

129. Einelektronen-Redoxreaktionen von 4-(1-Pyridinio)phenolat-Betain: ESR/ENDOR-Charakterisierung seiner Radikationen und 'Batterie-Effekt'¹⁾

von Hans Bock* und Hans-Friedrich Herrmann²⁾

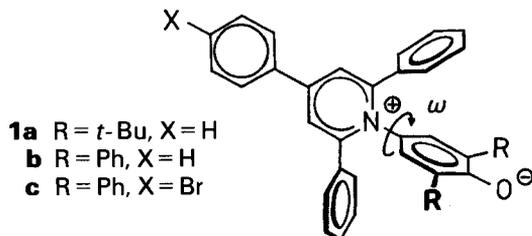
Chemische Institute der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

(8. V. 89)

One-Electron Redox Reactions of 4-(1-Pyridinio)phenolate Betaine: ESR/ENDOR Characterization of its Radical Ions and 'Battery Effect'

Blue zwitterionic 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate **1a** can be reduced to its blue-green radical anion 1^{\ominus} using alkaline metals, and oxidized to its colorless radical cation 1^{\oplus} by $\text{Ag}(\text{OCCF}_3)$ or electrochemically. ESR/ENDOR spectra of their aprotic THF solutions indicate predominant spin population either in the pyridinium ($1a^{\oplus}$) or in the phenolate ring ($1a^{\ominus}$). Reduction with other alkaline metals Li, Na, or Cs yields no changes in the ESR/ENDOR signal patterns, *i.e.* provides no indication of radical ion pair formation. The cyclovoltammetrically determined first reduction and oxidation potentials at -1.11 V and $+0.26$ V, respectively, are both reversible and, in principle, allow to construct a molecular battery.

1. Einleitung. – 4-(1-Pyridinio)phenolat-Betaine **1** sind als farbige Zwitterionen umfangreich untersucht worden [3]. Die bekannte Struktur des [4-(4-Bromophenyl)-2,6-diphenyl-1-pyridinio]-2,6-diphenyl-phenolates (**1c**) weist als Besonderheiten einen vermutlich sterisch bedingten Diederwinkel $\omega = 65^\circ$ zwischen Phenolat- und Pyridinium-Ring sowie einen (C–O)-Abstand $d_{\text{CO}} = 129,1 \pm 0,8$ pm aus [4], welcher wie im Fluorenon-Radikalanion ($d_{\text{CO}} = 128,2$ pm [5]) zwischen den Werten für die (C=O)-Bindung im neutralen Fluorenon ($d_{\text{CO}} = 122,0$ pm [6]) und dem vergleichbaren Benzophenon-Dianion ($d_{\text{CO}} = 140,6$ pm [7]) liegt.



Trotz des hierdurch belegten partiellen Ladungsausgleiches weisen Betaine vom Typ **1** im elektronischen Grundzustand hohe Dipolmomente auf, welche erst nach Anregung des intramolekularen $\pi \rightarrow \pi^*$ Ladungstransfer-Überganges sinken: so bei dem für die nachfolgend beschriebenen Messungen ausgewählten 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-(2,4,6-triphe-

¹⁾ 11. Mitteilung über Einelektronentransfer und Ionenpaar-Bildung. 8. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

nyl-1-pyridinio)phenolat (**1a**) von $4,9 \cdot 10^{-29}$ Cm \cong 14,7 D (!) auf $2 \cdot 10^{-29}$ Cm \cong 6,0 D [8]. Die Ladungstransfer-Anregungsenergien von Betainen **1** werden daher durch starke (Dipol/Dipol)-Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln drastisch erhöht: die des Pentaphenyl-Derivates **1b** steigt von $\tilde{\nu}_m = 12350$ cm⁻¹ in Ph₂O auf $\tilde{\nu}_m = 22080$ cm⁻¹ in H₂O, d. h. um über 1,2 eV (!), und wird daher vorteilhaft zur Definition des Lösungsmittelpolaritäts-Parameters E_T verwendet [3].

Das Elektronenspektrum von Betainen **1** wird infolge (Dipol/Monopol)-Wechselwirkungen erwartungsgemäss auch durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkali-Salzen beeinflusst: die Ladungstransfer-Anregungsenergie des blauen Pentaphenyl-Betains **1b** in CH₃CN, $\tilde{\nu}_m = 16080$ cm⁻¹, steigt bei Zugabe von Ca²⁺-Gegenkationen um 4890 cm⁻¹ = 0,6 eV (!) auf 20970 cm⁻¹ [9]. Auftragen der Daten aus [9] vs. die effektiven Ionenladungen $n^+/r_{Me^{n+}}$ der in der Lösung enthaltenen Gegenkationen verdeutlicht deren Einfluss auf die Ladungstransfer-Anregungsenergie (Fig. 1). Mit zunehmender effektiver Ionenladung $n^+/r_{Me^{n+}}$ sinkt gleichzeitig die molare Extinktion des Ladungstransfer-Überganges von 5500 l · mol⁻¹ · cm⁻¹ auf nahezu Null [9] – möglicherweise bedingt durch strukturelle Änderungen wie weiter zunehmenden Diederwinkel.

Im Rahmen eigener Untersuchungen an Radikal-Kontaktionenpaaren [M⁻Me⁺] und [M⁻Me₂⁺] (1) [5] [10–15] versuchten wir daher, die Betaine **1** zu ihren Radikalanionen zu reduzieren und gegebenenfalls durch verstärkte (Dipol/Monopol)-Wechselwirkungen hervorgerufene Strukturänderungen ENDOR-spektroskopisch aufzuklären. Da Betaine wegen ihrer Polarität als Hydrate kristallisieren und auch durch Erhitzen auf 350 K bei 10⁻³ mbar nicht zu entwässern sind [16], wird als geeignete Modellverbindung das hydrat-frei zugängliche 2,6-Di(*tert*-butyl)-Derivat **1a** gewählt.

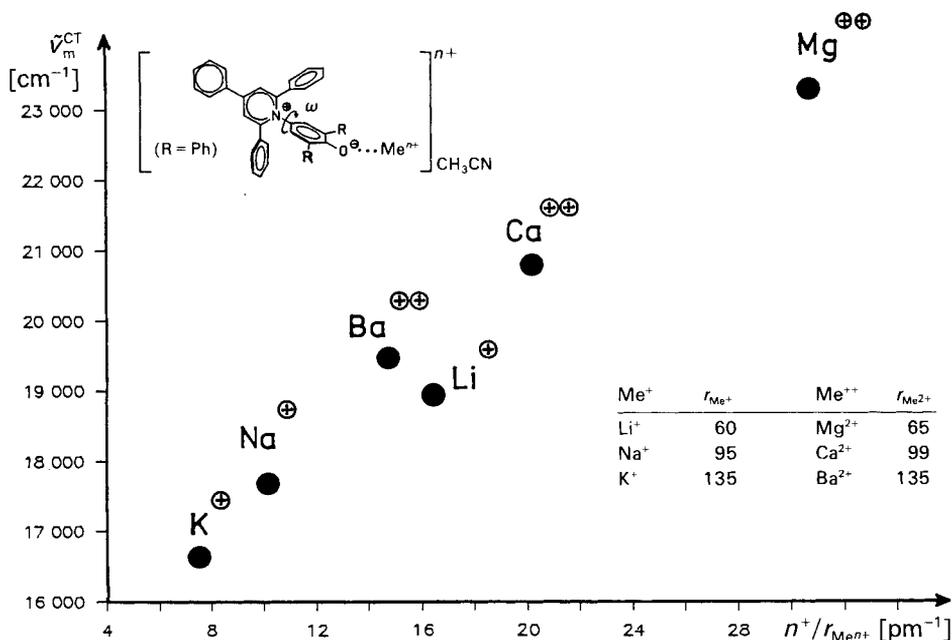


Fig. 1. Langwellige CT-Absorptionen von **1b** in CH₃CN-Lösungen mit Alkali- und Erdalkali-Gegenkationen

2. Einelektronen-Reduktion zum Radikalanion. – Cyclovoltammetrie in H₂O-freiem DMF (Fig. 2, A) liefert zwei Halbstufen-Reduktionspotentiale bei –1,11 V und –1,47 V von denen das erste mit $\Delta E = 70$ mV elektrochemisch reversibel ist, während die zweite Stufe mit $\Delta E = 120$ mV wegen des deutlich ausgeprägten Gegenpeaks auf erhebliche Strukturänderungen bei weiterer Elektroneneinlagerung $M^{\cdot-} + e^- \rightarrow M^{2-}$ zum Dianion hinweisen könnte. Die chemische Reversibilität der Reduktion des Betains

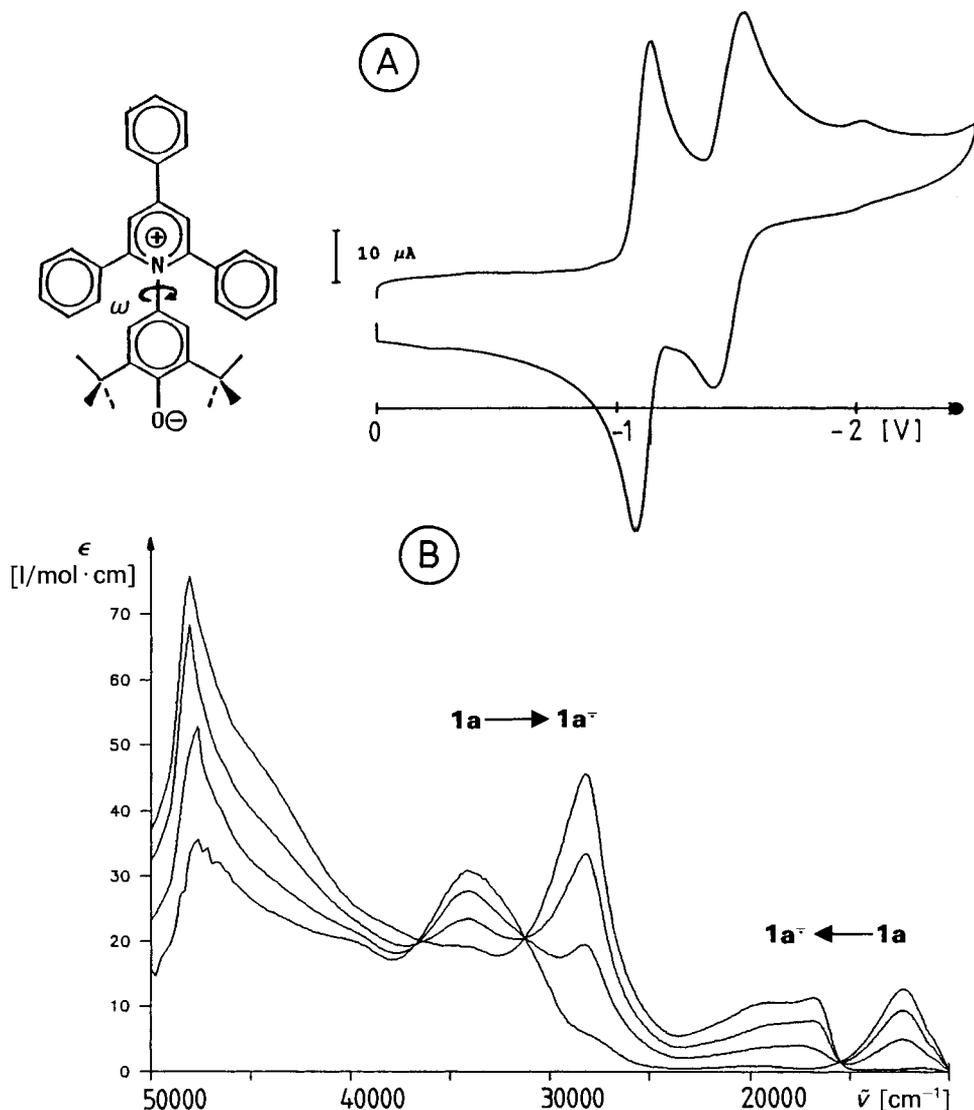


Fig.2. Reduktion von 1a. A) Cyclovoltammogramm in H₂O-freiem DMF/0,1N TBAP (300 K, GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100$ mV/s), B) Veränderung seines Elektronenspektrums in H₂O-freiem THF mit [2.2.2]Kryptand bei mehrfachem kurzem Kontakt mit einem Kaliummetall-Spiegel bei 240 K (vgl. Text).

Tab. 1. Änderungen im Elektronenspektrum von **1b** bei schrittweiser Reduktion zu seinem Radikalanion an einem K-Metall-Spiegel

M ^{+/-}		$\xrightarrow{e^-}$	M ⁻	
$\tilde{\nu}_{\max}$	ϵ		$\tilde{\nu}_{\max}$	ϵ
12 300	12 700 [11]		16 806	11 430
22 620	1 340		19 000	10 660
34 130	30 890		28 130	45 630
48 080	35 700		48 080	69 000

M^{+/-} $\xrightarrow{+e^-}$ M⁻ zu seinem Radikalanion lässt sich elektronenspektroskopisch stützen (Fig. 2, B): Die hierfür vorteilhafte Umsetzung des 2,6-Di(*tert*-butyl)-Derivates in mit [2.2.2]Kryptand versetztem H₂O-freiem THF an einem K-Metall-Spiegel bei 240 K kann durch mehrfachen kürzeren Kontakt mit letzterem auch stufenweise durchgeführt werden. Die hierbei eintretenden Verschiebungen im Elektronenspektrum (Tab. 1) führen zu drei isobestischen Punkten, welche gleichartige Konzentrationsänderungen und damit die Stabilität des Betain-Radikalanions bei der Messtemperatur 240 K belegen. Zugleich zeigt die hypsochrome Verschiebung der langwelligen Ladungstransfer-Bande, dass die Akzeptorwirkung des Pyridinium-Ringes abgenommen hat. Weitere Hinweise auf eine überwiegende Elektroneneinlagerung in den Pyridinio-Teil des Betains lassen sich durch einen Vergleich mit den unter gleichen Messbedingungen cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufen-Reduktionspotentialen von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat, 2,4,6-

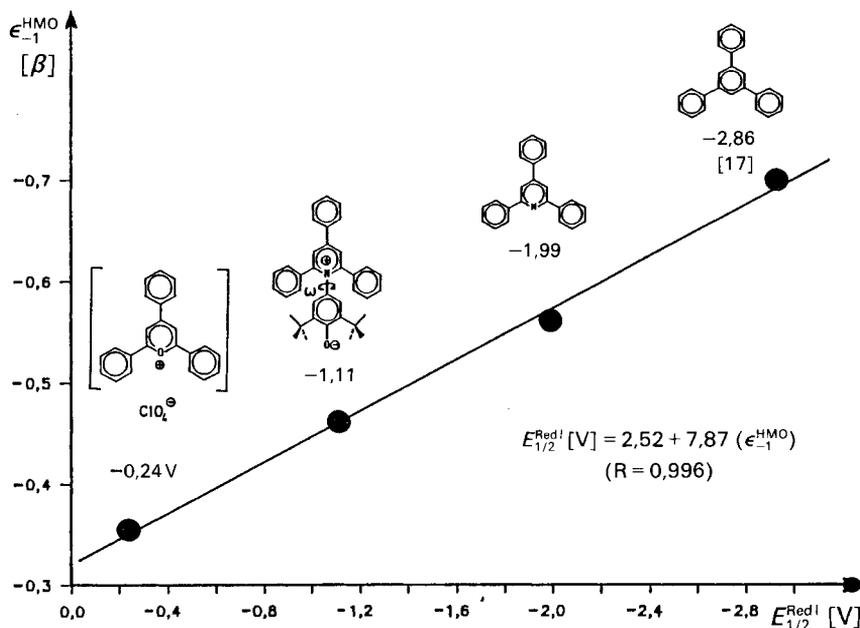


Fig. 3. Korrelation der Halbstufen-Reduktionspotentiale von **1b** sowie von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat, 2,4,6-Triphenylpyridin und 1,3,5-Triphenylbenzol mit HMO-Eigenwerten für das unterste unbesetzte π -Molekülorbital (vgl. Text)

Triphenylpyridin und 1,3,5-Triphenylbenzol gewinnen: Werden deren zunehmend negativ verschobene Beträge in einer HMO-Störungsbetrachtung 1. Ordnung mit den durch die steigenden effektiven Kernladungen des Stör-Zentrums erniedrigten Eigenwerten $\epsilon_{-1}^{\text{HMO}}$ des untersten unbesetzten Molekülorbitals korreliert, so resultiert eine Regressionsgerade, in die sich das Halbstufen-Reduktionspotential des Betains und der zugehörige, an den ESR-Kopplungen des Radikalanions (vgl. Kap. 3) mit $h_N = 1,2$ und $k_{\text{CN}} = 0,42$ justierte Eigenwert einfügen (Fig. 3). Die Einbeziehbarkeit des 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolats (**1a**) in die Störungskorrelation $E_{1/2}^{\text{Red}}/|\epsilon_{-1}^{\text{HMO}}$ triphenyl-substituierter 6-Ring- π -Systeme bestätigt den massgebenden Einfluss des zentralen Pyridinium-Teiles auf den Einelektronentransfer zu seinem Radikalanion.

3. ESR/ENDOR-spektroskopische Charakterisierung des Betain-Radikalanions. –

Das nach Umsetzung mit K/[2.2.2]Kryptand in H₂O-freiem THF bei 240 K (Fig. 2, B) zunächst mit Übermodulation registrierte ESR-Spektrum (Fig. 2, A) ist um einen für Aza-Aromaten typischen g-Faktor (2,0031) zentriert und lässt 8 Signale als Umhüllende weiterer *Multipletts* hervortreten. Das Inversionszentrum der 6 inneren Signale vergleichbarer Intensität spricht für das Vorhandensein einer grossen *Dublett*-Kopplung, die aufgrund der Radikalanion-Symmetrie mit zweizähliger Längsachse nur vom H–C(4) des Ph-Rings stammen kann. Eine weitergehende Analyse des hochaufgelösten ESR-Spektrums (Fig. 4, B) ist bei der theoretischen Anzahl von insgesamt 692 550 Linien nur durch ein ENDOR-Experiment (Fig. 4, C) zu erreichen. In diesem werden bei 200 K 6 der insgesamt 9 möglichen ¹H-Kopplungen mit relativen Signal-Intensitäten 1:2:2:4:1:1 aufgelöst (Tab. 2).

Die GENERAL-TRIPLE-Spektren (Fig. 4, E) zeigen aufgrund konkurrierender Relaxationen teils geringe Effekte; trotzdem lassen sich zwei ¹H-Kopplungen positive Vorzeichen zuweisen (Tab. 2). In den auf verschiedenen ESR-Positionen gesättigten ENDOR-Spektren (Fig. 5) erscheint oberhalb von 210 K – mit einem Optimum bei etwa 240 K – zusätzlich ein ¹⁴N-Signalpaar im Abstand der doppelten *Larmor*-Frequenz von 2,120 MHz um die halbe Kopplungskonstante $a_N = 0,5222$ mT (Fig. 5). Wie ersichtlich, ist die Intensität der 'N-Linien' ausser von der Messtemperatur auch von der jeweils gesättigten ESR-Linie abhängig: Wird die Hochfeld-Linie (Fig. 5, B) für das ENDOR-Experiment gewählt, so gewinnt die niederfrequente ¹⁴N-Linie gegenüber der höherfrequenten deutlich an Intensität und *vice versa* bei Sättigung der Niederfeld-Linie (Fig. 5, A) das höherfrequente ¹⁴N-Signal; Einstrahlung auf die Mittellinie (Fig. 5, C) liefert vergleichbare Intensitäten.

Eine vereinfachte Simulation des dominanten ESR-Signalmusters (Fig. 5, D) mit den grössten Kopplungen (Tab. 1: $a_N = (+)0,522$ mT ($I = 1$) sowie $a_{H1} = -0,313$ mT und $2 \times a_{H2} = -0,250$ mT ($I = 1/2$)) erlaubt nach

$$E/h = \nu_e(M_s) - \sum_K \nu_K(M_{I,K}) + \sum_K a_K \cdot (M_{I,K})(M_s)$$

die M_s -Übergänge den betreffenden Kombinationen von Kernspin-Zuständen ($M_{I,K}$) der Kerne K zuzuordnen (Fig. 5, D). Da das Kernspin-System als grösste Kopplung die des N-Atoms enthält, gehören alle Tieffeld-Linien zu Zuständen mit $m_I(N) = 1$ und alle Hochfeld-Linien zu solchen mit $m_I(N) = -1$. Das resultierende Energieniveau-Schema (Fig. 6) des ¹⁴N-Kerns ($g_N > 0$ und $a_N > 0$) zeigt für den Tieffeld-ESR-Übergang A (Fig. 6, A) eine W_{X2} ('Flop-Flop')-Kreuzrelaxation mit $\Delta M_s = +1$ und $\Delta M_I = +1$. Diese führt zu dem beobachteten Intensitätszuwachs für den hochfrequenten NMR-Übergang ν^+ oder *vice versa* bei Sättigung des Hochfeld ESR-Überganges B (Fig. 6, B) zu einer Verstärkung der niederfrequenten NMR-Linie ν^- . Damit ist ein, die Relaxationen W_n und W_{X1} an Wirksamkeit übertreffender W_{X2} -Mechanismus nachgewiesen, der aus der dipolaren (Elektron/Kernspin)-

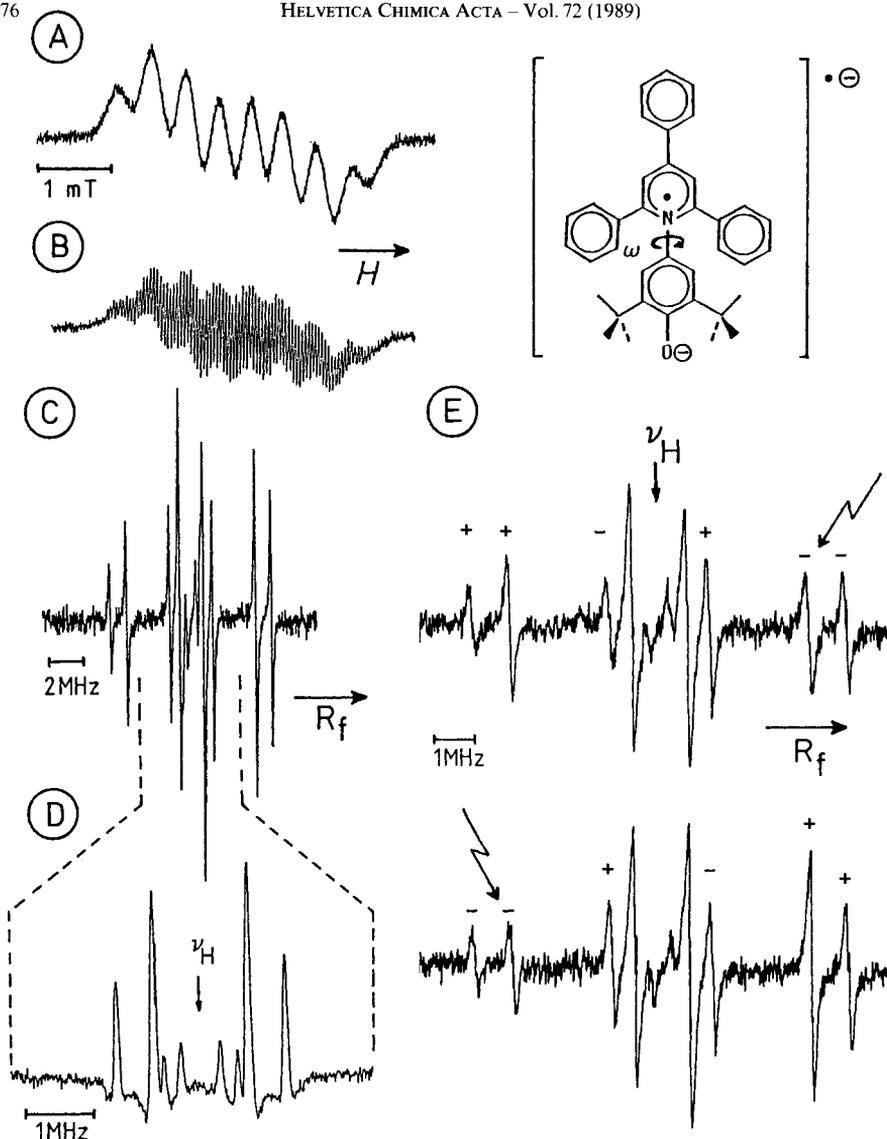


Fig. 4. Radikalanion von **1a**, erzeugt mit $K/[2.2.2]$ Kryptand in THF bei 240 K. Übermoduliertes (A) und hochauflöses ESR-Spektrum (B) bei 295 K; ^1H -ENDOR-Spektrum bei 200 K (C) (8 dB Mikrowellenleistung und 70 kHz Modulation) mit Ausschnitt 12–17 MHz (20 kHz Modulation) (D) sowie GENERAL-TRIPLE-Spektren bei 200 K (E), gepumpt auf den Frequenzen 11,149 und 18,123 MHz (8 dB Mikrowellenleistung und 2 dB Pumpleistung).

Tab. 2. Kopplungskonstanten [mT] und g-Faktoren von $1a^{\cdot-}$, erzeugt mit $K/[2.2.2]$ Kryptand, Li, Na oder Cs in THF bei 240 K (Vorzeichen nach GENERAL-TRIPLE-Messungen, Metallkopplungen werden nicht beobachtet)

Me^+	a_{H}	$a_{\text{H}1}$	$a_{\text{H}2}$	$a_{\text{H}3}$	$a_{\text{H}4}$	$a_{\text{H}5}$	$a_{\text{H}6}$	g-Faktor
$\text{K}^+[2.2.2]$	0,522	-0,313	-0,250	+0,084	-0,046	-0,036	+0,020	2,0031
Li^+		0,307	0,248	0,085	0,050			2,0030
Na^+	0,513	0,307	0,248	0,085	0,050		0,020	2,0030
Cs^+	0,516	0,305	0,247	0,084	0,050		0,020	2,0031

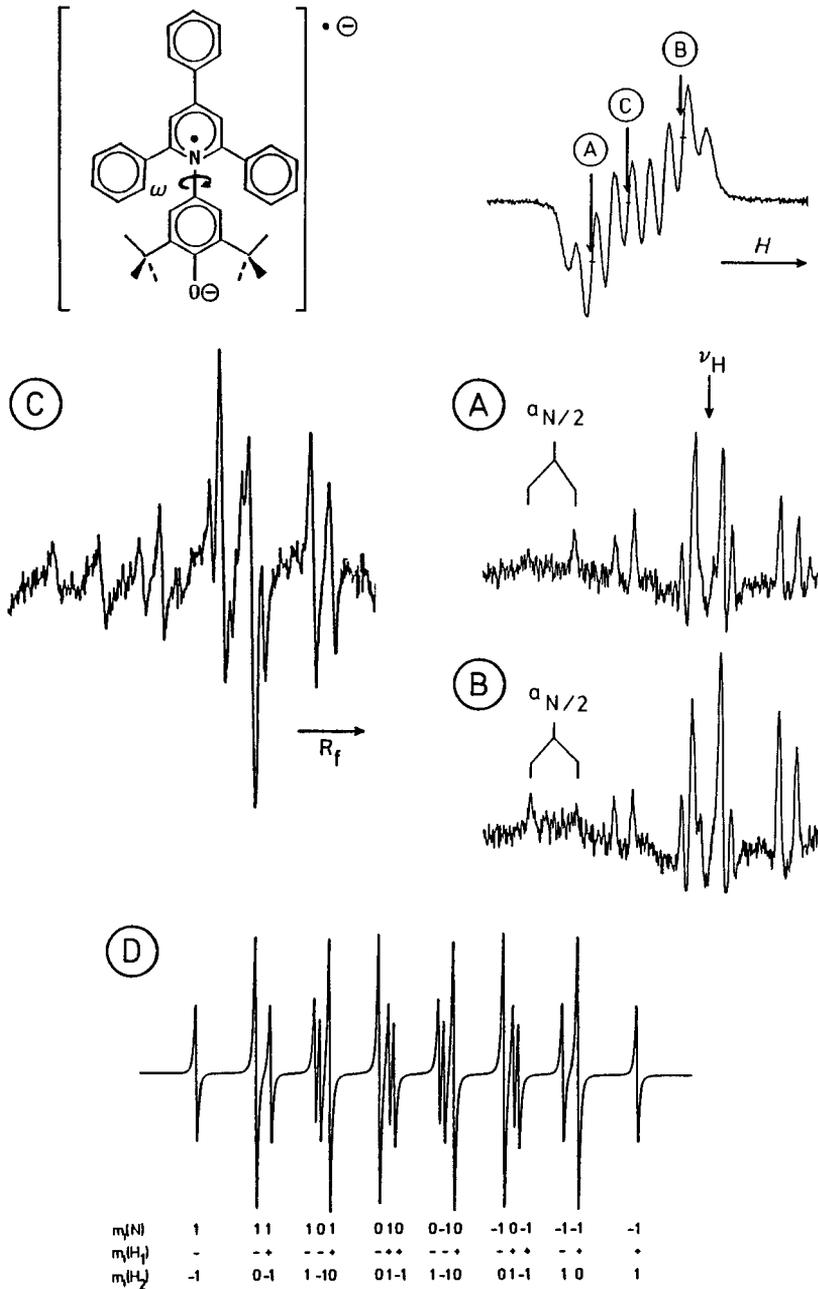


Fig. 5. ENDOR-Spektren oder ihre 2. Ableitungen für das Radikalanion von 1a bei 240 K unter ESR-Sättigung auf den eingezeichneten Positionen bei tiefem (A) und bei hohem Feld (B) sowie auf der niederfrequenten Dublett-Mittellinie (10 dB Mikrowellenleistung und konstante Parameter im Bereich 4 bis 20 MHz) (C). (D): Simulation des dominanten ESR-Signalmusters mit den drei grössten Kopplungen (Tab. 2) einschliesslich Zuordnung zu Kernspin-Zuständen (vgl. Text).

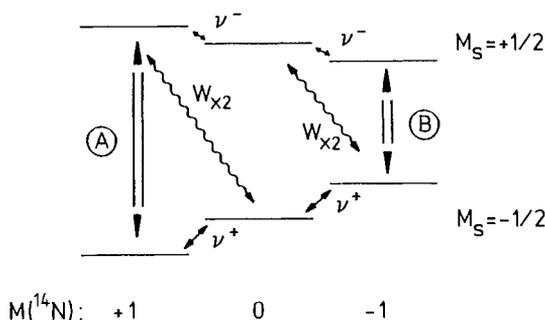


Fig. 6. Energieniveau-Schema des ^{14}N -Kerns in **1b** (A: Tieffeld- und B: Hochfeld-Übergang, W_{X2} : 'Flop-flop'-Kreuzrelaxation; vgl. Text)

Wechselwirkung (END-Term) $W_{X2} = 6 W_{X1}$ (vgl. [18]) resultiert. Aus den ^{14}N -Kopplungskonstanten $a_N = 0,522$ mT (Tab. 2) lässt sich mit einem Faktor $|Q_N| = 2,7$ mT eine ^{14}N -Spindichte $\rho_N = 0,19$ berechnen und aus dieser mit der N-Anisotropie $B_0 = +47,8$ MHz der wichtige ENDOR-Parameter $\text{Tr}(A^2) = 490$ MHz². Angemerkt sei, dass W_{X2} -Kreuzrelaxationen wegen der hohen B_0 -Anisotropie des N-Kerns bei N-zentrierten Radikalen häufiger aufgefunden werden: Beispiele sind Nitroxide [19], Pyrazin-Radikalanion [20] oder 1,6-Diazabicyclo[4.4.4]-tetradecan-Radikalkation [21].

Die chemische Reduktion des Pyridiniophenolats **1a** zu seinem Radikalanion gelingt in H_2O -freiem THF ohne Zusatz von Kryptanden auch mit Li-, Na- und Cs-Metallsiegeln. Die aus den registrierten ESR- und ENDOR-Spektren ablesbaren Kopplungen bestätigen die mit $[\text{K}^+[2.2.2]\text{Kryptand}]$ als weitgehend wechselwirkungsfreiem, alkyl-umhülltem Gegenkation gemessenen Kopplungskonstanten und den g-Faktor (Tab. 2). Im Gegensatz zum Einfluss der Gegenkationen auf die Ladungstransfer-Anregungsenergie des Zwitterions (Fig. 1) lassen sich jedoch wider Erwarten keine Li^+ , Na^+ , Cs^+ -Kopplungen [10] [13] [18] in den ENDOR-Spektren nachweisen.

Zur Zuordnung der für das Betain-Radikalanion **1a⁻** ermittelten Kopplungskonstanten (Tab. 2) werden zunächst hochaufgelöste ESR- und ENDOR-Spektren des durch Reduktion von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat mit Zn erzeugten 2,4,6-Triphenylpyran-1-yl-Radikals bei 250 K aufgenommen (Fig. 7). Die relativ hohe Messtemperatur stellt einen Kompromiss zwischen dem bei tiefen Temperaturen günstigeren ENDOR-Effekt und der dann infolge Dimerisierung der Neutral-Radikale bereits drastisch abnehmenden ESR-Intensität dar. Es gelingt, die Angaben in [22] durch die Auflösung von insgesamt 7 verschiedenen Kopplungen zu verfeinern. Die nach (HMO/McLachlan)-Rechnungen [22] getroffene Zuordnung der ^1H -Kopplungskonstanten ist in Fig. 7 angegeben.

Ausgehend von den Kopplungskonstanten des 2,4,6-Triphenylpyran-1-yl-Radikals (Fig. 7) sowie von 1,3,5-Triphenylbenzol [17] wird ein auf HMO/McLachlan-Rechnungen aufbauender Störungsvergleich durchgeführt, um eine experimentell gestützte Zuordnung der ESR/ENDOR-Daten des Betain-Radikalanions (Tab. 2) zu erreichen. Als wesentliche Annahme wird vorausgesetzt, dass sich auch nach zusätzlicher Elektroneneinlagerung in das Zwitterion **1a**, dessen vermutlich sterisch bedingter Verdrehungswinkel $\omega \sim 65^\circ$ [4] nicht nennenswert ändert: In die Rechnungen wird als Wechselwirkungsparameter zwischen Pyridinium- und Phenolat-Ring $k_{N-C} = 1 \cdot \cos 65^\circ = 0,42$ eingesetzt und der Coulomb-Störterm h_X zwischen $h_{\text{CH}} = 0$ und $h_{\text{O}^\oplus} = 2$ variiert. Aus dem Störungsdiagramm

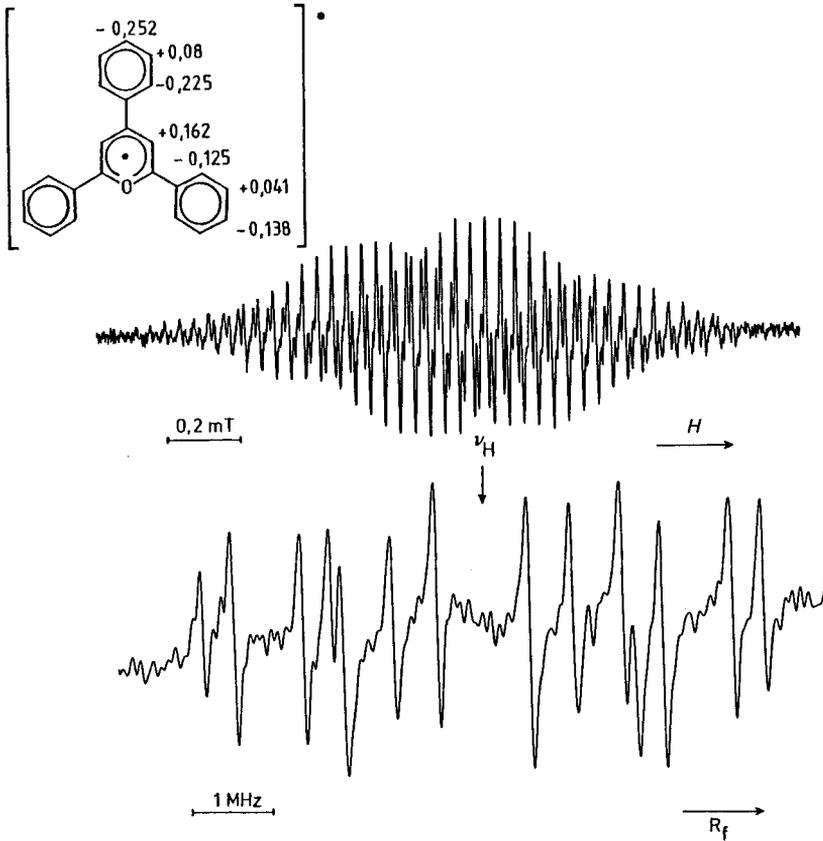


Fig. 7. Hochoaufgelöste ESR- und ENDOR-Spektren des Triphenylpyryl-Radikals in THF bei 250 K nach Reduktion des Perchlorats mit Zn-Pulver (15 dB Mikrowellen- und 1 dB R_f -Leistung bei 60 kHz Modulation zwischen 10 und 19 MHz) sowie nach HMO/McLachlan-Rechnungen zugeordnete 1H -Kopplungskonstanten (vgl. Text)

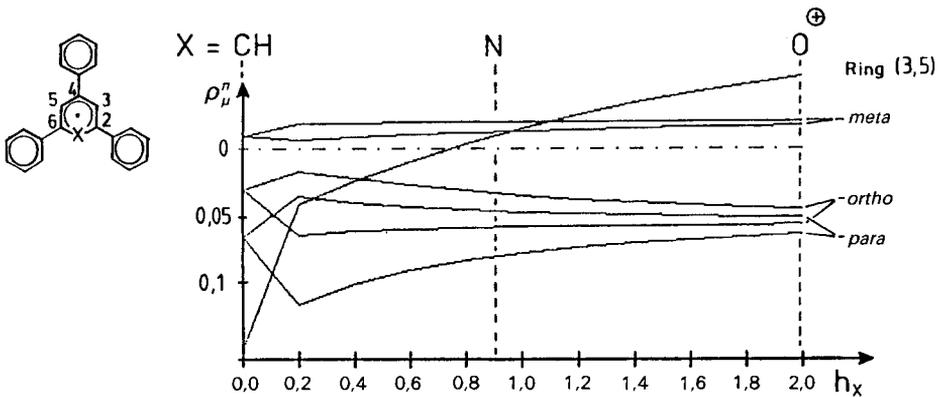
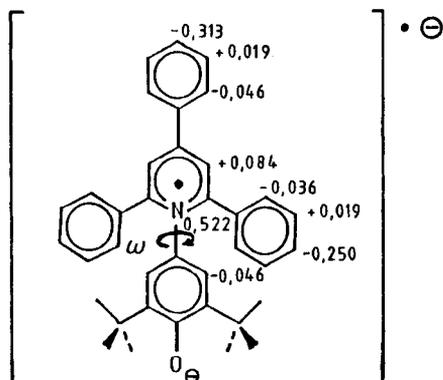


Fig. 8. HMO/McLachlan-Störungsvergleich von am Zentrum X gestörtem 1,3,5-Triphenylbenzol für Störparameter h_X zwischen 0 und 2,0 (vgl. Text)

gramm (Fig. 8) ist zu entnehmen, dass erwartungsgemäss die Äquivalenz der Ph-Gruppen des 1,3,5-Triphenylbenzols aufgehoben wird und sich die Ladungsdichte im das Störungszentrum X enthaltenden zentralen Ring am stärksten ändert: für die Positionen 3 und 5 wird eine Verringerung der Spindichte und Vorzeichenwechsel vorausgesagt. Des weiteren übertreffen die Beträge der ^1H -Kopplungen im Ph-Ring in 4-Position die der beiden äquivalenten Ringe in den 2- und 6-Positionen.

Gestützt auf den HMO/McLachlan-Störungsvergleich sowie auf die Intensitäten der ESR/ENDOR-Signale werden daher die für das Radikalanion des 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-(2,4,6-triphenyl-4-pyridino)phenolats **1a** gemessenen ESR/ENDOR-Kopplungskonstanten (Tab. 2) wie folgt zugeordnet:



Das berechnete positive Vorzeichen für die $m^1\text{H}$ -Kopplung des Pyridinium-Ringes steht im Einklang mit den GENERAL-TRIPLE-Messungen (Fig. 2, E). ESR-Intensitäten stützen die Voraussage, dass die ^1H -Kopplungen des Ph-Ringes in 4-Position grösser sein sollen als die der äquivalenten Ringe in den 2- und 6-Positionen. Hervorzuheben ist, dass die vergleichbare ^{14}N -Kopplung der Radikalanionen von Pyridin ($a_{\text{N}} = 0,628$ mT [23]) und 2,6-Dimethylpyridin ($a_{\text{N}} = 0,486$ mT [24]) auf eine beträchtliche Spinpopulation im Pyridinio-Teil des Betain-Radikalanions hinweist und damit im MO-Modell der Richtung des intramolekularen Ladungstrfers bei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung (vgl. Kap. 1) entspricht. Wenn auch die möglichen ^1H -Kopplungen in den *ortho*-Positionen des benachbarten Phenolat-Ringes bei dem hier eingeschlagenen Zuordnungsweg unberücksichtigt bleiben und sich erst aufgrund zusätzlicher Intensitätsargumente zuordnen lassen, so liegt das Maximum der Spinpopulation sicherlich in der von Ph-Gruppen sterisch abgeschirmten Molekülmitte und liefert damit eine plausible Erklärung, warum sich in den ENDOR-Spektren von **1a** $^-$ mit Li^+ , Na^+ oder Cs^+ als Gegenionen ohne Kryptand-Zusatz wider Erwarten keine Kopplungen der Metallionen nachweisen lassen. Selbst bei einer Bildung von Radikal-Kontaktionenpaaren $[\text{M}^-\text{Me}^+]$ wäre die Spinpopulation am Phenolat-O-Atom zu gering, um einen nennenswerten Spin-transfer $\text{>O}^- \rightarrow \text{Me}^+$ zu ermöglichen. Die ESR/ENDOR-Ergebnisse (Tab. 2) lassen sich somit – wie auch das Verschwinden der langwelligen Absorptionsbande im Elektronenspektrum (Fig. 2, B) – bei gleichbleibender sterischer Umgebung des Phenolat-O-Atoms auf die gegenüber dem Zwitterion **1a** veränderte Elektronenstruktur seines Radikalanions zurückführen.

4. Einelektronen-Oxidation und ESR/ENDOR-spektroskopische Charakterisierung des Betain-Radikalkations $1a^+$. – Auf der oxidativen Seite weist das Cyclovoltammogramm von $1a$ in DMF (Fig. 9, A) bei $E_{1/2} = +0,26$ V eine ebenfalls reversible ($\Delta E = 70$ mV; vgl. Fig. 2, A) Elektronenentnahme zu seinem Radikalkation aus. Die chemische Einelektronen-Oxidation erfolgt vorteilhaft mit dem in H_2O -freiem THF löslichen CF_3COOAg bei tiefen Temperaturen.

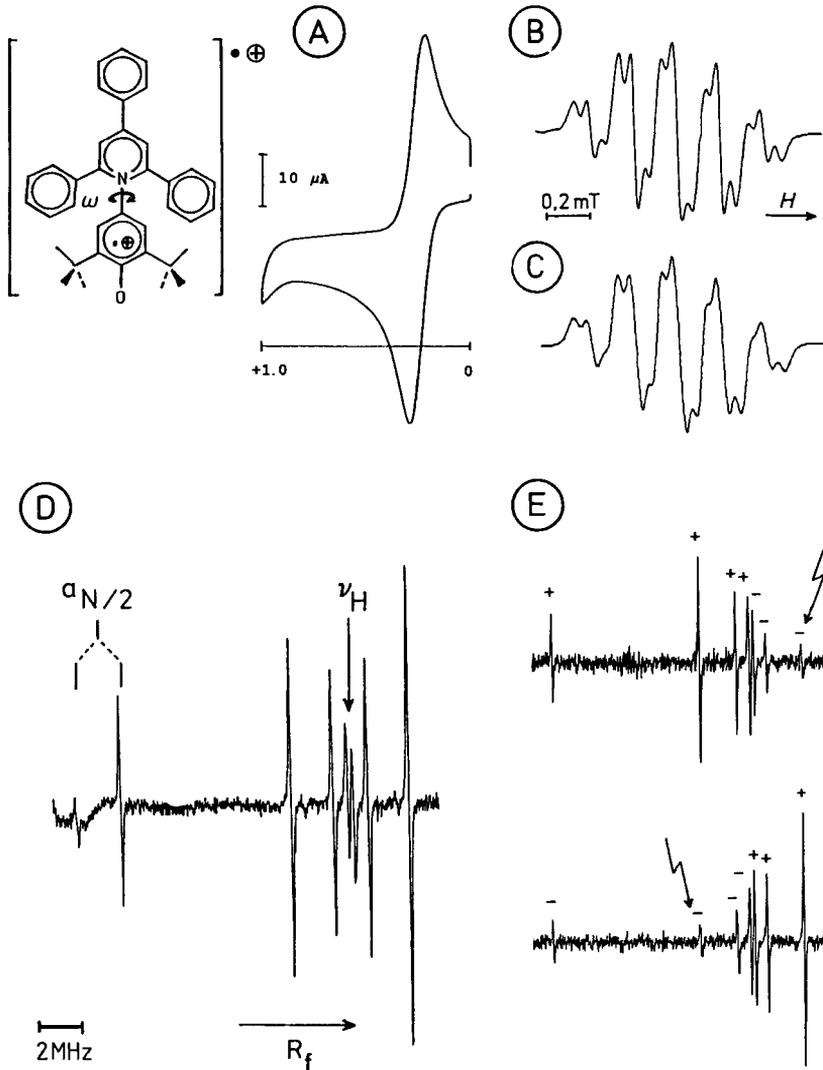
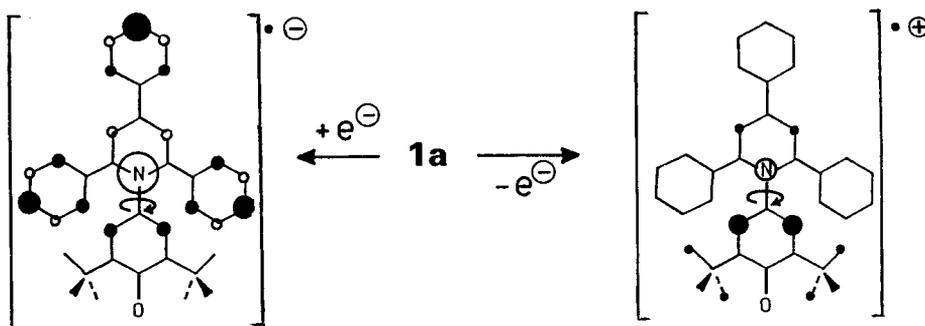


Fig. 9. Radikalkation von $1a$. A) Cyclovoltammogramm zwischen 0 und +1 V in H_2O -freiem DMF (0,1N TBAP) bei 300 K (GCE vs. SCE, $v = 100$ mV/s); B) ESR-Spektrum in THF nach Erzeugung durch Oxidation mit CF_3COOAg bei 200 K sowie C) Simulation mit Hilfe der ENDOR-Kopplungskonstanten und D) ENDOR- sowie E) GENERAL-TRIPLE-Spektren (12 dB Mikrowellenleistung und 100 kHz Modulation zwischen 0,5 und 20,5 MHz sowie je 2 dB Pumpleistung auf den Frequenzen 17,443 und 11,770 MHz).

Das um $g = 2,0049$ zentrierte ESR-Spektrum des Radikalkations von 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-(2,4,6-triphenyl-4-pyridinio)phenolat (Fig. 9, B) lässt sich mit den, dem ENDOR-Spektrum (Fig. 9, D) entnommenen Kopplungen $a_N = 0,193$ mT ($I = 1$), $a_H = 0,202$ mT (*Dublett*), $a_H = 0,059$ mT (*Dublett*) und $a_H = 0,0104$ mT (Multiplizität:19) zufriedenstellend simulieren (Fig. 5, C). Die GENERAL-TRIPLE-Spektren (Fig. 9, E) liefern für die ^{14}N -Kopplung und für die drei Protonenkopplungen negative Vorzeichen.

Die Zuordnung der beobachteten Kopplungen stützt sich insbesondere auf die der ESR-Simulation (Fig. 9, C) zugrunde gelegten Multiplizitäten: Wie im Radikalanion besitzt die hier wesentlich kleinere ^{14}N -Kopplung $a_N = +0,193$ positives Vorzeichen; die grosse ^1H -Kopplung $a_H = -0,202$ mT ist den beiden Phenoxyat-Protonen, $a_H = -0,059$ den beiden Protonen im Pyridinium-Ring und $a_H = -0,0104$ dem 19-tett der 18(*t*-Bu)-H-Atome zuzuweisen. Insgesamt findet sich somit die Spindichte des Radikalkations im Gegensatz zu der des Radikalanions (Schema, Kreisdurchmesser proportional zu den Kopplungen; Vorzeichen, negativ ● oder positiv ○) überwiegend im elektronenreichen Phenoxyat-Teil lokalisiert.

Schema



5. 'Batterie-Effekt' des Betains. – Die ESR/ENDOR-spektroskopisch nachgewiesenen Radikationen $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{1}^-$ entstehen – wie die einzelnen Cyclovoltammogramme (Fig. 2, A und Fig. 9, A) belegen – durch reversible Elektronenaufnahme bei $-1,11$ V und reversiblen Elektronenentzug bei $+0,26$ V. Die Potentialdifferenz zwischen Halbstufen-Oxidations- und Reduktions-Potentialen von $1,37$ V unter Gleichgewichtsbedingungen liegt in einem technisch interessanten Bereich. Der bei einem Durchfahren des Betain-Redoxsystems in der cyclovoltametrischen Messanordnung für die Substanzmenge innerhalb der elektrischen Doppelschicht geflossene Strom lässt sich aus den Peakhöhen ermitteln (Fig. 10, A) und beträgt $I_{\text{OX}} = (I_{\text{pc}} + I_{\text{pa}})_{\text{OX}} = 79,8 \mu\text{A}$ und $I_{\text{Red}} = (I_{\text{pc}} + I_{\text{pa}})_{\text{Red}} = 81,9 \mu\text{A}$. Bei Annahme konstanter Oberfläche der verwendeten 'Glassy-Carbon'-Arbeits Elektrode resultiert als Quotient der Strommengen $I_{\text{OX}}/I_{\text{Red}}$ nahezu 1. Die Elektrolyse einer wasserfreien Lösung von $\mathbf{1a}$ an zwei räumlich getrennten Elektroden sollte daher im Prinzip den Aufbau einer Batterie ermöglichen.

Der Nachweis des 'Batterie-Effekts' für das Betain $\mathbf{1a}$ gelingt bereits in einer, zur elektronischen Radikalerzeugung verwendeten ESR-Elektrolysezelle mit zwei Pt-Drähten: Nach etwa 2 h Stromdurchfluss durch eine 10^{-2} m DMF-Lösung des Zwitterions $\mathbf{1a}$ lässt sich mit einem hochohmigen Voltmeter Strom mit einer Spannung von $1,24$ V

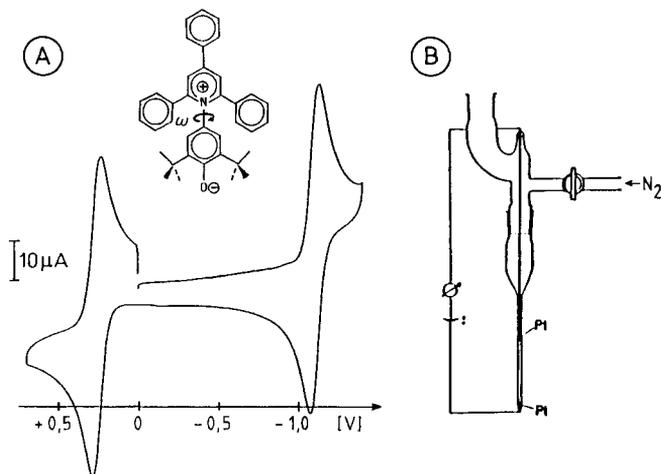


Fig. 10. A: Cyclovoltammogramm zwischen $-1,4$ V und $+0,7$ V von **1a** in H_2O -freiem DMF mit $0,1$ N Bu_4NClO_4 als Leitsalz bei 300 K (GCE vs. SCE, $v = 100$ mV/s). B: Zum Nachweis des 'Batterie-Effektes' verwendete ESR-Elektrolysezelle

entnehmen, welcher aufgrund der geringen Kapazität jedoch innerhalb weniger Minuten absinkt. Die Zelle könnte wie folgt optimiert werden: Einführung eines Diaphragmas würde den 'internen' Kurzschluss zwischen Radikal-anion und Radikalkation in der gleichen Lösung vermeiden. Der Zellen-Innenwiderstand liesse sich durch einen polaren nichtwässrigen Elektrolyten wie HMPT und grössere Elektrodenoberflächen verringern. Höhere Stromstärken könnten vermutlich durch Immobilisierung des Betains in einer geeigneten Matrix – einem Elektrolytkondensator ähnlich – erreicht werden, welche simultane Reduktion und Oxidation erlaubt. Zusätzlich sollte die Matrix bewegliche Gegenanionen und Gegenkationen enthalten, so dass Energiespeicherung mit verringerter Ladungspolarisierung, welche durch resultierende Gegenspannung den 'Batterie'-Ladevorgang behindert, erreicht werden könnte. Für ein Batterie-Konzept nachteilig ist dagegen das hohe Molekulargewicht des Betains **1a** von $511,7$ g, da diese Substanzmenge für die Speicherung von 1 Mol Elektronen des Potentials $1,3$ V erforderlich wäre: der konventionelle Pb(II)/Pb(IV)-Akkumulator speichert bei einem $PbSO_4$ -Molgewicht von 303 g immerhin 2 Mol Elektronen des Potentials 2 V und erreicht somit eine höhere Energiedichte bei geringerem Gewicht.

6. Zusammenfassung. – Ziel der kombinierten cyclovoltammetrischen, elektronenspektroskopischen und ESR/ENDOR-Untersuchungen war es, Betaine **1** mit Alkalimetallen zu ihren Radikal-anionen 1^- zu reduzieren und, ausgehend von den beträchtlichen hypsochromen Verschiebungen der langwelligen Zwitterion-Ladungstransfer-Bande bei Salz-Zusatz, die Bildung von Radikal-Kontaktionenpaaren $[M^{\cdot-}Me^+]_{solv}$ an ihrem, nach Reduktion als verstärkt negativ angenommenen Phenolat-O-Atom $\text{>O}^- \rightarrow \text{Me}^+$ aufzufinden. Die Messungen ergeben jedoch, dass sich in Betain-Radikal-anionen die Spindichte überwiegend in ihrem Ph-substituierten Pyridinium-Molekülteil befindet und ein Spintransfer auf das Gegenkation ENDOR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann. Zusätzlich gelingt es, das zugehörige Betain-Radikalkation 1^+ zu erzeugen,

in welchem der Phenolat-Teil die höchste Spindichte aufweist. Die reversiblen Halbstufen-Reduktions- und -Oxidationspotentiale erlauben, einen 'Batterie-Effekt' bei der Elektrolyse H_2O -freier Betain-Lösungen zu postulieren und nachzuweisen.

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem Land Hessen und der *A. Messer-Stiftung* gefördert.

Experimentelles. – *Allgemeines.* 2,6-Di(tert-butyl)-4-(2,4,6-triphenyl-4-pyridinio)phenolat (**1a**) wurde nach [16] hergestellt und 3 Tage bei 10^{-4} mbar getrocknet. THF (*Aldrich*) wurde 2mal unter Ar über geschmolzenem K destilliert und unter Ar aufbewahrt. DMF wurde mit aktiviertem Molekularsieb (4 Å) vorgetrocknet und über H_2O -freiem CuSO_4 bei 20 mbar Druck – eingestellt durch Zuleiten getrockneten Ar – destilliert.

Bu_4NClO_4 (*Fluka*) wurde mehrfach aus EtOH umkristallisiert und bei $60^\circ/10^{-4}$ mbar getrocknet. [2.2.2]Kryptand (*Merck*) wurde 7 Tage bei $50^\circ/10^{-4}$ mbar getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt. CF_3COOAg (*Aldrich*) wurde 3 Tage bei $50^\circ/10^{-4}$ mbar getrocknet.

Cyclovoltammogramme. Als Potentiostat diente die Gerätekombination M173/M276 mit dem Funktionsgenerator M175 von EG & G Princeton Applied Research. Als Referenzelektrode wurde eine ges. Kalomelektrode (SCE) verwendet; sie war über eine mit Vycor-R-Tips (EG & G) begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Messlsg. verbunden. Das Einfüllen der Messlsg. erfolgte unter getrocknetem Ar.

Elektronenspektren wurden mit einem Beckman Spektrometer DU-64 mit einer Auflösung von ± 1 nm bei 300 K registriert. Eine evakuierbare Küvette mit angeschmolzenem Mikro-Glasgefäß zur getrennten Beschickung mit Substanz, Alkalimetall und Lsgm., welche anschliessend bei 10^{-4} mbar abgeschmolzen wurde, ermöglichte Messungen an den luftempfindlichen Radikalanionen.

Erzeugung der Radikalanionen. Die Reduktionen mit Alkalimetallen erfolgten in einer mehrarmigen, an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossenen Glasapparatur, welche die Messkapillare enthielt. Nach Einbringen von 2 mg Substanz und etwa 10 mg Alkalimetall wurden die einzelnen Stutzen jeweils nach Evakuieren abgeschmolzen. Durch mehrfache Destillation bei 10^{-4} Torr wurde zunächst ein Spiegel des betreffenden Alkalimetalls erzeugt und danach aus der angeschlossenen Hochvakuum-Apparatur ca. 1 ml Lsgm. einkondensiert. Die Radikalanionen entstanden bei den jeweils angegebenen Temp. durch Kontakt der Substanzlsg. mit dem Metall-Spiegel. Das Radikalkation ist analog durch Einbringen des Oxidationsmittels CF_3COOAg und Mischen der Lsg. bei tiefer Temp. zugänglich.

ESR/ENDOR-Messungen wurden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D durchgeführt. ESR-Messungen erfolgten bei etwa 9,1 GHz entsprechend einer Feldstärke von 345 mT bei 12,5 kHz Feldmodulation. Für ENDOR-Messungen ermöglichten Signalgeneratoren Wavetek 5000 zusammen mit dem R_f -Verstärker ENI A 300 Frequenzen im Bereich 0,3 bis 35 MHz. Ein 'Field/Frequency-Lock' korrigierte Feld- und Frequenz-Schwankungen relativ zum g-Faktor der Standardprobe Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal. Die Konstanz der Messtemp. ($\pm 1^\circ$) regelte die Temperatureinheit Bruker ER 4111 VT. Die Rechner- und Steuereinheit ESP 300 gestattet die digitale Akkumulation von Spektren.

HMO/McLachlan-Rechnungen wurden auf einem IBM PC mit einem von A. Schulz (Dissertation, Universität Stuttgart, 1989) modifizierten Programm durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, B. Hierholzer, D. Jaculi, *Z. Naturforsch.*, **B 1989**, *43*, 1247.
- [2] H.-F. Herrmann, Dissertation, Universität Frankfurt, 1989.
- [3] C. Reichardt, 'Solvent Effects in Organic Chemistry', Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1979.
- [4] R. Allmann, *Z. Kristallogr.* **1968**, *128*, 115.
- [5] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1125; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1067 und Lit. zit.
- [6] H. R. Luss, D. G. Smith, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1972**, *28*, 884.
- [7] B. Bogdanovic, C. Krüger, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* **1980**, *82*, 844; *ibid. Int. Ed.* **1980**, *19*, 817.

- [8] W. Liptay, H.-J. Schlosser, B. Dumbacher, S. Hünig, *Z. Naturforsch., A* **1968**, *23*, 1613; vgl. auch A. Schweig, C. Reichardt, *ibid.* **1966**, *21*, 1373.
- [9] G. Hollmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1355.
- [10] H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 74; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 57.
- [11] H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 298; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 305.
- [12] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H. P. Wolf, in 'Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry', Ed. H. Sakurai, E. Horwood Ltd., Chichester, 1985, S. 45–73.
- [13] H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 811; *ibid. Int. Ed.* **1987**, *26*, 791.
- [14] H. Bock, B. Hierholzer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1127; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1069.
- [15] H. Bock, P. Hänel, H.-F. Herrmann, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch., B* **1988**, *43*, 1240.
- [16] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann.* **1963**, *661*, 1.
- [17] J. A. M. van Brokhoven, B. M. P. Hendriks, E. de Boer, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1988.
- [18] Vgl. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, 'Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution', VCH-Publishers, Weinheim, 1988.
- [19] E. G. Janzen, U. M. Oehler, *Chem. Lett.* **1984**, 1233.
- [20] W. Lubitz, T. Nyronen, *J. Magn. Reson.* **1980**, *41*, 17.
- [21] B. Kirste, R. W. Adler, R. B. Sessions, M. Bock, H. Kurreck, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1635.
- [22] I. Degani, L. Lunazzi, G. F. Pedulli, *Mol. Phys.* **1968**, *14*, 217.
- [23] C. L. Talcott, R. J. Myers, *Mol. Phys.* **1967**, *12*, 549.
- [24] A. R. Buick, T. J. Kempo, G. T. Neal, T. J. Stone, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1609.