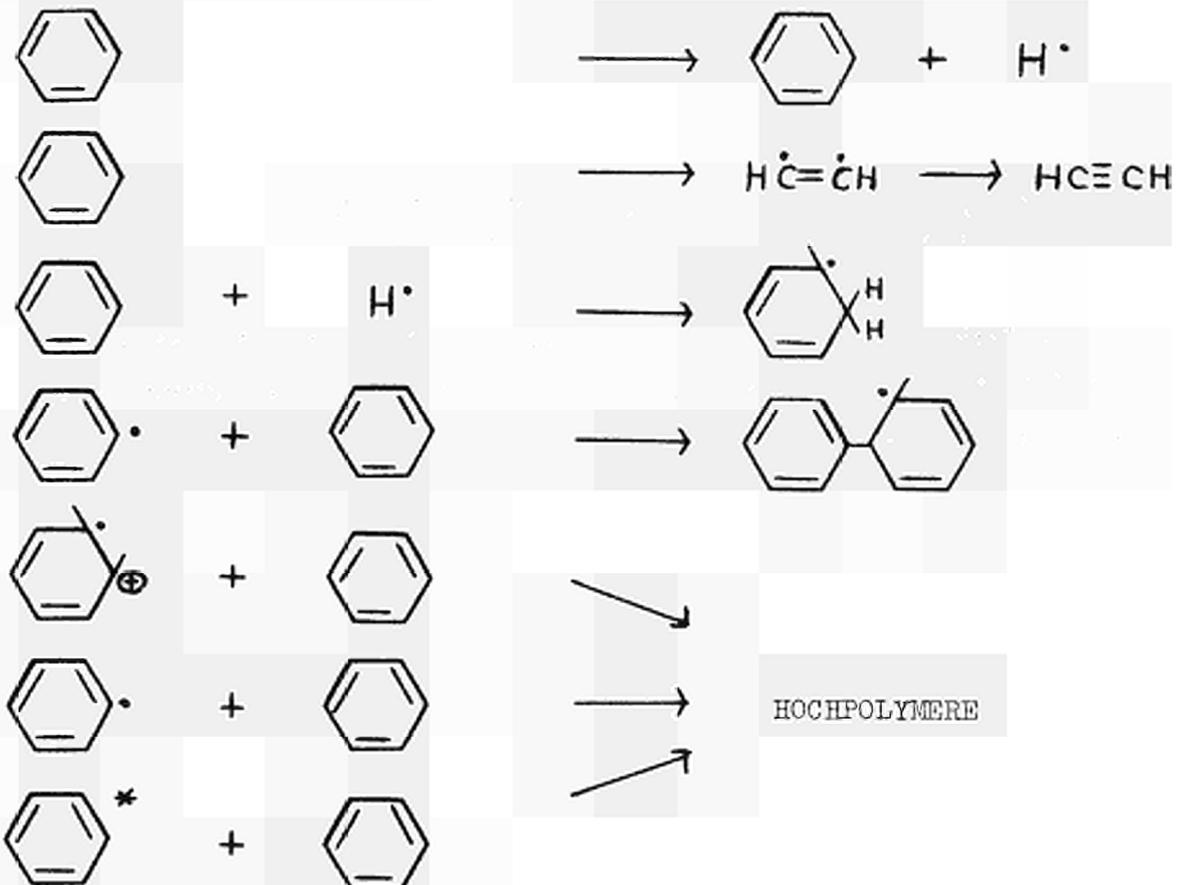
Von großem Interesse für den Chemiker ist die Auswertung der Spektren der beobachteten Radikale im Hinblick auf die chemischen Einzelreaktionen, die in dem beobachteten Reaktionssystem erwartet werden. Allein oder im Zusammenhang mit der Analyse der Reaktionsprodukte und mit den Ergebnissen von Radikalfängerstudien können wichtige Informationen über den Mechanismus der Reaktion gewonnen werden. Die ESR-Beobachtung von Radikalen ermöglicht darüber hinaus kinetische Untersuchungen der Radikal-Molekül-Reaktionen.

RADIKALBILDUNG BEI DER BESTRAHLUNG VON AROMATEN

Die Bestrahlung von Benzol führt primär zur Bildung von angeregten Molekülen im sowohl Singulett- als auch Triplettzustand und zu angeregten Ionen.



Auf diese primäre Reaktion folgen nach weniger als 10^{-13} Sekunden physikalische Phänomene und chemische Reaktionen, bei denen die angeregten Moleküle und Ionen ihre Energie durch Dissoziation, Vordissoziation, interne Konversion, Fluoreszenz, Anregungsüberführung oder durch bimolekulare Reaktionen verlieren. Die Analyse der Reaktionsendprodukte und Radikalfängerstudien lassen erkennen, daß die chemischen Reaktionen verhältnismäßig einfache chemische Prozesse darstellen und daß dabei die intermediäre Bildung von freien Radikalen eine große Rolle spielt. Radikalbildung kann geschehen durch sowohl direkte Bildung aus angeregten Molekülen als auch sekundär durch Angriff der gebildeten Radikale auf Lösungsmittelmoleküle:



Diese Mechanismen stehen im Einklang mit der Tatsache, daß bei der Radiolyse von Benzol¹⁾ als Hauptreaktionsprodukt 1,4-Cyclohexadien gefunden wird ($G = 0,082$), gefolgt von Biphenyl ($G = 0,062$), 2,5-Phenylcyclohexadien ($G = 0,046$), 1,3-Cyclohexadien ($G = 0,030$) und 2,4-Phenylcyclohexadien ($G = 0,022$). Die Produktenbildung deutet also auf die intermediäre Bildung von Wasserstoffatomen, Phenyl-, Cyclohexadienyl- und Phenylcyclohexadienyl-Radikalen als Zwischenstufen der radiolytischen Zersetzung von Benzol.

Das Phenylradikal ist für seine außerordentliche Reaktivität bekannt^{2,3)}. Eine Erklärung hierzu ist in den Bedingungen des Orbitals zu finden, wie sie von dem ungepaarten Elektron eingenommen werden. Prinzipiell sind die folgenden drei Möglichkeiten vorhanden:



- (1) verbleibt das ungepaarte Elektron im sp^2 -Orbital des Kohlenstoffatoms, das am CH-Bindungsbruch beteiligt war, so resultiert ein σ -Radikal,
- (2) ein Elektron des aromatischen π -Systems paart sich mit dem einsamen Elektron. Das resultierende Elektronenpaar ist dann im sp^2 -Orbital des erstgenannten Kohlenstoffatoms und das π -Elektronensystem des sechs Kohlenstoffatome enthaltenden Ringgerüsts enthält nunmehr fünf Elektronen. Diese Struktur hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der des positiven Benzolions,

1) T.Gäumann, *Helv.Chim.Acta* XLVI, 319, 2873 (1963)

2) J.E.Bennet, B.Mile u. A.Thomas, *Proc.Roy.Soc. (London) Ser.A*, 293, 246 (1966)

3) F.J.Duncan u. A.F.Trotman Dickenson, *J.Chem.Soc. (London)*, 1962, 4672

vergl.auch W.Fielding u. H.O.Pritchard, *J.Phys.Chem.* 66, 821 (1962)

- (3) das Kohlenstoffatom, das am CH-Bindungsbruch beteiligt war, wird bivalent, d.h. die sp^2 -Hybridisierung und Beteiligung des Kohlenstoffatoms am π -Elektronen-System gehen verloren. Die Bindung zu den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen erfolgt nun über die beiden 2 p Orbitale. Wie im vorhergehenden Fall besitzen nun die restlichen fünf Kohlenstoffatome eine 5 π -Elektronen-Radikal-Struktur.

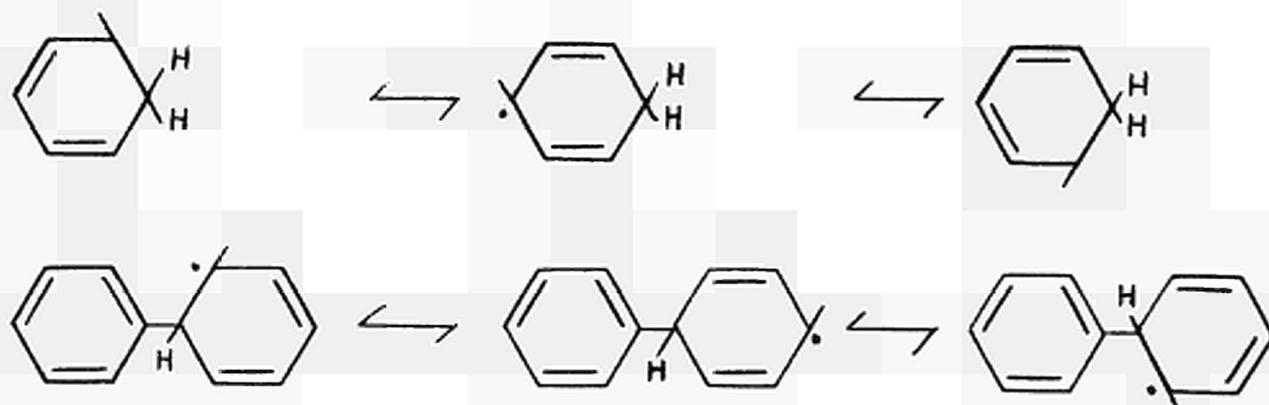
Letztere Möglichkeit wurde besonders von V.A.Tolkachev⁴⁾ diskutiert. Neuere Arbeiten von J.E.Bennet²⁾ und G.Porter⁵⁾ zeigen jedoch eindeutig, daß ein σ -Radikal vorliegt, in dem das ungepaarte Elektron im sp^2 -Orbital des Kohlenstoffs verbleibt und das π -Elektronensystem dem Benzol gleicht. Diese räumliche Ausweitung des sp^2 -Orbitals des aromatischen Ringes macht zugleich die hohe Reaktivität des Phenylradikals verständlich. Sie ermöglicht eine bindende Beziehung zu benachbarten Molekülen bereits auf Entfernungen, bei denen abstoßende Kräfte noch gering sind. Die außerordentlich hohe Reaktivität des Phenylradikals findet zum Beispiel darin ihren Ausdruck, daß es im Gegensatz zu Alkylradikalen Cyclohexan selbst bei solch niedrigen Temperaturen wie -195°C angreift. Erst kürzlich gelangen Versuche, Phenylradikale direkt nachzuweisen und einige ihrer Reaktionen bei tiefen Temperaturen zu studieren²⁾. Sie wurden durch die Reaktion von Natrium oder Kalium mit Jodbenzol bei -195°C erzeugt und in einer festen Matrix eingefangen. Es gelang, die Hyperfeinstruktur (18,1 G mit den o-Protonen und 6,4 mit den m-Protonen) zu vermessen und den σ -Typ des Radikals nachzuweisen. Selbst bei dieser Methode, der Trennung der Radikale durch inerte Feststoffe, setzt Radikaldiffusion und Zerfall durch Abreaktion der Radikale bereits bei -150°C schlagartig ein. Die ESR-Spektren gaben gewisse Anhaltspunkte für in geringerer Konzentration auftretende unsubstituierte Cyclohexadienylradikale (gebildet durch Addition von atomarem Wasserstoff an Benzol) und Phenylcyclohexadienylradikale (gebildet durch Addition von Phenylradikalen an Benzol), die bis ca. -70°C beständig waren.

4) V.A.Tolkachev, I.I.Chkheidze u. N.Y.Buben, Zh.Strukt.Khim. 3, 709 (1962)

5) G.Porter u. B.Ward, Proc.Roy.Soc. A, 287, 457 (1965)

Versuche, Phenylradikale durch Radiolyse von Benzolabkömmlingen zu erzeugen, scheiterten selbst bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Das bei der Bestrahlung von Benzol bei -195° erhaltene Spektrum wurde zwar anfänglich Phenylradikalen zugeschrieben⁶⁾, aber neuere Untersuchungen zeigten, daß wahrscheinlich das sekundäre Cyclohexadienylradikal beobachtet wurde^{7,8)}. Auch höhere und substituierte Aromaten wie Diphenyl, Dicyclohexylbenzol, Diphenylcyclohexan und Diphenylmethan ergaben nach der Bestrahlung nur Signale von Radikalen des Cyclohexadienyl-Typs⁹⁾.

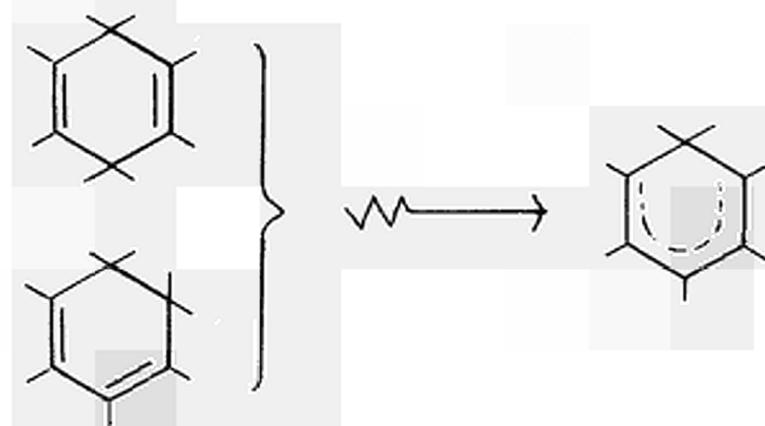
Wegen der Möglichkeit einer Resonanzstabilisierung sollten die durch den Angriff von Wasserstoffatomen oder Phenylradikalen auf Benzolmoleküle sekundär entstehenden Cyclohexadienyl- und Phenylcyclohexadienyl-Radikale um ein vielfaches beständiger sein als Phenylradikale. Es tritt hierbei auch beim Phenylcyclohexadienyl-Radikal nur eine Allyl-Resonanzbeziehung auf; der Benzolring kann nicht durch Mesomerie, sondern höchstens durch einen induktiven Effekt zur Stabilität des Radikals und damit zu einer verminderten Reaktivität beitragen:



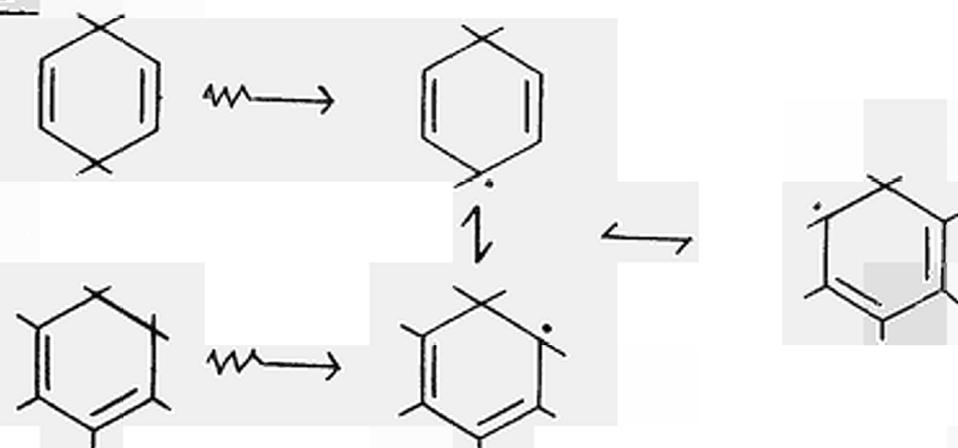
- 6) I.I.Chkheidze, Y.N.Molin u. N.Y.Buben, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 130, 1291 (1960)
7) H.Fischer, Koll.Zeitschrift 180, 64 (1962)
8) R.W.Fessenden u. R.H.Schuler, J.Chem.Phys. 39, 2147 (1963)
9) J.Ero, Kozponti Fizikai Kutato Intezet (Budapest) Kozlemenyk 15, no.4, 207 (1967)

Ein Vergleich der Molekular-Orbital-Formel (A) und der Resonanzstrukturen (B) der Radikale, die aus 1,3- und 1,4-Cyclohexadien gebildet werden, zeigt, daß beide Verbindungen zum gleichen Radikal führen; es läßt sich demnach nach Bestrahlung ein identisches ESR-Spektrum erwarten.

A

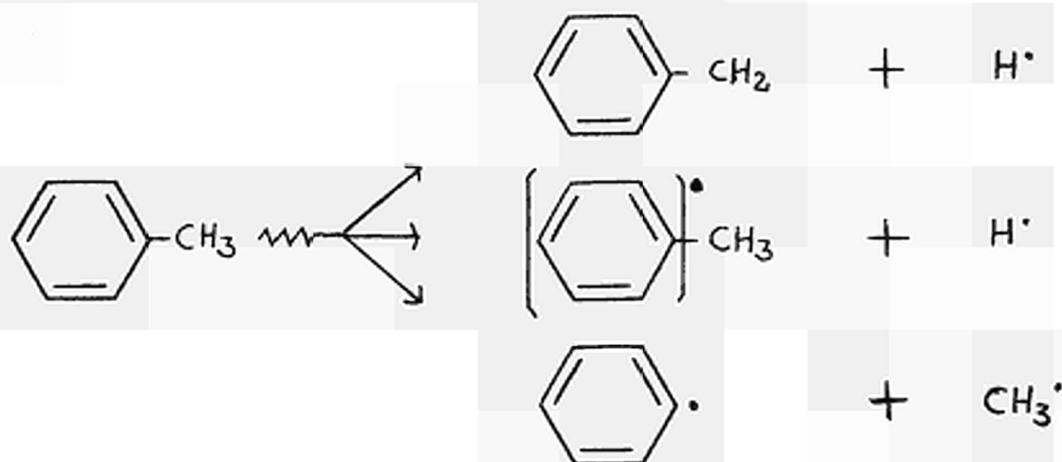


B

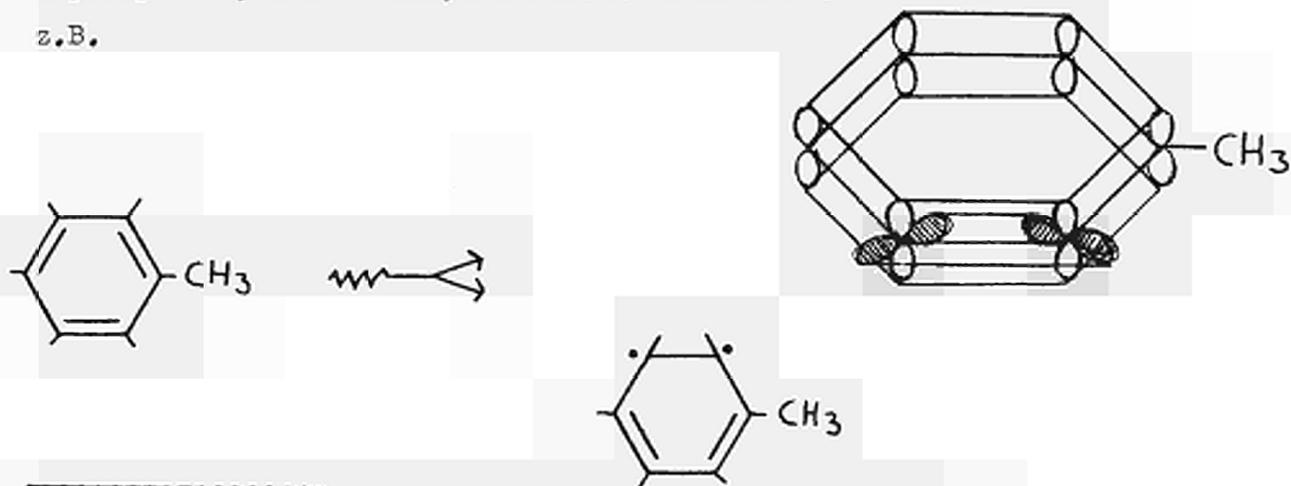


RADIKALBILDUNG BEI DER BESTRAHLUNG VON METHYLSUBSTITUIERTEN AROMATEN

Die Analyse des Reaktionsgemisches nach der Radiolyse von Toluol¹⁰⁾ zeigt Bibenzyl (G = 0,41) als Hauptprodukt, gefolgt von Benzyltoluolen (G = 0,24), Bitolylen (G = 0,34), Benzylbenzol (G = 0,007), Phenyltoluol (G = 0,007) und Biphenyl (G = 0,006). Aus diesen Reaktionsprodukten kann indirekt die Bildung von Benzyl-, Toly-, Phenyl- und Methylradikalen abgeleitet werden:



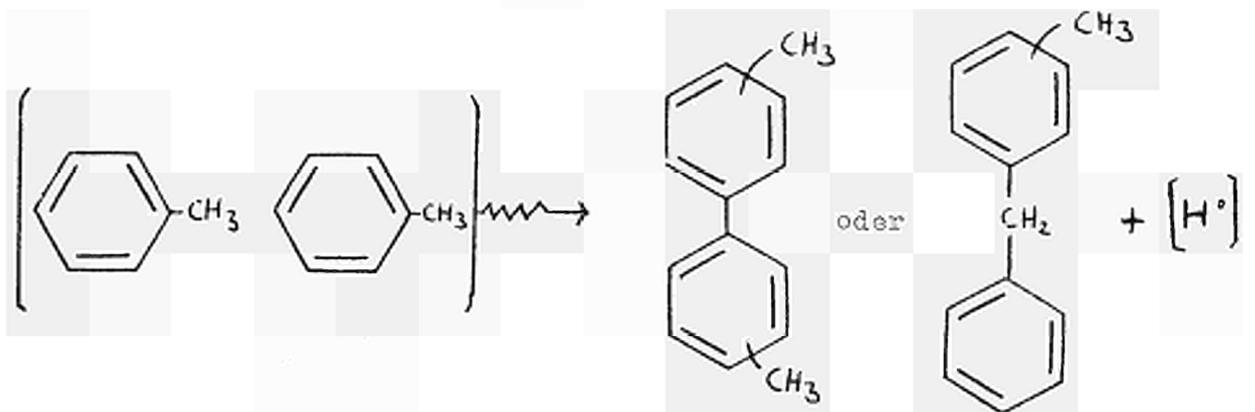
Daneben wird das intermediäre Auftreten eines Arins und eines angeregten Cyclohexadienyl-Radikals diskutiert; z.B.



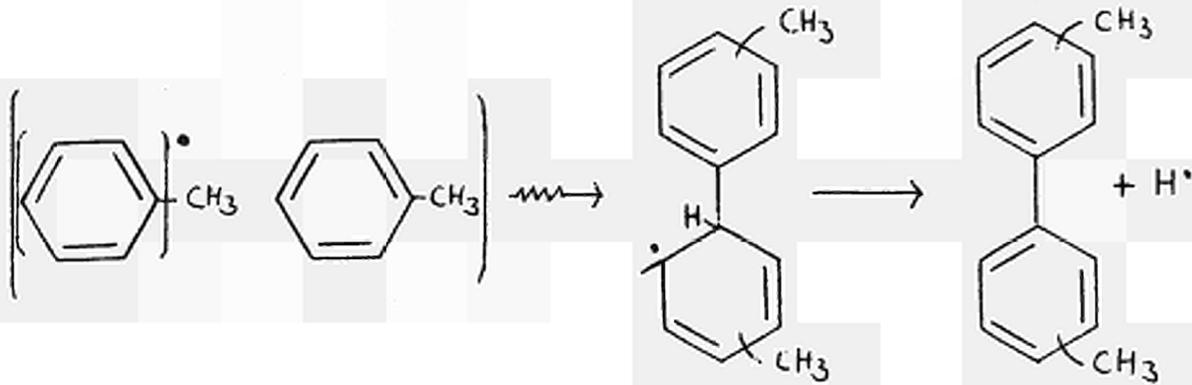
10) J. Hoigné u. T. Gäumann, *Helv. Chim. Acta* 2141 (1961)
 J. Hoigné u. T. Gäumann, *ibid.* 365 (1963)

Aus der bevorzugten Bildung von Bibenzyl kann gefolgert werden, daß die Radiolyse von Toluol in der Hauptsache zur Bildung von Benzylradikalen führt. Ähnlich dem Cyclohexadienyl-Radikal ist auch das Benzyl-Radikal resonanzstabilisiert, was eine relativ lange Lebensdauer erwarten läßt, die durch Dimerisation zweier identischer an entfernten Reaktionsorten entstandenen Radikale beendet wird. Eine Reaktion mit den Lösungsmittelmolekülen ist wegen der geringen Reaktivität dieser Radikale kaum zu erwarten.

Die Bildung der weiteren Reaktionsprodukte Bitolyl und Benzyltoluol kann durch Rekombination von Tolyll-Radikalen und von Tolyll- und Benzyl-Radikalen in der Spur des ionisierenden Teilchens erklärt werden. Es ist nicht zu erwarten, daß ein Tolyllradikal vom σ -Typ, in Struktur, Lebensdauer und Reaktivität dem Phenylradikal vergleichbar, Dimerisationen eingehen kann, wie sie beim Benzylradikal diskutiert wurden und bei denen allein der Diffusionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist.

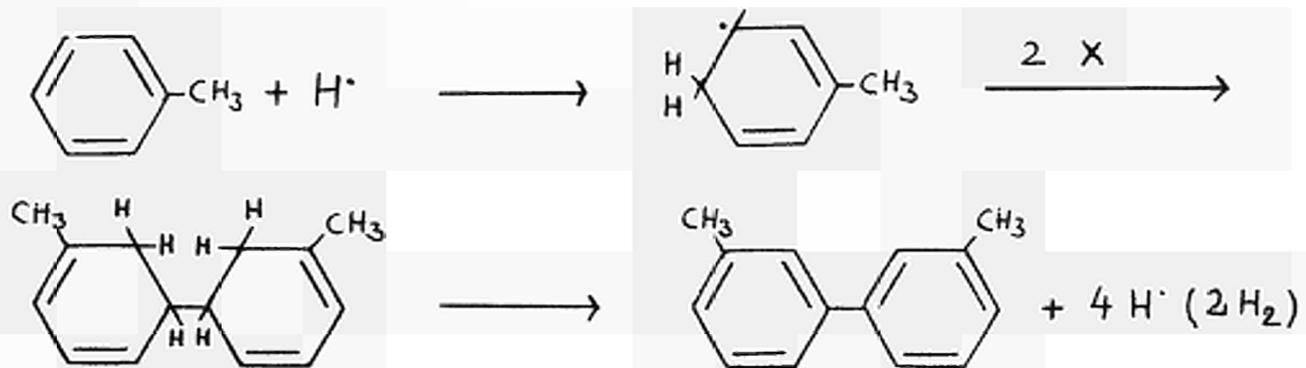


Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die Radikal-Molekül-Reaktion zwischen dem Tolylnradikal und einem Toluol-Lösungsmittelmolekül, verbunden mit dem intermediären Auftreten eines Tolylmethylcyclohexadienyl-Radikals.



Uns erscheint daneben eine dritte Möglichkeit der Bitolylobildung recht wahrscheinlich, nämlich der Angriff eines Wasserstoffatoms (gebildet durch die Radiolyse von Toluol in Benzylradikal und atomaren Wasserstoff) auf Toluol:

z.B.



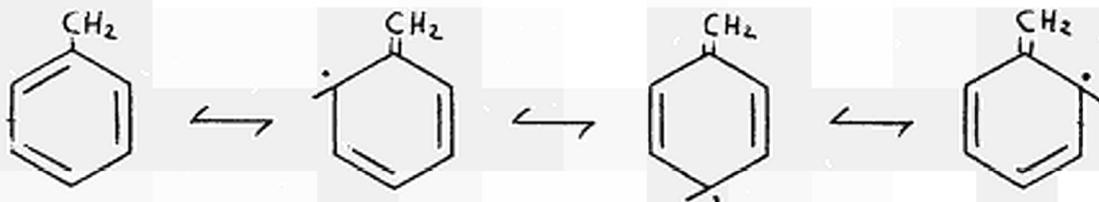
Dieser Prozeß würde die relativ hohe Ausbeute an Wasserstoff im Reaktionsgemisch erklären, der nicht durch Radikalfänger festgelegt werden kann. Diese Erklärung ist außerdem im Einklang mit der Tatsache, daß die Bitolylobildung mit steigender Temperatur zunimmt, da zu erwarten ist, daß die Wasserstoffabspaltung vom Bi-(methylcyclohexadienyl) unter Ausbildung des vollaromatischen Gerüsts mit der Temperatur zunimmt. Der größere Teil der Bi-(methylcyclohexadienyle) dürfte jedoch unter Polymerenbildung abreagieren, die mit großer Ausbeute ($G = 9,4$) bei der Toluolradiolyse entstehen.

Das als Hauptzwischenprodukt postulierte intermediäre Benzylradikal dürfte wie die meisten Alkylradikale und anders als das Phenyl- oder Tolyradikal dem π -Typ angehören¹¹⁾ und die planare Konfiguration um die CH_2 -Gruppe wegen der Überlappung des p-Orbitals dieses Kohlenstoffatoms mit den π -Orbitalen des Benzolringes begünstigt sein. Das ungepaarte Elektron ist demnach über das aromatische π -Elektronensystem delokalisiert. Für diese Tatsache spricht nicht zuletzt die relativ lange Lebenszeit des Benzylradikals, die bei 1 cp Viskosität mit 2 bis 20 μsec bestimmt wurde; auch die Kinetik der diffusionskontrollierten Abnahme an Benzylradikalen aus der Radiolyse von Benzylchlorid und Benzylalkohol, die zu 80% zur Bildung von Dibenzyl führt, spricht für die geringe Reaktivität dieses Radikals.¹²⁾

Für das durch Resonanzstabilisierung beständigere Benzylradikal vom π -Typ boten sich weniger rigorose Methoden zur erfolgreichen ESR-Identifizierung an. V.A.Tolkachev et al.¹³⁾ fanden bei der UV-Bestrahlung von Benzyljodid auf Silicagel bei -195°C ein Radikal, dessen Protonenaufspaltung (16,5 G und 5,5 G) sie dem Benzylradikal zuschrieben. Ähnliche Versuche wurden von J.E.Bennett und A.Thomas¹⁴⁾ bei Versuchen mit Hilfe eines rotierenden Kryostaten und mit Benzylchlorid als Ausgangskomponente erhalten. W.T.Dixon und R.O.C.Norman¹⁵⁾ erhielten ein gut aufgelöstes Spektrum bei der Einelektronen-Oxydation von Toluol mit Titanionen und Wasserstoffperoxyd. Mit der gleichen Technik und Verwendung von Phenyllessigsäure als Benzylgenerator konnten A.Carrington und I.C.P.Smith¹⁶⁾ 48 der 54 möglichen Banden auswerten und die

-
- 11) A.Carrington u. I.C.P.Smith, Molecular Physics 9, 137 (1965)
12) R.L.McCarthy u. A.MacLachlan, Trans.Faraday Soc. 56, 1187 (1960)
13) V.A.Tolkachev, I.I.Chkheidze u. N.Y.Buben, Dokl.Akad.Nauk. SSSR 147, 643 (1962)
14) J.E.Bennet u. A.Thomas, Nature (London) 195, 995 (1962)
15) W.T.Dixon u. R.O.C.Norman, J.Chem.Phys. 39, 3119 (1963)
16) A.Carrington u. I.C.P.Smith, Molecular Physics 9, 137 (1965)

Protonenkopplungskonstanten von 16,35, 5,14, 1,75 und 6,14 G für die Methylen-, o-, m- und p-Protonen festlegen. Die Protonen-Hyperfeinkopplungskonstanten ermöglichten Berechnungen der Spindichten an den Kohlenstoffatomen und zeigten die Resonanz des Methylen-Elektrons mit den o- und p-Stellungen des aromatischen Ringes:



Versuche, das Benzylradikal durch Bestrahlung von Toluol zu erhalten, waren bisher wenig erfolgreich. Eine unzureichende Hyperfeinaufspaltung wurde von G.Vincow und P.M.Johnson¹⁷⁾ beobachtet, als sie Toluol in Schwefelsäureglas bei 77°K bestrahlten. H.Fischer⁷⁾ konnte ebenfalls bei der Bestrahlung des Kohlenwasserstoffes bei tiefen Temperaturen mit Sicherheit nur das Methylocyclohexadienyl-Radikal nachweisen.

17) G.Vincow u. P.M.Johnson, J.Chem.Phys. 39, 1143 (1963)

ESR-SPEKTROSKOPIE VON DURCH BESTRAHLUNG GEBILDETEN RADIKALEN

Zwei Möglichkeiten zur Beobachtung von so hochreaktiven Radikalen, wie sie bei der Bestrahlung von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten sind, stehen zur Wahl:

- (a) Radikalbeobachtungen zum Zeitpunkt ihrer Bildung oder nach einem Zeitintervall vorzunehmen, das wesentlich kürzer ist, als die Lebenszeit der Radikale
- (b) die Geschwindigkeiten von Radikal-Radikal und Radikal-Molekülreaktionen zu verringern.

Zur ersten Möglichkeit stehen Blitzlichtphotolyse und Pulsradiolyse mit unmittelbar folgender ESR-Beobachtung oder Radiolyse bei höheren Dosisraten bei simultaner ESR-Beobachtung zur Wahl. R.W.Fessenden und R.H.Schuler¹⁸⁾ konnten bei der Elektronenbestrahlung von Alkanen in flüssiger Phase mit der letzteren Technik eine große Anzahl von Alkyl- und nichtaromatischen Radikalen im „steady state“-Gleichgewicht nachweisen. Wie jedoch eigene Versuche zeigten, ist die Anwendung der von ihnen entwickelten Technik in flüssiger Phase auf das Studium von Verbindungen beschränkt, die keine oder nur geringe dielektrische Absorptionen im Mikrowellenbereich verursachen. Damit kann in flüssiger Phase die Mehrzahl von organischen Verbindungen nicht studiert werden, u.a. die uns hier interessierenden Cycloalkene oder unsymmetrisch substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

Zur zweiten Möglichkeit bieten sich Messungen bei tiefen Temperaturen von Verbindungen im viskosen Zustand oder nahe des Schmelzpunktes an. Unter diesen experimentellen Bedingungen sind Translationsbewegungen der Radikale stark gehemmt, sodaß im Vergleich zum flüssigen Zustand Radikal-Radikal- und Radikal-Molekül-Reaktionen in weniger starkem Ausmaß auftreten. Eine Festkörperprobe kann

18) R.W.Fessenden u. R.H.Schuler, J.chem.Phys. 39, 2147 (1963)

im Gegensatz zu einer flüssigen Substanz im Hohlraumresonator so untergebracht werden, daß die dielektrischen Absorptionen im Mikrowellenbereich nicht mehr stören. Als beträchtlicher Nachteil ist jedoch zu werten, daß Rotationen und freie Bewegungen der Radikale stark eingeschränkt sind, sodaß mit mangelhaft aufgelösten ESR-Spektren gerechnet werden muß.

Ein Sonderfall der zuletzt diskutierten Methode, das Zurückdrängen von Radikalrekombinations- und Radikal-Molekül-Reaktionen, sollte die Radikalbildung durch Bestrahlung von Einschlußverbindungen darstellen. Es ist hinlänglich bekannt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Radikalen in einer solchen festen Matrix stark herabgesetzt ist, ohne daß die Rotation und die freie Bewegung der Moleküle oder Molekülfragmente vollständig verhindert werden. Damit sollten besser aufgelöste Spektren als bei der Bestrahlung in fester Phase zu erhalten sein. Darüberhinaus sind nur äußerst geringe Substanzmengen nötig, und die experimentellen Schwierigkeiten durch dielektrische Absorption im Mikrowellenkopf treten nicht auf. Die von R.W.Fessenden und R.H.Schuler¹⁶⁾ beschriebene Versuchsanordnung sollte für diese Untersuchungen ohne größere Änderungen verwendbar sein. Eine ideale Matrix müßte folgende Bedingungen erfüllen:

- (a) die Hohlräume sollen so bemessen sein, daß ein Optimum an Bindungsbeziehungen durch Van de Waals Kräfte und orientierte Dipolwechselbeziehungen zwischen der Gastgebermatrix einerseits und den Gastmolekülen und gebildeten Radikalen andererseits möglich ist,
- (b) die Hohlräume müssen so groß sein, daß die Radikale sich möglichst frei bewegen können, damit die Einflüsse der Radikalorientierung im Magnetfeld zu Null ausgemittelt werden.
- (c) Translationsbewegungen der Radikale und damit deren Rekombination sollen unmöglich sein, d.h. die einzelnen Radikale sollen sich, möglichst durch inerte Matrixmoleküle getrennt, in verschiedenen Hohlräumen der Matrix aufhalten.

- (d) Die Matrix darf nicht mit den zu untersuchenden Radikalen reagieren.
- (e) Chemische Diffusionen, bei denen die freien Valenzen zwischen benachbarten Molekülen durch die Matrix übertragen werden, sollen ausgeschlossen sein.

Molekularsiebe erschienen uns als Matrix für organische Radikale besonders geeignet. Radikalreaktionen mit der anorganischen Matrix sind nicht zu erwarten. Molekularsiebe geben unter den in Aussicht genommenen Bedingungen bei der Bestrahlung keine störenden Absorptionen. Die große Auswahl unter den handelsüblichen Molekularsieben erlaubt es, die Hohlraumgrößen der in Frage kommenden Radikalgröße anzupassen.

Die erst kürzlich erforschte Kristallstruktur von Molekularsieben^{19,20}) zeigt ein Netzwerk von verbindenden Kanälen und Hohlräumen von streng definierten und gleichmäßigen Dimensionen. An dem dreidimensionalen, aus AlO_4 und SiO_4 Tetraedern mit gemeinsamen Sauerstoffatomen gebildeten Gerüst sind die leicht austauschbaren Kationen nicht beteiligt. Als Struktureinheit tritt ein oktaedrischer Käfig auf (Sodalit-Einheit), der aus 24 Si, Al-Atomen und 36 Sauerstoff-Atomen zusammengesetzt ist. In dem in kubischer Symmetrie gebauten Gitter gibt es vier je nach Kationart unterschiedlich genutzte Positionen, ein ein- oder zweiwertiges Metallion unterzubringen.

Die Gammabestrahlung von Linde-Molekularsieben zeigte²¹), daß die Kationen nur bedingt befähigt sind, durch Radiolyse freigesetzte Elektronen einzufangen und paramagnetische Zentren zu bilden. So wird zwar durch Bestrahlung von Natrium-Kationen enthaltenden Molekularsieben ein Spinzentrum von vier Natriumionen durch Elektroneneinfang gebildet, das in der Rosafärbung der bestrahlten Matrix seinen Ausdruck findet. Das 13 Linien-Spektrum wird jedoch nur bei massiver Bestrahlung erhalten und ist darüberhinaus nur mit einer Dispersions- nicht jedoch mit der von uns angewandten Absorptionstechnik auszumachen.

19) L. Broussard u. D. P. Shoemaker, J. Americ. Chem. Soc. 82, 1091 (1960)
20) W. H. Baur, Americ. Mineralogist 49, 697 (1964)
21) P. H. Kasai, J. Chem. Phys. 43, 3322 (1965)

Nur in Gegenwart von molekularem Sauerstoff sind auch zweiwertige Kationen in der Lage, paramagnetische Zentren zu bilden. Durch Adsorption des Sauerstoffs und anschließenden Elektroneneinfang kommt es zu dem ESR-Signal eines Superoxids O_2^- . Hierzu sind jedoch relativ große Konzentrationen an Sauerstoff und eine hohe Gesamtdosis vonnöten; nach 10 Mrad Gammastrahlung und Zugabe von 10^{20} Molekülen Sauerstoff werden 10^{17} - 10^{18} Spins pro Gramm beobachtet. Ausschaltung von Sauerstoff, wie in unseren Versuchen geplant, vermeidet diese ESR-Absorptionen.

Wir untersuchten mit ESR die Radikalbildung während der Elektronenbestrahlung von Diäthyläther und Toluol als Einschlußverbindungen an Molekularsieben. Zum Test unserer Bestrahlungs- und ESR-Ausrüstung wurden Untersuchungen über die Bestrahlung von Cycloheptan in flüssiger Phase vorausgeschickt. Außerdem wurde die Radikalbildung während der Bestrahlung von Cyclohexan-Thioharnstoffaddukten untersucht. Über ebenfalls erfolgreiche Versuche der Radikalbeobachtung bei der Bestrahlung von Mesitylen als Einschlußverbindung an Molekularsieben wird an anderer Stelle berichtet²²⁾.

22) G.A.Helcké u. R.Fantechi, ESR Study of the Radical formed on Electron Irradiations of Mesitylene absorbed on a Molecular Sieve

EXPERIMENTELLER TEIL^{*)}

MATERIALIEN

Toluol war ein „research-grade“-Präparat (Phillipps 66, Bartlesville, Oklahoma, USA). Cyclohexan und Diäthyläther waren chromatographisch rein (E. Merck AG, Darmstadt). Cycloheptan „rein“ wurde von der Fa. Schuchardt AG bezogen.

Molekularsiebe der Fa. Merck AG, Darmstadt (Perlform, 2 mm Durchmesser, 4 A) und der Fa. Union Carbide (Perlform, 1/16 inch, 13 X) fanden für die Untersuchungen an Äthanol bzw. Toluol Verwendung.

Diäthyläther und Toluol wurden mit Molekularsieben von Wasser und Kohlendioxid befreit und anschließend im Vakuum zu den verwandten Molekularsieben destilliert.

Das Thioharnstoff-Addukt von Cyclohexan wurde durch Zugabe des Kohlenwasserstoffs zu Thioharnstoff in siedendem Äthanol gebildet.

BESTRAHLUNGSANORDNUNG UND SPEKTROMETER

Die Versuchsanordnung glich im wesentlichen der von R.W. Fessenden und R.H. Schuler¹⁸⁾ beschriebenen und ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Der auf 3 mm fokussierte 2.5 MeV Elektronenstrahl des Van de Graaff-Beschleunigers (High Voltage (Europe), Amersfoort, Holland, 2 MeV, 250 μ A) wurde durch eine aus V2A Stahl hergestellte Extension durch die zentrale 1/4 inch Öffnung der Magnetpolkappen des Magneten (Varian 3400, 9 inch) geleitet und trat durch ein 0,15 mm dickes Fenster aus V2A Stahl aus. Das durch Elektroerosion hergestellte Bestrahlungsgefäß, das zugleich den Probenkopf darstellte, wird in Fig. 2 beschrieben. Seine inneren Wände waren elektrolytisch mit einer dünnen Kupferschicht und anschließend in einer Baker „Atomex“-Lösung mit einer dünnen Goldschicht versehen worden, um die Leitfähigkeit für Mikro-

^{*)} unter Mitarbeit von E.A. Mason, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA

wellen zu verbessern. Die Fenster hatten eine Dicke von 0,165 mm. Dosimetrie mit wässrigem Natriumformiat zeigte, daß in den Bestrahlungsgefäßen bei einer Maschinenspannung von 2,5 MV eine effektive Elektronenspannung von 1,44 MV erreicht wurde. Die Stromstärke wurde je nach Experiment zwischen 0,01 uA und 0,5 uA gewählt. Der Qualitätsfaktor „Q“ des Bestrahlungsgefäßes war dem einer Varian 100 kHz Vielzweckzelle vergleichbar. Die Temperatur der Proben wurde während der Bestrahlungen wahlweise zwischen -150°C und $+200^{\circ}\text{C}$ mit einer Temperaturkonstanz von zu- meist besser als 1°C gehalten.

Wir verwendeten für unsere Messungen ein Varian 4500 X-Band Spektrometer mit Mikrowellenbrücke. Das Magnetfeld wurde durch ein Varian „Field Dial“ kontrolliert. Genauere Feldmessungen wurden mit einem Protonen-Resonanzmesser ausgeführt.

ERGEBNISSE

1. BESTRAHLUNG VON CYCLOHEPTAN IN FLÜSSIGER PHASE

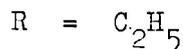
Das bei der Bestrahlung von Cycloheptan in flüssiger Phase bei 25°C erhaltene ESR-Spektrum ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die beobachteten 10 Linien (Dublett eines Quintetts) weisen klar auf ein Cycloheptylradikal. Die beobachteten Kopplungskonstanten (21,8 G und 24,6 G) stimmen zufriedenstellend mit den von R.W.Fessenden und R.H.Schuler¹⁸⁾ beobachteten Werten (21,8 und 24,7 G) überein.

2. BESTRAHLUNG VON CYCLOHEXAN ALS THIOHARNSTOFF-ADDUKT

Das bei der Bestrahlung von Cyclohexan in Thioharnstoff bei 25°C erhaltene ESR-Spektrum ist in Abb. 4 wiedergegeben. Es weist weitgehend ähnliche Charakteristiken auf wie das von R.W. Fessenden und R.H. Schuler¹⁸⁾ bei der Bestrahlung von Cyclohexan bei +10°C in flüssiger Phase und bei -10°C in fester Phase erhaltene Spektrum des Cyclohexylradikals. Die von diesen Autoren berichteten Werte für die Kopplungskonstanten (21,0 G (α); 46 G und 45 G für die Summe der nichtäquivalenten β -Konstanten in flüssiger bzw. fester Phase) weichen nur wenig von den von uns vermessenen Werten (21,5 und 43,5 G) ab.

3. BESTRAHLUNG VON DIÄTHYLÄTHER IN MOLEKULARSIEBEN

Das bei der Bestrahlung von Diäthyläther in Molekularsieben bei 150°C erhaltene Spektrum ist in Abb. 5 wiedergegeben. Sowohl die beobachteten Intensitäten (1:2:3:1:6:3:3:6:1:3:2:1) als auch die geometrische Verteilung der 12 Einzelabsorptionen sprechen für das Vorliegen eines Äthylradikals, dessen Bildung durch folgende Gleichung erklärt werden kann:



Das beobachtete Spektrum ist weitgehend identisch mit den von B.Smaller und M.Matheson²³⁾ bei der Bestrahlung von Äthan oder Äthylchlorid bei -200°C und von R.W.Fessenden und R.H.Schuler¹⁸⁾ bei der Bestrahlung von flüssigem Äthan bei -180°C beobachteten Spektren. Die von uns bestimmten α - und β -Kopplungskonstanten (22,0 und 27,18 G) stimmen mit den von R.W.Fessenden und R.H.Schuler (22,38 und 26,87 G) bestimmten Werten zufriedenstellend überein. Wir konnten allerdings die von den letzteren Autoren beobachteten Linien des Methylradikals nicht beobachten, die während der Äthanbestrahlung bei -180°C in geringer Ausbeute (ca. 4%) gleichzeitig mit denen des Äthylradikals erhalten wurden. Es ergaben sich keine Anhaltspunkte für die gleichzeitige Bildung von Vinylradikalen. Nach Abschalten des Beschleunigers konnte das Äthylradikalspektrum noch nach mehr als 1 Stunde bei 150°C klar aufgenommen werden.

4. BESTRAHLUNG VON TOLUOL IN MOLEKULARSIEBEN

Das bei der Bestrahlung von Toluol in Molekularsieben bei -30°C erhaltene Spektrum ist in Abb. 6 wiedergegeben. In Abb. 7 wird die schematische Verteilung der Absorptionen mit den von V.A.Tolkachev, J.J.Chkeide und N.Y.Buben¹³⁾ beobachteten Werten verglichen, die das Benzylradikal bei der UV-Bestrahlung von Benzyljodid auf Silikagel bei -195°C erhielten. Das Triplett wurde von ihnen auf die Methylengruppe zurückgeführt, das Quartett den o- und p-Protonen zugeschrieben. Die von W.T.Dixon und R.O.C.Norman¹⁵⁾ und A.Carrington und I.C.P.Smith¹⁶⁾ bei der Einelektronen-Oxydation von Toluol bzw. Phenyllessigsäure erhaltenen ESR-Spektren zeigten Protonensplitting-Konstanten von 15,9, 4,9, 1,5, 6,5 G bzw. 16,35, 5,14, 1,75, 6,56 G für die Methylen-, ortho-, meta- und para-Protonen.

23) B.Smaller u. M.Matheson, J.Chem.Phys. 28, 1169 (1958)

Vorausgehende Arbeiten, die die Bildung von Äthylradikalen beschreiben:

W.Gordy u. C.W. Mc Cormick, J. Americ. Chem. Soc. 78, 3243 (1956)

P.B.Ayscough u. C.Thompson, Trans.Faraday Soc. 58, 1477 (1962)

E.L. Cochran, F.J.Adrian u. V.A.Bowers, J.Chem.Phys. 34, 1161 (1961)

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Das von uns bei der Bestrahlung von Diäthyläther in Molekularsieben beobachtete Spektrum des Äthylradikals zeigt eine gleich gut aufgelöste Hyperfeinstruktur wie das nach der Fessenden-Schuler-Technik in flüssiger Phase beobachtete Spektrum. Ähnlich läßt sich die Qualität des Spektrums des Benzylradikals beurteilen. Die unter Anwendung der Fließtechnik über die Einelektronenoxydation erhaltenen Benzylspektren^{15,16)} zeigen jedoch noch eine deutliche Überlegenheit dieser Methode über die von uns gewählte Bestrahlungstechnik.

Es ist zu erwarten, daß Radiolyse in flüssiger Phase gegenüber im adsorbierten Zustand zu unterschiedlicher Radikalbildung führt. Obwohl damit Folgerungen über die Struktur der Radikale nicht unbedingt beeinträchtigt werden, sind jedoch Aussagen über den Chemismus der Radiolyse in flüssiger Phase aufgrund der Ergebnisse der radiolytischen Zersetzung von Molekülen in adsorbiertem Zustand mit großen Unsicherheiten behaftet. Nur wenn beide Wege zu identischen Reaktionsprodukten, gleicher Produktverteilung und gleichen Ausbeuten führen, kann ein sinnvoller Vergleich zwischen beiden Reaktionen gezogen werden.

Daß diese Voraussetzungen nur selten zu erwarten sind, zeigen die Untersuchungen von Y.J.Vladimirova, G.M.Zhabrova, B.M.Kadenasti, V.B.Kazanski und G.B.Pariiski²⁴⁾, die feststellten, daß sogar Unterschiede im Adsorptionsgrad bei der Radiolyse von an Silikagel adsorbiertem Methanol im Sinne einer wechselnden Zusammensetzung der Reaktionsprodukte Wasserstoff, Formaldehyd, Glykol, Kohlenmonoxid und Äthan beeinflussen. Ähnliche Effekte

-
- 24) Y.J.Vladimirova, G.M.Zhabrova, B.M.Kadenasti, V.B.Kazanski
u. G.B.Pariiski, Dokl.Akad.Nauk SSSR 164, 361 (1965)
25) Y.J.Vladimirova, G.M.Zhabrova, B.M.Kadenasti, V.B.Kazanski
u. G.B.Pariiski, ibid. 148, 101 (1963)

wurden bei der Radiolyse von adsorbiertem Cyclohexan beobachtet. Auch die Reaktivitäten der in fester Matrix eingefangenen und der in flüssiger Phase erzeugten Alkylradikale scheinen bemerkenswerte Unterschiede aufzuweisen. So beobachteten J. Turkevich und Y. Fujita²⁶⁾, daß an Silikagel adsorbierte Methylradikale im Gegensatz zu den gleichen Radikalen in flüssiger Phase nicht mehr mit Äthylen oder Toluol reagieren.

Ein Vergleich der Radiolyse in flüssigem und in adsorbiertem Zustand sollte jedoch Aussagen über Katalyseeffekte, Energieübertragungsphänomene und andere Einflüsse der festen Matrix auf die Bildung von Zwischen- und Endprodukten ermöglichen. Untersuchungen in dieser Richtung sind geplant.

Die außerordentlich große Stabilität der Äthylradikale, selbst bei so hohen Temperaturen wie 150°C, verdient Beachtung. Als Lebenszeit bei Zimmertemperatur für das in einer Fließtechnik gewonnene Methylradikal wurden von F. Paneth²⁷⁾ 20 bis 100 msec bestimmt. Neuerdings gelangen J. Turkevich und Y. Fujita²⁶⁾ die Erzeugung und tagelange Stabilisierung von Methylradikalen bei Zimmertemperatur bei der Photolyse von Methyljodid in porösem Glas.

Inwieweit für die Radikalbildung die Struktur der Hohlräume der Molekularsiebe und die Wechselwirkung zwischen Matrix und eingeschlossenen Radikalen für die bevorzugte Bildung einer bestimmten Radikalart eine Rolle spielen, ist unklar.

26) J. Turkevich u. Y. Fujita, Science 15, 1619 (1966)

27) F. Paneth u. W. Hofeditz, Chem. Ber. 62, 1335 (1929)

FOLGERUNGEN

Die Bestrahlung von organischen Verbindungen in Molekularsieben und in Form anderer Einschlußverbindungen und die gleichzeitige Beobachtung der ESR-Absorptionen der entstandenen kurzlebigen Radikale unter „steady-state“-Bedingungen ist mit der von uns beschriebenen Technik auch auf Versuche mit polaren Molekülen anwendbar, die im Mikrowellenbereich dielektrische Absorptionen verursachen und deshalb mit der bisher beschriebenen Methode der Bestrahlung in flüssiger Phase und dem damit verbundenen apparativen Aufbau nicht untersucht werden können. Ein Nachteil unserer Technik ist, daß aus den Bestrahlungsergebnissen von Verbindungen in einer festen Matrix keine direkten Rückschlüsse über das Reaktionsgeschehen in flüssiger Phase gezogen werden können. Dafür sind jedoch Studien über die Wechselwirkungen zwischen Radikalen und Molekülen mit der Gastgebermatrix unter Radiolysebedingungen möglich.

Die beobachtete lange Lebensdauer der in Molekularsieben erzeugten Radikale im Vergleich zu der hohen Reaktivität in flüssiger Phase läßt es aussichtsreicher erscheinen, so hochreaktive Radikale wie etwa Phenyl während der Radiolyse der Muttermoleküle in einer für die Beobachtung ausreichend hohen Stationärkonzentration in einer geeigneten festen Matrix zu erzeugen.

DANKSAGUNG

Wir sind Herrn Professor E.A. Mason vom Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA zu größtem Dank verpflichtet. Während seines einjährigen Studienaufenthaltes im Gemeinsamen Forschungszentrum in Ispra 1965/1966 hatte er entscheidenden Anteil an der Vorbereitung der Experimente und an den ersten erfolgreichen Versuchen. Wir danken Herrn Professor R. Lindner, Herrn Professor W. Müller-Warmuth und Herrn Dr. H. Hannaert für anregende Diskussionen. Wesentliche Beiträge leistete Herr F. Dorpema beim Aufbau der Versuchsanordnung und während der Bestrahlungsexperimente, zu denen er wichtige praktische Ideen beisteuerte.

ABB. 1 VERSUCHSANORDNUNG

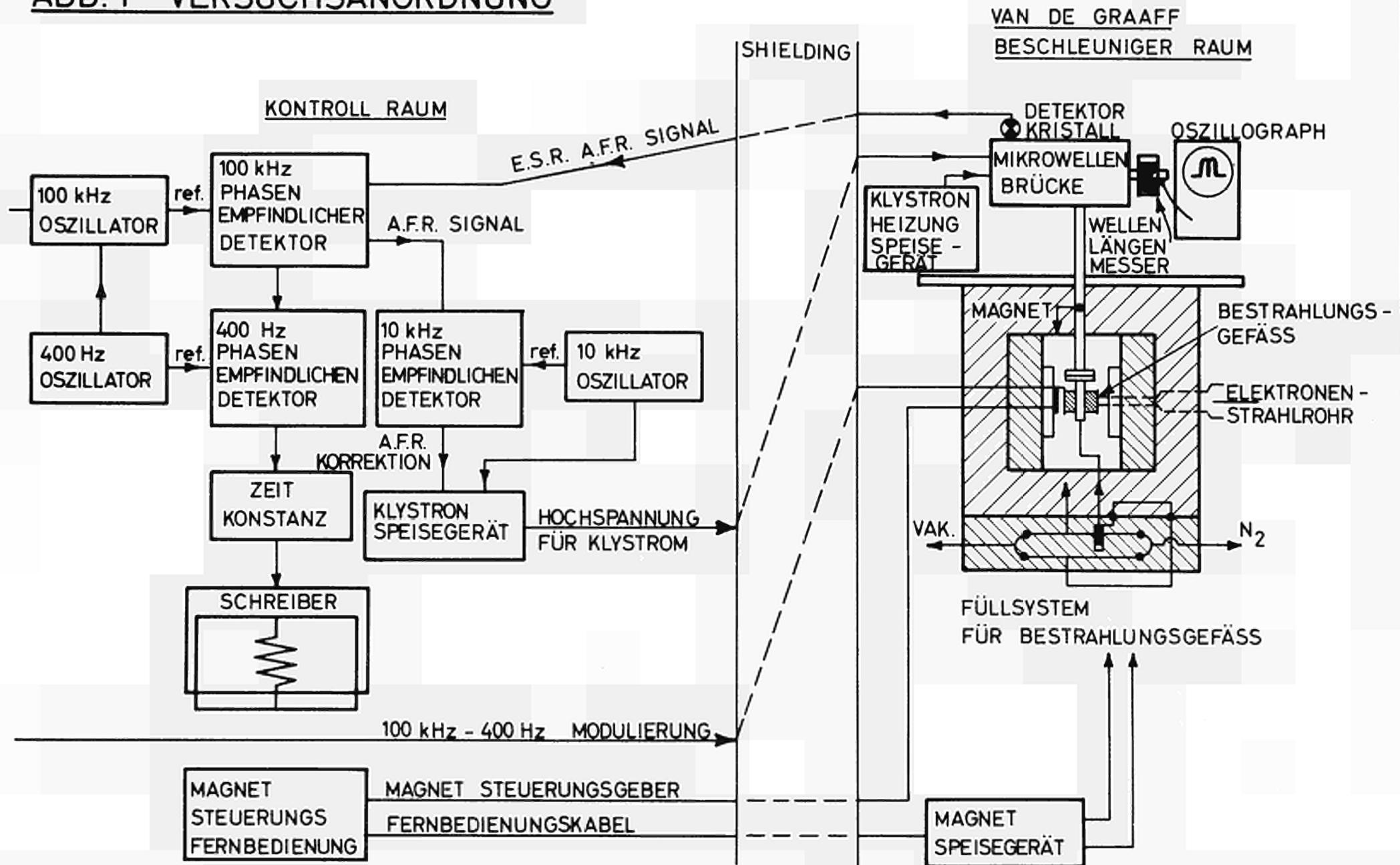
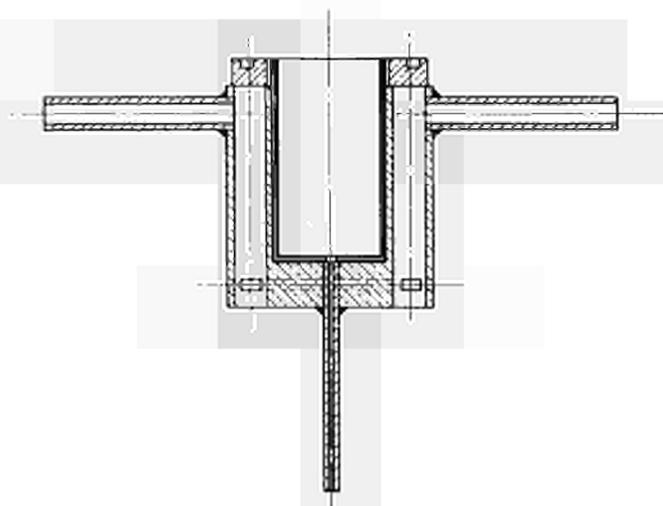


ABB. 2 BESTRAHLUNGSGEFÄSS



MASSTAB 1:1

ABB. 3 CYCLOHEPTYLRADIKAL

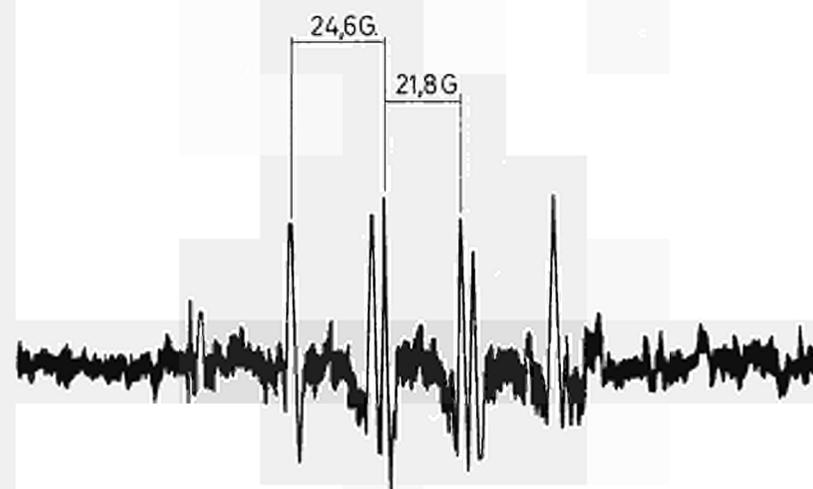


ABB. 4 CYCLOHEXYLRADIKAL

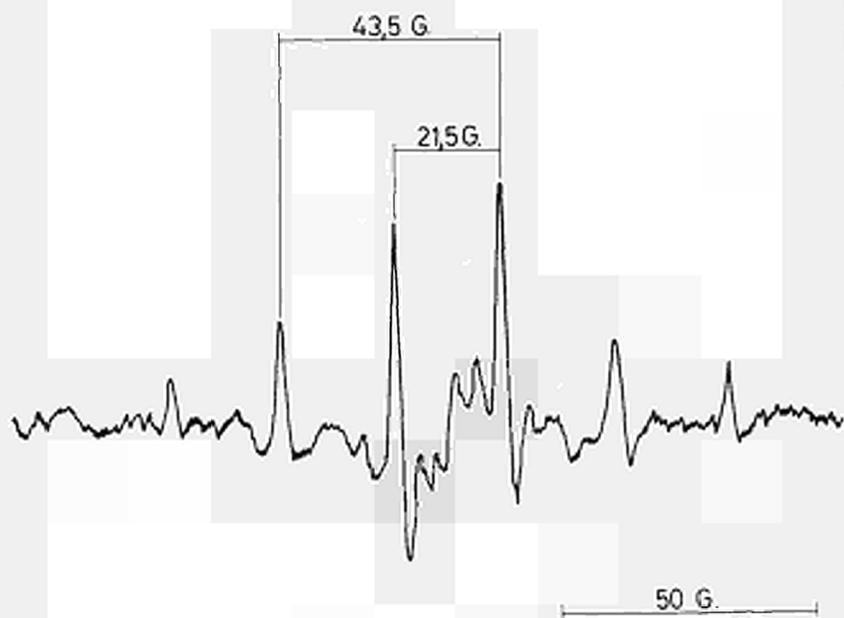


ABB. 5 AETHYLRADIKAL

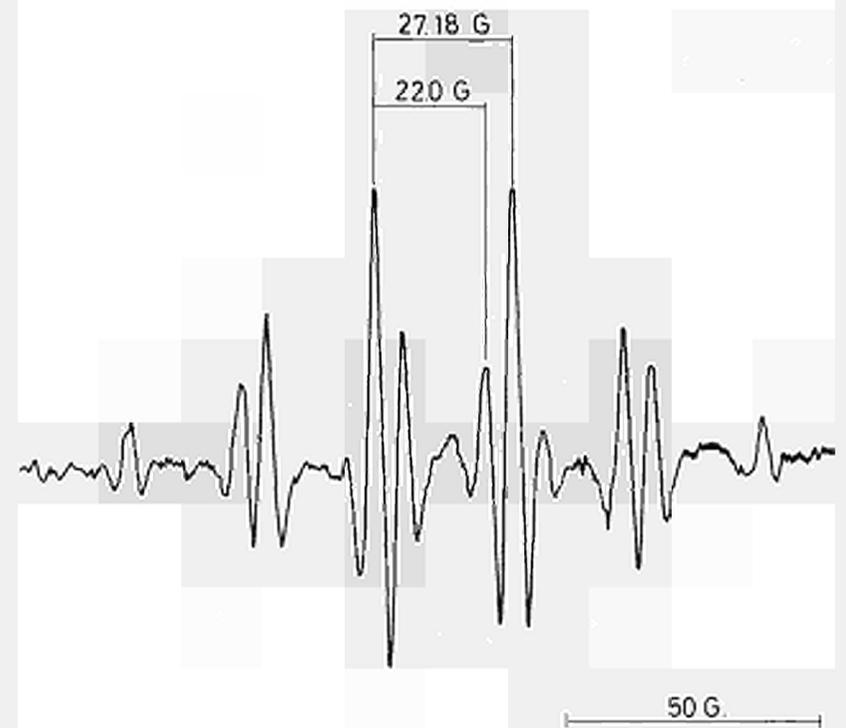


ABB. 6 BENZYLRAKIKAL

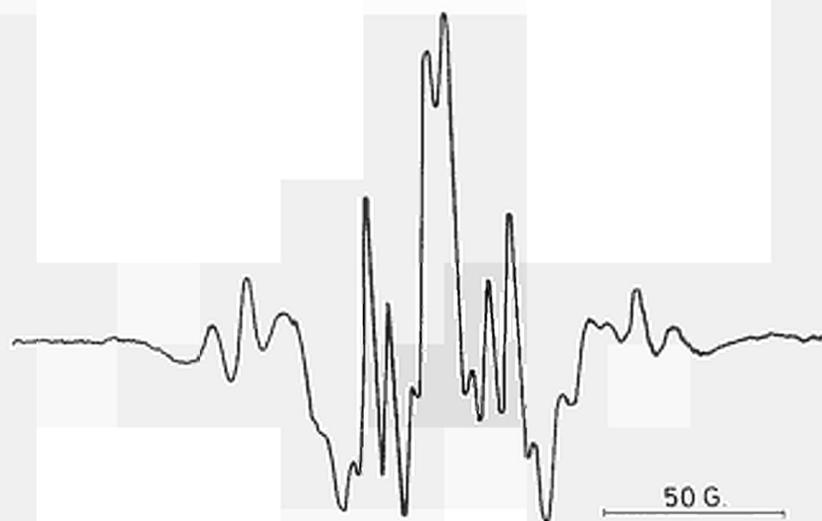
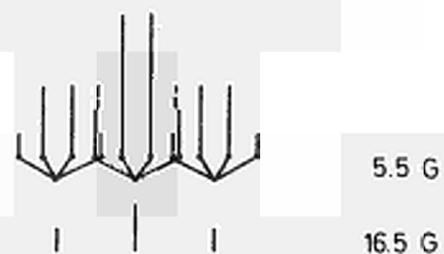
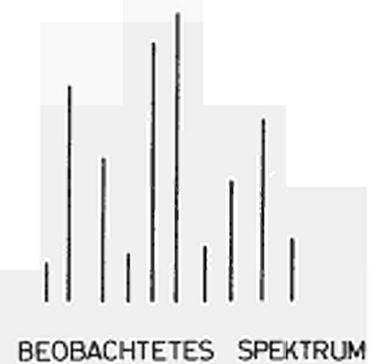


ABB. 7 BENZYLRAKIKAL



REKONSTRUKTION DES SPEKTRUMS
(NACH ERGEBNISSEN VON
V.A. TOLKACHEV, I.I. CHKHEIDZE UND N.Y. BUBEN
DOKL. AKAD. NAUK. SSSR 147, 643 (1962))

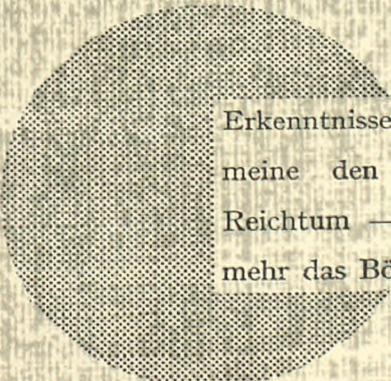
AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Centrale de vente des publications
des Communautés européennes
37, rue Glesener
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

CENTRALE DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

37, rue Glesener, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBAD
Leuvenseweg 40-42 - Brussel

LUXEMBOURG

CENTRALE DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
37, rue Glesener - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
29, rue Aldringer
L u x e m b o u r g

CDNA04233DEC