

NOTIZEN

Strahlenchemische Erzeugung von Bleiradikalen aus Hexaphenyldiblei

MARTIN PLATO, WOLFRAM SCHNABEL

und JÜRGEN WENDENBURG

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch., **23 b**, 1256—1257 [1968]; eingegangen am 12. Juni 1968)

Bei der ^{60}Co - γ -Bestrahlung von polykristallinem Hexaphenyldiblei (Ph_6Pb_2) bei -192°C haben wir das in Abb. 1 wiedergegebene EPR-Spektrum (X-Band, $\nu_x \approx 9,1$ GHz erhalten, das im wesentlichen aus einem Liniendublett mit $\bar{g}=2,0023$ bzw. $1,9437$ besteht*. Wir nehmen an, daß die beiden Linien zwei verschiedenen Species zuzuordnen sind, denn bei S-Band-Messungen ($\nu_s \approx 3,5$ GHz) verringerte sich ihr Abstand im Verhältnis $\nu_s/\nu_x \approx 0,4$. Falls die beiden Linien durch Hyperfeinaufspaltung einer einzigen Linie zustandekommen würden, müßte der Linienabstand in beiden Fällen gleich groß sein^{1,2}. Die Möglichkeit, die Entstehung des Dubletts auf eine Verzerrung einer Einzellinie als Folge einer g -Faktor-Anisotropie zurückzuführen, kommt nicht in Betracht. Denn nach KNEUBÜHL³ führt die g -Faktor-Anisotropie in polykristallinen Substanzen ausschließlich zu Signalen, die die Grundlinie nur einmal durchlaufen. Das Spektrum der Abb. 1 durchläuft die Grundlinie zweimal. Die einzelnen Komponenten des Dubletts zeigen aber die für eine g -Faktor-Anisotropie typische Linienform (annähernd axial-symmetrischer Fall).

Da in Atomen hoher Kernladungszahl eine starke Spin-Bahn-Kopplung vorhanden ist, kann von vornherein erwartet werden, daß sich der g -Faktor von Pb-Radikalen deutlich von denen der C-Radikale unterscheidet. Wir ordnen daher die Linie mit $g=1,9437$ einem Pb-Radikal und die mit $g=2,0023$ einem C-Radikal zu.

Auch die EPR-Spektren bei -192°C γ -bestrahlter fester Lösungen von Ph_6Pb_2 in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) zeigen das Signal eines Bleiradikals mit $g=1,9335$ neben dem bekannten 7-Linienspektrum des bestrahlten MTHF⁴⁻⁷, das von dem Singulett des in Störstellen eingefangenen Elektrons überlagert wird⁷.

Wie Abb. 2 zeigt, steigt bei gleicher absorbierte Dosis die Konzentration der Pb-Radikale mit wachsendem Ph_6Pb_2 -Gehalt des MTHF-Glases an, während gleich-

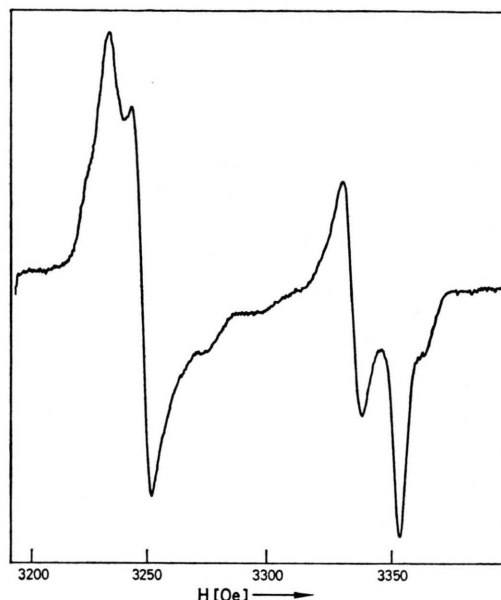


Abb. 1. EPR-Spektrum von γ -bestrahltem polykristallinem Hexaphenyldiblei, aufgenommen bei 9,101 GHz und -192°C . Absorbierte Dosis $\approx 5 \cdot 10^6$ rad.

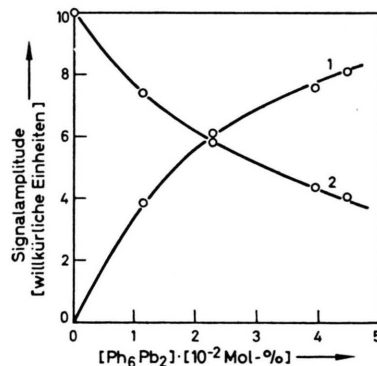


Abb. 2. Die Amplituden der EPR-Signale der paramagnetischen Blei-Species (Kurve 1) und des eingefangenen Elektrons (Kurve 2) in Abhängigkeit von der Ph_6Pb_2 -Konzentration. Absorbierte Dosis $\approx 3 \cdot 10^5$ rad.

* $\bar{g}=1/3 (g_{\perp} + 2 g_{\parallel})$.

¹ H. M. ASSENHEIM, Introduction to Electron Spin Resonance, Hilger and Watts, London 1966, p. 114.

² L. A. BLJUMENFELD, W. M. WOJEWODSKI u. A. G. SEMJONOW, Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1966, p. 143.

³ F. K. KNEUBÜHL, J. chem. Physics **33**, 1074 [1960].

⁴ D. R. SMITH u. J. J. PIERONI, Canad. J. Chem. **43**, 876, 2141 [1965].

⁵ D. R. SMITH u. J. J. PIERONI, Canad. J. Chem. **42**, 2209 [1964].

⁶ A. SALMON, Discuss. Faraday Soc. **36**, 286 [1963].

⁷ F. S. DAINTON u. G. A. SALMON, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **285**, 319 [1965].

zeitig die Konzentration der eingefangenen Elektronen abnimmt. Beim Belichten oder Erwärmen der bestrahlten Proben verringert sich die Stärke des Elektronensignals, während die des Pb-Signals zunimmt. Die gleichen Effekte beobachtet man bei optischen Messungen: die den eingefangenen Elektronen zugeordnete Absorption bei 12 000 Å verringert sich mit steigender Ph_6Pb_2 -Konzentration, während gleichzeitig die Intensität einer Bande bei 4740 Å zunimmt. Die Abhängigkeit der Konzentration der eingefangenen Elektronen $[e^\ominus]$ von der Ph_6Pb_2 -Konzentration entspricht der Beziehung

$$\frac{1}{[e^\ominus]} = \frac{1}{[e^\ominus]_0} + k[\text{Ph}_6\text{Pb}_2].$$

($[e^\ominus]_0$: Konzentration der eingefangenen Elektronen im reinen MTHF-Glas.) Eine derartige Abhängigkeit ist für den Fall zu erwarten, daß der Einfangprozeß der Elektronen durch Störstellen in der Glasmatrix und die Reaktion der Elektronen mit den Ph_6Pb_2 -Molekeln Konkurrenzreaktionen sind.

Die Bande bei 4740 Å verschiebt sich bereits bei geringfügigem Erwärmen auf 5600 Å, wie Abb. 3 zeigt. Um zu entscheiden, ob diese Absorption einem Ion oder Radikal zuzuordnen ist, wurden verschiedene Proben mit Licht der Wellenlänge 5600 Å belichtet. Da sich die Extinktion dabei praktisch nicht änderte, handelt es sich offensichtlich um ein Radikal.

Die optischen Spektren bestrahlter Triphenylbleichlorid- und Triphenylbleiacetat-haltiger MTHF-Gläser sind identisch, unterscheiden sich jedoch in charakteri-

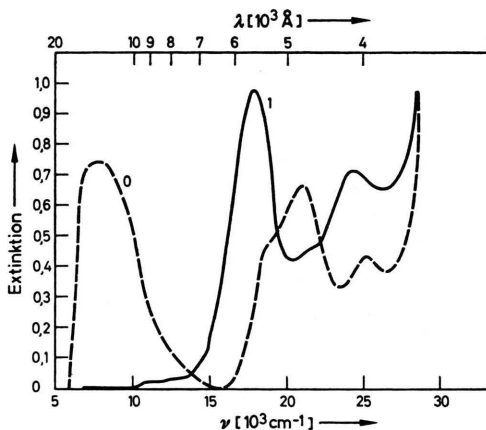


Abb. 3. Optisches Absorptionsspektrum einer Lösung von $3,54 \cdot 10^{-2}$ Mol-% Hexaphenyldiblei in 2-Methyltetrahydrofuran. Absorbierte Dosis $\approx 1,6 \cdot 10^4$ rad. Kurve 0: unmittelbar nach der Bestrahlung bei -192°C . Kurve 1: bei -180°C . Schichtdicke 2 cm.

stischer Weise von dem Spektrum der Ph_6Pb_2 -MTHF-Gläser. Vermutlich entstehen daher im zuletzt genannten System nicht $\text{Ph}_3\text{Pb}^\cdot$, sondern $\text{Ph}_3\text{Pb}-\dot{\text{Pb}}\text{Ph}_2$ -Radikale.

Dem Organisch Chemisch Instituut T.N.O., Utrecht, danken wir für die Überlassung der Substanzen.