

Rotationsbarriere der Endgruppen bei Polymethinoxonolen verschiedener Kettenlänge

H. Oehling und F. Baer

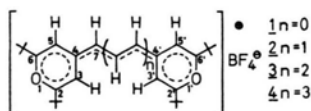
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Germany

(Z. Naturforsch. 31a, 1017–1018 [1976];
eingegangen am 5. Mai 1976)

Rotation Barrier of the End Groups of Polymethine Oxonols with Different Chain Lengths

Polymethine oxonols show temperature dependent ^1H -NMR-spectra because of restricted rotation of the end groups. The dependence of the value of the corresponding free enthalpy of activation ΔG^\ddagger on the length of the polymethine chain can be explained by the change of the π -electron contribution to ΔG^\ddagger .

Bei den Polymethinoxonolen $^1\mathbf{1} - \mathbf{4}$



führt Rotation um die Bindung C-4–C-7 bzw. C-4'–C-7' zum Austausch zwischen topomeren Formen. Die ^1H -NMR-Signale der Protonen H-3 bzw. H-3' und H-5 bzw. H-5' sind daher temperaturabhängig und gestatten die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die hieraus berechnete freie Enthalpie der Aktivierung kann zur Anzahl n der Kettenvinylgruppen in Beziehung gesetzt werden.

Mit einem Varian XL-100 NMR-Spektrometer wurden von den Verbindungen $\mathbf{1} - \mathbf{4}$ mit CD_3CN als Lösungsmittel NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Temperatur im Probenkopf wurde vor und nach jeder Messung mit einem Thermometer unter Meßbedingungen kontrolliert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden durch Vergleich mit simulierten Spektren ermittelt, die mit einem Rechenprogramm² gewonnen wurden. Die Spektren für den Fall $n=2$ finden sich in Abbildung 1.

Die Werte für die freie Aktivierungsenthalpie³ ΔG^\ddagger bei der Temperatur $T = 298^\circ\text{K}$ wurden durch lineare Regression mit der Beziehung von Eyring⁴ in der Form $\Delta G^\ddagger/4,57T = 10,32 - \lg(k/T)$ erhalten, die Werte für $\Delta G^\ddagger_{T_c}$ am Koaleszenzpunkt sind mit $\Delta G^\ddagger_{T_c} = 4,57T_c(9,97 + \log(T_c/\delta\nu))$ direkt aus den Meßwerten berechnet, wo $\delta\nu$ den Abstand der Signale der Protonen H₃ und H₅ bei tiefer Temperatur in Hz darstellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei der Verbindung $\mathbf{1}$ zeigt sich die sterische Hinderung der Protonen H-5 und H-5', die bereits beim

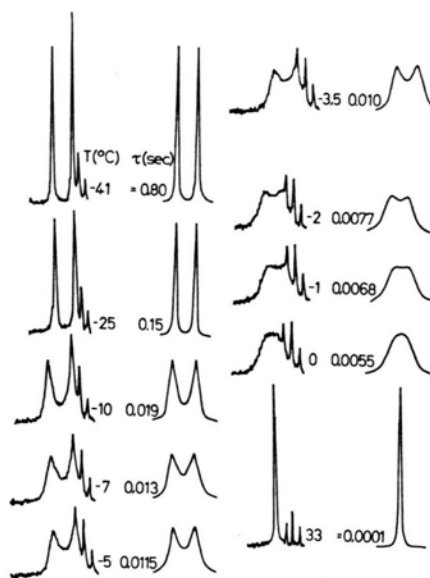


Abb. 1. Experimentelle und berechnete NMR-Spektren der Ringprotonen von $\mathbf{3}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. τ = halbe mittlere Lebensdauer der Topomeren.

Tabelle 1.

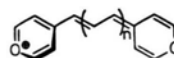
Verbin- dung	$\Delta G^\ddagger_{298^\circ\text{K}}$ in kcal/Mol	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$ in kcal/Mol	T_c K	ΔE^\ddagger_π in Einhei- ten von β	ΔE^\ddagger_π ^b in kcal/Mol
1	13,3	14,4	269	0,668	13,4
2	14,7	15,3	306	0,686	13,7
3	13,3	13,8	273	0,676	13,5
4	—	12,3– 12,6 ^a	250– 256 ^a	0,674	13,5

^a Wegen der geringen Signalintensität konnte die Koaleszenztemperatur nur ungenau bestimmt werden. Eine Linienformanalyse war nicht möglich.

^b Mit $\beta = 20$ kcal/Mol⁵.

Neutralradikal¹ nachgewiesen wurde, in einem besonders kleinen Betrag von ΔG^\ddagger an. Wegen der gegensinnigen Verdrillung der Bindung C-4–C-7 und C-4'–C-7' ist die Energie des Grundzustandes angehoben und die Energiebarriere damit erniedrigt. Bei den weiteren Verbindungen nimmt ΔG^\ddagger mit zunehmender Kettenlänge ab.

Der Unterschied ΔE^\ddagger_π der π -Elektronenenergien zwischen den Grundzuständen von $\mathbf{1} - \mathbf{4}$ und Übergangszuständen der Form



mit der positiven Ladung in der um 90° verdrillten Endgruppe gibt den Verlauf von ΔG^\ddagger gut wieder. Die in Tab. 1 angegebenen Werte von ΔE^\ddagger_π sind be-

rechnet mit der HMO-Methode unter Benutzung der an den Radikalen aus 1–4 ermittelten Parameterwerte¹. Bei 1 wurde für den Grundzustand der beim Neutralradikal aus 1 ermittelte Verdrillungswinkel $\varphi_{4,7} = \varphi_{4',7'} = 9^\circ$ angenommen.

¹ Diese Verbindungen wurden von uns an anderer Stelle auf ihre Fähigkeit zur Bildung stabiler Radikaler hin untersucht (H. Oehling u. F. Baer, *Org. Magn. Resonance*, im Druck). Die ¹H-NMR-Spektren der Kettenmethinprotonen wurden ebenfalls in diesem Zusammenhang diskutiert. Zur Darstellung der Verbindungen siehe Dissertation H. Oehling, Marburg 1975.

² H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Stuttgart 1973, S. 388.

³ Es erschien nicht zweckmäßig, die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger aus den Meßergebnissen zu berechnen, da

Da der Verlauf von ΔG^\ddagger allein aus dem Verhalten von ΔE_{π^\ddagger} gedeutet werden kann, ist anzunehmen, daß andere Anteile in ΔG^\ddagger , z.B. solche für die σ -Elektronenenergie, konstant sind und daß der Betrag der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger klein ist.

nach allgemeiner Erfahrung nur sehr ungenaue Werte erhalten werden. Siehe hierzu G. Binsch in L. M. Jackman and F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, London 1975.

⁴ A. Frost u. R. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1967.

⁵ A. G. Turner, *Methods in Molecular Orbital Theory*, S. 111, Prentice Hall, Inc., 1974.