

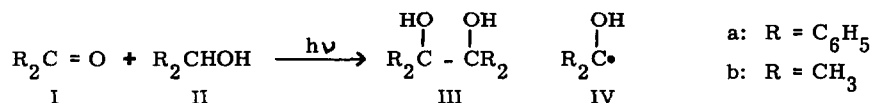
ELEKTRONENSPINRESONANZ (ESR) - SPEKTRUM EINES RADIKALKOMPLEXES VON DIPHENYLHYDROXYMETHYL-RADIKAL UND BENZOPHENON BEI DER PHOTOPINAKOLISIERUNG MIT BENZHYDROL IN FLÜSSIGEM BENZOL

G. O. Schenck, G. Behrens und E. Roselius

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Received in Germany 12 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

Belichten von Benzophenon (Ia) in Isopropanol (IIb) liefert bei 25°C quantitativ Benzpinakon (IIIa) und Aceton (Ib). Während der Photolyse von Ia in IIb, oder auch in Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran, wird nach Wilson¹ und eigenen Experimenten² ein charakteristisches 150 Linien-ESR-Spektrum wie Figur 1a beobachtet, das dem Diphenylhydroxymethyl-Radikal (IVa) zugeordnet wird¹.



Um die relativen Konzentrationen der H-Donatoren und Carbonylverbindungen zu variieren, haben wir in Benzol im ESR-Spektrometer im Durchlaufsystem belichtet. Arbeitet man entsprechend Wilson mit 0.05 M Ia und mit überschüssigem Benzhydrol (IIa, 2 M), so erhält man das ESR-Spektrum Figur 1a⁺ mit $2 \times 5 \times 5 \times 3 = 150$ Linien, die aus der Koppelung eines Hydroxylprotons und je 4 äquivalenten o- und m-Protonen und 2 äquivalenten p-Protonen an den Phenylringen herrühren (Kopplungskonstanten, s. Tab. 1). Wir hatten dieses Signal auf einen IIa-Komplex von IVa zurückgeführt^{2a}.

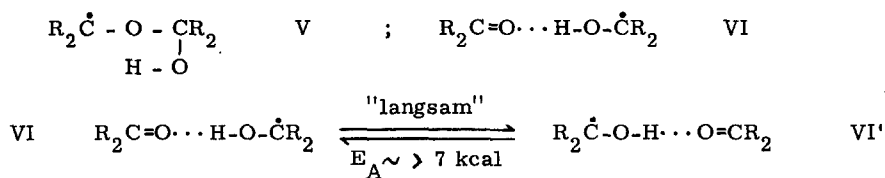
Für optimale Quantenausbeuten der Photolyse von Ia in IIb oder in Benzol mit H-Donatoren sind hohe Ia-Konzentrationen, mindestens 0.1 molar, erforderlich^{3,4}. Belichtet man nun Ia (1 M) mit IIa (0.1 M) in Benzol bei 25°, so findet man statt des 150 Linien-Spektrums ein völlig verschiedenes ESR-Spektrum (Figur 1b) mit nur 65 Linien in vorzüglich aufgelöster Hyperfeinstruktur^{5,6}. Mit einem einfachen Rechenschema läßt sich zeigen, wie das 65 Linien-Spektrum durch 2-fache Entartung aus dem 150 Linien-Spektrum (Figur 1a) hervorgeht. Dementsprechend ist auch das ESR-Spektrum Figur 1b auf IVa zurückzuführen und mittels Com-

⁺) ESR-Spektren primärer Radikalkomplexe zeigen unter geeigneten Meßbedingungen eine charakteristische, mit abnehmender Temperatur zunehmende Asymmetrie infolge optisch induzierter Elektronenspinpolarisation. Durch den Nachweis metastabiler Elektronenspinzustände kann die 1. Generation von Radikalen und ihre Lebensdauer innerhalb einer Radikalpopulation festgestellt werden (G. Behrens, G. O. Schenck et al., Veröff. in Vorbereitung).

puter zu simulieren⁶ (Figur 1c).

Zwei unabhängige Überlegungen ergeben, daß keines der in den Messungen Figur 1a und 1b beobachteten Radikale X-1a und X-1b das "freie" Radikal IVa sein kann. Vielmehr liegt IVa in beiden Fällen in einer spezifisch komplexierten Form vor, deren jeweiliges Auftreten die durch Tabelle 1 erläuterte Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Bei 1 M Ia vermag IIa oberhalb 0.3 M derart mit Ia zu konkurrieren, daß nur das 150 Linien-Spektrum auftritt. Mit Cyclohexan als H-Donator kommt es zur Ausbildung des 65 Linien-Spektrums. X-1a ist somit ein Alkohol-Radikalkomplex von IVa mit unterschiedlich assoziiertem IIa. X-1b ist daher der Ia-Radikalkomplex von IVa der Mindestzusammensetzung [Ia·IVa]. Hiernach sind die früher^{7,2} chemisch hergeleiteten Radikalkomplexe von IVa mit Ia und mit IIa auch ESR-spektroskopisch gesichert.

Natur und Lokalisierung der Wechselwirkung zwischen IVa und seinen Komplexpартnern folgt aus der Analyse der Hyperfeinstruktur und der Änderung der Kopplungskonstanten mit der Komplexierung (Tab. 1). Hiernach erfolgen diese Wechselwirkungen an der OH-Gruppe des Radikals IVa entsprechend den charakteristischen, konzentrationsabhängigen Änderungen der Kopplungskonstanten a_{OH} . Aufgrund des ESR-Spektrums (Figur 1b) scheidet für [Ia·IVa] die 1958 vorgeschlagene^{7a} Adduktradikalformel V $\dot{+}$ aus. Mit dem ESR-Spektrum ist ferner unvereinbar jede schnelle als Elektronen- oder H-Übertragung formulierbare Wechselwirkung. Wir sehen (vorläufig) nur die Möglichkeit der unsymmetrischen Formulierung eines IVa-Komplexes mit starker H-Brückenbindung (jedoch ohne Resonanz) mit Ia entsprechend VI. Offenbar kann VI auch weitere Partner komplexieren.



Mit einer langsamen H-Übertragung ($E_A \sim > 7 \text{ kcal}$) im Keton-Radikalkomplex VI ($VI \rightleftharpoons VI'$) sind die bisher bekannten chemischen Beobachtungen zwanglos deutbar, z.B. die Bildung von doppelt markiertem Benzpinakol aus markiertem Benzophenon mit Benzhydrol oder Benzpinakol^{2,8} sowie die bevorzugte Pinakolisierung der H-affineren Komponente bei Belichtung gemischter Ketone⁸. Vermutlich sind zahlreiche "Redoxmechanismen" auf H-Übertragungen in Radikalkomplexen über H-Brücken zurückzuführen.

$\dot{+}$) Ia liefert Adduktradikale nach $R_2C=O + \cdot R' \longrightarrow R_2\dot{C}-O-R'$; dies haben A. Ritter, M. Lindemann (Dissertation, Düsseldorf 1970) und G. Behrens mit photochemisch erzeugten Silylradikalen $\cdot R'$ chemisch und ESR-spektroskopisch nachgewiesen (wir danken für die Mitteilung vor der Veröffentlichung).

Tabelle 1

Aufspaltungskonstanten der "IVa"-Radikale (in Gauss) bei der Photoreaktion: Ia mit verschiedenen H-Donatoren (IIa sowie C_6H_{12}) in Benzol bei 25°C.

(m/l)	Donator	Ia (m/l)	a_{OH}	$a_{2,6,2',6'}$	$a_{3,5,3',5'}$	$a_{4,4'}$	ESR-Signaltyp der Komplexe	
							"65 Linien" (Ia·IVa)	"150 Linien" (IIa·IVa)
2.00	IIa	0.05	2.90	3.26	1.24	3.70		+
1.00	IIa	0.10	2.66	3.26	1.24	3.70		+
1.00	IIa	1.0	2.64	3.26	1.235	3.70		+
0.55	IIa	1.0	2.60	(3.24)	1.235	(3.65)		+
0.30	IIa	1.0	2.50	(3.26)	(1.23)	3.70	Übergang	
0.10	IIa	1.0	2.470	3.27	1.235	3.70	+	
0.05	IIa	1.0	2.47	3.27	1.235	3.70	+	
konz.	C_6H_{12}	1.00	2.46	3.30	1.24	3.72	+	
1.00	C_6H_{12}	1.00	2.46	3.30	1.24	3.72	+	

$$a_2 = a_6 = a_{2'} = a_{6'} ; a_3 = a_5 = a_{3'} = a_{5'} ; a_4 = a_{4'}$$

Eingeklammerte Werte infolge Überlagerung nicht exakt bestimmbar.

Figur 1a:

0.05 M Ia

2.0 M IIa

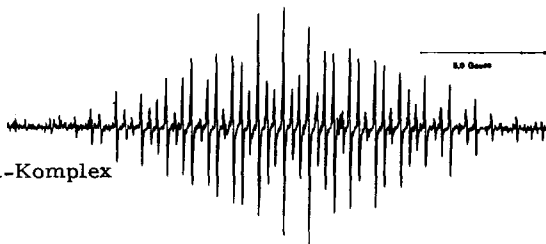
[Ph₂·COH]-IIa-Komplex

ESR-Spektren während der Belichtung von Ia mit IIa in Benzol bei 25°C.

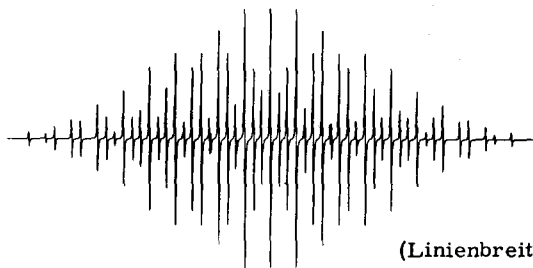
Figur 1b:

1.0 M Ia

0.1 M IIa

[Ph₂·COH]-Ia-Komplex

Figur 1c:

Gerechnetes
Spektrum

Gerechnetes Spektrum mit den aus der Messung Figur 1b entnommenen Parametern.

(Linienbreite 0.03 G)

Hydroxymethylradikale wie IV vermögen als Protonendonatoren H-Brücken zu bilden oder durch das im Vergleich zu II stärker basische O-Atom als H-Brückenakzeptoren zu fungieren, daher können je nach Konzentration und Bildungsweisen (z. B. auch Alkoholyse von Metallketylen) verschiedene Radikal-Alkohol-Assoziate nebeneinander vorliegen. IVa-Komplexe, die kein Ia enthalten, führen zu desaromatisierenden Reaktionsweisen^{7f, d} von IVa, z. B. zur Bildung von Isobenzpinakol, während der normale Weg zu IIIa über [Ia·IVa]-Komplexe führt.

Analoge Radikalkomplexe der beiden Grundtypen haben wir auch im System Aceton/Isopropanol ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Reaktionsweisen "freier" Radikale werden somit häufig durch "relativ freie" Radikale, d. h. Radikalkomplexe, vorgetäuscht, deren Komplexnatur jeweils die Produktverteilung bestimmt².

Herrn Dr. J. Brandt und Herrn Dr. E. Ziegler (MPI für Kohlenforschung) danken wir für die freundliche Überlassung des Rechenprogramms. Herrn R. Höfer und Herrn H. Niehaus danken wir für die technische Hilfe beim Aufbau der Meßanordnung und bei den Messungen.

Literatur

1. R. Wilson, J. chem. Soc. (B) 1968, 84
2. G. O. Schenck, G. Koltzenburg, E. Roselius, Z. Naturforsch. 24b, 222 (1969)
a) G. Behrens, zitiert in 2)
3. A. Beckett, G. Porter, Trans. Farad. Soc. 59, 2038 (1963)
4. S. G. Cohen, J. I. Cohen, Tetrahedron Letters 1968, 4823
5. G. O. Schenck, Vortrag am 4. 9. 1969 auf dem Nato Advanced Study Institute on Photodynamic Action in Sassari/Sardinien, Publikation in Vorbereitung; Vortrag am 20. 4. 1970 auf dem Symposium on Organic Photochemistry, Manchester
6. G. Behrens, Vortrag am 14. 5. 1969 vor dem Dechema-Fachausschuß "Photochemische Reaktionen" in Frankfurt
7. a) G. O. Schenck, W. Meder, M. Pape, Proc. Sec. Un. Nat. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy 29, 352 (1958)
b) M. Cziesla, zitiert in: G. O. Schenck, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 120, 27 (1963) S. 62
c) M. Pape, Dissertation, Universität Göttingen 1961
d) G. Matthias, Dissertation, Universität Würzburg 1965
e) G. O. Schenck, M. Pape, M. Cziesla, K. Eppinger, G. Matthias, Naturwissenschaften 51, 604 (1964)
f) G. O. Schenck, M. Cziesla, K. Eppinger, G. Matthias, M. Pape, Tetrahedron Letters 1967, 193; G. O. Schenck, G. Matthias, *ibid.* 1967, 699
g) G. O. Schenck, Dtsch. Apotheker-Ztg. 107, 425 (1967); G. O. Schenck in: Molekulare Struktur und Strahlenwirkung (H. Glubrecht, D. Ernst u. a., Hrsg.), Thieme Verlag, Stuttgart 1968, S. 3-17
8. E. Roselius, Dissertation, Universität Göttingen 1968