

# Rotationsbarriere der Endgruppen bei Polymethinoxonolen verschiedener Kettenlänge

H. Oehling und F. Baer

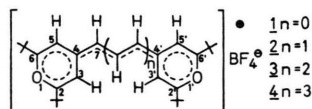
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Germany

(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  $^1\text{H}$ -NMR-spectra because of restricted rotation of the end groups. The dependence of the value of the corresponding free enthalpy of activation  $\Delta G^\ddagger$  on the length of the polymethine chain can be explained by the change of the  $\pi$ -electron contribution to  $\Delta G^\ddagger$ .

### Bei den Polymethinoxonolen $1-4$



führt Rotation um die Bindung C-4 – C-7 bzw. C-4' – C-7' zum Austausch zwischen topomeren Formen. Die  $^1\text{H}$ -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  $1-4$  mit  $\text{CD}_3\text{CN}$  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 Rechenprogramm<sup>2</sup> gewonnen wurden. Die Spektren für den Fall  $n=2$  finden sich in Abbildung 1.

Die Werte für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  bei der Temperatur  $T=298^\circ\text{K}$  wurden durch lineare Regression mit der Beziehung von Eyring<sup>4</sup> 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 H<sub>3</sub> und H<sub>5</sub> bei tiefer Temperatur in Hz darstellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei der Verbindung **1** zeigt sich die sterische Hinderung der Protonen H-5 und H-5', die bereits beim

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Baer, Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg.

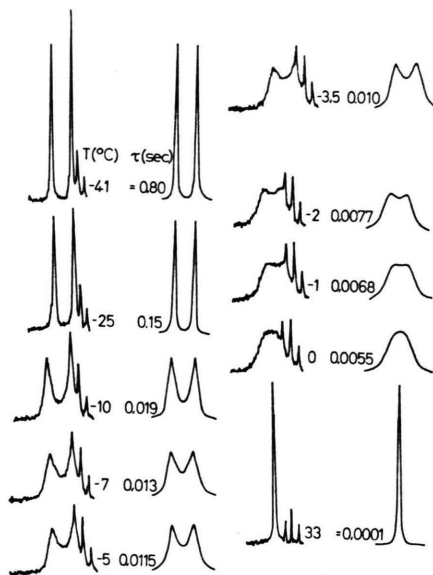


Abb. 1. Experimentelle und berechnete NMR-Spektren der Ringprotonen von **3** in Abhängigkeit von der Temperatur.  $\tau$  = halbe mittlere Lebensdauer der Topomeren.

Tabelle 1.

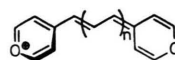
Verbin- dung	$\Delta G^\ddagger_{298^\circ\text{K}}$ in kcal/Mol	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$ in kcal/Mol	$T_c$ K	$\Delta E^\ddagger_\pi$ in Einheiten von $\beta$	$\Delta E^\ddagger_\pi$ in kcal/Mol
1	13,3	14,4	269	0,668	13,4
2	14,7	15,3	306	0,686	13,7
3	13,3	13,8	273	0,676	13,5
4	—	12,3 – 12,6 <sup>a</sup>	250 – 256 <sup>a</sup>	0,674	13,5

<sup>a</sup> Wegen der geringen Signalintensität konnte die Koaleszenztemperatur nur ungenau bestimmt werden. Eine Linienformanalyse war nicht möglich.

<sup>b</sup> Mit  $\beta = 20$  kcal/Mol<sup>5</sup>.

Neutralradikal<sup>1</sup> nachgewiesen wurde, in einem besonders kleinen Betrag von  $\Delta G^\ddagger$  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  $\Delta G^\ddagger$  mit zunehmender Kettenlänge ab.

Der Unterschied  $\Delta E^\ddagger_\pi$  der  $\pi$ -Elektronenenergien zwischen den Grundzuständen von  $1-4$  und Übergangszuständen der Form



mit der positiven Ladung in der um  $90^\circ$  verdrillten Endgruppe gibt den Verlauf von  $\Delta G^\ddagger$  gut wieder. Die in Tab. 1 angegebenen Werte von  $\Delta E^\ddagger_\pi$  sind be-



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 digitalized 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.

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

<sup>1</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Kettenmethinprotonen wurden ebenfalls in diesem Zusammenhang diskutiert. Zur Darstellung der Verbindungen siehe Dissertation H. Oehling, Marburg 1975.

<sup>2</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Stuttgart 1973, S. 388.

<sup>3</sup> Es erschien nicht zweckmäßig, die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  aus den Meßergebnissen zu berechnen, da

Da der Verlauf von  $\Delta G^\ddagger$  allein aus dem Verhalten von  $\Delta E_\pi^\ddagger$  gedeutet werden kann, ist anzunehmen, daß andere Anteile in  $\Delta G^\ddagger$ , z.B. solche für die  $\sigma$ -Elektronenenergie, konstant sind und daß der Betrag der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  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.

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

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