

ÜBER GALVINOLE UND GALVINOXYLE—IV

UNTERSUCHUNG DYNAMISCHER EFFEKTE AN GALVINOXYL-DUBLETT-RADIKALEN MIT ENDOR-IN-LÖSUNG¹

K. HINRICHS,† B. KIRSTE,† H. KURRECK* und J. REUSCH

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland

(Received in Germany 2 January 1976; Received in the UK for publication 5 July 1976)

Zusammenfassung—Mit Hilfe der EPR- und ENDOR-Spektroskopie läßt sich an Dublett-Galvinoxylen eine signifikante Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten und auch des Spektrenhäufigkeit feststellen, wenn der Methin-Wasserstoff durch sperrige Reste substituiert ist. Die Mechanismen dieser dynamischen Effekte werden kurz diskutiert; zumindest in einem Fall kann auf eine behinderte Rotation geschlossen werden.

Abstract—The ESR and ENDOR-in-solution spectra of several galvinoxyl doublet radicals are reported. The spectra exhibit a significant temperature dependence of line widths and line positions. This dynamic behaviour can be interpreted as being due to a large steric interference between the bulky substituent at the methine carbon and the aroxyl rings. The possible mechanisms of the rate processes are briefly discussed.

EINLEITUNG

Die Untersuchung zeitabhängiger Strukturphänomene mit Hilfe der magnetischen Resonanzspektroskopie hat in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erlangt. So haben sich für das Studium von Elektronentransferprozessen und der behinderten Rotation an freien Radikalen die EPR- und die ENDOR-Spektroskopie in solchen Fällen bewährt, in denen die Lebensdauer der Einzelzustände dem "EPR-Zeitfenster" entspricht, also in den Schranken von 10^{-4} – 10^{-9} sec liegt. Beispielsweise konnte an den Radikationen des 4,4' - Dinitro - diphenylmethans und des sym. 4,4' - Dinitro - diphenyläthans gezeigt werden,² daß die beiden N-Kerne in ersterer Verbindung durch "schnellen" Elektronentransfer äquivalent werden, daß also das ungepaarte Elektron scheinbar über beide π -Systeme delokalisiert ist, während das EPR-Spektrum bei letzterem Radikal die Lokalisation der ungepaarten Spindichte auf nur eine Molekülhälfte anzeigt. Die Hindernispotentiale der Rotation beispielsweise der CH_2 -Gruppe im $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2$ -Radikal und der NO-Gruppe im Nitrosobenzol-Anion konnten mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht werden, die behinderte Rotation von Phenylringen in *o*- und *m*-Terphenyl-Radikationen und in substituierten Silacyclopentadienyl-Anionen konnte durch kombinierte EPR/ENDOR-Spektroskopie verfolgt werden.³

Besonders für die Untersuchung derartiger dynamischer Prozesse ist die Ergänzung der EPR durch ENDOR vorteilhaft, da die zeitabhängigen Phänomene durch die Modulation der isotropen HFS erhebliche Beiträge zur Linienbreite liefern können und dann die Auflösung der EPR-HFS-Spektren oft in einem solchen Maße verschlechtern, daß die Spektrinterpretation nicht mehr oder zumindest nicht mehr eindeutig möglich ist. In der ENDOR-Spektroskopie wird nämlich die Auflösung gegenüber EPR durch die Verringerung der Linienanzahl—relativ zur Gesamtbreite der Spektren—

verbessert, denn die Anzahl der erlaubten Übergänge verringert sich durch die Einschränkung der quantenmechanischen Auswahlregeln der EPR von $\Delta m_s = \pm 1$; $\Delta m_l = 0$ auf die im ENDOR-Experiment korrelierten Terme $\Delta m_s = 0$; $\Delta m_l = \pm 1$. Bei den hier untersuchten Verbindungen ist dieser Effekt besonders eindrucksvoll an den Übergängen mit kleiner Kopplungskonstante und auch am Hochtemperaturspektrum der Verbindung **6b** zu erkennen (vgl. Abb. 1). Der Vorteil der erhöhten Auflösung wird auch nicht wesentlich durch die Tatsache eingeschränkt, daß die ENDOR-Signalintensität gegenüber EPR um den Faktor 100 verringert wird; bezogen auf NMR ist sie—bedingt durch die Quantentransformation (Nachweis der NMR-Absorption durch die EPR)—um etwa 10^3 größer.

In früheren Arbeiten dieser Serie konnten wir zeigen,⁴ daß sich das Galvinoxyl-System für die Behandlung von Problemen der magnetischen Resonanz an paramagnetischen organischen Molekülen besonders eignet, erstens, weil sich durch die metallorganische Synthese nahezu beliebig strukturierte Mono- oder Oligo-Galvinoxyle gewinnen lassen, zweitens, weil es zumindest bei den Bis-Galvinoxylen möglich ist, die einzelnen (Galvinoxyl-) Oxidationsstufen selektiv einzustellen, drittens, weil die radikalischen Systeme ungewöhnlich stabil sind und schließlich viertens, weil sich bei den Ein- und bei den Mehrspinsystemen dieser Verbindungsklasse meist gut interpretierbare EPR-Spektren erhalten lassen.

In dieser Arbeit soll über die Synthese sowie über die EPR- und ENDOR-Spektroskopie solcher Dublett-Radikale aus dem Galvinoxyl-System berichtet werden, bei denen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Habitus der magnetischen Resonanzspektren auftritt.

SYNTHESEN UND EPR/ENDOR-MESSUNGEN

Die Synthese der zur Darstellung der Galvinoxyle erforderlichen Galvinole erfolgte mit Hilfe der von uns kürzlich beschriebenen metallorganischen Umsetzung der jeweiligen Carbonsäureester mit (2,6-Di-*tert*-butyl-

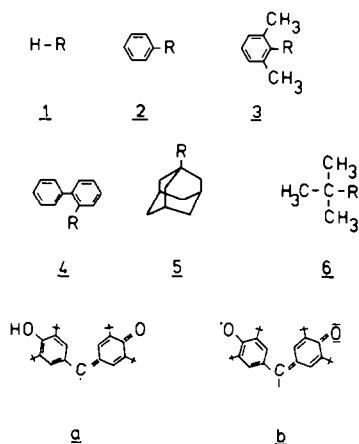
†Die Arbeit enthält Teile der beabsichtigten Dissertationen K. Hinrichs und B. Kirste (FU Berlin).

4 - lithiumphenoxy) - trimethylsilan.⁵ Die Galvinoxyle bilden sich durch Oxidation der Galvinole mittels PbO_2 oder mittels alkalischer $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Lösung. Dabei können die Radikale *in situ* erzeugt oder zuvor in Substanz isoliert und dann direkt eingesetzt werden.⁶

Die EPR-Messungen wurden grundsätzlich in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, so daß die Temperatureffekte in der EPR über den gesamten Temperaturbereich von ca. 180–350 K an jeweils einer Probe

studiert werden konnten. In der ENDOR-Spektroskopie hängt das optimale "ENDOR-Enhancement" nach der Beziehung $W_N/W_e = C \times (\eta/T)^2$ jedoch außerordentlich kritisch von Temperatur und Viskosität des Lösungsmittels ab.[†] So konnte das Lösungsmittel Toluol optimal nur im Tieftemperaturbereich zwischen 160 und 200 K verwendet werden, während bei höheren Temperaturen Mineralöle eingesetzt werden mußten. Es war mithin nicht möglich, das Verhalten einer bestimmten Radikal-Lösung über den gesamten Temperaturbereich zu verfolgen.

†Die Symbolisierung der einzelnen Größen ist konventionell.



R = a: Galvinole
 R = b: Galvinoxyle

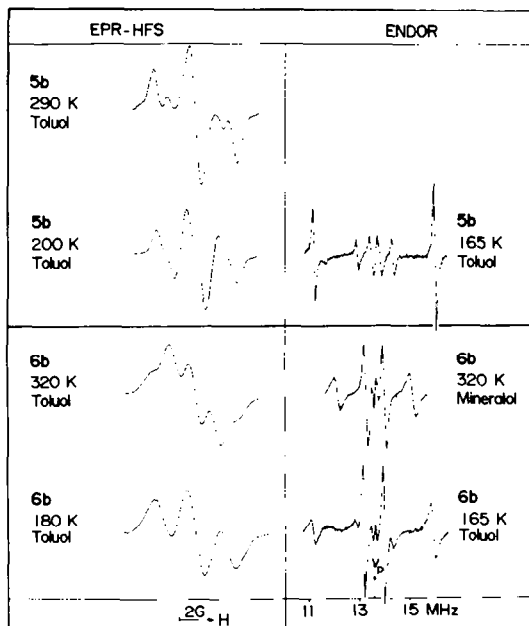
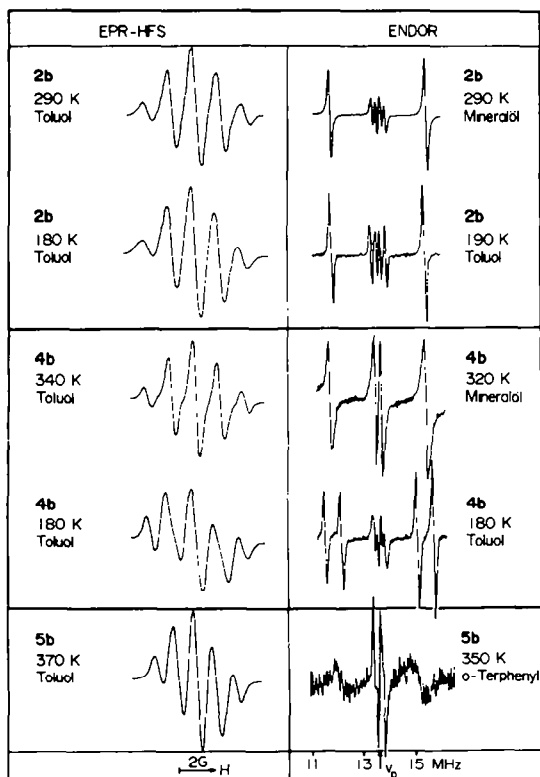


Abb. 1. EPR- und ENDOR-in-Lösung Spektren der Galvinoxyle; neben den Spektren: Chiffre der Verbindung, Meßtemperatur und Lösungsmittel.

MEßERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zunächst sei auf die Spektren der Referenzverbindungen **1b** und **2b** eingegangen. Aus dem EPR- und dem ENDOR-Spektrum von **2b**, siehe Abb. 1, ergibt sich die Äquivalenz der beiden Aroxyringe der Galvinoxyl-Komponente, wobei EPR- und ENDOR-Experiment für die vier *m*-Protonen gleiche Kopplungskonstanten ergeben, die zudem für **1b** und **2b** nahezu (~4%) übereinstimmen (vgl. Tabelle 1). In beiden Verbindungen ist also die ungepaarte Spindichte vollständig über das Galvinoxyl-System delokalisiert. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und der Kopplungskonstante ist im untersuchten Bereich gering; **1b** und **2b** zeigen insofern keine Besonderheiten.

Interessant ist nun die Frage, wie sich der Ersatz des Methinprotons in **1b** bzw. des unsubstituierten Phenylringes in **2b** durch raumerfüllendere Substituenten auf das spektroskopische Verhalten des Galvinoxyls auswirkt. Die Einführung zweier *o*-ständiger Methylgruppen in Verbindung **2b**, also der Übergang zu **3b**, bewirkt keine Veränderungen hinsichtlich Kopplungskonstante und Temperaturverhalten der HFS, vgl. Tabelle 1. Anders verhält sich jedoch das Galvinoxyl **4b**—ein *o*-Phenyl-substituiertes **2b**—, dessen EPR- und ENDOR-Spektren drastisch temperaturabhängig sind, wie die Abb. 1 zeigt. Während sowohl EPR- als auch ENDOR-Spektrum im Hochtemperaturbereich bezüglich Linienbreite und Kopplungskonstante völlig denjenigen der vorstehend beschriebenen Galvinoxyle **1b**, **2b** und **3b** entsprechen (vier äquivalente *m*-Protonen der Galvinoxyl-Komponente), nimmt die Linienbreite der HFS-Einzelkomponenten im EPR-Spektrum beim Abkühlen zu und die binomiale Intensitätsverteilung (1:4:6:4:1) ist nicht mehr gegeben. Im Tieftemperatur-ENDOR-Spektrum erhält man für die *m*-Protonen zwei verschiedene Absorptionen—mit etwa gleichem Abstand von der Hochtemperaturabsorption zur niederen und zur höheren NMR-Frequenz—, mithin sind die *m*-Protonen des Galvinoxyl-Restes nicht mehr äquivalent. Der Temperatureffekt läßt sich mit der Annahme einer behinderten Rotation verstehen. Setzt man voraus, daß die Lebensdauer τ_0 des Einzelzustandes viel größer ist als die Dauer des eigentlichen Rotationsvor-

gangs τ , so kann man den dynamischen Prozeß als Ratenprozeß ansehen und die Änderung der spektroskopischen Daten mit der T-Abhängigkeit von τ_0 interpretieren— τ_0 wird mit abnehmender Temperatur *T* größer und im Sinne der EPR-Zeitskala wird schließlich nur eine definierte Konformation erfaßt.

Die Verbindungen **5b** und **6b** zeigen zwar ebenfalls temperaturabhängige EPR- und ENDOR-Spektren, es liegen jedoch möglicherweise andere Verhältnisse vor (vgl. Abb. 1). So geht das im Habitus den Galvinoxylen **1b**, **2b** und **3b** ähnliche Hochtemperatur-1:4:6:4:1-Quintett des EPR-Spektrums von **5b** beim Abkühlen über ein Raumtemperatur-Spektrum, in dem die zweite und vierte Komponente des Quintetts deutlich verkleinerte relative Signalamplituden zeigen, in ein 1:2:1-Linientriplett bei der Temperatur 180 K über. Die größte Kopplungskonstante ändert sich dabei signifikant von 2.97 MHz (350 K) auf 4.88 MHz (190 K). Mit diesen EPR-Daten sind die ENDOR-Messungen konsistent. Sehr ähnlich verhält sich Verbindung **6b**, nur daß hier die EPR-Spektren besonders im Hochtemperaturbereich—möglicherweise durch die unaufgelöste Protonen-HFS der zentralen *tert*-Butylgruppe—schlechter aufgelöst sind (vgl. Abb. 1). Bei beiden Systemen **5b** und **6b** ist die Hochtemperaturkopplung kleiner als die der üblichen Galvinoxyle ($a_{(2b)} = 3.80$ MHz (290 K), $a_{(5b)} = 3.0$ MHz (350 K), $a_{(6b)} = 2.96$ MHz (320 K)), während die Tieftemperaturkopplung wesentlich größer und mit derjenigen von Phenoxyl-Radikalen vergleichbar ist ($a_{(5b)} = 4.79$ MHz (165 K), $a_{(6b)} = 4.77$ MHz (165 K), $a_{\text{Tert-butyl-phenoxyl}} = 4.86$ MHz (300 K)). Die Moleküle **5b** und **6b** verhalten sich demnach so, als ob sich das ungepaarte Elektron im Hochtemperaturbereich (wie üblich) vollständig über das Galvinoxyl-System delokalisiert, während es im Tieftemperaturbereich nur auf jeweils einen Phenylring der Galvinoxyl-Komponente lokalisiert zu sein scheint. Möglicherweise beruht der Temperatureffekt bei diesen Verbindungen auf einem (temperaturabhängigen) Elektronentransfer-Prozeß zwischen den aus sterischen Gründen nicht konjugierten Aroxy-Ringen oder aber die Resonanzwechselwirkung zwischen beiden Aroxy-Ringen über das zentrale C-Atom hinweg wird

Tabelle 1. Kopplungskonstanten (MHz) der Galvinoxyle aus den EPR- und ENDOR-Messungen; Meßtemperaturen in K in Klammern; Lösungsmittel Toluol bzw. Mineralöl (††) bzw. *o*-Terphenyl (†††). Die Tieftemperatur-EPR-Kopplungskonstante von **4b** läßt sich dem Spektrum ohne Simulierung nicht entnehmen

	<i>m</i> -Protonen				andere Protonen	
	Hochtemperatur		Tieftemperatur		Hochtemperatur	Tieftemperatur
	EPR	ENDOR	EPR	ENDOR	ENDOR	ENDOR
1b †	3.90	3.94††	3.76	3.76		
	(300)	(290)	(190)	(180)		
2b	3.76	3.80††	3.62	3.61		
	(290)	(290)	(180)	(190)		
3b	3.78	3.81††	3.59	3.67	0.29††	0.38; 0.15
	(300)	(310)	(160)	(165)	(310)	(165)
4b	3.76	3.72††		4.19; 2.94	0.23††	0.41; 0.15
	(340)	(320)		(180)	(320)	(180)
5b	2.97	3.0†††	4.88	4.79	0.32†††	1.42; 0.35
	(370)	(350)	(200)	(165)	(350)	(165)
6b	3.1	2.96††	5.0	4.77	0.72; 0.16††	1.39; 0.82
	(320)	(320)	(180)	(165)	(320)	(165)

†EPR-Kopplungskonstante des Methinprotons: 16.34 (300); 16.48 (190).

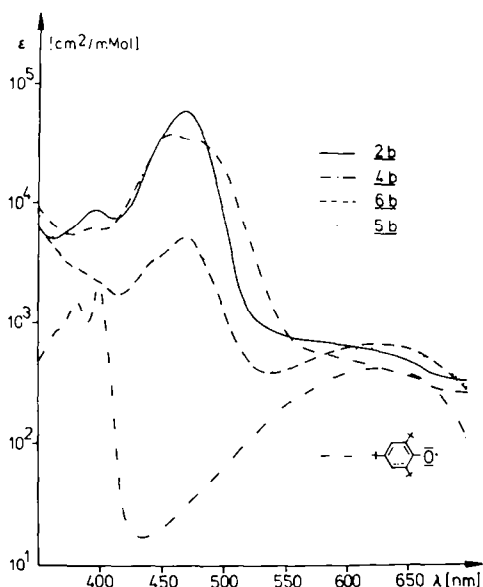


Abb. 2. Vergleich der Elektronenspektren verschiedener Galvinoxyle untereinander und mit dem 2,4,6-Tri-tert-butylphenoxy.

beim Abkühlen durch Konformationsänderungen verringert. Ergänzend sei noch erwähnt, daß die Änderungen der Kopplungskonstanten mit der Temperatur auch mit erheblichen Linienbreitenvariationen einzelner Resonanzsignale verbunden sind (siehe Abb. 1).

Interessanterweise deuten auch die Elektronenspektren der hier untersuchten Radikale auf die unterschiedliche Natur der dynamischen Effekte beim Galvinoxyl **4b** einerseits und bei **5b** bzw. **6b** andererseits hin: Während das Elektronenspektrum des Galvinoxyls **4b** demjenigen der Referenz-Galvinoxyle **1b**, **2b** und **3b** sehr ähnlich ist (vgl. Abb. 2), sind die Spektren von **5b** und **6b** hinsichtlich der Bandenform und -intensität eher mit dem Elektronenspektrum des Tri-tert-butylphenoxy's vergleichbar. Auch dieses Ergebnis spricht für die Annahme, daß **5b** und **6b** auch im Sinne der "UV-Zeitskala" völlig andere π -Systeme enthalten, als sie bei den üblichen Galvinoxylen—einschließlich **4b**—vorliegen.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es bei sterisch gehinderten Galvinoxylen eine Reihe interessanter dynamischer Effekte unterschiedlicher Natur gibt, deren genaue mechanistische Interpretation allerdings noch eingehenderer Untersuchungen bedarf. Weitere diesbezügliche Studien unter Einschluß ähnlich strukturierter Verbindungen sind im Gange.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckmann DK-2-Spektrophotometer bei Raumtemp. in Küvetten der Schichtdicke 1 cm aufgenommen.

Die EPR-Messungen erfolgten mit einem AEG-12X-Elektronenresonanzspektrometer (125 kHz-Feldmodulation). Zur Aufnahme der ENDOR-Spektren diente ein AEG-20XT-Elektronenresonanzspektrometer in Verbindung mit einem ENDOR-Zusatz der Fa. AEG. Der ENDOR-Sender arbeitet im kontinuierlichen (cw-) Betrieb; NMR-Feld 35 Gauss im rotierenden Koordinatensystem; maximale Ausgangsleistung 1 kW. Die ENDOR-Signale haben die Form von differenzierten Absorptionslinien, sie werden direkt über der NMR-Frequenz registriert. Im einzelnen entspricht der Spektrometereaufbau völlig demjenigen, wie er kürzlich von anderer Seite eingehender beschrieben worden ist.⁷

1 - [(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-methyl]-2,6-dimethylbenzol (3) und 1 - [(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-methyl]-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-decan (5)

Die metallorganische Synthese der Galvinoxyle erfolgte in Analogie zu der von uns bereits früher³ ausführlich beschriebenen Vorschrift. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die angegebenen Ausbeuten entsprechen Durchschnittswerten aus mehreren Ansätzen. Ansatz: 5 g (14 mmol) (4-Brom-2,6-di-tert-butylphenoxy)trimethylsilan; 9 ml 20%iges n-hexanisches Butyllithium; 2.15 ml N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin und 0.92 g (5.6 mmol) 2,6-Dimethylbenzoesäuremethylester bzw. 1.1 g (5.6 mmol) Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-decan-1-carbonsäuremethylester. (3): C₃₇H₄₆O₂ (526.8) Ber. C, 84.36; H, 9.57; Gef. C, 84.86; H, 9.65. Schmp. 212°C. Ausb. 76%. (5): C₃₉H₅₀O₂ (556.9) Ber. C, 84.12; H, 10.14; Gef. C, 84.14; H, 9.73. Schmp. 217°C. Ausb. 80%.

Danksagungen—Die Autoren danken Herrn Dipl.-Chem. W. Lubitz für die intensive Hilfe bei der Installation des ENDOR-Spektrometers, den chemisch-technischen Assistentinnen E. Brinkhaus, J. Erdmann und H. Kowolik für die Mitarbeit und Herrn Dr. R. Biehl vom Institut für Molekülphysik der FU Berlin für viele Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit. H. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- Mitt.: W. Broser, B. Kirste, H. Kurreck und J. Reusch, *Z. Naturforsch.* **31b**, 974 (1976).
- J. E. Harriman und A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **39**, 778 (1963).
- vgl. z.B.: G. Golde, K. Möbius und W. Kaminski, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1214 (1969); W. Kaminski und K. Möbius, *Ibid.* **25a**, 635 (1970); C. von Borczyskowski, K. Möbius und M. Plato, *J. Magn. Resonance* **17**, 202 (1975).
- vgl. *l.c.*¹ und Literaturzitate dort.
- 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).
- K.-P. Dinse, K. Möbius und R. Biehl, *Z. Naturforsch.* **28a**, 1069 (1973).