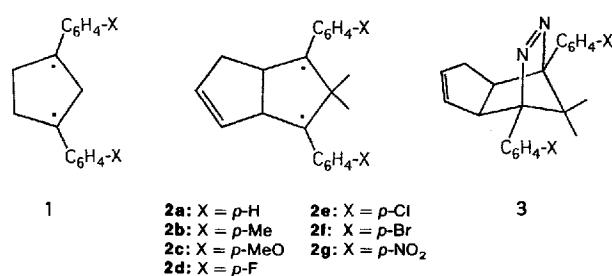


Substituenteneinflüsse auf die Nullfeldparameter von lokalisierten Triplet-1,3-Cyclopentadiyl-Diradikalen **

Von Waldemar Adam*, Lothar Fröhlich, Werner M. Nau,
Hans-Gert Korth und Reiner Sustmann*

Die ESR-Spektren von zahlreichen lokalisierten Triplet-Diradikalen^[1] können sehr einfach in einer Lösungsmittelmatrix bei 4–77 K aufgenommen werden^[2]. Die aus den Spektren erhältlichen Nullfeldparameter liefern wichtige Informationen über die elektronische Struktur der Diradikale^[3]. Hier ist insbesondere der *D*-Parameter von Interesse, da er ein empfindliches Maß für den mittleren Abstand *r* der beiden ungepaarten Elektronen ist^[4]. Entsprechend der Dipolnäherung^[5] nimmt *D* mit $1/r^3$ zu; für *r*-Werte im Bereich von 3.5 Å sollten bei einer Meßgenauigkeit von 0.5 mT Änderungen von *r* um 0.01 Å somit noch detektierbar sein. Leider ist zur Zeit noch wenig über Substituenteneffekte auf den *D*-Parameter in lokalisierten Triplet-Diradikalen bekannt^[6]. Eine Ausnahme bildet der Befund, daß Phenyl- und Vinylsubstituenten an den Radikalzentren in Übereinstimmung mit der erwarteten Delokalisierung zu kleineren *D*-Werten führen^[7].

Um diese Lücke zu schließen, war es wünschenswert, elektronische Substituenteneffekte auf den *D*-Parameter zu ermitteln, beispielsweise die Auswirkungen der *para*-Substitution in bisbenzylischen Triplet-1,3-Cyclopentadiyl-Diradikalen wie 1. Dabei stellte sich die Frage, ob die Delokalisierung des ungepaarten Elektronenspins auf die *para*-Substituenten den *D*-Parameter überhaupt meßbar verändert und ob die beobachteten Effekte mit bekannten Substituenteneffekten in benzylischen Monoradikalen in Einklang gebracht werden können. Als Modellsystem wählten wir die Serie der *para*-substituierten Diradikale 2, die sehr einfach durch Bestrahlung (400–320 nm) der entsprechenden Azoverbindungen 3 generiert werden können. Derartige Triplet-Diradikale sollten bei 77 K in Matrix hinreichend persistent sein^[8]. Die Azovorstufen 3 wurden durch Cycloaddition von Cyclopentadien und substituierten 4,4-Dimethyl-3,5-diphenylisopyratolen entsprechend einer für das Stammssystem publizierten, mehrstufigen Synthese dargestellt^[9].



Wie unsere ESR-Ergebnisse zeigen (Tabelle 1), verkleinert symmetrische *para*-Phenylsubstitution den Nullfeldparameter *D* in der Reihenfolge F > MeO > H ≈ Me > Br >

* Prof. Dr. W. Adam, L. Fröhlich, W. M. Nau
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

Prof. Dr. R. Sustmann, Dr. H.-G. Korth
Institut für Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5, D-45141 Essen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. W. M. N. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

Cl > NO₂. Um die Diskussion zu erleichtern, definieren wir einen ΔD -Parameter, der die relativen Abweichungen von *D* im Vergleich zur Stammverbindung **2a** (Tabelle 1) wiederibt, d. h. ein negativer ΔD -Parameter entspricht einem größeren *D*-Wert für die substituierte Verbindung. Die strukturelle Ähnlichkeit der Diradikale und die gemeinsame *para*-Substitution legen nahe, daß sterische Wechselwirkungen mit der Matrix nicht für die beobachteten unterschiedlichen *D*-Werte verantwortlich sind. Vielmehr sollten sogar kleine ΔD -Werte signifikant Veränderungen der elektronischen Struktur widerspiegeln, die auf dem Einfluß des Substituenten beruhen.

Tabelle 1. Nullfeldparameter [a] substituierter Diradikale **2** und Substituentenkonstanten für Radikale [b].

Verb.	X	$ D /hc$ [cm ⁻¹]	$10^2 \Delta D$ [c] [cm ⁻¹]	σ^*	σ_a^*
2a	H	0.0504	0.00	0.00	0.000
2b	Me	0.0502	0.02	-0.02	0.015
2c	MeO	0.0509	-0.05	-0.12	0.018
2d	F	0.0521	-0.17	-0.25	-0.011
2e	Cl	0.0495	0.09	0.08	0.011
2f	Br	0.0499 [d]	0.05 [d]	0.17	-
2g	NO ₂	0.0414	0.90	0.27	-

[a] In MTHF-Matrix bei 77 K; $|E/hc| < 0.001 \text{ cm}^{-1}$, Genauigkeit für $|D/hc| \geq 0.0002 \text{ cm}^{-1}$. [b] Werte für σ^* und σ_a^* aus Lit. [11]. [c] ΔD berechnet relativ zu **2a**. [d] Die Korrektur für den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung aus Lit. [6] liefert $D^* = 0.0493 \text{ cm}^{-1}$ und $10^2 \Delta D^* = 0.11 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Text).

Sofern keine Schweratome wie Brom anwesend sind, werden Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung zur Nullfeldaufspaltung von lokalisierten Diradikalen üblicherweise als vernachlässigbar klein angesehen^[4, 6, 10]. Folglich sollte der *D*-Parameter den mittleren Abstand (*r*) zwischen den ungepaarten Elektronen widerspiegeln und der ΔD -Parameter dessen Veränderungen in Abhängigkeit vom Substituenten. Die negativen ΔD -Werte für *para*-Fluor- und *para*-Methoxy-substituenten in den Diradikalen **2** deuten auf eine Zunahme an Spindichte in der Nähe der Radikalzentren hin. Die *para*-Methylgruppe verändert den *D*-Wert im Rahmen der Meßgenauigkeit praktisch nicht, während Chlor-, Brom- und Nitrosubstitution (**2e–g**) zu positiven ΔD -Werten führen, eine Abnahme an Spindichte in benzylischer Position impliziert.

Dougherty hat postuliert^[4], daß die Spindichte an den diradikalischen Zentren denen von isolierten Monoradikalen ähnlich sein sollten, so daß außergewöhnliche Delokalisationseffekte für lokalisierte Diradikale ausgeschlossen sind. Es lag daher nahe, unsere ΔD -Werte für die Diradikale **2** mit literaturbekannten Daten für α -Spindichten benzylischer Monoradikale zu vergleichen. Fünf σ -Skalen für substituierte Benzylradikale wurden bisher vorgeschlagen^[11], entweder zur Abschätzung der α -Spindichten oder zur Beurteilung der chemischen Reaktivität, die mit der α -Spindichte in engem Zusammenhang steht. Negative σ -Werte bedeuten größere α -Spindichten oder höhere Reaktivitäten der benzylischen Position in Radikalreaktionen. Fishers σ^* - und Arnolds σ_a^* -Parameter sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt; diese Parameter wurden aus den Bromierungsgeschwindigkeiten substituierter *meta*-Tolylcarbonitrile und den ESR-Hyperfeinaufspaltungen *meta*- und *para*-substituierter Benzylradikale abgeleitet^[11].

Es ist offensichtlich, daß die σ^* -Werte mit den gemessenen ΔD -Werten besser übereinstimmen. Für **2a** und **2b** sind ΔD und σ^* sehr ähnlich, während für **2c** und **2d** beide Parameter auf erhöhte α -Spindichte hinweisen (relativ zu **2a**). Dies steht

im Gegensatz zu Arnolds σ^* -Skala, die dem *para*-Methoxybenzylradikal eine erniedrigte α -Spindichte zuweist^[11]. Die außergewöhnlichen Eigenschaften dieses Benzylradikals sind nicht nur anhand der σ^* -Werte erkennbar, sondern werden auch durch frühere theoretische Argumente^[12] und neuere Ergebnisse zu Reaktionsgeschwindigkeiten von Benzylradikalen mit Sauerstoff verdeutlicht^[13]. Der größere D -Wert von **2f** gegenüber **2e** ist auf einen kleinen, aber signifikanten Spin-Bahn-Kopplungseffekt des Bromsubstituenten zurückzuführen. Für die verwandte Serie der substituierten Diradikale **1** konnte gezeigt werden^[6], daß zwei *para*-Bromatome eine Erhöhung von D um 0.0006 cm^{-1} bewirken. Mit dieser Spin-Bahn-Korrektur resultiert ein kleinerer D -Wert für **2f** ($D^* = 0.0493 \text{ cm}^{-1}$, $10^2 \Delta D^* = 0.11 \text{ cm}^{-1}$), wie es Fishers σ^* -Skala erwarten läßt.

Die bessere Korrelation der ΔD -Parameter mit Fishers kinetischen σ^* -Werten als mit Arnolds σ_a^* -Werten ist verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß sowohl die D - als auch σ_a^* -Werte aus ESR-Spektren abgeleitet wurden. Es muß jedoch betont werden, daß der D -Parameter ein Maß für die Spindichten aller Positionen der spintragenden benzylischen Fragmente darstellt („mittlerer Spinabstand“), während der σ_a^* -Parameter lediglich ein Maß für die Spindichte in der α -Position ist. Man könnte argumentieren, daß der D -Parameter die gesamte elektronische Struktur des Benzylradikals besser widerspiegelt. Letztere dürfte ein entscheidendes Kriterium für die chemische Reaktivität des Radikals sein.

Der Einfluß der *para*-Nitrosubstitution in **2g** ist erstaunlich groß. Der ΔD -Wert für *para*-Nitrophenyl ist in der Tat größer als die relative Verminderung von D , die sich bei Ersatz einer Phenyl- durch eine Vinylgruppe ergibt^[7]. Die berechneten r -Werte^[5] sind $3.71 \pm 0.04 \text{ \AA}$ für **2a–2f** und 3.97 \AA für **2g**^[14]. Diese Daten weisen auf eine drastische Veränderung der chemischen Umgebung der ungepaarten Elektronen hin. Die Elektronenacceptoreigenschaft der Nitrogruppe allein (vgl. σ^*) genügt nicht, um den sehr kleinen D -Wert zu erklären. Vielmehr erscheint wichtig, daß der Schwerpunkt der Spindichte stärker in Richtung des *para*-Nitrosubstituenten verschoben ist, weil die Spindichte teilweise auch auf die Sauerstoffatome der Nitrogruppe delokalisiert ist. Für alle anderen Substituenten kann die Spindichte nur auf die direkt am Phenyrring gebundenen Atome übertragen werden.

Während die Untersuchung weiterer Substituenten und die Bestätigung der experimentellen Befunde mit besser geeigneten^[14] MO-Rechnungen Herausforderungen sind, werden anhand des vorhandenen Datensatzes bereits neuartige Effekte deutlich, deren detaillierte Auswertung erstrebenswert ist^[6]. Auch wenn wir zur Zeit noch keine überzeugende Erklärung für die Veränderungen der D -Parameter in Abhängigkeit von den Substituenten anbieten können, scheint es eine nützliche Schlußfolgerung zu sein, daß die D -Parameter von Diradikalen eine Möglichkeit eröffnen, elektronische Effekte auf die Reaktivität einfacher Radikale abzuschätzen. Da solche Effekte normalerweise sehr klein und experimentell schwer zugänglich sind^[15–17], könnte die Ermittlung von D -Parametern substituierter Triplett-Diradikale **2** durchaus eine vernünftige Alternative zu kinetischen Messungen bieten^[11].

Eingegangen am 30. März 1993 [Z 5962]

- [1] In „lokalisierten“ Diradikalen sind die Radikalzentren nicht über ein π -Elektronensystem verbunden; es ist allerdings zu beachten, daß die Radikalzentren trotzdem Bestandteil eines delokalisierten Systems sein können.
- [2] D. A. Dougherty in *Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals* (Hrsg.: M. S. Platz), Plenum Press, New York, **1990**, S. 117.
- [3] M. S. Platz in *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1989**, S. 3.

- [4] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88.
- [5] S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560.
- [6] Prof. D. A. Dougherty überließ uns nicht publizierte Ergebnisse aus einer sehr ähnlichen Arbeit über die Triplett-Diradikale **1** ($X = \text{Me}, \text{MeO}, \text{Br}, \text{PhSO}_2$); vgl. E. G. Stewart, Dissertation, California Institute of Technology, **1992**. Die Ergebnisse der Dissertation stimmen gut mit unseren überein. Wir danken Prof. Dougherty für diese wichtige Information.
- [7] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356; F. D. Coms, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3753.
- [8] W. Adam, G. Reinhard, H. Platsch, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4570.
- [9] K. Beck, S. Hüning, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 47.
- [10] M. Rule, A. R. Matlin, D. E. Seeger, E. F. Hilinski, D. A. Dougherty, J. A. Berson, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 787.
- [11] σ^* : T. H. Fisher, A. W. Meierhofer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 224; σ_a^* : D. R. Arnold in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 171; σ_j^* : H. Ağırbaş, R. A. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 739. σ_c^* : X. Creary, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, S. McDonald, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3254. σ_f^* : X. K. Jiang, X. Y. Li, C. X. Zhao, G. Z. Ji, *Rev. Chem. Intermed.* **1986**, *7*, 195.
- [12] J. W. Timberlake, M. L. Hodges, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4147.
- [13] K. Tokumura, T. Ozaki, H. Nosaka, Y. Saigusa, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4974.
- [14] Die mit Hilfe der $1/r^3$ -Formel erhaltenen r -Werte sind deutlich kleiner als MO-Berechnungen (AM1) erwarten lassen. Diese Unstimmigkeit ist auf die Näherungen der $1/r^3$ -Formel zurückzuführen, die genaugenommen nur für lokalisierte Radikalzentren anwendbar ist.
- [15] R. Sustmann, H.-G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 131.
- [16] T. H. Fisher, S. M. Dershaw, M. L. Prewitt, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1040.
- [17] *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht, **1986**.

Dynamischer Jahn-Teller-Effekt im Benzol-Kation: Rotationsaufgelöste ZEKE-Photoelektronenspektren der $v_6(e_{2g})$ -Mode **

Von Reiner Lindner, Hiroshi Sekiya und Klaus Müller-Dethlefs*

Die Betrachtung der vibronischen Wechselwirkung ist eine der Grundvoraussetzungen für das Verständnis der Dynamik von Molekülen und der Mechanismen chemischer Reaktionen, wie etwa der chemischen Aktivierung und der Katalyse von Reaktionen^[1]. Eine der wichtigsten Auswirkungen der vibronischen Wechselwirkung auf entartete elektronische Zustände nichtlinearer Moleküle ist der Jahn-Teller-Effekt^[2], d. h. die Instabilität eines Moleküls gegenüber Verzerrungen aus seiner symmetrischsten Konfiguration. Die Absenkung der adiabatischen Potentialfläche entlang der Jahn-Teller-aktiven Koordinate kann eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie bewirken und damit den Verlauf von chemischen Reaktionen, die in Richtung dieser Koordinate verlaufen, bevorzugen^[1]. Als klassisches Lehrbuchbeispiel für den Jahn-Teller-Effekt gilt das Benzol-Kation, dessen Eigenschaften theoretisch und experimentell vielfältig untersucht wurden^[3]. Allerdings war es bis vor kurzem nicht

* Dr. K. Müller-Dethlefs, Dipl.-Phys. R. Lindner, Dr. H. Sekiya. ^[+] Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching Telefax: Int. + 89/3209-2727

[+] Ständige Adresse:
Institute of Advanced Material Study
Kyushu University, Fukuoka (Japan)

** Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften gefördert (Contract No. SC1-CT90-0462-(MD)). H. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein einjähriges Forschungsstipendium (1991–1992).