

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

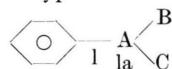
W. KAMINSKI

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

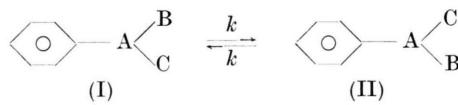
(Z. Naturforsch. 25 a, 639—641 [1970]; eingegangen am 10. März 1970)

The anion radicals of para-X-acetophenone ( $X = \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Br}, \text{OCH}_3$ ) 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  $E_a = (8.9 \pm 0.5) \text{ kcal/mol}$  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  $11 \dots 12 \text{ kcal/mol}$ , depending on the para substituent.

In Radikalen des Typs



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



kleiner sein muß als  $\Delta a$ , d. h. daß die Rotation um die Bindung  $1 - 1\text{a}$  behindert ist<sup>1a, 1b</sup>.

Ein quantitatives Maß für die Rotationsbehinderung ist das Hinderungspotential  $E_a$ . Zwischen  $E_a$  und  $k$  besteht nach DAS<sup>2a</sup> (unter gewissen Voraussetzungen<sup>2b</sup>) 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<sup>3, 2b</sup> bestimmt. Unter der Annahme eines für alle untersuchten Moleküle ( $X = \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Br}, \text{OCH}_3$ ) in Näherung gleichen Frequenzfaktors konnte für die übrigen Radikalionen eine untere Grenze des Hinderungspotentials angegeben werden.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Radikalionen wurden elektrolytisch in Dimethylformamid / Tetrapropylammoniumperchlorat wurde zwischen  $-32^\circ\text{C}$  und  $+49^\circ\text{C}$  beobachtet<sup>4</sup>.

Das ESR-Spektrum von para-Nitroacetophenon Abb. 1 zeigt das Halbspektrum bei  $-32^\circ\text{C}$ . Bei dieser Temperatur sind sämtliche Aufspaltungskonstanten verschieden. Die Differenz der ortho-Aufspaltungskonstanten beträgt

$$\Delta a_0 = 0,052 \text{ Oe} (\triangle 1,46 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1})$$

und die der meta-Aufspaltungskonstanten

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

Mit wachsender Temperatur nimmt die Linienbreite der zu antiparallelen ortho-Kernspins gehörenden Linien zu, und bei etwa  $-2^\circ\text{C}$  ist die Nichtäquivalenz der ortho-Positionen verschwunden. Die durch behinderte Rotation korrelierten Linien<sup>1b</sup> zu

<sup>2a</sup> T. P. DAS, J. Chem. Phys. **27**, 763 [1957].

<sup>2b</sup> Vgl. Ref. <sup>7</sup>.

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

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

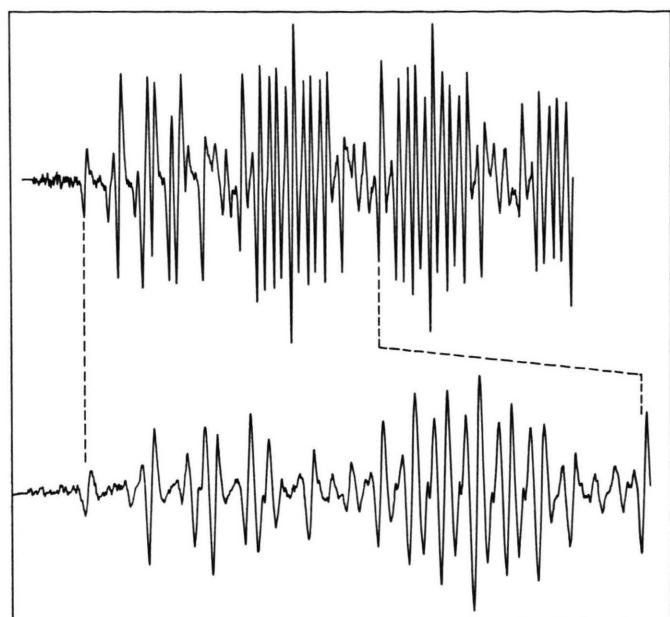


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



← Abb. 1. Halbspektrum des para-Nitroacetophenon-Radikalaniions bei  $-32^{\circ}\text{C}$  und hochauflöster Ausschnitt.

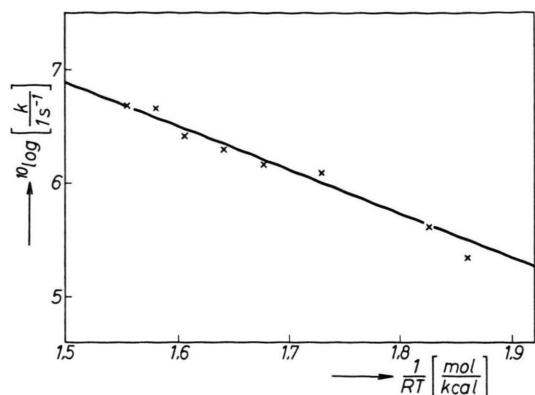
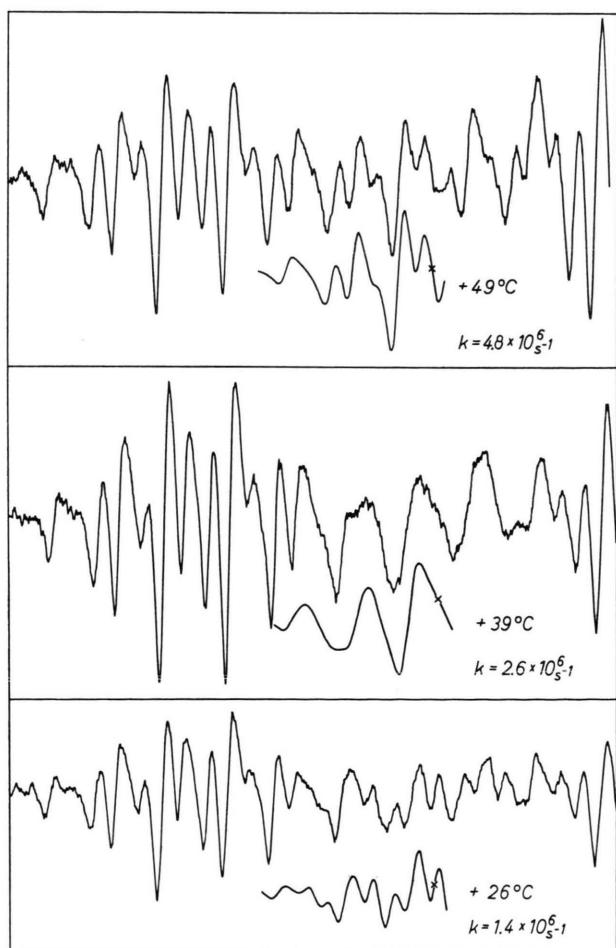


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Austauschrate  $k$ ;  $10 \log k = f(1/R T)$ .



antiparallelen ortho-Kernspins sind zu einer einzigen Linie zusammengefallen. Die Austauschrate beträgt jetzt  $k = \pi \Delta a_m / \sqrt{2} \text{ c} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . 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 FRAENKEL<sup>5</sup> 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  $2,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

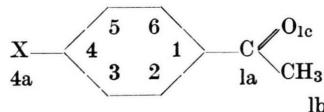
Abb. 2 zeigt drei hochauflöste Spektrenausschnitte in der Umgebung der oberen Koaleszenztemperatur und die zugehörigen computer-simulierten Fragmenten. Die Linienform als Funktion von  $k$  in der Umgebung des Koaleszenzpunktes wurde nach der Theorie von GUTOWSKY und HOLM<sup>3</sup> berechnet<sup>2b</sup>. 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-

<sup>5</sup> 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               | $a_{1b}$ | $a_{4a}$ | $\bar{a}_0$ | $\bar{a}_m$ | $\Delta a_0$ | $\Delta a_m$ | ${}^{\circ}\text{C}$ | $E_{\min}$ |
|-----------------|----------|----------|-------------|-------------|--------------|--------------|----------------------|------------|
|                 |          |          |             |             |              |              | $t_{\max}$           | kcal/mol   |
| $-\text{NO}_2$  | 0,740    | 5,750    | 0,565       | 2,830       | 0,052        | 0,372        | —                    | —          |
| $-\text{CH}_3$  | 6,580 a  | 6,500 a  | 4,190       | 1,180       | 0,540        | 0,180        | 53                   | 10,7       |
| $-\text{H}$     | 6,825    | 6,620    | 3,999       | 0,969       | 0,537        | 0,184        | 80                   | 12,1       |
| $-\text{Br}$    | 6,890    | —        | 4,010       | 0,963       | 0,541        | 0,197        | 65                   | 11,8       |
| $-\text{OCH}_3$ | 7,600    | 0,422    | 4,422       | 1,288       | 0,714        | 0,129        | 26                   | 10,9       |

a Die Zuordnung der fast gleichgroßen  $\text{CH}_3$ -Aufspaltungskonstanten ist ungewiß.



Tab. 1. Aufspaltungskonstanten (in Oe) bei  $-32^{\circ}\text{C}$ , 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

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

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 FRAENKEL<sup>6</sup> bereits ausführlich untersucht wurde. Tabelle 1 enthält die bei  $-32^{\circ}\text{C}$  in DMF gemessenen Aufspaltungskonstanten und die Temperatur  $t_{\max}$ , bis zu welcher die Aufspaltung  $\Delta a_m$  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  $\Delta a_m$ .

Wie am Beispiel des para-Nitroacetophenons gesehen werden konnte, ist die beginnende Linienverbreiterung korrelierter Linien mindestens  $50^{\circ}\text{C}$

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<sup>7,8</sup>. Zuvor soll jedoch in einer weiteren Arbeit die Abhängigkeit des Hinderungspotentials von äußeren Einflüssen wie Lösungsmittel, Leitersalz und Konzentration untersucht werden. Erst danach kann entschieden werden, ob das Hinderungspotential eines Radikals ein *interner* Molekülpараметer 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.

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

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

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