

ESR-Untersuchung der behinderten Rotation der Acetyl-Gruppe in einigen para-X-Acetophenon-Anionradikalen

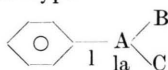
W. KAMINSKI

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 639–641 [1970]; eingegangen am 10. März 1970)

The anion radicals of para-X-acetophenone ($X = \text{NO}_2$, CH_3 , H , Br , OCH_3) were generated by electrolytic reduction in N,N-dimethylformamide solution. The temperature dependence of the ESR spectrum of para-nitroacetophenone(–) indicates restricted rotation of the acetyl group relative to the rest of the molecule. A complete line-shape analysis of the spectrum at various temperatures leads to Arrhenius-parameters $E_a = (8.9 \pm 0.5)$ kcal/mol and $^{10}\log k_0 = 12.7 \pm 0.3$. The other radical anions show magnetic nonequivalence of their meta protons up to the highest temperature at which the spectra were observable. This enables us to set a lower limit to their potential barriers of about 11...12 kcal/mol, depending on the para substituent.

In Radikalen des Typs



mit $B \neq C$ kann häufig eine magnetische Nichtäquivalenz der beiden Ortho- bzw. der beiden Meta-Positionen beobachtet werden. Sie äußert sich im hochaufgelösten Elektronenresonanzspektrum durch unterschiedliche ortho- bzw. meta-Aufspaltungskonstanten. Aus der Beobachtbarkeit einer solchen Nichtäquivalenz Δa folgt, daß die Austauschfrequenz k zwischen den beiden Molekülkonformationen I und II



kleiner sein muß als Δa , d. h. daß die Rotation um die Bindung 1 – 1a behindert ist^{1a, 1b}.

Ein quantitatives Maß für die Rotationsbehinderung ist das Hinderungspotential E_a . Zwischen E_a und k besteht nach DAS^{2a} (unter gewissen Voraussetzungen^{2b}) der Zusammenhang

$$k = k_0 \exp\{-E_a/RT\}, \quad (1)$$

so daß bei unbekanntem Frequenzfaktor k_0 zur Bestimmung von E_a die Austauschrate k als Funktion der Temperatur ermittelt werden muß.

Kennt man k_0 und eine untere oder obere Grenze für k , dann läßt sich nach Gl. (1) eine obere oder

untere Grenze für das Hinderungspotential angeben.

In dieser Arbeit wurden k_0 und E_a für para-X-Acetophenon(–) mit $X = \text{NO}_2$ durch Bestimmung von $k = k(T)$ nach der Methode von GUTOWSKY und HOLM^{3, 2b} bestimmt. Unter der Annahme eines für alle untersuchten Moleküle ($X = \text{NO}_2$, CH_3 , H , Br , OCH_3) in Näherung gleichen Frequenzfaktors konnte für die übrigen Radikalanionen eine untere Grenze des Hinderungspotentials angegeben werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Radikalanionen wurden elektrolytisch in Dimethylformamid / Tetrapropylammoniumperchlorat wurde zwischen -32°C und $+49^\circ\text{C}$ beobachtet⁴.

Das ESR-Spektrum von para-Nitroacetophenon Abb. 1 zeigt das Halbspektrum bei -32°C . Bei dieser Temperatur sind sämtliche Aufspaltungskonstanten verschieden. Die Differenz der ortho-Aufspaltungskonstanten beträgt

$$\Delta a_o = 0,052 \text{ Oe } (\cong 1,46 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1})$$

und die der meta-Aufspaltungskonstanten

$$\Delta a_m = 0,372 \text{ Oe } (\cong 1,05 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}).$$

Mit wachsender Temperatur nimmt die Linienbreite der zu antiparallelen ortho-Kernspins gehörenden Linien zu, und bei etwa -2°C ist die Nichtäquivalenz der ortho-Positionen verschwunden. Die durch behinderte Rotation korrelierten Linien^{1b} zu

Sonderdruckanforderungen an W. KAMINSKI, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.

^{1a} Vgl. A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row 1967, p. 204.

^{1b} loc. cit. ^{1a}, p. 213.

^{1c} loc. cit. ^{1a}, p. 207.

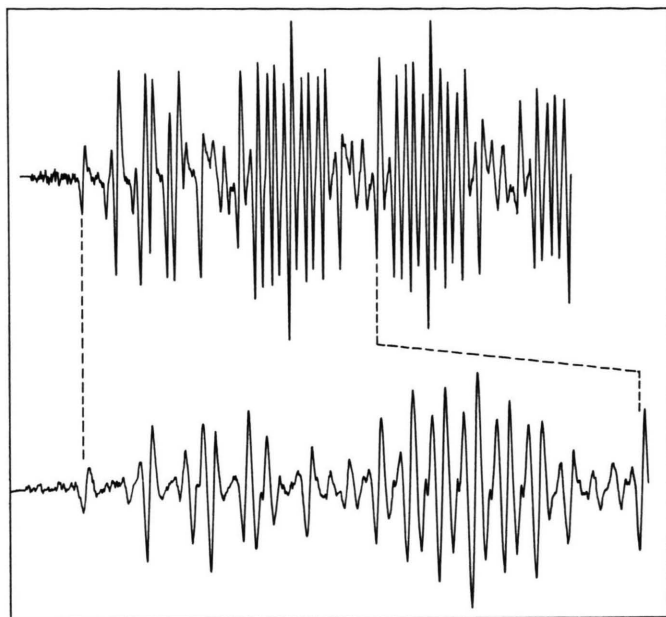
^{2a} T. P. DAS, J. Chem. Phys. **27**, 763 [1957].

^{2b} Vgl. Ref. 7.

³ H. S. GUTOWSKY u. C. H. HOLM, J. Chem. Phys. **25**, 1228 [1956].

⁴ Die Elektronenresonanzspektren wurden mit einem AEG-Spektrometer vom Typ 20 X mit Temperiereinrichtung und NMR-Feldmesser aufgenommen.





← Abb. 1. Halbspektrum des para-Nitroacetophenon-Radikalanions bei -32°C und hochauflösender Ausschnitt.

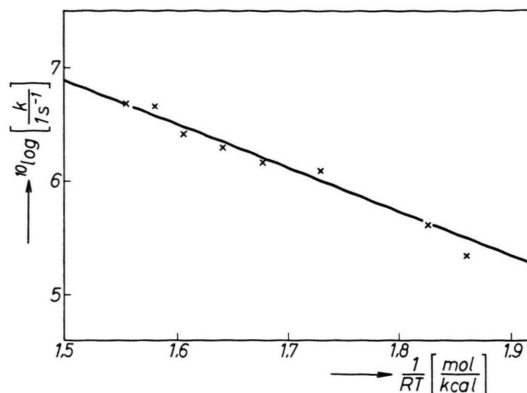
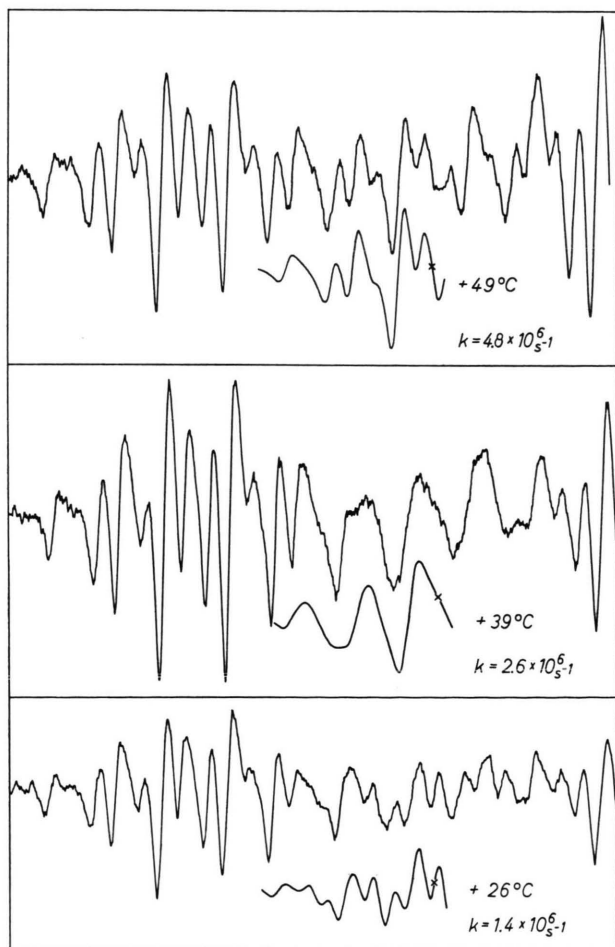


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Austauschrate k ; $10 \log k = f(1/RT)$.



antiparallelen ortho-Kernspins sind zu einer einzigen Linie zusammengefallen. Die Austauschrate beträgt jetzt $k = \pi \Delta a_m / \sqrt{2} \text{ }^{10} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Auch die Linien zu antiparallelen meta-Kernspins sind bei dieser Temperatur bereits stark verbreitert und bei Zimmertemperatur besitzt das Spektrum die schon von RIEGER und FRAENKEL⁵ beobachteten und in unserem Sinne gedeuteten *alternierenden Linienbreiten*. Bei weiterer Temperaturerhöhung fallen auch die korrelierten Linien zu antiparallelen meta-Kernspins zusammen. Die zweite Koaleszenztemperatur liegt bei $+39^{\circ}\text{C}$. Die Austauschrate beträgt hier $2,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

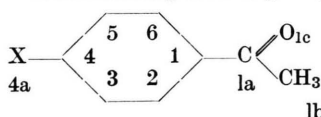
Abb. 2 zeigt drei hochauflöste Spektrenauschnitte in der Umgebung der oberen Koaleszenztemperatur und die zugehörigen computer-simulierten Fragmente. Die Linienform als Funktion von k in der Umgebung des Koaleszenzpunktes wurde nach der Theorie von GUTOWSKY und HOLM³ berechnet^{2b}. Bei den Fragmenten handelt es sich um das Halbspektrum der Linien, die zu antiparallelen meta-Kernspins und einer Stickstoff-Kernspinquantenzahl $m_s = +1$ gehören. Die Rechnungen wurden mit einer mittleren ortho-Aufspaltung von $\bar{a}_0 = 0,530 \text{ Oe}$ und einem den Randlinien des Spektrums entnom-

⁵ P. H. RIEGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2811 [1962].

← Abb. 2. Ausschnitt des Spektrums in der Umgebung der oberen Koaleszenztemperatur mit computer-simulierten Fragmenten.

X	a_{1b}	a_{4a}	\bar{a}_0	\bar{a}_m	Δa_0	Δa_m	$^{\circ}\text{C}$ t_{\max}	E_{\min} kcal/mol
—NO ₂	0,740	5,750	0,565	2,830	0,052	0,372	—	—
—CH ₃	6,580 ^a	6,500 ^a	4,190	1,180	0,540	0,180	53	10,7
—H	6,825	6,620	3,999	0,969	0,537	0,184	80	12,1
—Br	6,890	—	4,010	0,963	0,541	0,197	65	11,8
—OCH ₃	7,600	0,422	4,422	1,288	0,714	0,129	26	10,9

^a Die Zuordnung der fast gleichgroßen CH₃-Aufspaltungskonstanten ist ungewiß.



Tab. 1. Aufspaltungskonstanten (in Oe) bei -32°C , maximale Beobachtungstemperaturen und untere Schranken der Hinderungspotentiale.

menen empirischen Intensitätsverhältnis für das Linien-Triplett der ortho-Aufspaltung durchgeführt. Die Linienbreite der ungestörten Randlinien betrug 0,118 Oe.

Abb. 3 zeigt die so ermittelten Austauschraten als Funktion der Temperatur. Der lineare Zusammenhang zwischen $^{10}\log k$ und $1/RT$ entspricht Gl. (1) und ergibt

$$E_a = (8,9 \pm 0,5) \text{ kcal/mol und } ^{10}\log k_0 = 12,7 \pm 0,3.$$

Die ESR-Spektren der übrigen untersuchten Acetophenone konnten wegen ihrer guten Auflösung leicht durch die jeweils erforderliche Anzahl Aufspaltungskonstanten gedeutet werden. Bei der Zuordnung der Aufspaltungskonstanten orientierten wir uns an den Verhältnissen im unsubstituierten Acetophenon(—), das von STEINBERGER und FRAENKEL⁶ bereits ausführlich untersucht wurde. Tabelle 1 enthält die bei -32°C in DMF gemessenen Aufspaltungskonstanten und die Temperatur t_{\max} , bis zu welcher die Aufspaltung Δa_m ohne erkennbare Verbreiterung der korrelierten Linien beobachtet werden konnte. Bei noch höheren Temperaturen verhinderten ein zu schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis oder allgemeine Linienverbreiterung eine weitere Beobachtung von Δa_m .

Wie am Beispiel des para-Nitroacetophenons gesehen werden konnte, ist die beginnende Linienverbreiterung korrelierter Linien mindestens 50°C

unterhalb des Koaleszenzpunktes bereits zu erkennen. Die Koaleszenz der beobachteten Linien ist also frühestens bei einer Temperatur $t_{\max} + 50^{\circ}\text{C}$ zu erwarten. Unter der Annahme eines für alle untersuchten Moleküle gleichen Frequenzfaktors $k_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ lassen sich damit die in der rechten Spalte von Tab. 1 angegebenen unteren Grenzen E_{\min} der Hinderungspotentiale berechnen ($E_a \geq E_{\min}$). Para-Nitroacetophenon(—) besitzt also ein um mindestens 2 kcal/mol kleineres Hinderungspotential als die übrigen untersuchten Radikale.

Es erscheint naheliegend, die Höhe der Hinderungspotentiale mit der elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Wirkung der para-Substituenten in Verbindung zu bringen und damit die Hinderungspotentiale als Resonanzenergie zu interpretieren. In diesem Sinne haben wir bereits zwei andere Radikale untersucht^{7,8}. Zuvor soll jedoch in einer weiteren Arbeit die Abhängigkeit des Hinderungspotentials von äußeren Einflüssen wie Lösungsmittel, Leitfähigkeit und Konzentration untersucht werden. Erst danach kann entschieden werden, ob das Hinderungspotential eines Radikals ein *interner* Molekülparameter ist.

Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER und Herrn Prof. Dr. K. MÖBIUS bin ich für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Bereitstellung von Sachmitteln.

⁶ N. STEINBERGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **40**, 723 [1964].

⁷ G. GOLDE, K. MÖBIUS u. W. KAMINSKI, Z. Naturforsch. **24 a**, 1214 [1969].

⁸ W. KAMINSKI u. K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **25 a**, 635 [1970].