

NACHWEIS EINES BIRADIKALS MIT ^1H - UND ^{13}C -ENDOR-IN-LÖSUNG

B.Kirste, H.Kurreck* und K.Schubert¹⁾

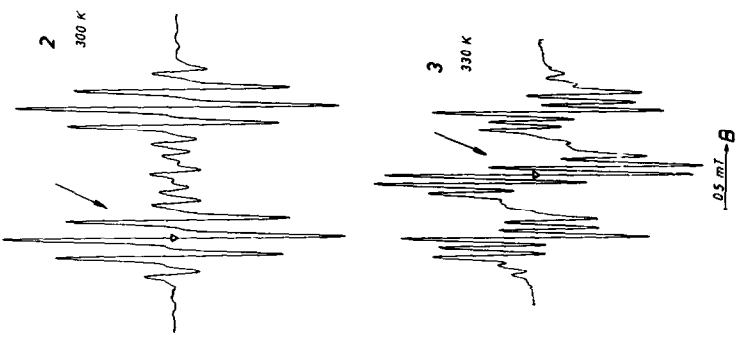
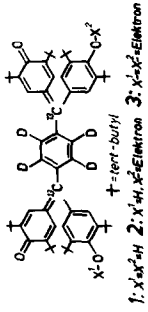
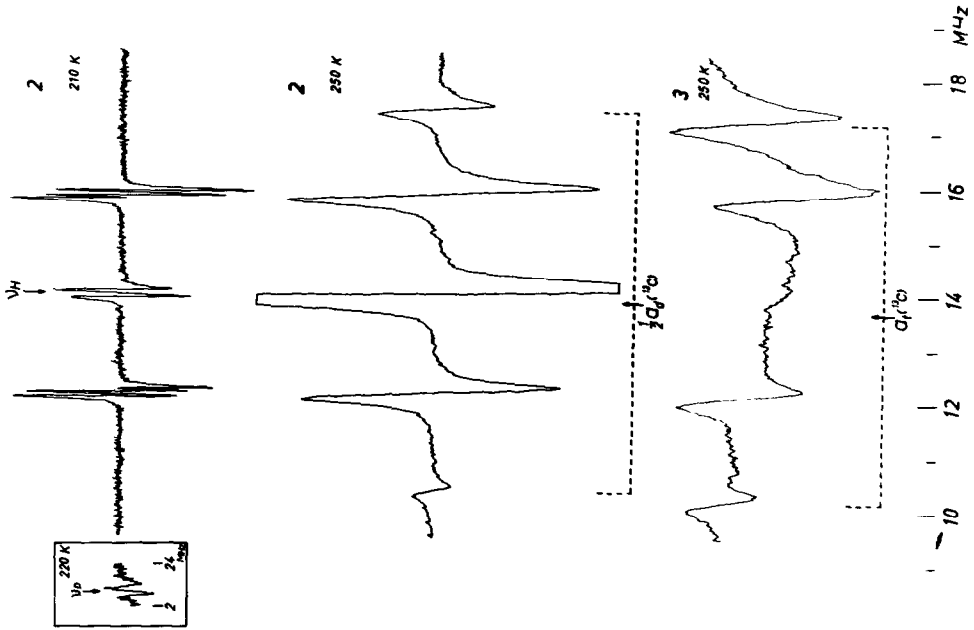
Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin
Thielallee 63-67, 1000 Berlin 33, Deutschland

(Received in Germany 13 October 1977; received in UK for publication 10 January 1978)

Die magnetische Doppelresonanzmethode ENDOR hat sich bei der Strukturaufklärung organischer Dublettradikale mit großer spektraler Liniendichte in der EPR-HFS bewährt, sie läßt sich auch, wie wir kürzlich zeigen konnten²⁻⁴⁾, erfolgreich zum Studium von Mehrspinsystemen einsetzen. Die Auflösung der EPR-in-Lösung-Spektren organischer Biradikale ist im Vergleich zu Dublettradikalen herabgesetzt: Die unvollständige Ausmittelung der dipolaren Kopplung der Elektronen durch die Brownsche Molekularbewegung bewirkt eine Linienverbreiterung, während die Linienabstände und damit die Kopplungskonstanten a_t bei Triplettmolekülen mit $|J| \gg |a|$ gegenüber denjenigen der korrespondierenden Dublettradikale a_d verringert werden⁵⁾. Bei einer Verbrückung zweier gleicher Dublettradikale zum Biradikal wird $a_t = \frac{1}{2} a_d$.

Die eindeutige Zuordnung von ENDOR-in-Lösung-Linien zu einem Tripletzustand nach der ENDOR-Resonanzbedingung $\nu_1 = |\nu_N - M_S a_i|$ ist allerdings nicht unproblematisch, da die $M_S = 0$ -Komponente in isotroper flüssiger Lösung wegen der Entartung der EPR-Übergänge $| -1, M \rangle \leftrightarrow | 0, M \rangle$ und $| 0, M \rangle \leftrightarrow | 1, M \rangle$ nicht im ENDOR-Spektrum auftreten kann²⁾. Die ENDOR-Linien von Mono- und Biradikal stimmen daher bezüglich Anzahl und Positionierung auf der NMR-Frequenzachse überein und unterscheiden sich infolge geänderter Relaxationsverhältnisse (W_e) nur in verschiedenen experimentellen Bedingungen für das optimale 'ENDOR-enhancement' (MW- und RF-Leistung, Temperatur).

Wir haben nunmehr das ^{13}C -markierte Biradikal **3** (Abb. oben links) hergestellt und beweisen mit ^{13}C -ENDOR-in-Lösung, daß tatsächlich an einem Tripletzustand spektroskopiert wurde. Das p-Phenylen-bisgalvinol **1** wurde durch lithumorganische Synthese aus 1,4-Dibrombenzol mit $^{13}\text{CO}_2$ (aus $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$, 90% ^{13}C), Veresterung der markierten Terephthalsäure und anschließende metallorganische Umsetzung mit (2,6-Di-tert-butyl-4-lithiumphenoxy)-trimethylsilan erhalten (Analyse, NMR, MS; ^{13}C -Markierungsgrad 90%). Die Oxidation zum Galvinoxyl erfolgte mittels PbO_2 ; **2** ließ sich aus **1** und **3** durch Symproportionierung selektiv einstellen. Näheres zum Syn-



theseverfahren und zur Radikalerzeugung vgl. 6).

Der linke Teil der Abb. zeigt die EPR-Spektren von **2** und **3** (AEG-12X-Elektronenresonanzspektrometer, Lösungsmittel Toluol, 300 bzw. 330 K; $a_d(\text{H}) = 3.75$ MHz, $a_d(^{13}\text{C}) = 27.6$, $a_t(\text{H}) = 1.92$, $a_t(^{13}\text{C}) = 13.8$). **2** gibt ein Dublett von Quintetts, entsprechend einer Kopplung des ungepaarten Elektrons mit einem ^{13}C -Kern und den vier m-Protonen der Galvinoxylkomponente. Das intensitätsschwächere Quintett in der Spektrenmitte resultiert aus der Absorption der Moleküle mit nichtmarkiertem Galvinoxylfragment. Das Spektrum von **3** zeigt ein Biradikal mit $J \gg a$ an, denn die ungepaarten Elektronen koppeln mit zwei ^{13}C -Kernen und mit acht m-Protonen. Die merkliche Abweichung der drei Liniengruppen von der (binomialen) 1:2:1-Intensitätsverteilung erklärt sich aus dem unterschiedlichen Markierungsgrad; so trifft die für das Biradikal **3** in der Formel angegebene Isotopenverteilung nur auf etwa 80% der Moleküle zu. Ferner tragen monoradikalische Verunreinigungen zur Absorption bei.

Der rechte Teil der Abb. gibt die ENDOR-Spektren von **2** und **3** wieder (Varian E-12, ENDOR-Zusatz vgl. 7); Lösungsmittel Toluol); oben: **2** unter Hochauflösungsbedingungen für Protonen, 210 K, $a_d(\text{m-H}) = 3.53, 3.66$ und 3.84 MHz, $a_d(\text{tert-Butyl-H}) = 0.13$, $a_d(\text{D}) = 0.08$; Mitte: **2** mit optimaler ^{13}C -Intensität, 250 K, $a_d(^{13}\text{C}) = 27.66$; unten: **3**, 250 K, $a_t(\text{m-H}) = 1.88$, $a_t(^{13}\text{C}) = 13.70$. Alle Protonen-ENDOR-Linien sind um $\nu(\text{H})$ zentriert, die Deuterium-Resonanzen von **2** um $\nu(\text{D})$ und die ^{13}C -Resonanzen von **2** um $\frac{1}{2} a_d(^{13}\text{C})$ bzw. von **3** um $a_t(^{13}\text{C})$, jeweils im Abstand von $2 \nu(^{13}\text{C})$. Die geringe Inäquivalenz der Galvinoxyl-m-Protonen deutet auf eine behinderte Rotation⁸).

Das ENDOR-Spektrum in der Abb. rechts unten kann nur dasjenige des Biradikals **3** im Tripletzustand sein und aus folgenden Gründen nicht auf restliches **2** oder eine sonstige Dublettverunreinigung zurückgeführt werden:

- (1) Im Spektrum tritt eindeutig die ^{13}C -Resonanz auf. Da der natürliche ^{13}C -Gehalt von ca. 1.1% unter den Versuchsbedingungen aus Intensitätsgründen nicht zum Nachweis von ^{13}C -Resonanzen ausreicht, muß die spektroskopierte Spezies mit ^{13}C angereichert sein. Die Größe der ^{13}C -Kopplung stimmt mit derjenigen des Biradikal-EPR-Spektrums überein; die ^{13}C -ENDOR-Linien des Monoradikals **2** würden allerdings an nahezu den gleichen Positionen erscheinen.
- (2) Ein etwaiges Dubletttrradikal sollte nur einen ^{13}C -Kern mit nachweisbar großer Kopplung enthalten, folglich müßte die Mitte des EPR-Spektrums 'leer' sein. Eine Absorption in der Spektrenmitte kann daher nur durch Mono- oder Biradikale ohne ^{13}C -Markierung oder ein Biradikal mit zwei ^{13}C -Kernen und $J \gg a$ hervorgerufen werden.
- (3) Da die EPR bei der Aufnahme des ENDOR-Spektrums in der Spektrenmitte positioniert wurde ($\Sigma m_I(^{13}\text{C}) = 0$; Pfeil in der Abb.), die ^{13}C -Resonanzen aber auf-

treten, müssen die ENDOR-Linien von Biradikal **3** (mit zwei ^{13}C -Kernen) herrühren. Dies ist ein eindeutiger Beweis für ein erfolgreiches ENDOR-Experiment an einem Biradikal mit kleiner dipolarer Kopplung ($D \approx 53 \text{ MHz}$)⁹⁾ und $J \gg a$.

Die Autoren danken Frau E.Brinkhaus für die Aufnahme der EPR-Spektren, den Herren Dr. R.Biehl und Professor Dr. K.Möbius vom Institut für Molekülphysik der FU Berlin für die Bereitstellung von Meßzeit zur Aufnahme der ENDOR-Spektren. H.K. dankt der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1) Die Publikation enthält Teile der beabsichtigten Dissertationsarbeit K.Schubert
- 2) H.van Willigen, M.Plato, K.Möbius, K.P.Dinse, H.Kurreck und J.Reusch, Mol.Phys. **30**, 1359 (1975)
- 3) B.Kirste, H.Kurreck, W.Lubitz und K.Schubert, Manuskript eingesandt
- 4) B.Kirste, H.Kurreck, K.Möbius, M.Plato und H.van Willigen, Manuskript in Vorbereitung; Thesis B.Kirste, FU Berlin 1977
- 5) Alle verwendeten Symbole sind konventionell
- 6) W.Harrer, H.Kurreck, J.Reusch und W.Gierke, Tetrahedron **31**, 625 (1975); W.Gierke, W.Harrer, B.Kirste, H.Kurreck und J.Reusch, Z.Naturforsch. **31b**, 965 (1976)
- 7) R.Biehl, W.Lubitz, K.Möbius und M.Plato, J.Chem.Phys. **66**, 2074 (1977) und Zitate darin
- 8) K.Hinrichs, B.Kirste, H.Kurreck und J.Reusch, Tetrahedron **33**, 151 (1977)
- 9) W.Brosler, B.Kirste, H.Kurreck, J.Reusch und M.Plato, Z.Naturforsch. **31b**, 974 (1976)