

Pentadienyl-Radikale – Struktur und Spindichteverteilung

Reiner Sustmann^{1)*} und Holger Schmidt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

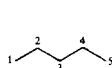
Eingegangen am 10. August 1978

Aus 1,4-Pentadien wurde mit *tert*-Butoxy-Radikalen ein H-Atom unter Bildung des Pentadienyl-Radikals abgespalten. Während man bei -115°C ESR-spektroskopisch zwei Radikale (W- und Z-Form) beobachten kann, findet man bei -70°C nur noch die stabilere W-Form. Mit Hilfe einer einfachen Rechenmethode werden die experimentellen Spindichten auf HMO-Spindichten zurückgeführt. Dies erlaubt die Verwendung der korrigierten Spindichte als Maß für die Struktur des einfach besetzten Orbitals und macht ihren Gebrauch im Rahmen des FMO-Modells möglich.

Pentadienyl Radicals – Structure and Spin Density Distribution

Abstraction of hydrogen from 1,4-pentadiene by *tert*-butoxy radicals gives pentadienyl radical. At -115°C a superposition of two spectra (W- and Z-form) is observed by ESR, at -70°C only the more stable W-form remains. A simple procedure is given which allows the conversion of the experimental spin density in HMO-spin densities. The corrected spin density serves as a measure for the structure of the SOMO and therefore can be used in application of FMO-theory to reactivity.

Pentadienyl-Radikale sind Kohlenstoff-Radikale mit 5 über 5 C-Atome delokalisierten π -Elektronen. Cyclohexadienyl-Radikale, die das Pentadienyl-System im 6-Ring fixiert enthalten, sind von besonderer Bedeutung als Zwischenstufe der radikalischen aromatischen Substitution. Ihre Eigenschaften wurden sowohl präparativ²⁾ als auch ESR-spektroskopisch³⁾ untersucht. Die ESR-Daten acyclischer Pentadienyl-Radikale sind dagegen nicht bekannt. In diesem Beitrag werden ESR-spektroskopische Untersuchungen zur Erzeugung und Bestimmung der Konfiguration des unsubstituierten Pentadienyl-Radikals beschrieben. Prinzipiell möglich sind zwei symmetrische Formen (W- und U-Form) sowie die unsymmetrische Z-Form. Neben der Frage, welches die energetisch günstigste Konfiguration des unsubstituierten Pentadienyl-Radikals ist, sollte auch auf mögliche gegenseitige Umwandlungen und die Barriere derartiger Prozesse geachtet werden. Dies wiederum steht im Zusammenhang mit der Pentadienyl-Resonanzenergie.



W-Form



Z-Form



U-Form

ESR-Spektroskopische Untersuchungen

Zur Erzeugung des Pentadienyl-Radikals im ESR-Spektrometer wurde eine Lösung von 1,4-Pentadien und Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) in Pentan photolytisch erzeugt. Die photolytisch aus DTBP erzeugten *tert*-Butoxy-Radikale abstrahieren ein Wasserstoffatom vom 1,4-Pentadien unter Bildung des Pentadienyl-Radikals. Durch Vergleich mit einem computersimulierten Spektrum konnten Anzahl und Größe der Kopplungskonstanten bestimmt werden. Abbildung 1 zeigt das bei -70°C aufgenommene Spektrum mit einem g -Wert von 2.00263.

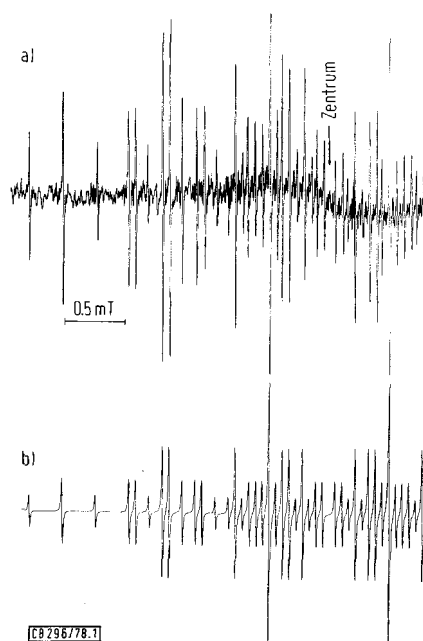


Abb. 1. ESR-Spektrum des Pentadienyl-Radikals. a) Bei -70°C gemessenes Spektrum (linke Hälfte); b) computersimulierte W-Form

Wegen der beobachteten Triplett- und Dublett-Aufspaltungen scheidet ein Vorliegen in der unsymmetrischen Z-Form aus, hier würden ausschließlich Dublett- und Triplett-Aufspaltungen auftreten. Die Dublett- und Triplett-Aufspaltung von 1.164 mT kann auf Grund der Symmetrie des Radikals nur dem Wasserstoffatom am zentralen C-Atom zugeordnet werden. Als Zuordnungshilfe für die anderen Kopplungen diente ein Vergleich mit den ESR-Spektren des Allyl-⁴⁾ und Cyclohexadienyl-Radikals⁵⁾.

Das Cyclohexadienyl-Radikal enthält das Pentadienyl-Radikal fixiert in der U-Form. Unabhängig davon, ob das Pentadienyl-Radikal in der U- oder W-Form vorliegt, sollte eine dem Cyclohexadienyl-Radikal ähnliche Spindichteverteilung und Zuordnung der Kopplungskonstanten (Tab. 1) gegeben sein. Die Triplett- und Dublett-Aufspaltung von 0.323 mT ist daher den beiden Wasserstoffatomen an C-2 und C-4 zuzuschreiben. Aus Symmetriegründen muß die Spindichte an C-1 und C-5 gleich groß sein. Die Kopplung läßt sich als

Folge der Spinpolarisation der die C–H-Bindungen bildenden Elektronenpaare durch die am terminalen C-Atom anzutreffende Spindichte deuten. In diesem Modell sollte für alle 4 terminalen Wasserstoffatome eine gleich große Kopplung beobachtet werden. Da dies nicht zutrifft, muß man schließen, daß neben diesem Mechanismus der Übertragung von Spindichte ein weiterer, offensichtlich von der Geometrie des Moleküls abhängiger existiert. Für das Allyl-Radikal gelten die gleichen Überlegungen. Hier wurde gefunden⁶⁾, daß das Verhältnis „*r*“ der *exo*-Kopplung zur *endo*-Kopplung 1.066 beträgt. Der gleiche Wert wird für substituierte Allyl-Radikale gefunden, solange die Geometrie des Allyl-Radikals durch den Substituenten nicht verändert wird. Für das Pentadienyl-Radikal ergibt sich bei entsprechender Zuordnung der Kopplungskonstanten ein *r*-Wert von 1.067. Der mit dem Allyl-Radikal nahezu übereinstimmende Wert zeigt, daß im Pentadienyl-Radikal gleiche geometrische Verhältnisse die Kopplung der terminalen Protonen beeinflussen, ein Hinweis darauf, daß das vorliegende symmetrische Pentadienyl-Radikal die W-Form angenommen hat.

Abbildung 2 zeigt das Spektrum, das man bei der Photolyse von DTBP in Gegenwart von 1,4-Pentadien in Pentan bei -115°C erhält. Die neben den Signalen des auch bei

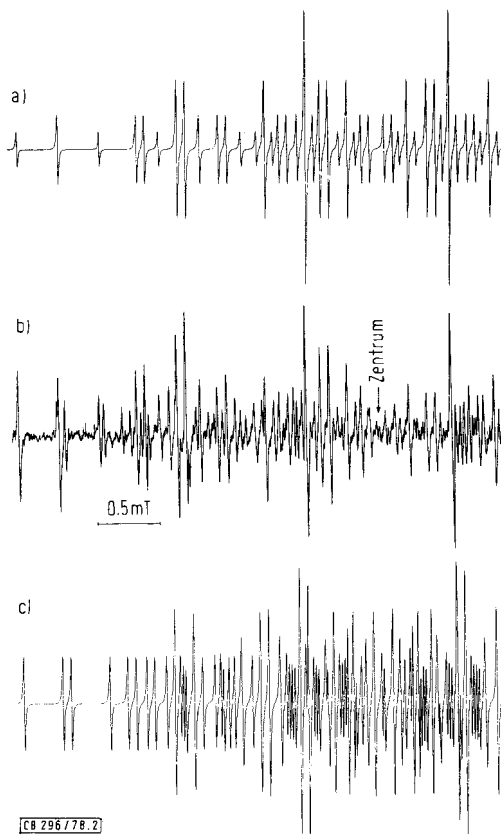
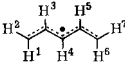
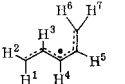
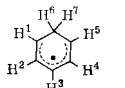
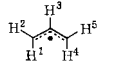


Abb. 2. ESR-Spektrum des Pentadienyl-Radikals. a) Computersimulierte W-Form; b) bei -115°C gemessenes Spektrum; c) computersimulierte Z-Form

Tab. 1. Kopplungskonstanten (in mT) für Pentadienyl-Radikale und das Allyl-Radikal

	a_{H^1}	a_{H^2}	a_{H^3}	a_{H^4}	a_{H^5}	a_{H^6}	a_{H^7}
	0.969	1.034	0.323	1.164	0.323	0.969	1.034
	0.999	1.065	0.385	1.274	0.317	0.843	0.911
	0.899	0.265	1.304	0.265	0.899	4.771	4.771
	1.309	1.481	0.406	1.309	1.481	–	–

–70°C beobachteten Radikals zusätzlich auftretenden Linien konnten der unsymmetrischen Z-Form zugeordnet werden. Das unsymmetrische Radikal hat mit $g = 2.00256$ einen vom symmetrischen Radikal abweichenden g -Wert. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten (Tab. 1) erfolgte wie oben mit Hilfe des r -Wertes. Die Zuordnung der terminalen Kopplungen ergab sich aus der Überlegung, daß ein r -Wert (1.066) wegen der guten Übereinstimmung mit dem des symmetrischen Pentadienyl-Radikals dem W-förmigen Teil des C-Gerüsts und der etwas abweichende r -Wert (1.081) dem U-förmigen Teil zukommt. Diese Zuordnung sowie die der Kopplungen von H^3 und H^5 wird durch eine Betrachtung der Spindichten (s.u.) bestätigt.

Die „korrigierte“ Spindichte

Im Einelektronenmodell der Hückel- π -Näherung entspricht die ungepaarte Elektronendichte und Spindichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im einfach besetzten Molekülorbital (SOMO), d.h. den Quadraten der Eigenvektorkoeffizienten c_i^2 der C-Atome. Das HMO-Modell liefert häufig c_i^2 -Werte, die gleich Null oder sehr klein sind, obwohl experimentelle Kopplungskonstanten auf beträchtliche Spindichten ρ_i an den entsprechenden Zentren schließen lassen. Das HMO-Modell versagt, weil es die π - π -Spinpolarisation nicht berücksichtigt, d.h. die Wechselwirkung zwischen ungepaartem Elektronenspin und den gepaarten Spins der übrigen π -Elektronen^{7, 8)}. Die π - π -Spinpolarisation führt zu negativen Spindichten an Zentren, für welche in der HMO-Näherung der c_i^2 -Wert verschwindend klein oder Null ist. Die Spindichte ρ_i ergibt sich nach dem verfeinerten Modell als Differenz der Populationen von Elektronen mit α - und β -Spin an einem Punkt im Raum⁹⁾.

$$\rho_i = P_i(\alpha) - P_i(\beta)$$

Im Rahmen einfacher Reaktivitätsmodelle bedient man sich häufig der Energien und Strukturen der Grenzorbitale¹⁰⁾. Anstatt für die Energien der Orbitale Werte heranzuziehen, die nach der Hückel-Methode oder anderen berechnet wurden, nimmt man experimentell bestimmte Ionisationspotentiale als Maß, eine Näherung, die nur bei Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem gerechtfertigt ist. Dieses Vorgehen hat sich bei Reaktivitätsproblemen vielfach bewährt¹¹⁾. Eine experi-

mentelle Methode zur Ermittlung der Struktur des obersten besetzten MO's eines Moleküls ist, sofern dieses Orbital nur einfach besetzt ist, die ESR-Spektroskopie. Es verwundert daher nicht, daß experimentelle Spindichten in Reaktivitätsdiskussionen häufig benutzt werden¹⁰⁾. Wie oben ausgeführt, erlaubt das ESR-Spektrum an sich nur die Bestimmung der Bruttospindichte, ist somit nur ein grobes Maß für die Struktur des HOMO. Für Diskussionen im Rahmen des FMO-Modelles wäre es wünschenswert, wenn man die $\pi-\pi$ -Spinpolarisation herausrechnen könnte, um die experimentellen Spindichten in Hückel-Spindichten zu überführen. Ein solches Verfahren wäre das Umgekehrte von dem, was man nach der *McLachlan*-Methode im Rahmen des HMO-Modelles tut, um Spindichten besser experimentellen Werten anzunähern.

Den Zusammenhang zwischen Kopplung eines Wasserstoffatoms und Spindichte an einem C-Atom liefert die *McConnel*-Beziehung¹²⁾:

$$a(H_i) = Q \rho_i$$

Q ergibt sich aus der Summe der Kopplungen aller Wasserstoffatome, die an den C-Atomen des π -Systems gebunden sind:

$$Q = \sum a(H_i)$$

Die Summe aller Spindichten ist 1:

$$\sum \rho_i = 1$$

Mit diesen Beziehungen lassen sich aus den mit ihren Vorzeichen bekannten Kopplungen die Spindichten ρ_i ermitteln (Tab. 2). Zu den korrigierten Spindichten ρ_i^* gelangt man durch Verkleinerung der positiven Spindichten um den Betrag der $\pi-\pi$ -Spinpolarisation.

Tab. 2. Experimentelle und korrigierte Spindichten in Pentadienyl-Radikalen

C-Atom	W-Form		Z-Form		Cyclohexadienyl-Radikal	
	ρ	ρ^*	ρ	ρ^*	ρ	ρ^*
1	0.397	0.333	0.416	0.341	0.350	0.305
2	-0.128	0.000	-0.155	0.000	-0.103	0.000
3	0.462	0.333	0.514	0.363	0.507	0.390
4	-0.128	0.000	-0.128	0.000	-0.103	0.000
5	0.397	0.333	0.353	0.296	0.350	0.305

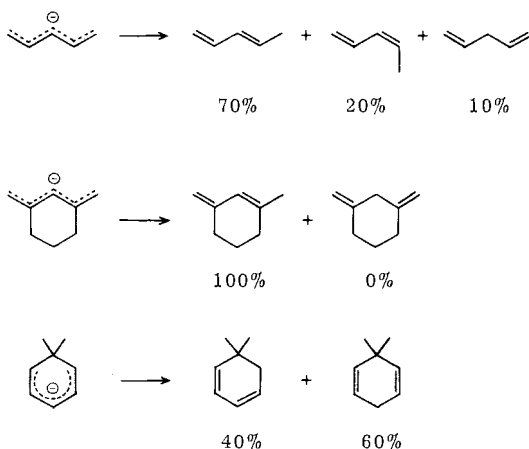
Im Rahmen des hier zu Grunde gelegten HMO-Modells kann negative Spindichte nur an einem C-Atom auftreten, dessen c_i^2 -Wert im SOMO sehr klein oder Null ist. Bei der Berechnung der korrigierten Spindichte gehen wir davon aus, daß das SOMO des Pentadienyl-Radikals keine Beiträge von den C-Atomen 2 und 4 enthält, d. h. die Kopplung der Protonen an diesen Positionen ist allein bedingt durch dort vorhandene negative Spindichte.

Eine Aufteilung der negativen Spindichte ρ_2 und ρ_4 an C-2 und C-4 in der W-Form des Pentadienyl-Radikals auf die benachbarten C-Atome sollte proportional zu deren c_i^2 -Werten im SOMO erfolgen. Da diese noch unbekannt sind, wird folgendes Iterationsverfahren angewendet. Die negative Spindichte wird proportional zu den benachbarten positiven Spindichten auf diese verteilt. Das führt zu angenäherten c_i^2 -Werten bzw. korrigierten Spindichten. Erneute Verteilung der negativen Spindichte proportional zu den angenäherten ρ_i^* -Werten liefert bessere Werte. Das Verfahren wird bis zur Selbstkonsistenz wiederholt. Tabelle 2 enthält die aus den oben angeführten Formeln berechnete experimentelle Spindichte sowie die korrigierten Werte.

Während sich für die W-Form eine korrigierte Spindichte ergibt, die HMO-Erwartungswerten entspricht, trifft dies für die Z-Form nicht zu. Es ist Spindichte aus dem U-förmigen in den W-förmigen Teil verschoben worden. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Cyclohexadienyl-Radikal. Die höchste Spindichte resultiert für das mittlere C-Atom.

Man kann die so ermittelten korrigierten Spindichten für Diskussionen im Rahmen des FMO-Modells heranziehen. Eine Anwendung besteht in der Deutung bzw. Voraussage des Ortes bevorzugter Protonierung im Pentadienyl-Anion¹⁰⁾. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Untersuchungen^{13, 14)} zeigen, daß das Pentadienyl-Anion ebenfalls in der W-Form vorliegt und nicht, wie ursprünglich einmal vermutet, in der U-Form mit Extrastabilisierung durch 1,5-Überlappung¹⁵⁾. Für das HOMO des Anions gelten die gleichen c_i^2 -Werte wie für das SOMO des Radikals, wenn man annimmt, daß das Gegenkation die Struktur des HOMO nicht verändert. Die Protonierung der W-Form sollte bei Ladungskontrolle der Reaktion (s. Tab. 2) unter Berücksichtigung eines statistischen Faktors an den terminalen C-Atomen doppelt so rasch erfolgen wie am zentralen C-Atom. Protonierungsversuche von *Bates*, *Gosselink* und *Kacynski*¹⁶⁾ hatten folgende Ergebnisse (Schema 1).

Schema 1



Anstelle der erwarteten 33% liefert die W-Form nur 10% Protonierung am mittleren C-Atom. Von einer Ladungskontrolle der Reaktion kann daher nicht gesprochen werden. Noch schlimmer fällt der Vergleich mit der durch den 6-Ring fixierten W-Form aus. Die U-Form, das Cyclohexadienyl-Anion, wird zwar in größerem Maße am zentralen C-Atom protoniert, jedoch entspricht das Verhältnis nicht dem auf Grund der korrigierten Spindichte erwarteten. Man muß also feststellen, daß der Ort der Protonierung nur in untergeordnetem Maße von der Ladungsverteilung im HOMO bestimmt wird. Andere Effekte, wie Wechselwirkung mit dem Kation, Solvation und Produktkontrolle – alle nicht im FMO-Modell berücksichtigt – scheinen ausschlaggebend zu sein.

Geometrie des Pentadienyl-Radikals

Das ESR-Spektrum der Z-Form des Pentadienyl-Radikals zeigt ausschließlich Dublett-aufspaltungen. Die beiden symmetrischen Formen – U-Form und W-Form – können durch das Aufspaltungsmuster nicht unterschieden werden. Hier hilft eine Betrachtung

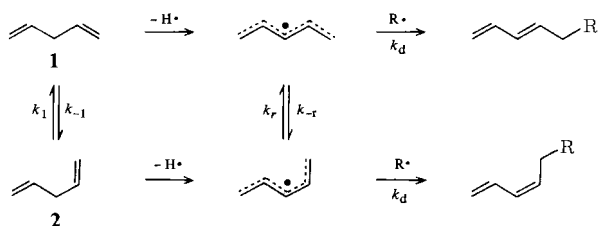
der korrigierten Spindichten weiter. Die Z-Form setzt sich aus einem U-förmigen und einem W-förmigen Teil zusammen. Die korrigierte Spindichte des zentralen C-Atoms entspricht mit 0.363 dem arithmetischen Mittel 0.362 aus den korrigierten Spindichten der zentralen C-Atome der U-Form (Cyclohexadienyl-Radikal) und der symmetrischen Form des acyclischen Pentadienyl-Radikals. Die korrigierten Spindichten der terminalen C-Atome der Z-Form zeigen in einem Teil, der dem U-förmigen zugeordnet wurde, mit 0.296 nahezu Übereinstimmung mit dem entsprechenden ρ_i^* -Wert des Cyclohexadienyl-Radikals (0.305), im anderen Teilstück, dem W-Anteil zugeordnet, mit 0.341 nahezu Übereinstimmung mit der symmetrischen Form (0.333). Letzterer ist somit die W-Form zuzuschreiben.

Um ein grobes Maß für die Stabilitätsabstufung der verschiedenen Pentadienyl-Radikale zu haben, wurden INDO-Rechnungen durchgeführt. Ihnen liegen die von uns früher für das Allyl-Radikal bestimmten Bindungswinkel und C-H-Bindungslängen zugrunde¹⁷⁾. Optimierte wurden nur die CC-Bindungslängen. Dieses zugegebenermaßen grobe, aus Rechenzeitgründen aber notwendige Modell ergab für die Z- und W-Form CC-Längen von 0.138 nm und für die U-Form von 0.142 nm. Die verschiedenen Energien mit der W-Form als Nullpunkt sind Z-Form = 8 kJ/mol und U-Form = 270 kJ/mol höher.

Auf Grund dieser Rechnungen ist es sowohl verständlich, daß neben der W-Form auch die Z-Form bei tiefen Temperaturen existenzfähig ist, als auch, daß die U-Form nicht beobachtet wird.

Pentadienyl-Resonanzenergie

Das bei -115°C aus 1,4-Pentadien erhaltene ESR-Spektrum zeigt die W-Form und die Z-Form des Pentadienyl-Radikals im Konzentrationsverhältnis 3:1, bei -70°C allein die W-Form. Diese Temperaturabhängigkeit kann nicht eine Folge des sich mit der Temperatur ändernden Konzentrationsverhältnisses der beiden Konformationen **1** und **2** sein, aus dem die Z-Form und W-Form des Radikals entstehen. Es sollte bei tiefer Temperatur das stabilere Konformere vorliegen und mit zunehmender Temperatur das energiereichere zusätzlich in Erscheinung treten.



Beobachtet werden aber bei tiefer Temperatur beide isomeren Pentadienyl-Radikale und bei höherer Temperatur nur noch das stabilere. Dieses Verhalten ist nur mit einer Umlagerung der Z-Form in die stabilere W-Form des Pentadienyl-Radikals zu erklären. Ob das bei -115°C beobachtete Verhältnis von W- und Z-Form dem Verhältnis der Konformeren **1** und **2** entspricht, hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der ein H-Atom aus **1** bzw. **2** abgespalten wird.

Nach einer von *Hamilton* und *Fischer*¹⁸⁾ angegebenen Methode läßt sich aus dem Konzentrationsverhältnis der isomeren Radikale als Funktion der Temperatur die Isomerisierungsbarriere ermitteln. Voraussetzung ist Isomerenreinheit oder mindestens Kenntnis des Mischungsverhältnisses von **1** und **2**. Da beide Voraussetzungen nicht erfüllt sind, läßt sich nur eine grobe Abschätzung vornehmen. Aus dem Temperaturbereich der Isomerisierung und dem Vergleich mit der Isomerisierungsbarriere des 1-Cyanallyl-Radikals¹⁷⁾ folgt eine Aktivierungsenergie von 25–30 kJ/mol für die Rotation einer Vinylgruppe aus der Z- in die W-Form. Eine Extrapolation auf die Pentadienyl-Resonanzenergie ist möglich, wenn man die Allyl-Resonanzenergie kennt, denn im Übergangszustand der Rotation der Vinylgruppe bleibt die Allyl-Resonanzenergie noch erhalten. Legt man den von *Korth*¹⁹⁾ ermittelten Wert von 65 kJ/mol zugrunde, sollte die Dienyl-Resonanzenergie 90–95 kJ/mol betragen. Dies liegt am oberen Ende des in der Literatur aufzufindenden Bereiches von 65–100 kJ/mol für diese Größe^{20, 21)}.

ESR-Spektroskopisch wäre eine genauere Bestimmung möglich, wenn man gezielt isomerenreine Pentadienyl-Radikale erzeugen könnte. Alle Versuche, diese aus geeigneten Vorläufern durch H-Abstraktion zu gewinnen, sind bislang fehlgeschlagen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden auf X-Band-Spektrometern der Firmen Varian (E3) und Bruker (ER 420) aufgenommen. Die kurzlebigen Radikale wurden in der Meßzelle des ESR-Spektrometers durch UV-Bestrahlung erzeugt und direkt vermessen. Experimentelle Details siehe Lit.⁶⁾. 1,4-Pentadien wurde von der Firma Aldrich bezogen.

Literatur

- ¹⁾ Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Essen-GHS, Universitätsstr. 5, D-4300 Essen 1.
- ²⁾ *M. J. Perkins*, in *Free Radicals*, Vol. 2, Herausg. *J. K. Kochi*, Wiley and Sons, New York 1973.
- ³⁾ *H. Fischer* und *H. Paul*, in *Landolt-Börnstein*, Bd. 9, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- ⁴⁾ *R. W. Fessenden* und *R. H. Schuler*, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963).
- ⁵⁾ *H. Fischer*, *J. Chem. Phys.* **37**, 1094 (1962).
- ⁶⁾ *H. Trill*, Dissertation, Univ. Münster 1975; *R. Sustmann*, *H. Trill* und *D. Brandes*, *Chem. Ber.* **110**, 245 (1977).
- ⁷⁾ *K. Scheffler* und *H. B. Stegmann*, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970.
- ⁸⁾ *F. Gerson*, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- ⁹⁾ *J. E. Wertz* und *J. R. Bolton*, *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill Book Company, New York 1972.
- ¹⁰⁾ *I. Fleming*, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley and Sons, New York 1976.
- ¹¹⁾ *R. Sustmann*, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- ¹²⁾ *H. M. McConnell*, *J. Chem. Phys.* **24**, 737 (1956).
- ¹³⁾ *R. B. Bates*, *D. W. Gosselink* und *J. A. Kacynski*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 205.
- ¹⁴⁾ *W. T. Ford* und *M. Newcomb*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 309 (1974).
- ¹⁵⁾ *R. Hoffmann* und *A. Olofson*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 943 (1966).
- ¹⁶⁾ *R. B. Bates*, *D. W. Gosselink* und *J. A. Kacynski*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 199.
- ¹⁷⁾ *R. Sustmann*, *H. Trill*, *F. Vahrenholt* und *D. Brandes*, *Chem. Ber.* **110**, 255 (1977).
- ¹⁸⁾ *E. J. Hamilton* und *H. Fischer*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 795 (1973).
- ¹⁹⁾ *H. G. Korth*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1976; *H. G. Korth*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁰⁾ *K. W. Egger* und *S. W. Benson*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 241 (1966).
- ²¹⁾ *H. Frey* und *A. Krantz*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1159.