

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ESR-KOPPLUNGSPARAMETER
BEI p-AMINO-PHENOXYLEN

K.Scheffler und H.B.Stegmann
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 22 August 1964)

Zur systematischen Untersuchung der Stabilität und der g-Faktoren¹⁾ sterisch ungehinderter Aroxylyle²⁾ haben wir die ESR-Spektren des p-Amino-phenoxylyls bei verschiedenen Temperaturen in einer Reihe von Lösungsmitteln vermessen. Dabei stellten wir eine starke Abhängigkeit der erhaltenen Spektren sowohl von der Messtemperatur als auch vom angewandten Lösungsmittel fest³⁾. Um den auftretenden Effekt bequemer studieren zu können, wählten wir als Modellsubstanz das 4-Amino-2,6-di-tert.-butyl-phenoxylyl, da sein Spektrum im Vergleich zu der unsubstituierten Stammverbindung wesentlich linienärmer ist, sodass eine Interpretation der erhaltenen HFS über den ganzen vermessenen Temperaturbereich leicht möglich ist. Dabei konnten wir nachweisen, dass sich im wesentlichen nur die Aufspaltungen der NH₂-Protonen mit der Temperatur ändern. Sie betragen z.B. in Diäthyläther bei -110°C 3,86 Gauss, während in den noch bei 300°C stabilen Lösungen⁴⁾ sich der Kopplungsparameter auf weniger als 0,7 Gauss verringert. Diese Änderung der ESR-spektroskopischen Daten ist stetig und hinsichtlich der Messtemperatur reversibel, sodass ein Auftreten paramagnetischer Zersetzungsprodukte, die die Messergebnisse verfälschen könnten, auszuschliessen ist.

+)
Die kürzlich erschienene Arbeit von P.J.Zandstra und E.M.Evleth J. Am. Chem. Soc. 86, 2664 (1964) veranlaßt uns, einen Teil unserer Ergebnisse vorab zu veröffentlichen.

++) Die Lösungen des Radikals wurden bei Raumtemperatur abgeschmolzen und isochor auf Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels erhitzt.

Einige typische Spektren des 4-Amino-2,6-di-tert.-butylphenoxyis in Diäthyläther bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Man sieht, dass die HFS des Stickstoffkerns innerhalb eines Lösungsmittels praktisch konstant bleibt, während in unterschiedlichen Solventien auch diese Werte stark voneinander abweichen. Ebenfalls wird die durch die in 3- und 5-Stellung befindlichen Protonen hervorgerufene Aufspaltung von Lösungsmittel und Temperatur beeinflusst. In den unten abgebildeten Spektren treten sie innerhalb der Linienbreiten von ca. 350 mGauss überhaupt nicht in Erscheinung.

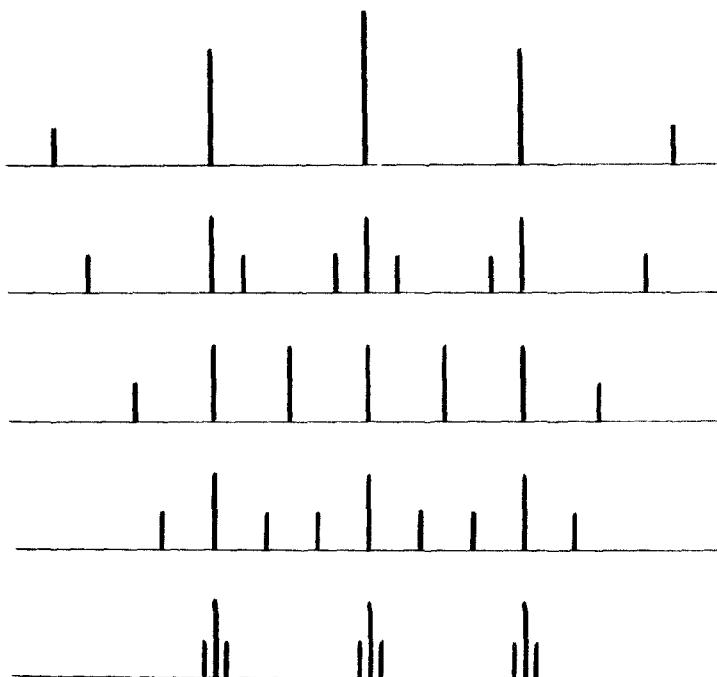


ABB. 1

ESR-Spektren des 4-Amino-2,6-di-tert.-butylphenoxyis in Diäthyläther bei verschiedenen Temperaturen.

Die genaue Abhängigkeit der Kopplungsparameter von der Temperatur ist für verschiedene Lösungsmittel in Abb.2 wiedergegeben. Abgesehen von der bei sehr niedrigen Temperaturen auftretenden Änderung der Steigung, lässt sich die Abhängigkeit über den ganzen Temperaturbereich darstellen durch eine lineare Beziehung der Form

$$a_{\text{NH}_2} = s(T_0 - T) ,$$

wobei für die verschiedenen Lösungsmittel gilt

n-Hexan	$T_0 = 450$ °K	$s = 11,85$ mGauss/°K
Äther	$T_0 = 590$ °K	$s = 9,84$ mGauss/°K
Äthanol	$T_0 = 670$ °K	$s = 10,27$ mGauss/°K

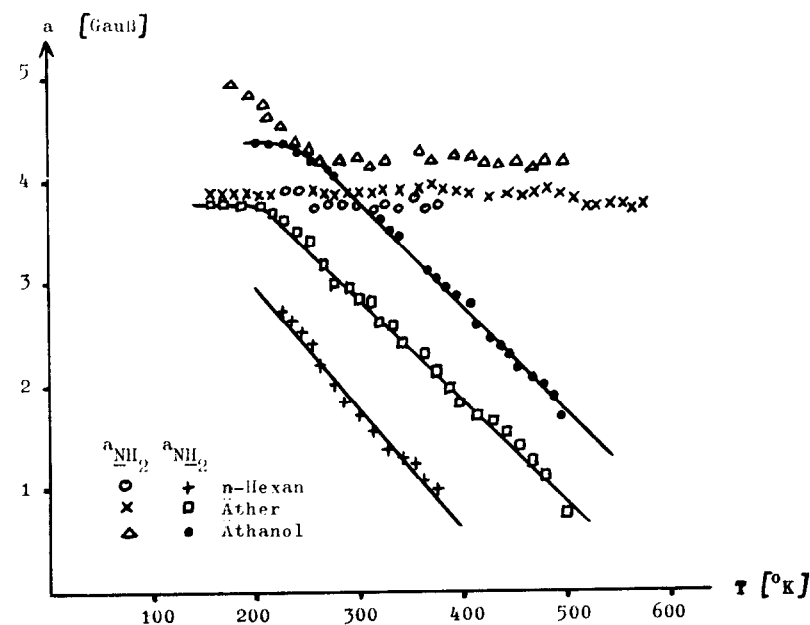


ABB.2

Temperaturabhängigkeit der Kopplungsparameter a_{NH_2} und a_{NH_2} des 4-Amino-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy in verschiedenen Lösungsmitteln.

Für die beobachtete Änderung der HFS der Aminoprotonen könnte z.B. die Rotation der $-NH_2$ -Gruppe oder eine N-H-Valenzschwingung verantwortlich sein. Ebenfalls ist eine temperaturabhängige Komplexbildung des Radikals mit sich selbst, mit nicht dehydriertem Ausgangsphenol oder mit dem Lösungsmittel zu diskutieren. Weitere Versuche zur Klärung der Effekte sind im Gange.

Für wertvolle Anregungen und die bereitwillige Förderung dieser Arbeit danken wir Herrn Professor Dr. Eugen Müller. Das bei diesen Untersuchungen verwendete ESR-Gerät (Varian 12" , 100 KHz) wurde dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

LITERATUR

- 1) K.Scheffler und H.B.Stegmann, Ber. der Bunsenges. f. phys. Chem. 67, 864 (1963).
- 2) H.B.Stegmann und K.Scheffler, Z. f. Naturf. 19b, 537 (1964).