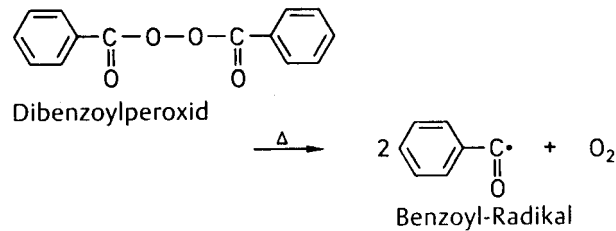


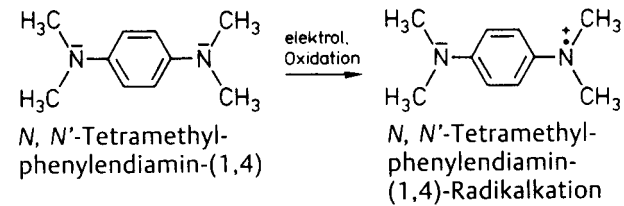
Elektronenspinresonanz (ESR)

Paramagnetische Atome oder Moleküle

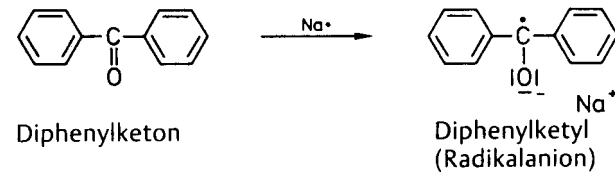
Homolyse:



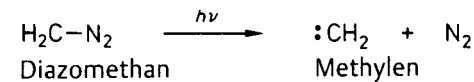
Oxidation:



Reduktion:



Photolyse:



diamagnetisch $\Rightarrow$ paramagnetische

Elektronenspinresonanz (ESR)

Ungepaarte Elektronen haben einen Gesamtdrehimpuls:

Russell-Saunders-Kopplung

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

↑ ↙

Bahndrehimpuls Eigendrehimpuls, Spin

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad |\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

Elektronenspinresonanz (ESR)

Magnetisches Moment:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

$$\vec{\mu}_J = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J}$$

Landé-Faktor

$$g = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Freies Elektron:

$$|\vec{\mu}_J| = |\vec{\mu}_S| = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

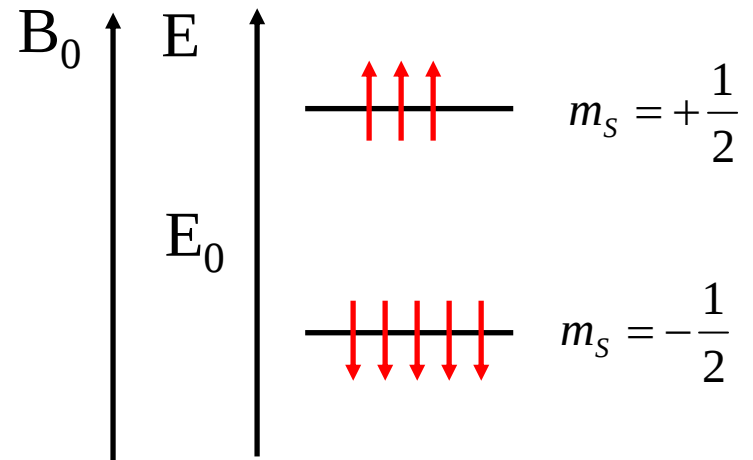
Elektronenspinresonanz (ESR)

$$E = -\vec{\mu}_S B_0 = g\mu_B m_S B_0$$

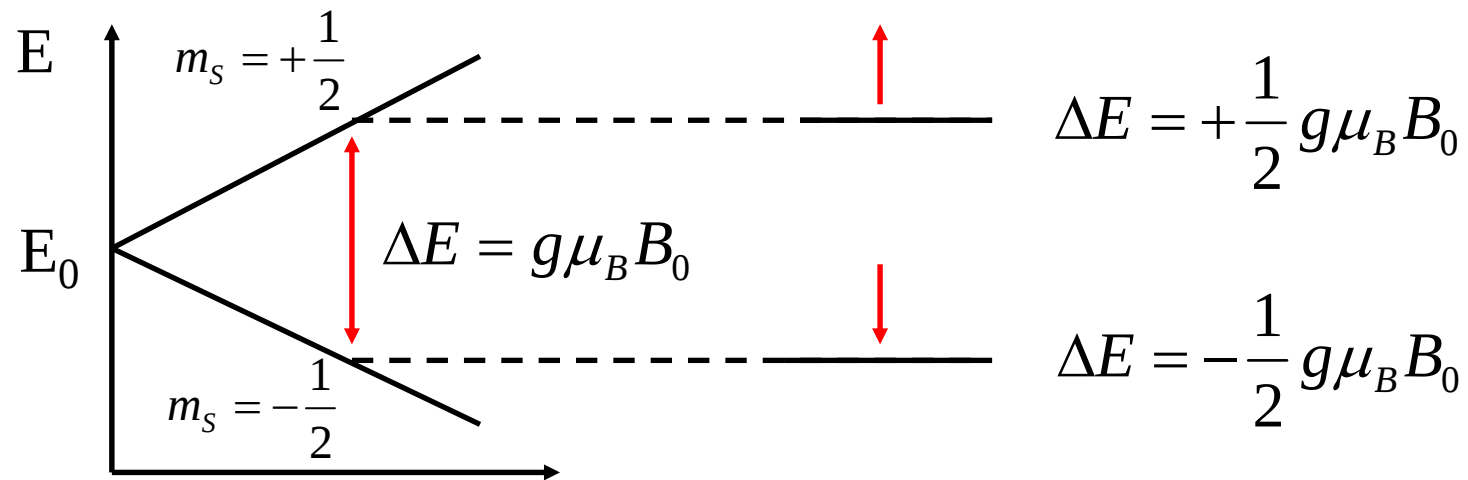
$$\Delta E = g\mu_B B_0$$

$$\mu_B = |eh/4\pi m_e| = 9.2740 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

Bohrsches Magneton



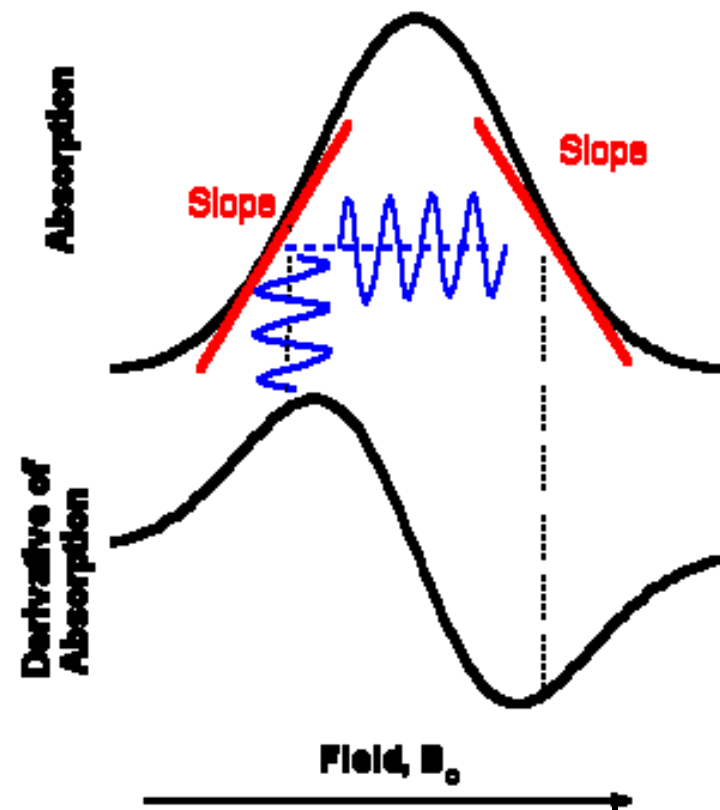
Elektronenspinresonanz (ESR)



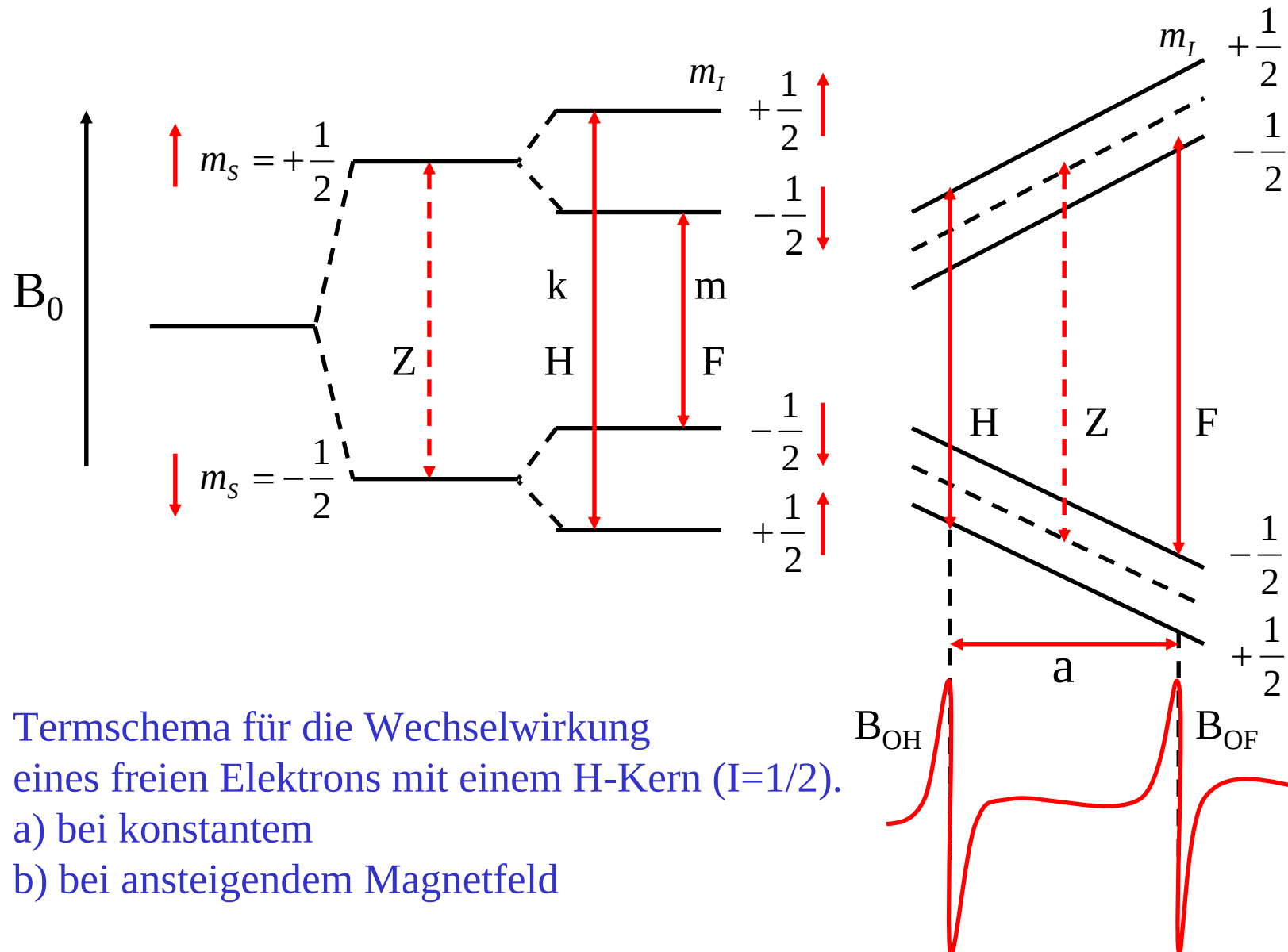
$B_0 \approx 3500 \text{ G (Gau\ss)} \approx 350 \text{ mT (Millitesla)}$

und $\nu \approx 10^{10} \text{ Hz}$ bzw. $\lambda \approx 3 \text{ cm}$

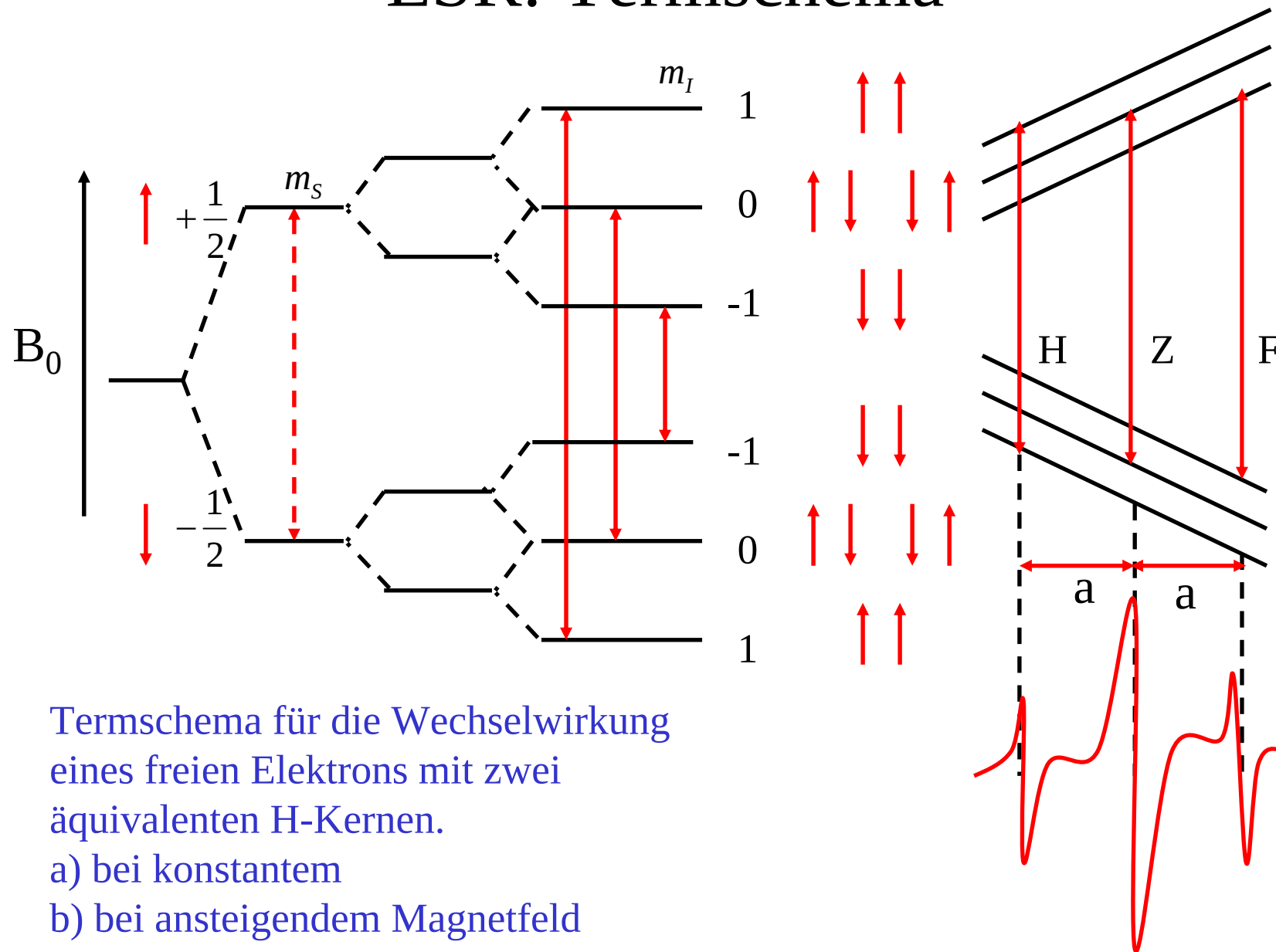
Elektronenspinresonanz (ESR)



ESR: Hyperfeinstruktur



ESR: Termschema



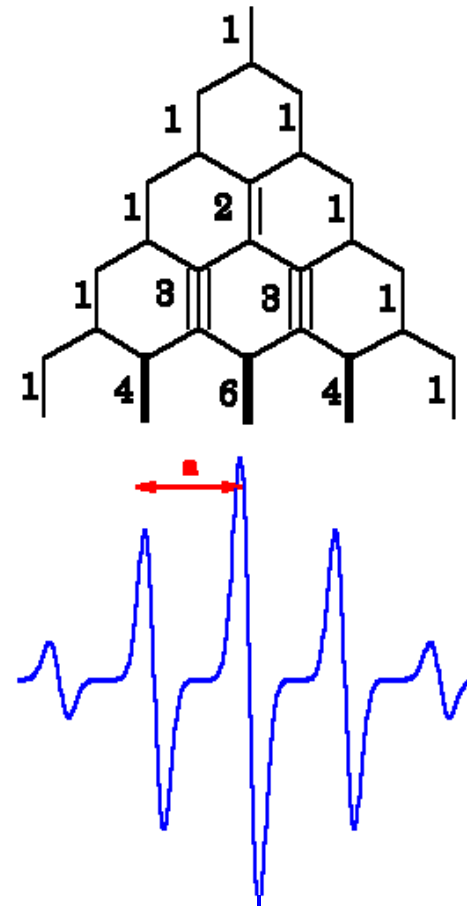
Termschema für die Wechselwirkung
eines freien Elektrons mit zwei
äquivalenten H-Kernen.

a) bei konstantem

b) bei ansteigendem Magnetfeld

ESR: Pascalsches Dreieck

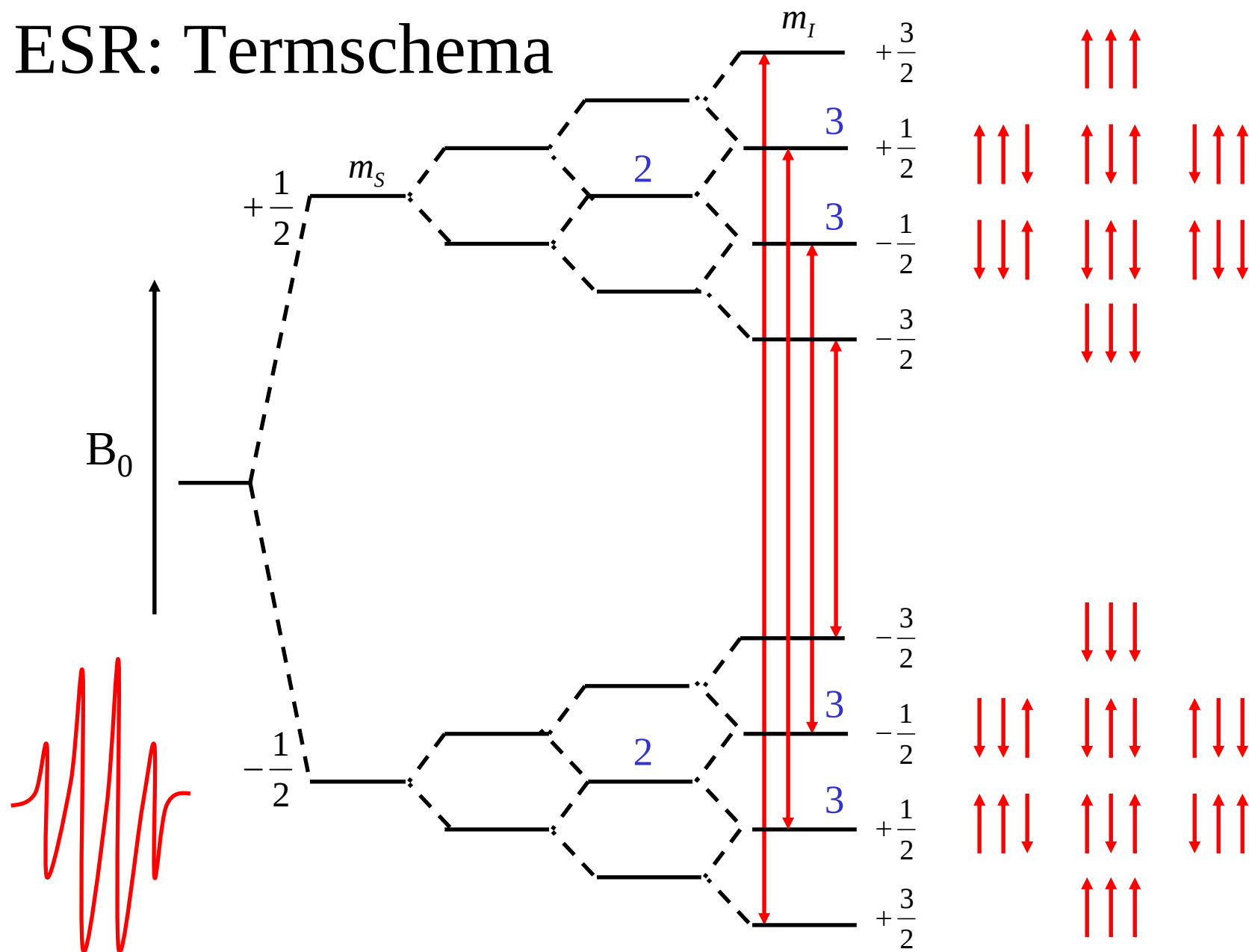
n=0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



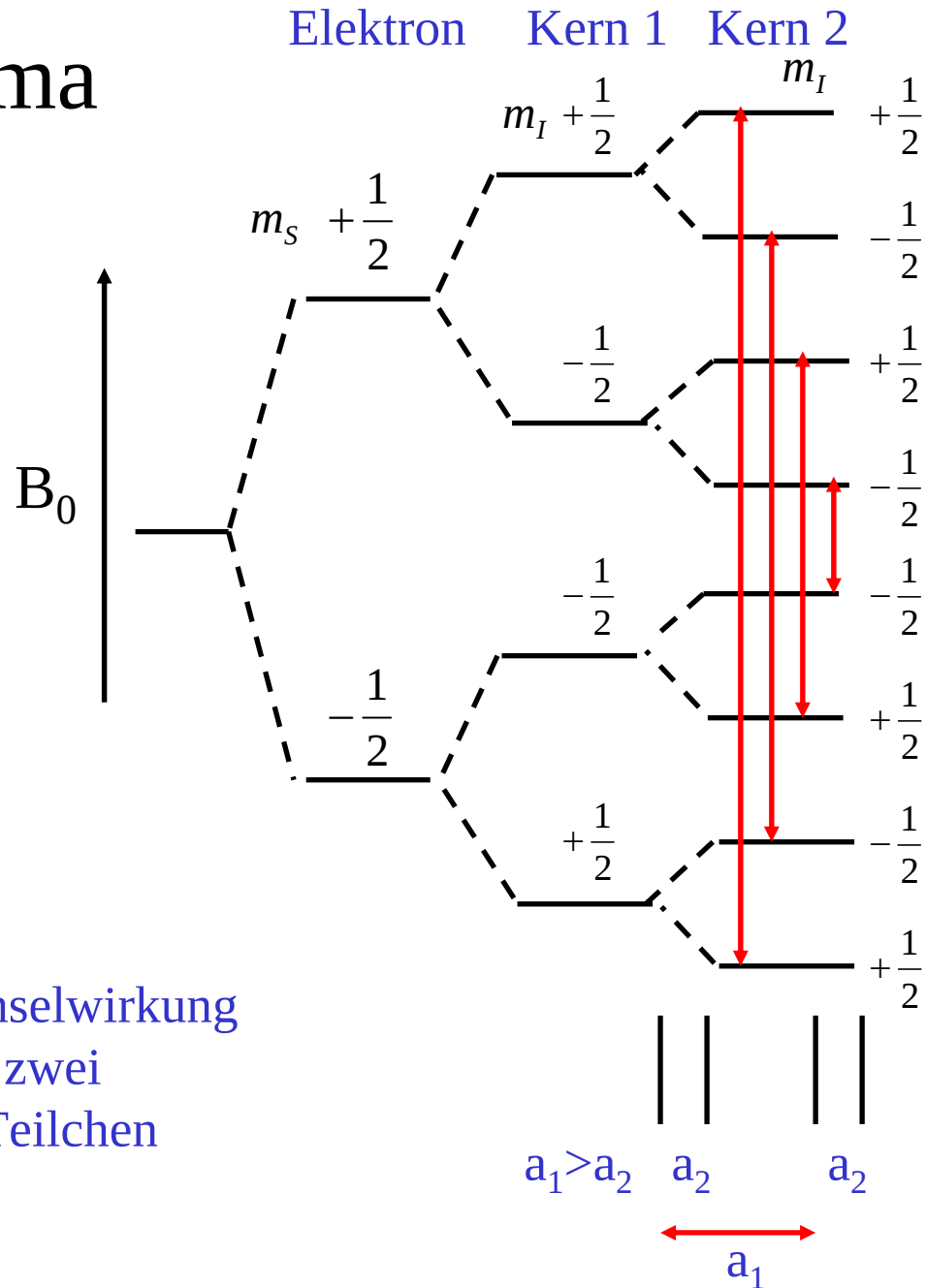
ESR: Termschema

Kern	I	μ_I/μ_K	Häufigkeit (%)	Zahl der ESR-Linien
H	1/2	+2,79270	99,9	2
D	1	+0,85738	0	3
^{13}C	1/2	+0,70216	1,1	2
^{14}N	1	0,40357	99,6	3
^{19}F	1/2	+2,6273	100	2
^{31}P	1/2	+1,1305	100	2
^{35}Cl	3/2	+0,82089	75,4	4
^{37}Cl	3/2	+0,68329	24,6	4
^{75}As	3/2	-1,4349	100	4
^{203}Tl	1/2	-1,6115	29,5	2
^{205}Tl	1/2	-1,6274	70,5	2

ESR: Termschema

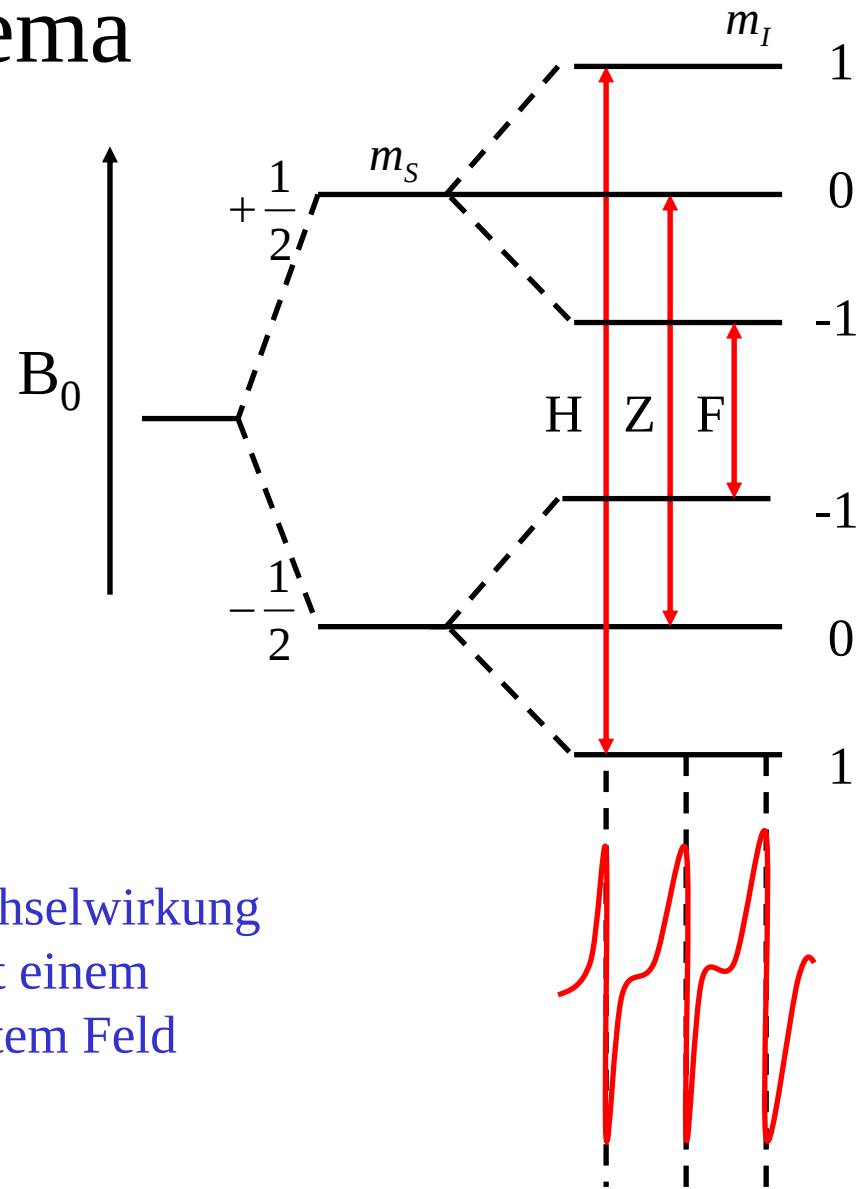


ESR: Termschema



Termschema für die Wechselwirkung
eines freien Elektrons mit zwei
nicht äquivalenten $I=1/2$ Teilchen
bei konstantem Feld

ESR: Termschema



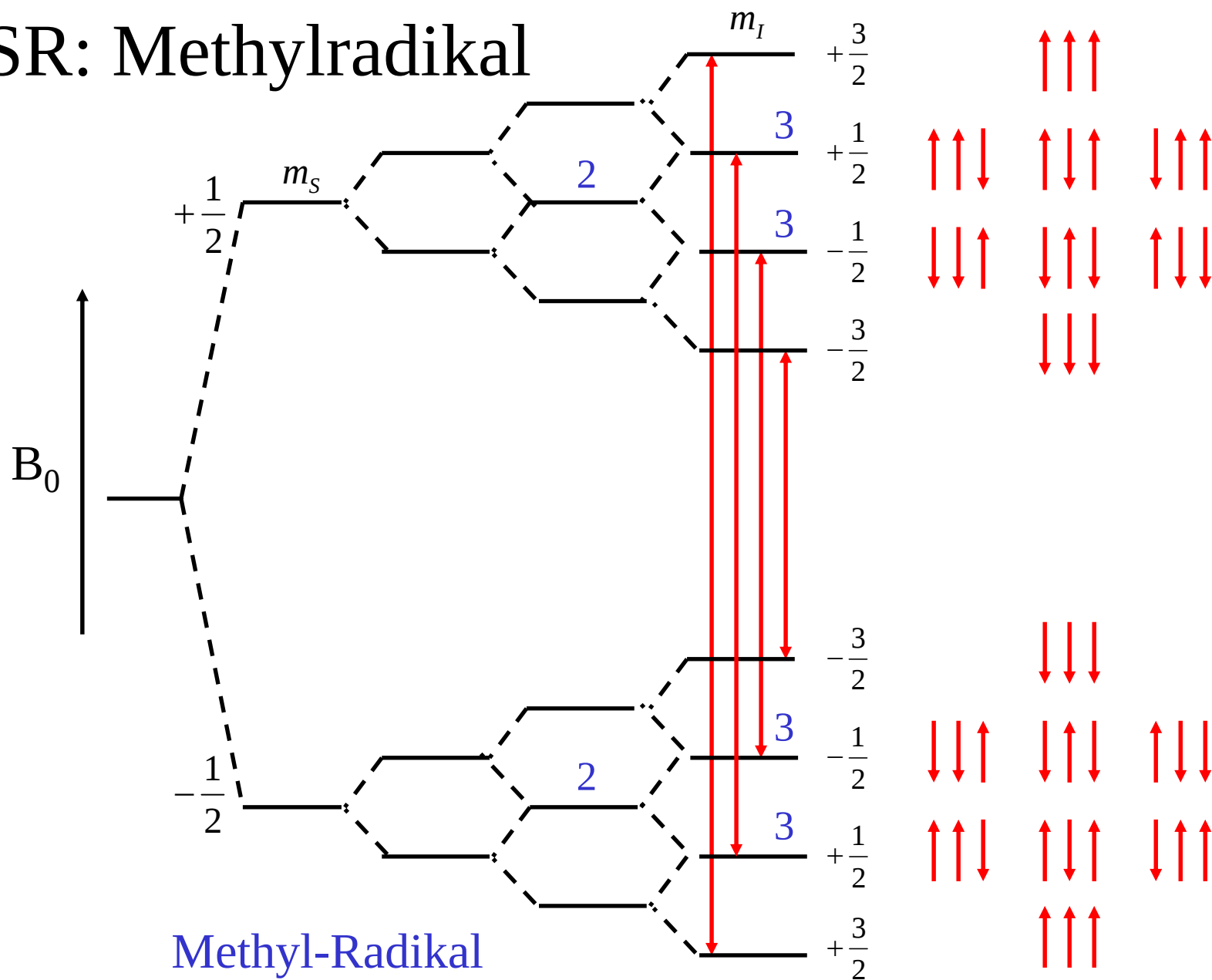
Termschema für die Wechselwirkung
eines freien Elektrons mit einem
 $I=1$ Teilchen bei konstantem Feld

ESR: Spektrum des Benzol-Anionradikals

α -Kopplung: p- oder π -Zentrum

β -Kopplung: σ -Bindung

ESR: Methylradikal



ESR: Methylradikal

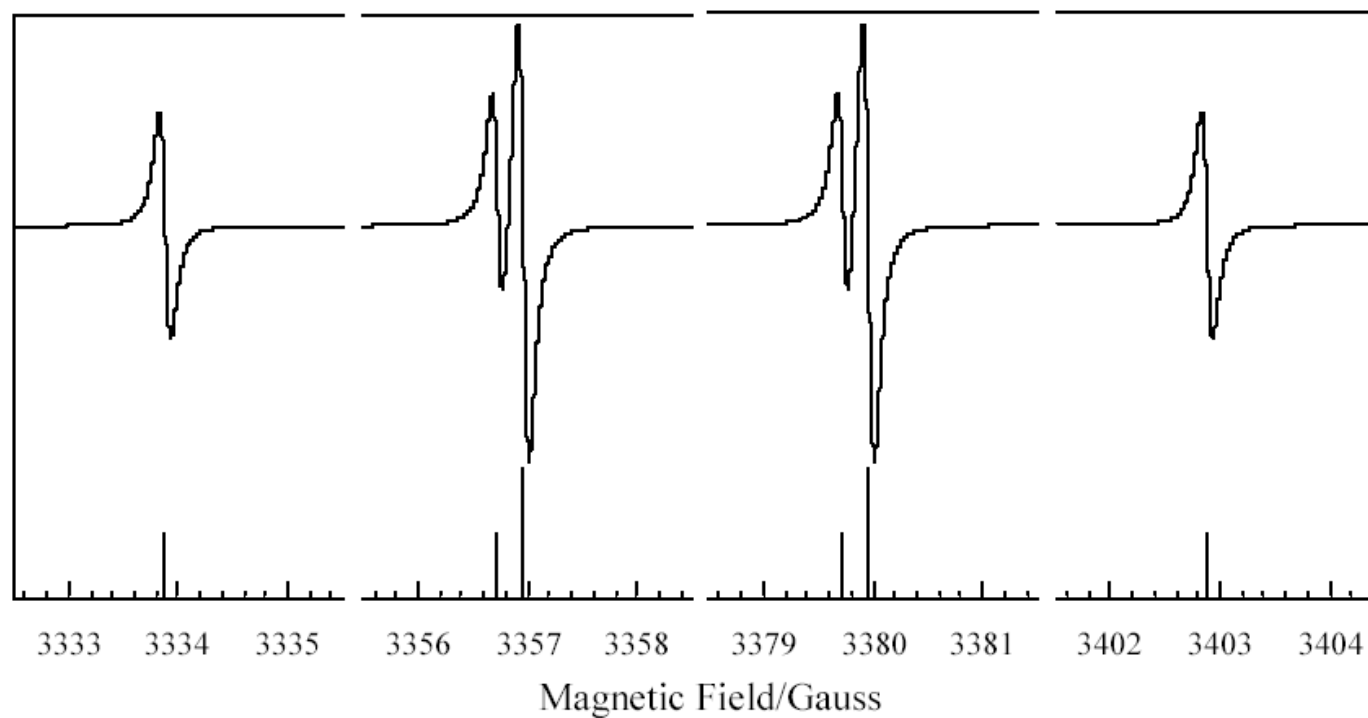


Figure 4.4. ESR spectrum of the methyl radical, CH₃ (from reference 15; note discontinuities in magnetic field axis).

ESR: Spektrum des Benzol-Anionradikals

$$a_H = Q^H_{C-H} \rho_C$$

McConnell-Gleichung

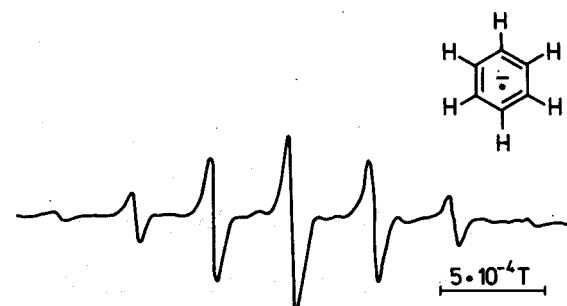
$$a_H = -3,75 \cdot 10^{-4} \text{ T}$$

Hyperfeinaufspaltung

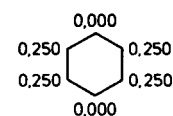
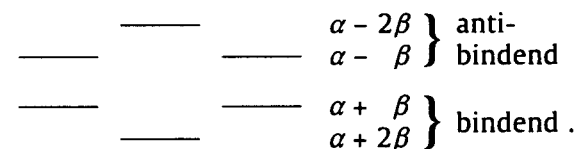
$$Q = -22,5 \cdot 10^{-4} \text{ T}$$

$$\rho_C = 0,167 \text{ pro Atom}$$

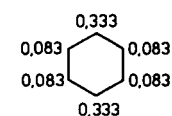
Spindichte



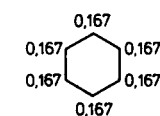
1:6:15:20:15:6:1



antisymmetrisch

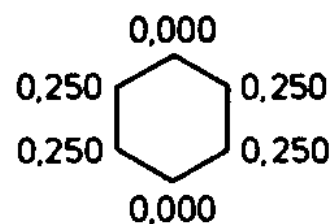
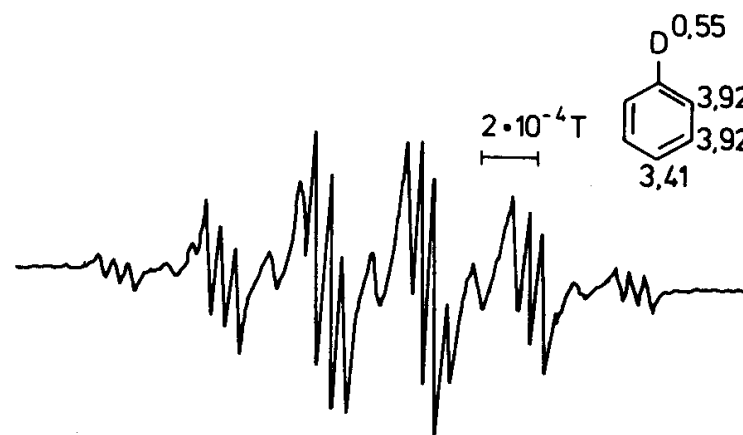
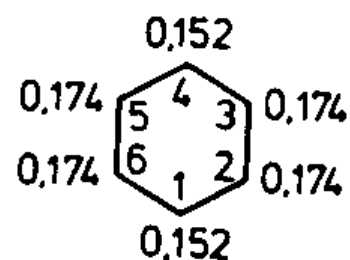


symmetrisch

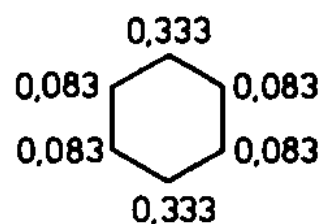


experimentell

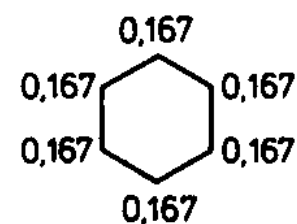
ESR: Spektrum des Monodeuteroenzol-Anionradikals



antisymmetrisch

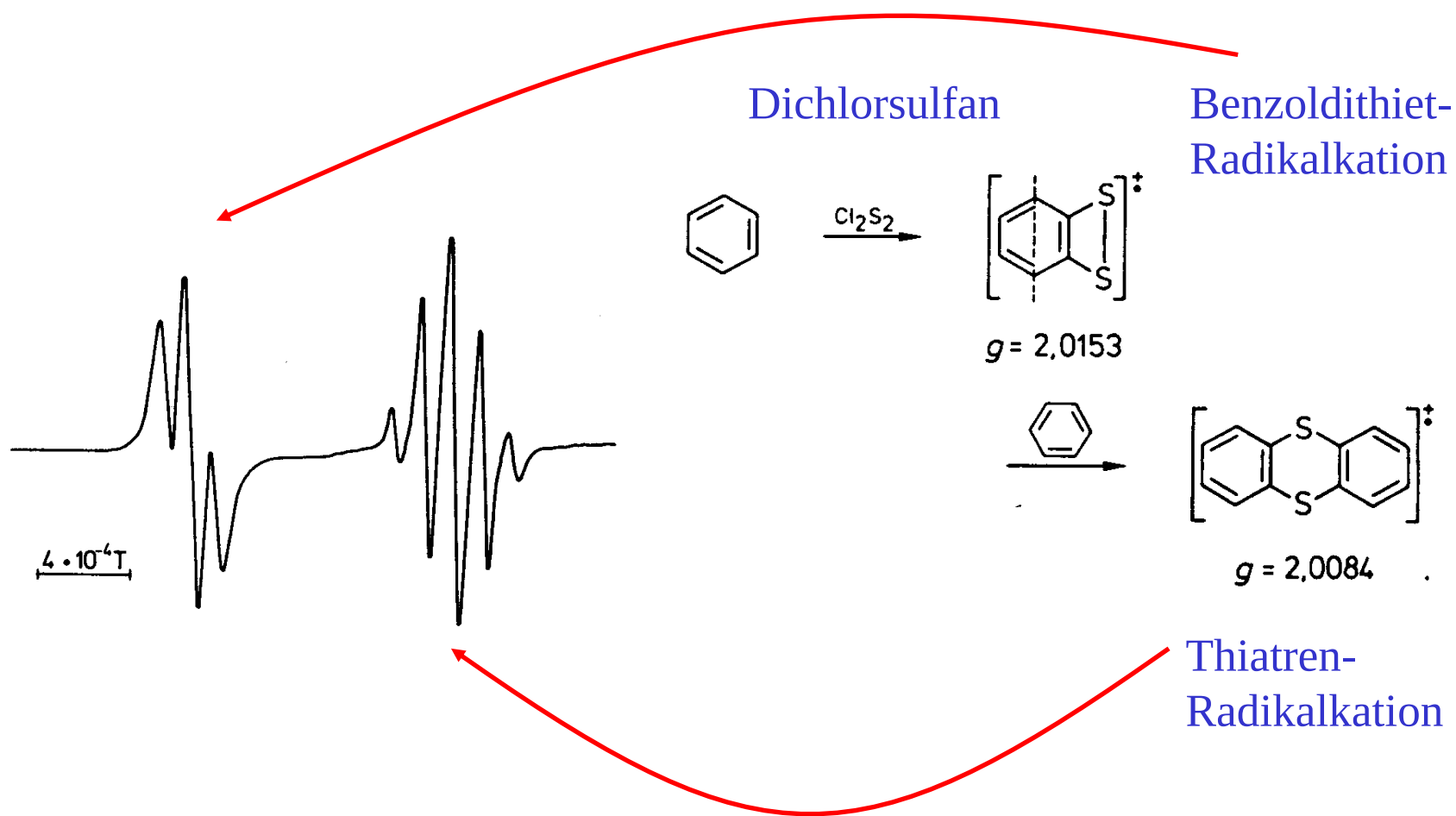


symmetrisch



experimentell

ESR: Spektrum bei der 1,4-Dichlorbenzol-Synthese

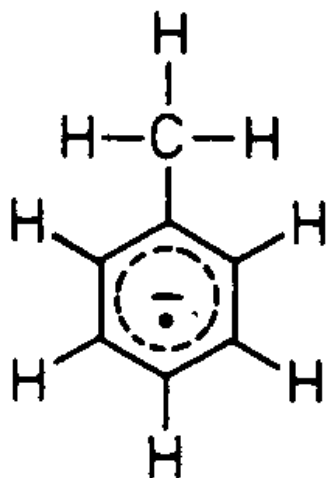


ESR: Spektrum des Toluol-Anionradikals

β -Kopplung: 2 σ -Bindungen von
Spindichte tragendem
Atom (π -Zentrum)

Ethyl-Radikal:
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\cdot$

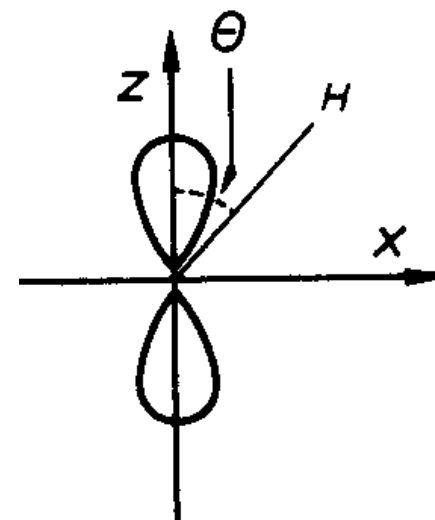
Triplett + Quartett



$$a_{\text{H}} = B_{\text{C-CH}}^{\text{H}} \rho_{\text{C}} \cos^2 \theta$$

$$B_{\text{C-CH}}^{\text{H}} = (+54 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ T}$$

$$a_{\text{H}} = 1/2 B_{\text{C-CH}}^{\text{H}} \rho_{\text{C}}$$



ESR: Spektrum des Apomorphin-Thallium-Komplex in Pyridin

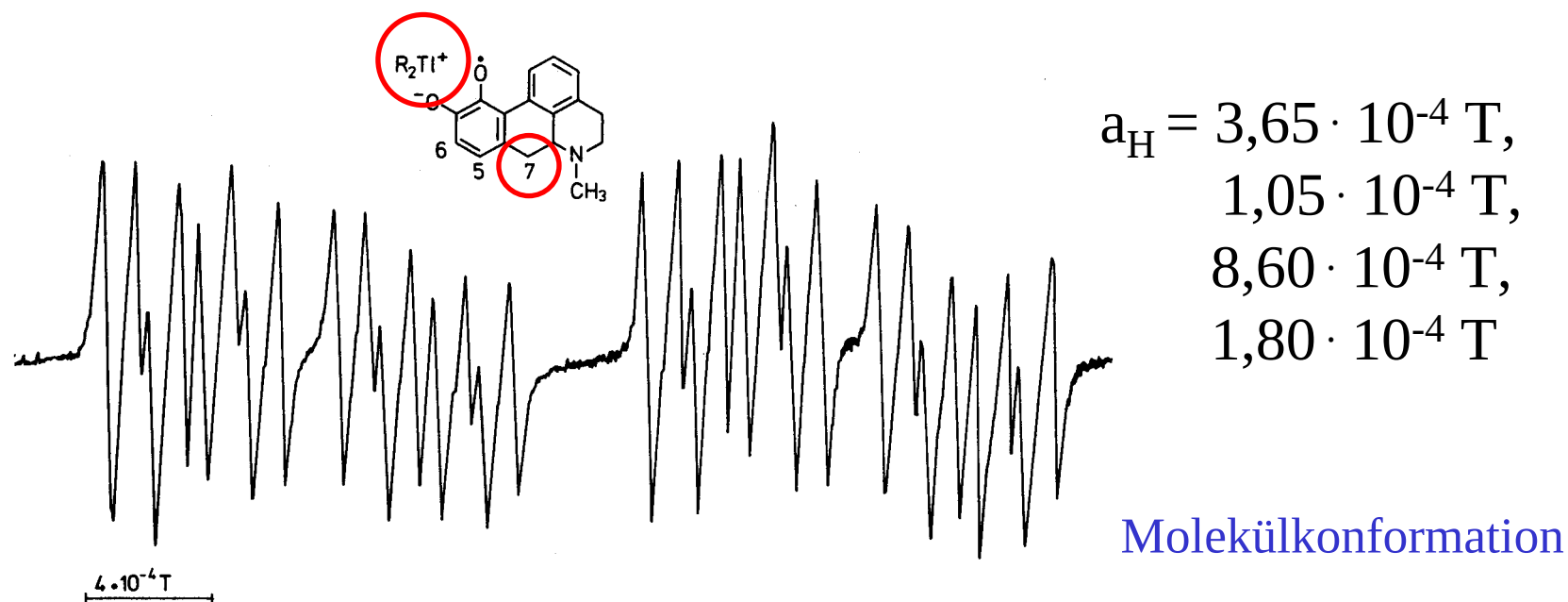


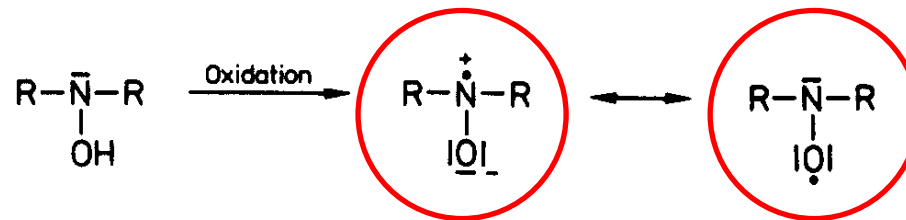
Abb. 12.14 ESR-Spektrum des Apomorphin-Semichinon-Thallium-Komplex in Pyridin bei Raumtemperatur

$$a_H = B_{C-CH}^H \rho_C \cos^2 \theta$$

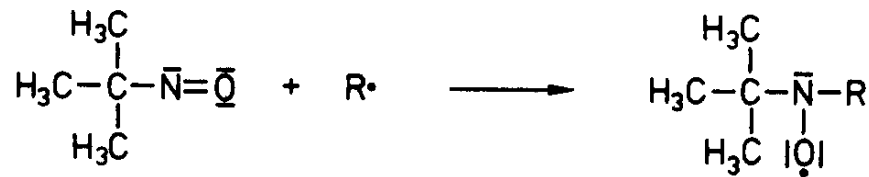
$$B_{C-CH}^H = (+54 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ T}$$

ESR: Spektrum des Apomorphin-Thallium-Komplex in Pyridin

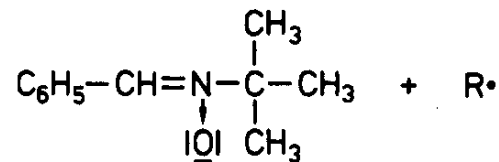
Stickstoffoxid-Radikale
(Nitroxide)



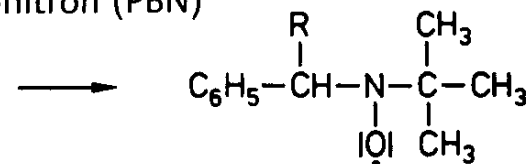
Spinlabel, Spintrap



2-Methyl-2-nitroso-propan (RNO)



α -Phenyl-*N*-*t*-butyl-nitron (PBN)



ESR: Spektrum des Apomorphin-Thallium-Komplex in Pyridin

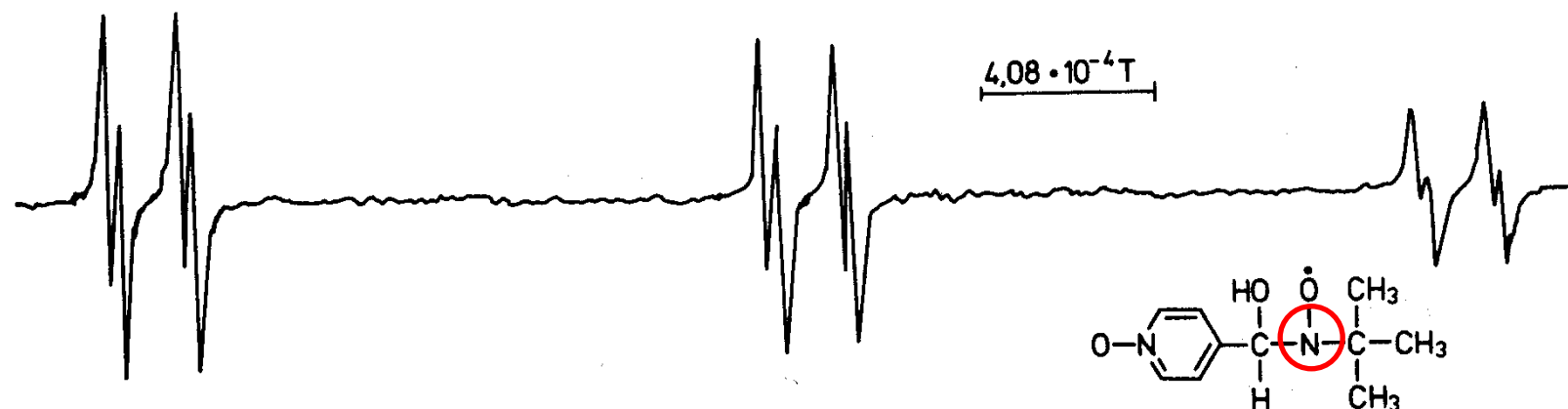
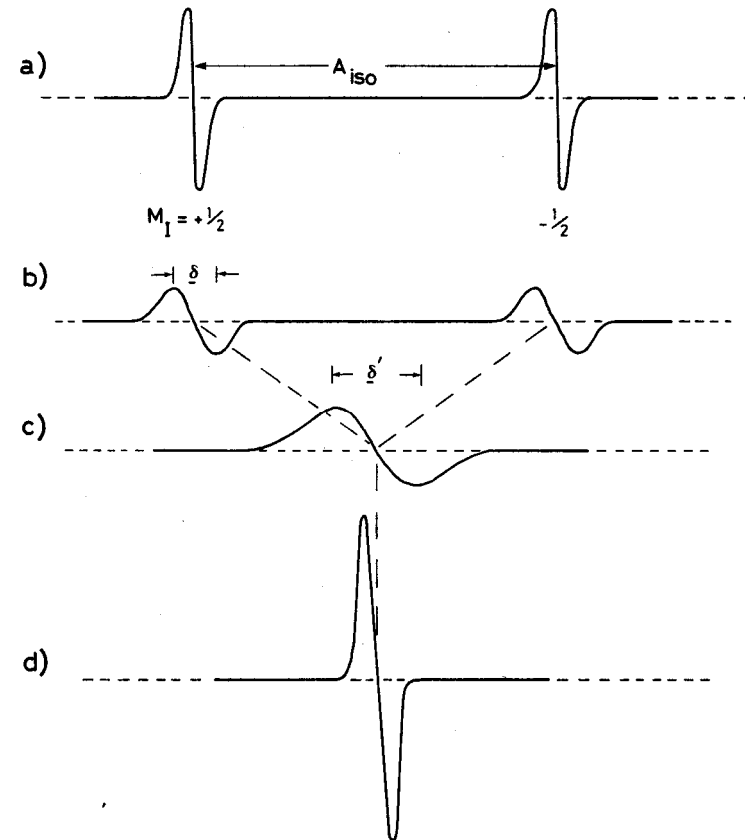


Abb. 12.15 ESR-Spektrum des OH-Radikal-Addukts von α -4-Pyridyl-*N*-oxid-*N*-*t*-butylnitron in Wasser (aus¹²⁾)

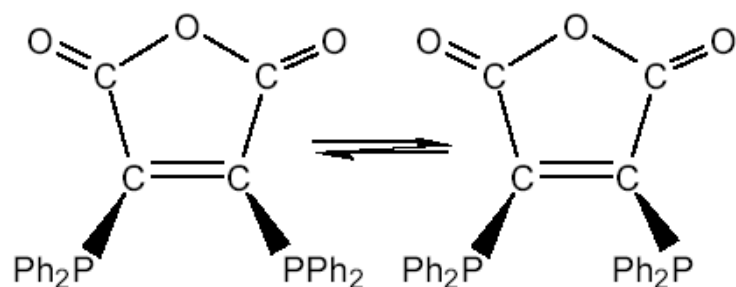
ESR: Linienbreite und Kinetik

$$\Gamma_o = 1/\gamma_e T_2$$

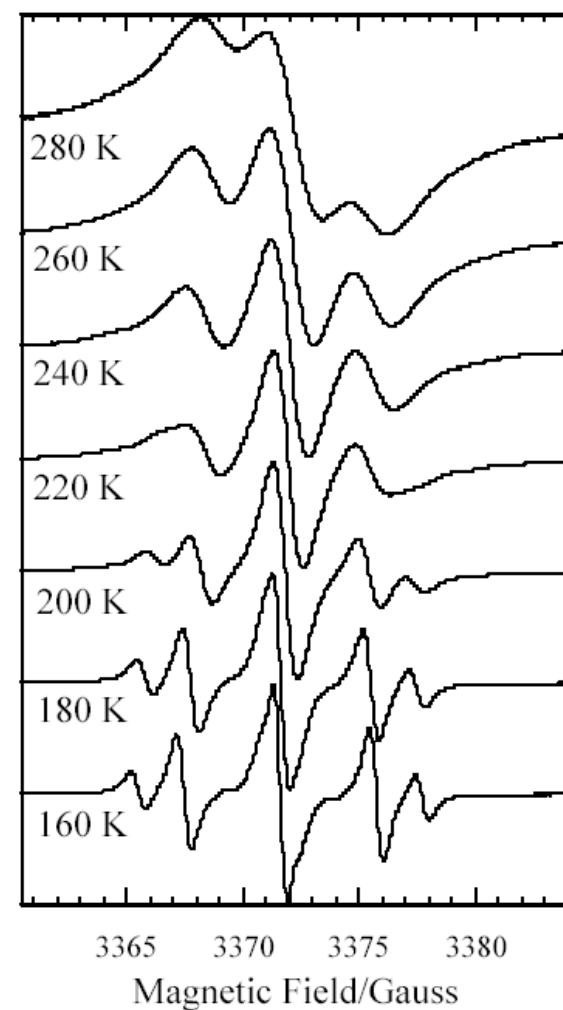
$$\begin{aligned}\gamma_e &= 4\pi\mu_B/h \\ &= e/m_e c \\ &= 1.77 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}\end{aligned}$$



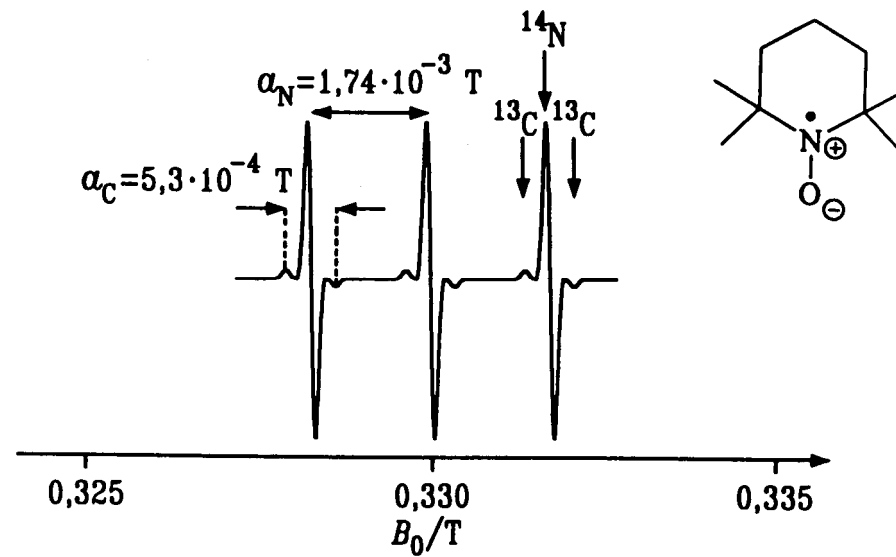
ESR: Linienbreite und Kinetik



ESR spectra of the radical anion of *bis*-(diphenylphosphino)maleic anhydride, (3)

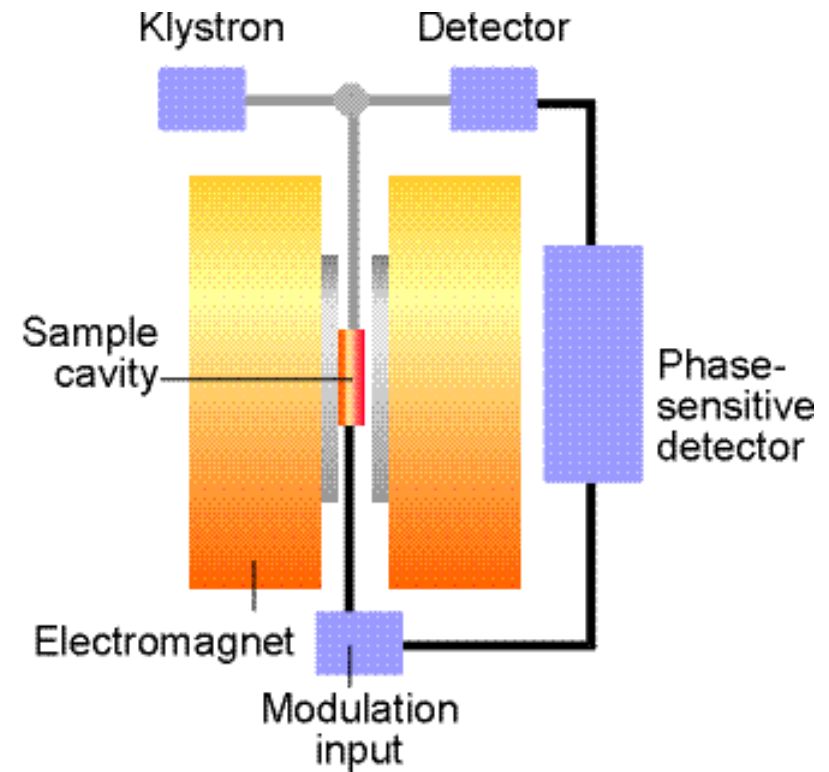
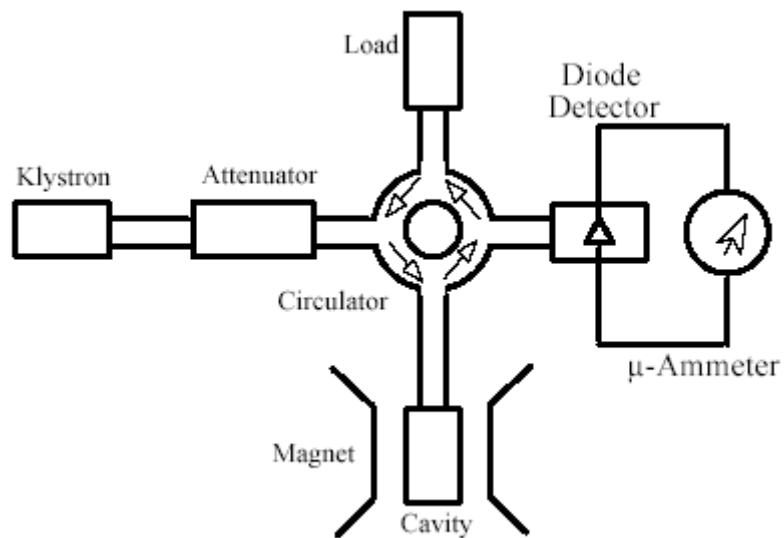


ESR: Spinsonden



2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO)

Elektronenspinresonanz (ESR)



Elektronenspinresonanz (ESR)

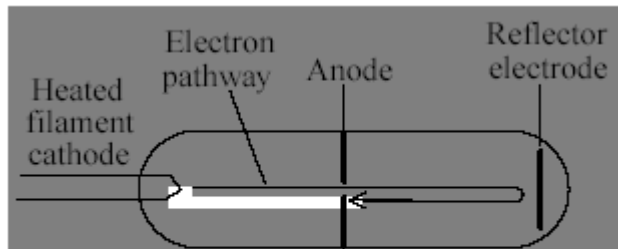


Figure 3.3. Schematic drawing of a microwave-generating klystron tube.

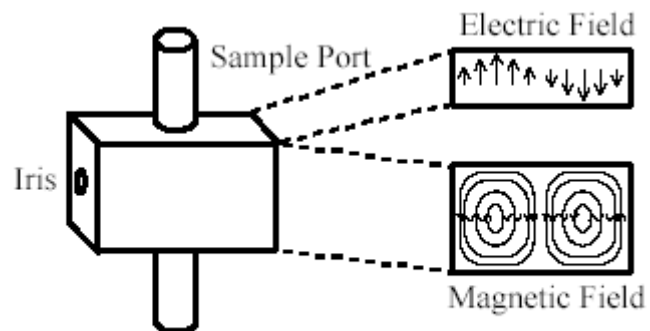
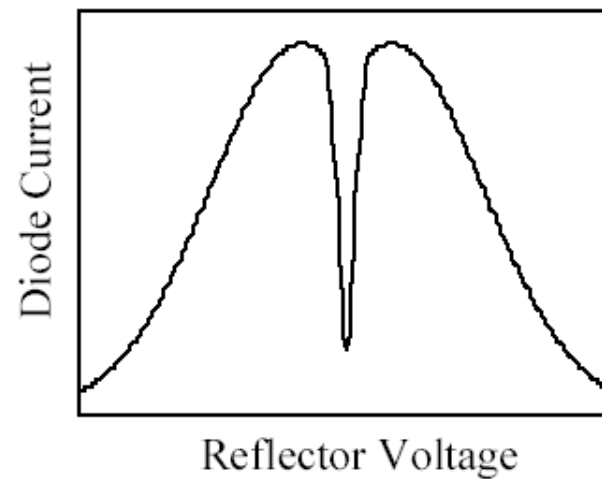


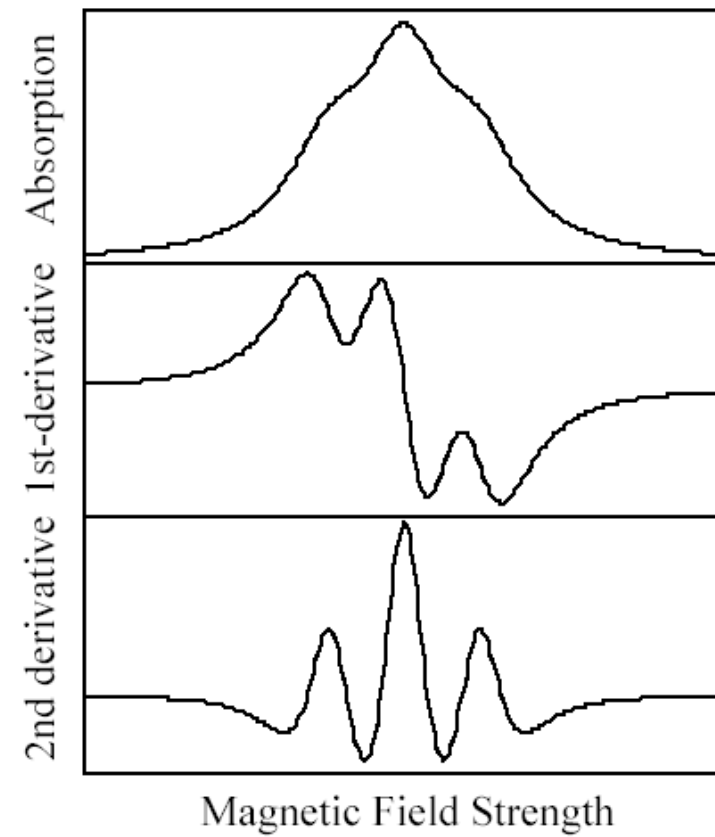
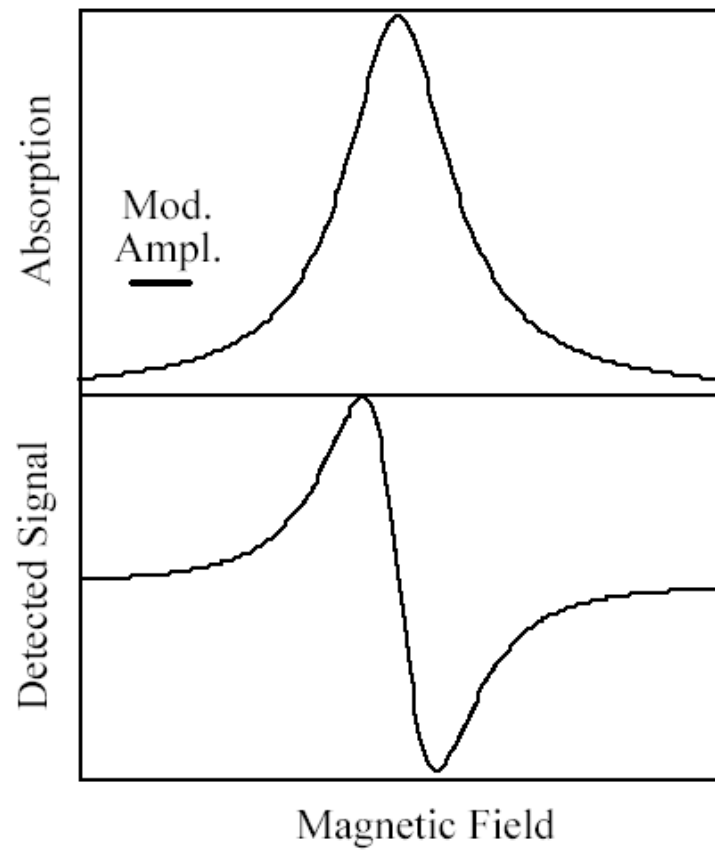
Figure 3.4. Microwave cavity.



Elektronenspinresonanz (ESR)

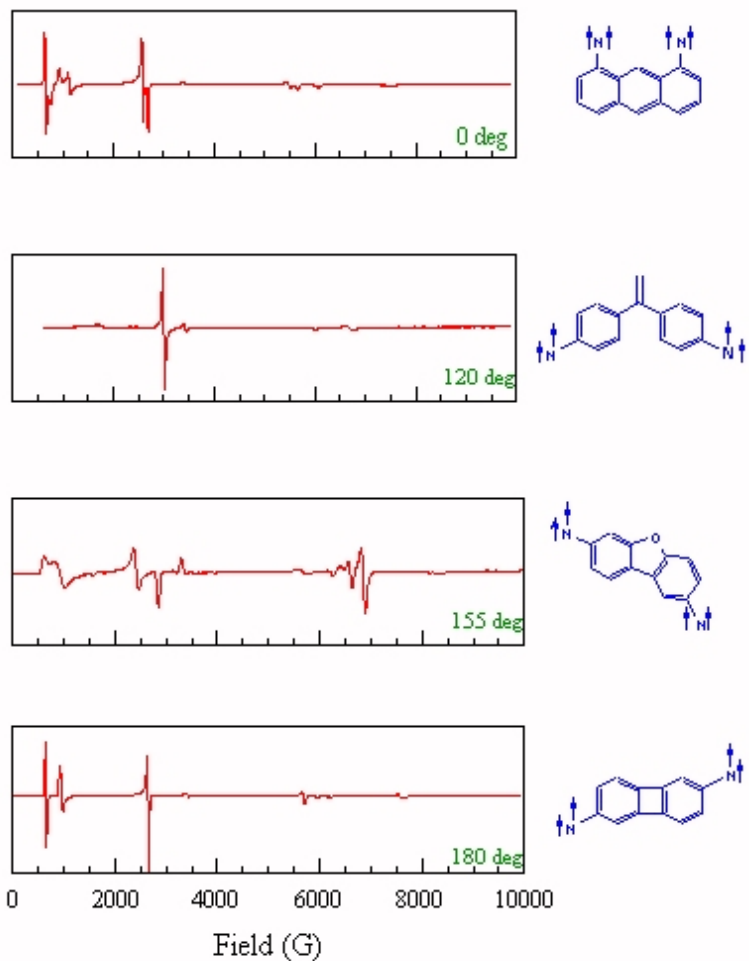


Elektronenspinresonanz (ESR)



Elektronenspinresonanz (ESR)

QUINTET ESR vs. C-N/C-N ANGLE



Elektronenspinresonanz (ESR)

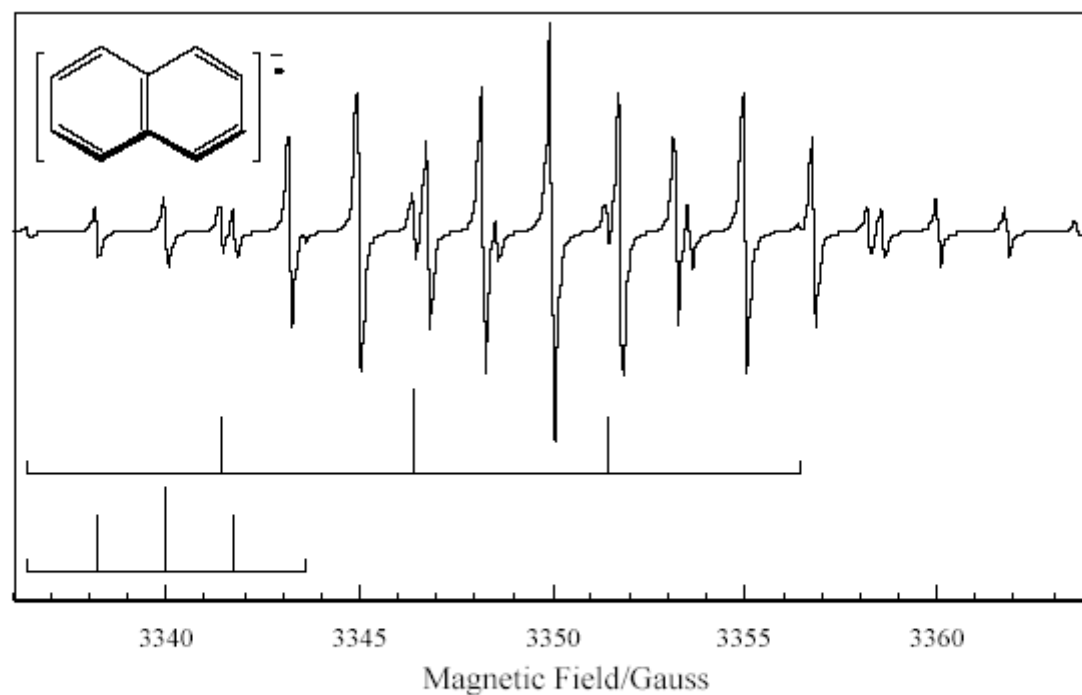


Figure 4.1. ESR spectrum of the naphthalene anion radical (from reference 11); stick spectra at the bottom show the 1:4:6:4:1 quintets corresponding to coupling to the two sets of four equivalent protons.

Elektronenspinresonanz (ESR)

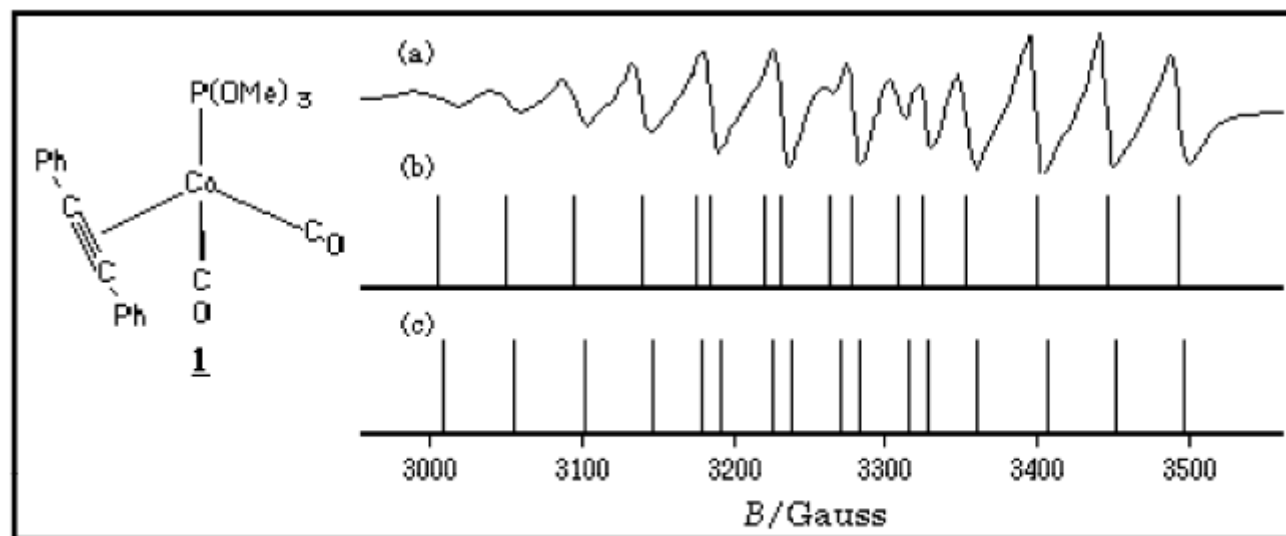


Figure 4.2. (a) Isotropic ESR spectrum of $(\text{Ph}_2\text{C}_2)\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ (**1**) in THF solution at 260 K (from reference 12); (b) Second-order "stick spectrum"; (c) First-order "stick spectrum".

Elektronenspinresonanz (ESR)

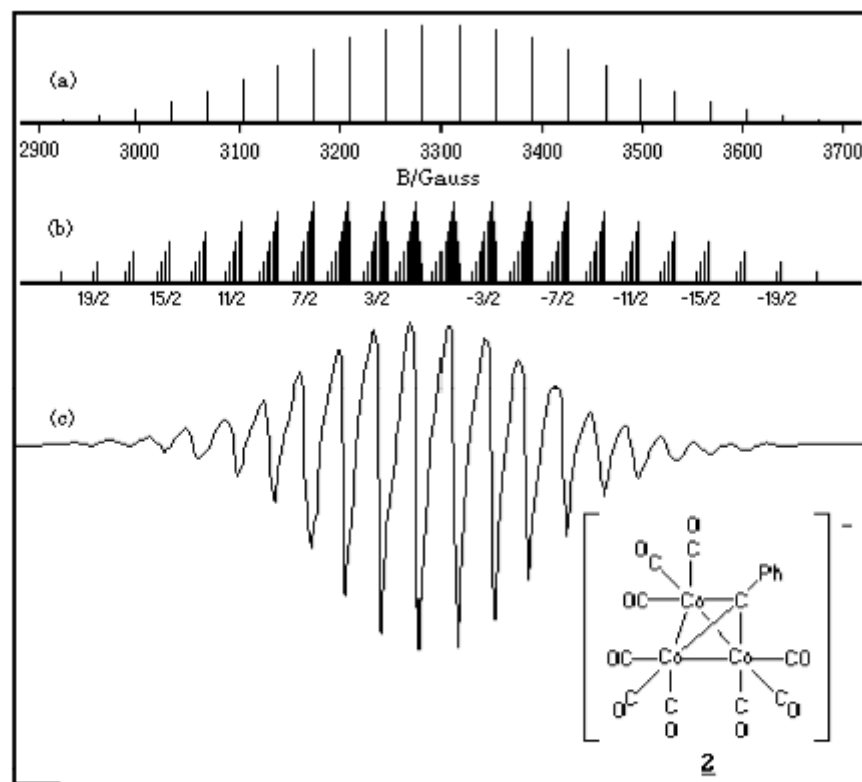


Figure 4.3. "Stick spectrum" showing hyperfine pattern for coupling to three equivalent ^{59}Co nuclei ($I = 7/2$) computed to (a) first-order and (b) second-order in perturbation theory; (c) Isotropic ESR spectrum of $[\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9]^-$ in THF solution at 40°C (from reference 13).

Elektronenspinresonanz (ESR)

Kern	Anreicherung/ %	Spin, I	g-value, g_N	$\gamma_N = 2\pi g_N \mu_N / h$ (/10 ⁷ Ts)	Hyperfein Kopplung, A_o , MHz
¹ n		1/2	-3.826	-18.32	
¹ H	99.98	1/2	5.586	26.75	1420
² H, (D)	0.02	1	0.857	4.10	218
¹³ C	1.1	1/2	1.405	6.73	3110
¹⁴ N	99.64	1	0.404	1.93	1540
¹⁵ N	0.365	1/2	-0.566	-2.7116	-2160
¹⁹ F	100	1/2		25.1665	47910
³⁵ P	100	1/2		10.8289	10178
³⁵ Cl	75.4	3/2		2.6210	4664
³⁷ Cl	24.6	3/2		2.1718	3880
⁵³ Cr	9.54	3/2		-1.5120	-630
⁵⁵ Mn	100	5/2		6.6195	3063
⁶³ Cu	69.09	3/2		7.0965	4952
⁶⁵ Cu	30.91	3/2		7.6018	5305