

¹³C-ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN DES RADIKALANIONS DES 3,5-DI-TERT-BUTYL-NITROBENZOLS

K. SCHREINER, A. LOTZ, H. G. AURICH und A. BERNDT*
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg, Lahnberge, Germany

(Received 16 November 1974; Received in the UK for publication 24 March 1975)

Zusammenfassung—Die ¹³C-ESR-Kopplungskonstanten aller Ring-C-Atome des Radikalions des 3,5-Di-tert-butyl-nitrobenzols werden an Proben mit ¹³C in natürlicher Isotopenhäufigkeit ermittelt und anhand ihrer Lösungsmittelabhängigkeit zugeordnet. Die Zuordnung einer für das Radikalion des Nitrobenzols beschriebenen ¹³C-Kopplungskonstanten wird korrigiert.

Abstract—¹³C-ESR coupling constants of all ring carbon atoms of the radical anion of 3,5-di-tert-butyl-nitrobenzene are determined on samples with ¹³C in natural abundance and assigned on the basis of their solvent dependence. The assignment of a ¹³C coupling constant described for the radical anion of nitrobenzene is revised.

EINLEITUNG

Von allen Radikalionen wurde das des Nitrobenzols in den letzten 21 Jahren am intensivsten untersucht.^{1-3,5,13} Zur Ermittlung der Spindichteverteilung und ihrer Beeinflussung durch Lösungsmittelleffekte wurden neben den ESR-Kopplungskonstanten des Radikalions 1 des unmarkierten Nitrobenzols auch die von ²H-,^{1b,1d} ¹⁵N-,^{1c} und ¹⁷O- markierten Radikalen herangezogen. Kürzlich wurde die ¹³C-Kopplungskonstante des Radikalions des in 4-Stellung ¹³C-markierten Nitrobenzols beschrieben.³ Bei Versuchen, ¹³C-Kopplungskonstanten an 1 mit ¹³C in natürlicher Isotopenhäufigkeit zu ermitteln, wurde nur eine Kopplungskonstante von 4.7 G für ein einzelnes C-Atom gefunden.² Anhand von nach der INDO-Methode berechneten ¹³C-Kopplungskonstanten^{4,5} war es nicht möglich, ¹³C = 4.7 G einem bestimmten C-Atom zuzuordnen.⁵ Wir konnten jetzt die ¹³C-Kopplungskonstanten aller Ring-C-Atome des Radikalions 2 des 3,5-Di-tert-butyl-nitrobenzols, das als gutes Modell für das unsubstituierte Radikal 1 angesehen werden kann, an Proben mit ¹³C in natürlicher Häufigkeit ermitteln.

und Gemische von Acetonitril und Wasser verwendet, als Leitsalz diente Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat.

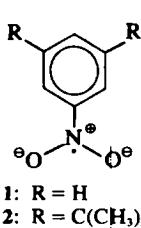
Abb. 1a zeigt den Tieffeldbereich des ESR-Spektrums von 2, das aus 18 Linien besteht und mit den Kopplungskonstanten $a^N = 10.9$ G, $a_0^H = 3.26$ G und $a_p^H = 3.66$ G rekonstruiert werden kann. Abb. 1b zeigt das gleiche Spektrum bei einer um den Faktor 100 höheren Verstärkung. Die zusätzlichen Linien müssen aufgrund ihrer Abstände und relativen Intensitäten von ¹³C in natürlicher Isotopenkonzentration herrühren. Anhand des übersichtlichen Randbereiches lassen sich ¹³C-Kopplungskonstanten von 8.0 und 5.6 G für je ein C-Atom und von 4.5 G für vier C-Atome ablesen. Die Anzahl der C-Atome kann eindeutig aus der Intensität der Satellitensignale durch Vergleich mit dem um den Faktor 100 verkleinerten Hauptspektrum (Abb. 1a) bestimmt werden. In Acetonitril/Wasser-Gemischen findet man statt eines Satellitenspektrums für 4 C-Atome zwei Spektren für je zwei äquivalente C-Atome. Die für die verschiedenen Lösungsmittelgemische ermittelten Kopplungskonstanten sind in der Tabelle zusammengefasst.

Zuordnung der ¹³C-Kopplungskonstanten

Die Kopplungskonstanten für je ein C-Atom, die in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität 8.0–9.2 bzw. 5.6–5.3 G betragen, müssen dem C-Atom C₁, das die Nitrogruppe trägt, oder dem C-Atom in *p*-Stellung zugeordnet werden, die Kopplungskonstanten für je zwei C-Atome von 4.5–4.8 bzw. 4.5–4.4 G den C-Atomen in *ortho*- oder *meta*-Stellung. Die individuelle Zuordnung innerhalb der beiden Gruppen kann anhand der unterschiedlichen Lösungsmittelabhängigkeit und der Karplus-Fraenkel-Beziehung (1)⁹

$$a_i^C = (-12.7 + \sum Q_{C-x}^C) \times \rho_i + \sum Q_{x-C}^C \times \rho_j \quad (1)$$

vorgenommen werden, die die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten a_i^C von ¹³C-Atomen C_i von den Spindichten an diesem Atom ρ_i und den Spindichten an Nachbaratomen ρ_j beschreibt. Für die σ - π -Parameter werden die bewährten Werte $Q_{C-C}^C = 14.4$ G, $Q_{C-H}^C = -13.9$ G, $Q_{C-H}^H = 19.5$ G⁹ und $Q_{C-C(CH_3)}^C = 16$ G¹⁰ verwendet. Die Parameter Q_{C-N}^C und Q_{N-C}^C werden nicht in die Diskussion einbezogen, da für sie stark voneinander



Das Radikalion 2 wurde durch elektrolytische Einelektronen-Reduktion von 3,5-Di-tert-butyl-nitrobenzol direkt in der ESR-Messzelle ("intra muros" Technik)^{1d} erzeugt. Als Lösungsmittel wurden Acetonitril

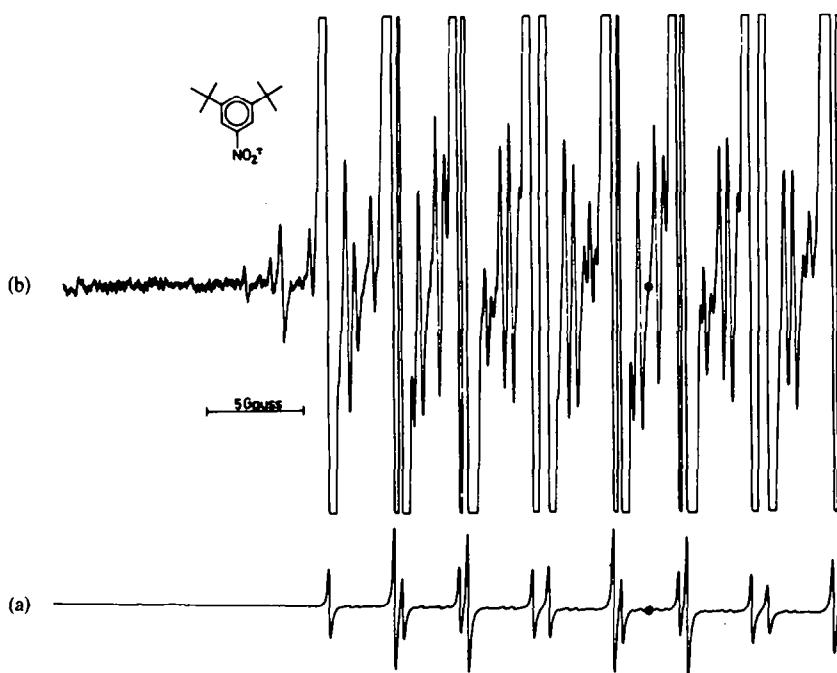


Abb. 1. (a) Tieffeldbereich des ESR-Spektrums des Radikal-anions des 3,5-Di-tert-butyl-nitrobenzols in Acetonitril bei 25°C. (b) Das gleiche Spektrum bei 100 facher Verstärkung. Der Punkt markiert die Mitte der Spektren.

abweichende Werte angegeben werden.^{3,11} Die Spindichten ρ_i und ρ_j können für protonentragende C-Atome mit Hilfe der McConnell-Bez. (2)¹²

$$\alpha_{C-H}^H = Q_{C-H}^H \times \rho_i \quad (2)$$

und dem für Radikal-anionen üblichen $Q_{C-H}^H = 23 \text{ G}$ ¹³ ermittelt werden.

Die Abnahme der ¹³C-Kopplungskonstanten des *para*-C-Atoms beim Uebergang von Acetonitril zum Acetonitril/Wasser-Gemisch (90/10) kann unter der Annahme, dass die negative Spindichte am *meta*-C-Atom sich bei 2 in der gleichen Weise ändert wie bei 1 ($\alpha_m^H = 1.09 \text{ G}$ in ACN, 1.12 G in ACN/H₂O (90/10)¹⁴) zu

$$\Delta \alpha_p^C = 35.6 \times \frac{-0.2}{23} - 2 \times 13.9 \times \frac{-0.03}{23} = -0.25 \text{ G}$$

berechnet werden. Da die experimentelle Abnahme der Kopplungskonstanten für ein C-Atom von 5.6-5.3 G ausgezeichnet hiermit übereinstimmt, ordnen wir diese Kopplungskonstante dem *p*-C-Atom zu.

Die Zuordnung der anderen Kopplungskonstanten für ein C-Atom von 8.0-9.2 G zum C-Atom, das die Nitrogruppe trägt, steht in Einklang mit ihrer starken Lösungsmittelabhängigkeit, die aufgrund der starken Zunahme der Spindichte am benachbarten Stickstoff ($\alpha^N = 10.9 \text{ G}$ in ACN bzw. 13.1 G in ACN/H₂O (90/10)) zu erwarten ist.

Da die Lösungsmittel-polarität die Spindichte an den *ortho*-C-Atomen nicht beeinflusst, ergibt sich die Änderung der ¹³C-Kopplungskonstanten der *meta*-C-Atome unter der oben diskutierten Annahme für die Spindichte an C_m zu

$$\Delta \alpha_m^C = 32.1 \times \frac{-0.03}{23} - 13.9 \times \frac{-0.2}{23} = +0.08 \text{ G}$$

wobei der Hauptanteil von $\Delta \alpha_m^C$ durch die Abnahme der Spindichte an C_p verursacht wird. Da die ¹³C-Kopplungskonstante der *meta*-C-Atome nach Bez. (1) wegen der—relativ zur Spindichte an C_m—grossen Spindichte am *ortho*- und *para*-C-Atom ein negatives Vorzeichen haben muss, bedeutet für sie ein Anwachsen um +0.08 G eine Abnahme ihres absoluten Betrages. Wir ordnen daher die Kopplungskonstante, deren Betrag von 4.5 auf 4.4 G abnimmt, den *meta*-C-Atomen zu.

Die verbleibende Kopplungskonstante $\alpha^C = 4.5-4.8 \text{ G}$ muss dann notwendigerweise den *ortho*-C-Atomen zugeordnet werden. Ihre deutliche Zunahme steht in Einklang mit der nach HMÖ-Berechnungen nach dem McLachlan-Verfahren vorausgesagten¹³ deutlichen Abnahme der Spindichte an C₁, die hiermit erstmals experimentell bestätigt wird. Aufgrund der geringen Änderung der negativen Spindichte am *meta*-C-Atom wäre eine Zunahme von nur 0.02 G zu erwarten.

DISKUSSION

Die Kopplungskonstante des *para*-C-Atoms von 2 (5.6 G in Acetonitril) stimmt ausgezeichnet mit der des in dieser Position ¹³C-markierten Radikals 1 (5.8 G in Dimethyl-formamid (DMF))³ überein, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass die Spindichte am *para*-C-Atom von 1 etwas grösser ist ($\alpha_p^H = 4.03 \text{ G}$ in DMF) als von 2 ($\alpha_p^H = 3.66 \text{ G}$ in ACN).

An Proben mit ¹³C in natürlicher Isotopenkonzentration war für 1 eine ¹³C-Kopplungskonstante von 4.7 G (in DMF) ermittelt worden, die bei Zugabe von 4% Wasser zum DMF keine Änderung zeigte und einem einzelnen C-Atom zugeordnet wurde. Diese Zuordnung muss nach den Ergebnissen an 2 in Frage gestellt werden. Für das C-Atom C₁ von 1 ist wegen der starken Änderung der Spindichte am benachbarten Stickstoffatom eine starke Lösungsmittelabhängigkeit wie bei 2 zu erwarten. Das Fehlen der Lösungsmittelabhängigkeit und der Vergleich

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten der Radikale 1 und 2 (in Gauss)

Radikal	Lösungsmittel	a^N	a_o^H	a_p^H	$a_{C_1}^C$	a_o^C	a_m^C	a_p^C	Lit.
2	CH ₃ CN	10.9	3.26	3.66	8.0	4.5	4.5	5.6	
	CH ₃ CN/H ₂ O (95/5)	12.7	3.26	3.50	8.9	4.8	4.4	5.3	
	CH ₃ CN/H ₂ O (90/10)	13.1	3.26	3.46	9.2	4.8	4.4	5.3	
1	CH ₃ CN	10.32	3.39	3.97	—	—	—	—	1d
	DMF	9.7	3.36	4.03		4.7 ^a	4.7 ^a	5.8	2,3
1	berechnet INDO	7.1	-3.6	-3.8	-5.2	+6.1	-5.2	+7.1	4

^aZuordnung in dieser Arbeit.

der Kopplungskonstanten von 4.7 G mit den Werten von 2 machen deutlich, dass diese Konstante den *ortho*- und *meta*-C-Atomen zugeordnet werden muss, die, wie bei 2 in ACN, zufällig die gleiche Kopplungskonstante besitzen. Dadurch ergeben sich Satellitensignale, die viermal intensiver sind als die der beiden übrigen C-Atome. Die Intensitätsschwachen Signale konnten im Falle des linienreichen Spektrums von 1 ganz offensichtlich nicht mehr beobachtet werden.

Die—unter Berücksichtigung der verschiedenen Lösungsmittel—ausgezeichnete Übereinstimmung der ¹³C-Kopplungskonstanten der Radikale 1 und 2 zeigt, dass 2 als gutes Modell für 1 angesehen werden kann. Für die letzte noch unbekannte ¹³C-Kopplungskonstante des C-Atoms C₁ des Radikalions des Nitrobenzols lässt sich daher ein Wert von ca. 8.0 G voraussagen. Dabei ist berücksichtigt, dass der Einfluss der geringeren Spindichte am Stickstoff bei 1 ($a^N = 10.3$ G gegenüber 10.9 G bei 2) durch die etwas grössere Spindichte an den *ortho*-C-Atomen ($a_o^H = 3.39$ G bei 1 gegenüber 3.26 G bei 2) teilweise kompensiert wird.

Nach der INDO-Methode berechnete ¹³C-Kopplungskonstanten des Radikalions des Nitrobenzols¹ (s. Tabelle) weichen von den experimentellen Konstanten um 15 (a_m^C), 22 (a_p^C), 30 (a_o^C) und ca. 35% (a_1^C) ab.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹a T. E. Chu, G. E. Pake, D. D. Paul, J. Townsend und S. J. Weissmann, *J. Phys. Chem.* **57**, 504 (1953); ^bR. L. Ward, *J. Chem. Phys.* **30**, 852 (1959); ^cR. L. Ward und M. P. Klein, *Ibid.* **28**, 518 (1958), **29**, 678 (1958); ^dD. H. Geske und A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2671 (1960); ^eP. Ludwig, Th. Layloff und R. N. Adams, *Ibid.* **86**, 4568 (1964); ^fÜbersicht: D. H. Geske, *Progr. Phys. Org. Chem.* **4**, 125 (1967); ^gL. Echegoyen, H. Hidalgo und G. R. Stevenson, *J. Phys. Chem.* **77**, 2649 (1973) und dort zitierte Literatur; ^hC. Miller und W. M. Gulick, *Molecular Physics* **27**, 1185 (1974).
- ²W. M. Gulick und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4049 (1965).
- ³R. G. Parrish, G. S. Hall und W. M. Gulick, *Molecular Physics* **26**, 1121 (1973).
- ⁴J. A. Pople, D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4201 (1968).
- ⁵B. C. Gilbert und M. Trenwith, *J.C.S. Perkin II*, 2010 (1973).
- ⁶T. Kinugasa und S. Watarai, *Nippon Kagaku Zasshi* **83**, 333 (1962); *C.A.* **59**, 3797 (1963).
- ⁷J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 1327 (1956).
- ⁸W. L. Mosby und W. L. Berry, *Tetrahedron* **5**, 93 (1959).
- ⁹M. Karplus und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **39**, 1635 (1963).
- ¹⁰M. Broze und Z. Luz, *Ibid.* **51**, 749 (1969).
- ¹¹A. Berndt, R. Volland und K. Dimroth, *Tetrahedron* **25**, 4379 (1969).
- ¹²H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 764 (1956).
- ¹³P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *Ibid.* **39**, 609 (1963).