Dichtefunktional-theoretische Berechnungen der Strukturen und der EPR-Hyperfeinstrukturen von Biarylen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Stefan Bruns

Hamburg 2002

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Voß
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Meyer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis Januar 2002 im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Für die Überlassung des interessanten Themas und für die hervorragende Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. J. Voß.

1.1 Einleitung
1.2 Zielsetzung
2. Synthesen der Verbindungen -11- 2.1 Allgemeine Methoden -11- 2.1.1 Nichtkatalytische Biarylsynthesen -11- 2.1.2 Katalytische Biarylsynthesen -12- 2.2 Darstellung der Halogenverbindungen -16-
 2.2.1 Edukte für die Arylboronsäuredarstellung
3. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Arylboronsäuren -26- 3.1 Einleitung -26- 3.1.1 Das Inkrementsystem -26- 3.2 Inkremente für die ¹ H-NMR Spektroskopie -27- 3.3 Inkremente für die ¹³ C-Spektroskopie -30- 3.4 Die Boronsäureanhydride -32- 3.4.1 Struktur der Boroxine -33-
 4. EPR-spektroskopische Untersuchungen
 4.8 5,5-Di-<i>tert</i>-butyl-2,4,6-trideuterobiphenyl-4-carbonsäure-<i>tert</i>-butylester
5. Quantenchemische Berechnungen -69- 5.1 Rechenverfahren -69- 5.1.1 Einführung -69- 5.1.2 Molekülmechanische Modelle -70- 5.1.3 Semi-empirische Modelle -72-

5.1.4 Die Hartree-Fock Theorie	-73-
5.1.5 DFT-Verfahren	-74-
5.1.6 Basissätze	-77-
5.2 Dichtefunktional-theoretische Spindichteberechnungen	-79-
5.2.1 Biphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-79-
5.2.2 4'- <i>tert</i> -Butylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-80-
5.2.3 3'- <i>tert</i> -Butylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-80-
5.2.4 3',5'-Di- <i>tert</i> -butylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-81-
5.2.5 2',5'-Di- <i>tert</i> -butylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-81-
5.2.6 2-Methylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-82-
5.2.7 2'-Methylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-83-
5.2.8 2',6'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-83-
5.2.9 2,2',6'-Trimethylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	-84-
5.2.10 2,2'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsaure- <i>tert</i> -butylester	-84-
5.2.11 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsaure- <i>tert</i> -butylester	-85-
5.2.12 Ergebnisse der Spindichteberechnungen	-85-
5.3 Strukturelle Untersuchungen	-86-
6. Diskussion der Ergebnisse	02-
	04
7. Experimenteller Tell	.04-
7.1 Aligementes und Instrumentation	04-
7.2 Sichemeinsdaten verwendeter Chemikanen	00-
7.3 Aligemente Albeitsvorschillten $\dots \dots \dots$	00-
7.3.1 AAV 1. Datstenung der Botonsauren $\dots \dots \dots$	08-
7.3.2 AAV 2. Suzuki Kuppining $\dots \dots \dots$	00-
7.4.1 Benzolboronsäure -1	09-
7.4.2 2-Methylbenzolboronsäure -1	09-
7.4.2 2-interrybenzolooronsaure	10-
7.4.3 2,0-Dimensional of the same set of the set of	10-
7.4.5 3 5-Di- <i>tert</i> -butylbenzolboronsäure -1	11-
7.4.6 2.5-Di- <i>tert</i> -butylbenzolboronsäure -1	11-
7.4.7 4- <i>tert</i> -Butylbenzolboronsäure	12-
7.4.8 Pentadeuterobrombenzol	12-
7.4.9 2.3.4.5.6-Pentadeuterobenzolboronsäure	13-
7.4.10 4-Brombenzoesäure- <i>tert</i> -butylester	13-
7.4.11 4-Brom-3-methylbenzoesäure	14-
7.4.12 4-Brom-3-methylbenzoesäure- <i>tert</i> -butylester	14-
7.4.13 Biphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	15-
7.4.14 2-Methylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	15-
7.4.15 2,2'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester	16-
7.4.16 2,2',6'-Trimethylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester1	.17-
7.4.17 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-2-methylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butyle	ster
-1	17-
7.4.18 2',3',4',5',6'-Pentadeuterobiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester -1	18-
7.4.19 2'-Methylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester1	18-
7.4.20 2',6'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester1	.19-

7.4.21 4'-tert-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester)-
7.4.22 3'-tert-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester)-
7.4.23 3',5'-Di-tert-butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester121	_
7.4.24 2',5'-Di-tert-butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester122	2-
7.4.25 3',5'-Di- <i>tert</i> -butyl-2',4',6'-trideuterobiphenyl-4-carbonsäure122	2-
7.4.26 3',5'-Di-tert-butyl-2',4',6'-trideuterobiphenyl-4-carbonsäure-	
<i>tert</i> -butylester	3-
7.4.27 Biphenyl-2-carbonsäureethylester	1-
7.4.28 2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-biphenyl	 -
7.4.29 9,9-Dimethylfluoren	5-
7.4.30 2-Acetyl-9,9-dimethylfluoren	5-
7.4.31 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsäure	5-
7.4.32 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	1-
7.5 Gefahrenabschätzung erstmals dargestellter Verbindungen128	3-
7. Zusammenfassung)-
8. Summary	2-
9. Literaturverzeichnis	3-

Lebenslauf

-	EPR - Kopplungskonstante [mT]
-	Allgemeine Arbeitsvorschrift
-	Alkyl
-	Austin Model 1
-	Äquivalente
-	Becke
-	Butyl
-	Butyllithium
-	Correlation Spectroscopy
-	central processing unit
-	Dichtefunktional-Theorie
-	Dimethylformamid
-	Dimethylsulfoxid
-	Essigsäureethylester (Ethylacetat, Essigester)
-	Electron Paramagnetic Resonance
-	experimentell
-	Furier-Transformation
-	Hartree Fock
-	Hyperfeinstruktur
-	Hyperfeinkopplungskonstanten (hyperfine coupling constants)
-	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
-	Hanging Mercury Drop Elektrode
-	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
-	Infrarot(-spektroskopie)
-	NMR Kopplungskonstante [Hz]
-	Katalysator
-	Linear Combination of Atomic Orbitals
-	local density approximation
-	local spin density approximation
-	Literatur
-	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
-	Lee, Yang, Parr

Me	-	Methyl
min	-	Minute(n)
МО	-	Molekül Orbital
MP	-	Møller Plesset
MS	-	Massenspektrum
NMR	-	Nuclear Magnetic Resonance
Р	-	Perdew
PE	-	Petrolether
Ph	-	Phenyl
PM3	-	Parametric Method 3
RT	-	Raumtemperatur
SCF	-	Self Consistent Field
Schmp	-	Schmelzpunkt
SOMO	-	Singly Occupied Molecular Orbital
STO	-	Slater type Orbital
<i>t</i> Bu	-	tert-Butyl, 2-Methylprop-2-yl
tert	-	tertiär
TPAB	-	Tetrapropylammoniumbromid
verd.	-	verdünnt
VWN	-	Vosko, Wilk, Nussair

NMR:	S	=	Singulett
	d	=	Dublett
	t	=	Triplett
	m	=	Multiplett
	+	=	primärer oder tertiärer Kohlenstoff
	-	=	sekundärer Kohlenstoff
	0	=	quartärer Kohlenstoff

1.1 Einleitung

Neben Metallen, Halbmetallen und Legierungen können auch organische Moleküle mit ausgedehntem π -Elektronensystem den elektrischen Strom leiten. Erst kürzlich ist es den Bell Laboratories gelungen, eine molekulare Transistorschaltung zu betreiben. Als molekulare Leiter konnten dabei Biaryle in einer monomolekularen Schicht verwendet werden^[52]. Fortschreitende Miniaturisierung wird in absehbarer Zeit an die physikalischen Grenzen der zur Zeit verwendeten Materialien stoßen. Die molekulare Elektronik ist um zwei bis drei Zehnerpotenzen kleiner als die konventionelle, aus anorganischen Halbleitern und Metallen aufgebaute und deshalb besonders reizvoll. Der elektrische Strom wird in dem LUMO des Biaryls transportiert. Während des Transportvorgangs durchläuft das Molekülfragment dabei wahrscheinlich den Zustand eines Radikalanions und das LUMO wird zum SOMO. Die geeignete Methode zur Untersuchung aromatischer Radikalanionen stellt die EPR Spektroskopie mit *in situ* elektrolytischer Radikalisierung dar^[7, 14, 22, 24, 46, 48, 54].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Vereinfachung der Zuordnung von Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcs) bei der EPR-spektroskopischen Untersuchung der Radikalanionen von Biarylderivaten durch quantenchemische Berechnungen. Üblicherweise ist die Zuordnung von hfcs der EPR-Spektren mit einem erheblichen präparativen und spektroskopischen Aufwand verbunden. Man benötigt eine ausreichende Anzahl von Verbindungen, bei denen jeweils Protonen substituiert sind, so dass die fehlende Kopplung dann genau diesen Protonen zugeordnet werden kann. Geeignete Substituenten, welche die verbleibenden Kopplungen nur wenig beeinflussen, sind z.B. *tert*-Butylgruppen oder Deuterium.

Durch den Einsatz moderner Computertechnologie sind auch rechnerisch aufwendige Verfahren zugänglich geworden. Mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie (DFT) berechnete hfcs versprechen Ergebnisse^[7, 14, 19, 20, 22, 25, 28, 39, 45, 55], welche die Zuordnung der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten zuverlässiger vorhersagen sollten als die bisher, hauptsächlich aufgrund kürzerer Rechenzeiten, bevorzugten semiempirischen Verfahren^[7, 8, 14, 22, 44].

1.2 Zielsetzung

Die Anwendbarkeit der Dichtefunktional-Theorie zur Berechnung der EPR-Kopplungskonstanten von Radikalanionen des Biphenyls sollte untersucht werden. Die in meiner Diplomarbeit verwendeten Nitroverbindungen zeichneten sich zwar durch stabile, sehr gut EPR-spektroskopisch messbare Radikalanionen aus, die Spindichte in dem eigentlich interessanten, aromatischen Bereich war jedoch relativ gering. Daher sollte in dieser Arbeit die Carbonsäure-*tert*-butylestergruppe^[33] als Elektronenakzeptor für die *in situ* elektrolytische Radikalanionenerzeugung zur Anwendung kommen. Die Spinkonzentration an dieser Gruppe ist geringer und die triplett-Aufspaltung des Stickstoffatoms (I=1) wird vermieden. Allerdings lässt die kürzere Lebensdauer dieser Radikale ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis erwarten. Die Hyperfeinstruktur des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester-Radikalanions soll gemessen und mittels geeigneter Derivate experimentell zugeordnet werden. Der Vergleich mit den berechneten Werten soll dann eindeutig zeigen, ob die Dichtefunktional-theoretische Spindichtebestimmung eine zuverlässige hfc-Zuordnungshilfe für Biaryle darstellt.

Des weiteren soll das in meiner Diplomarbeit aufgetauchte strukturelle Problem der Aryl-Aryl-Torsionswinkelbestimmung näher untersucht werden. Dieser Diederwinkel übt einen entscheidenden Einfluss auf die Spindichteverteilung aus, da der Grad der Konjugation direkt von ihm abhängt. Wird der Populationsanalyse eine Struktur mit falschem Torsionswinkel zugrundegelegt, so wird auch die Spindichteverteilung zwangläufig falsch berechnet.

2. Synthesen der Verbindungen

2.1 Allgemeine Methoden

2.1.1 Nichtkatalytische Biarylsynthesen

Zur Darstellung von Biphenyl im Labor sind verschiedene Methoden bekannt. Durch die bereits 1901 veröffentlichte Ullmann-Reaktion^[57] oder durch die Wurtz-Fittig Synthese^[10] wurden zunächst die symmetrisch substituierten Biphenyle zugänglich.



Die Gomberg-Bachmann-Reaktion^[2, 26] galt lange als einzige praktikable Methode für den Zugang zu asymmetrischen Biarylsystemen.



In dieser Reaktion wird ein substituiertes Anilin im Alkalischen mit Natriumnitrit versetzt und mit Benzol zur Reaktion gebracht. Die Reaktion ist jedoch, bedingt durch den radikalischen Reaktionsmechanismus, nicht selektiv und liefert schlechte Ausbeuten von maximal 40%.

Neuere Darstellungsmethoden^[56] für asymmetrisch substituierte Biaryle nutzen katalytische Mechanismen, die hochselektiv und mit exzellenten Ausbeuten ablaufen.

2.1.2 Katalytische Biarylsynthesen^[56]

Die für die Biarylsynthese gebräuchlichsten katalytischen Methoden sind die Kharasch-, Negishi-, Stille- und die Suzuki-Reaktion. Diese Reaktionen laufen nach einem Kreuz-Kupplungs-Mechanismus ab und können für die Präparation symmetrischer und unsymmetrischer Biarylsysteme genutzt werden.

Im Wesentlichen finden diverse Nickel- und Palladiumkatalysatoren bei diesen Reaktionen Verwendung. Oft wird der Katalysator als Metall(II)-Komplex zugesetzt und die aktive Metall(0)-Spezies bildet sich *in situ*. Ein Katalysator, der weite Anwendung findet, ist der Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Komplex (Pd(PPh₃)₄. Auch Palladiumpulver konnte erfolgreich als Katalysator verwendet werden. Außerdem wurden wasserlösliche Katalysatoren entwickelt, um die Anwendung organischer Lösungsmittel zu minimieren. Katalysatoren mit chiralen Liganden finden in der Synthese von Biarylen mit axialer Chiralität Verwendung.

Der katalytische Prozess, der diesen Reaktionen zugrunde liegt, hat drei gemeinsame Schritte: Zunächst erfolgt eine oxidative Addition der Arylkomponente an den Katalysator, dann folgt ein Transmetallierungsschritt zu einer Diarylpalladium Spezies und schließlich führt eine reduktive Eliminierung des Biaryl-Produktes zurück zu dem Ausgangszustand des Katalysators, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird.

2.1.2.1 Die Kharasch-Reaktion^[56]

Diese Reaktion gewann in der Mitte der 1970-er Jahre an Bedeutung. Hier reagiert eine Arylgrignardverbindung mit einem Arylhalogenid unter Verwendung eines geeigneten Katalysators zu dem gewünschten Biaryl.



X = Halogen

Die stark polare Natur der Grignardkomponente stellt einen Nachteil dieser Kreuzkupplungsvariante dar, da funktionelle Gruppen wie Aldehyd-, Keto-, Ester- oder Nitrogruppen als Substituenten (R1, R2) nicht in Frage kommen. 2.1.2.2 Die Negishi Reaktion^[56]

Bei der Negishi Reaktion, die in etwa zur gleichen Zeit entwickelt wurde, werden Arylzinkverbindungen mit Arylhalogeniden oder -triflaten katalytisch zu dem entsprechenden Biaryl verknüpft.



X = Halogen, Triflat

Arylzinkverbindungen tolerieren die bei der Kharasch Reaktion auszuschließenden funktionellen Gruppen.

2.1.2.3 Die Stille Reaktion^[56]

In den späten 1970-er Jahren fand die Stille Reaktion immer häufiger Anwendung. Diese Reaktion verwendet Arylzinnverbindungen und Arylhalogenide bzw. -triflate als Kupplungspartner.



X = Halogen, Triflat

Sie läuft unter neutralen Bedingungen ab und toleriert wässrige Medien, was diese Methode vielseitig einsetzbar macht. Der Nachteil der Stille Reaktion liegt in der Toxizität der Organozinnverbindungen. 2.1.2.4 Die Suzuki Reaktion^[21, 27, 41, 56]

In den frühen 1980-er Jahren wurde die Suzuki Reaktion entdeckt. Es werden hier Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden zu Biarylverbindungen in sehr guten bis quantitativen Ausbeuten verknüpft.



X = Halogen

Wie die Stille Reaktion, ist auch die Suzuki Reaktion, aufgrund ihrer Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen und wässrigen Medien, vielseitig einsetzbar. Die hierbei verwendeten Arylboronsäuren sind leicht zugänglich und zeichnen sich durch ihre unproblematische Handhabung aus. Sie sind nicht toxisch, sind thermisch stabil und luft- und feuchtigkeitsunempfindlich.

Die Suzuki Reaktion bietet für die Anwendung im Rahmen dieser Arbeit viele Vorteile. Im Besonderen sind der leichte Zugang zu den Edukten und der unproblematische Umgang mit ihnen zu nennen. Das wesentlichste Kriterium sind jedoch die besonders guten Ausbeuten die auch die sterisch gehinderten, z.B. in *ortho*-Stellung *tert*butylierten, Biaryle zugänglich machen. 2.1.2.4.1 Der Katalysezyklus der Suzuki Reaktion^[27, 56]



Im ersten Schritt erfolgt eine oxidative Addition des Arylhalogenids an den Katalysator (Ar¹-Pd(II)-X). Anschließend findet, in Abwandlung zu dem oben beschriebenen allgemeinen Katalysezyklus, aufgrund des basischen Milieus ein Ligandenaustausch statt ($X^{\ominus} \leftrightarrow OH^{\ominus}$). Weiterhin sind die Hydroxidionen für die Aktivierung (Quarternisierung) der Arylboronsäuren verantwortlich, welche dem eigentlichen Transmetallierungsschritt unmittelbar vorausgeht. Die nun entstandene Verbindung (Ar¹-Pd(II)-Ar²) schließt den Zyklus durch reduktive Eliminierung ab, wobei das Kupplungsprodukt (Ar¹-Ar²) und der aktive Katalysator (Pd(0)) entstehen.

2.2 Darstellung der Halogenverbindungen

2.2.1 Edukte für die Arylboronsäuredarstellung

Als Edukte für die Arylboronsäuredarstellung wurden ausschließlich Arylbromide genutzt.

Pentadeuterobrombenzol wurde durch Bromierung von Benzol (D_6) mit Eisenpulver und Brom dargestellt^[3].



Eine effiziente Darstellungsweise für 2-*tert*-Butylbrombenzol^[47, 48] geht vom 4-*tert*-Butylacetanilid aus. Die Bromierung in Anwesenheit von Eisenpulver und anschließende Spaltung der Amid-Schutzgruppe im Sauren lieferte das entsprechende Hydrochlorid^[48].



Die abschließende Diazotierung mit nachgeschalteter Hydridübertragung durch hypophosphorige Säure führte zu dem gewünschten 3-*tert*-Butylbrombenzol.



Durch Friedel-Crafts-Alkylierung von *tert*-Butylbenzol sind verschiedene Edukte zugänglich, welche durch Folgereaktionen in die gewünschten bromierten Verbindungen überführt wurden^[4, 18, 43, 48].



2.2.2 Darstellung der Arylhalogenide für die Suzuki-Reaktion

4-Brombenzoesäure kann zum gewünschten *tert*-Butylester auf unterschiedlichen Wegen umgesetzt werden. Die klassische Methode^[3] verläuft über das entsprechende Säurechlorid und anschließenden Umsatz mit *tert*-Butanol in Pyridin und liefert Ausbeuten von etwa 70 %.



Eine von R. C. Parish und L. M. Stock angewendete Methode^[7, 49] nutzt Trifluoressigsäureanhydrid als Reagenz für die Darstellung sterisch anspruchsvoller Ester. Die zu veresternde Säure wird, in Benzol gelöst, mit Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wobei sich das gemischte Anhydrid bildet. Nach anschließender Zugabe des Alkohols wird nach nur 30 min. bei Ausbeuten von bis zu 95 % aufgearbeitet.



Für diese Reaktion kann alternativ auch Toluol als Lösungsmittel verwendet werden^[7]. Für die Darstellung der Arylester dieser Arbeit wurden dabei allerdings unbefriedigende Ausbeuten von 0 - 40 % erreicht, weshalb auf die oben beschriebene klassische Methode zurückgegriffen wurde.

Die Darstellung von 4-Brom-3-methylbenzoesäure-*tert*-butylester geht von 4-Brom-3methylanilin aus. Zunächst wird diazotiert und mittels Sandmeyer-Reaktion das Nitril dargestellt, welches durch Natronlauge in die entsprechende Carbonsäure überführt werden konnte^[3].



Die anschließende Veresterung mit *tert*-Butanol erfolgte nach der oben beschriebenen klassischen Methode.

2.3 Darstellung der Boronsäuren^[11, 13, 27, 59]

Die klassische Methode zur Darstellung von Arylboronsäuren läuft über die entsprechende Grignard- oder Lithiumarylverbindung durch Umsatz mit Trialkylboraten.



Dabei muss die Reaktionstemperatur unter -70°C gehalten werden, um die Reaktion zu mehrfach arylierten Borverbindungen zu vermeiden. Die Ausbeuten für diese Reaktion lagen zwischen 20 % für die in *ortho*-Stellung substituierten und 40 % für sterisch nicht gehinderte Arylbromide. Das oben beschriebene 2,4,6-Tri-*tert*-butylbrombenzol ist sterisch so gehindert, dass die entsprechende Boronsäure nicht synthetisiert werden konnte.



Folgende Arylboronsäuren wurden hergestellt:

2.4 Darstellung der Biarylverbindungen

Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester wurde aus Biphenyl-4-carbonsäure durch Reaktion zum Säurechlorid und anschließende Veresterung mit *tert*-Butanol dargestellt^[3].



Die Darstellung des Fluorenderivats erfolgte ausgehend von Biphenyl-2-carbonsäure. Zunächst wurde diese mit Ethanol verestert^[3, 14] und mit Methylmagnesiumjodid zu dem entsprechenden tertiären Alkohol umgesetzt^[3, 14].



Diese Verbindung spaltet in Schwefelsäure leicht intramolekular Wasser ab^[12, 14], wobei 9,9-Dimethylfluoren entsteht.



Das Gelingen dieser Reaktion hängt in empfindlicher Art und Weise von den Reaktionsbedingungen ab. Die besten Ausbeuten (> 90 %) erhält man bei der Verwendung von 90 % iger Schwefelsäure, einer Reaktionstemperatur von 40°C und einer Reaktionsdauer von 10 Minuten. 9,9-Dimethylfluoren ist nicht, wie in der Literatur beschrieben^[12], inert gegen konzentrierte Schwefelsäure. Daher ging die Ausbeute, aufgrund von Zersetzung, schnell gegen null, sobald von den oben genannten Reaktionsbedingungen abgewichen wurde. Trotz der Empfindlichkeit dieser Reaktion auf Variation der Reaktionsbedingungen, sind die möglichen Alternativen zu Darstellung von 9,9-Dimethylfluoren weniger attraktiv.

Die C-H-Acidität der verbrückenden Methylengruppe ausnutzend, konnte 9,9-Dimethylfluoren aus dem Dinatriumsalz des Fluorens und überschüssigem Chlormethan in flüssigem Ammoniak dargestellt werden^[38]:



Die Reaktion von Fluoren mit Kalium und Methyljodid nutzt ebenfalls die C-H Acidität an der Position 9. Diese ist für das zweite Proton jedoch geringer, welhalb 9-Methylfluoren das Hauptprodukt darstellt^[50, 51]:



Eine reduktive Methode geht von Fluorenon aus. Durch die Reaktion mit Trimethylaluminium bei 155°C im Autoklaven wird das an Position 9 zweifach methylierte Produkt erhalten^[40]:



Trotz der Verfügbarkeit aller Edukte ist der Umgang mit dem giftigen und leicht entflammbaren Trimethylaluminium nicht unproblematisch. Auch der Einsatz von Benzol sollte, wenn möglich, vermieden werden. 9,9-Dimethylfluoren wird dann nach Friedel-Crafts mit Acetylchlorid umgesetzt^[3], wobei 2-Acetyl-9,9-dimethylfluoren entsteht. 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsäure-*tert*-butylester konnte daraus mittels Haloformreaktion^[3] und anschließender Veresterung^[3] mit *tert*-Butanol synthetisiert werden.

3',5',-Di-*tert*-butyl-2',4',6'-trideuterobiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester konnte aus der entsprechenden Acetylverbindung^[48] durch Haloformreaktion^[3] und anschließende Veresterung^[3] dargestellt werden.

Alle weiteren Biarylverbindungen wurden durch die Kreuz-Kupplungsreaktion nach Suzuki synthetisiert. Die oben beschriebenen Edukte wurden in folgenden Kombinationen umgesetzt:

Als Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) verwendet. Die Reaktionen führten zu folgenden Produkten (Ausbeuten):

3. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Arylboronsäuren

3.1 Einleitung

Die Zuordnung der NMR-Signale kann auf unterschiedlichem Weg erfolgen. Ein nützliches Hilfsmittel bei der Zuordnung von aromatischen ¹H- und ¹³C-Peaks stellt das Inkrementsystem dar. Da es für die Boronsäuregruppe keine Inkrementwerte in der Literatur gibt, wurden diese anhand von einigen, eindeutig zugeordneten Werten (HMBC) berechnet.

3.1.1 Das Inkrementsystem^[32]

Für die Abschätzung der chemischen Verschiebung von aromatischen Protonen und aromatischem Kohlenstoff in Abhängigkeit der weiteren Substituenten sind Werte, sogenannte Inkremente, tabelliert. Diese verhalten sich im Wesentlichen additiv. Für die Verschiebung aromatischer Protonen gilt:

$$\delta = 7.26 + \Sigma I$$

Wobei für I die tabellierten Werte aller vorhandenen Substituenten einzusetzen sind. Für die in dieser Arbeit untersuchten Boronsäuren sind folgende Inkremente relevant:

Substituent	I _{ortho}	I _{meta}	I _{para}	
-H	0	0	0	
-CH ₃	-0.18	-0.10	-0.20	
-C(CH ₃) ₃	0.02	-0.09	-0.22	

 $\delta = 128.5 + \Sigma I$

Substituent	direkte Substi- tutions- position	I _{ortho}	I _{meta}	I _{para}
-H	0	0	0	0
-CH ₃	9.3	0.6	0	-3.1
-C(CH ₃) ₃	22.1	-3.4	-0.4	-3.1

Analog gilt für die chemische Verschiebung von aromatischem Kohlenstoff:

3.2 Inkremente für die ¹H-NMR Spektroskopie

Um einen zur Boronsäuregruppe gehörigen Inkrement-Wert I_B für Benzol-Protonen zu bestimmen, wurden für drei Arylboronsäuren die Signale mittels ¹H-¹³C-COSY Experiment zugeordnet.

Diese drei ausgewählten Vertreter dienten zur Erfassung des Einflusses der Boronsäuregruppe, auch im Zusammenhang mit den anderen in dieser Arbeit vorkommenden Substituenten. Folgende Werte für die chemische Verschiebung wurden gefunden und ergaben nach

$$I_{R} = \delta - (7.26 + \Sigma I)$$

folgende Inkremente (I_B) :

Position	\bigtriangledown	—В(ОН) ₂	\bigtriangledown	—в(он) ₂	В(ОН)2	
	δ	I _B	δ	I _B	δ	I_{B}
ortho	8.25	0.99	8.22	1.06	8.31	1.03
	8.25	0.99			8.06	1.02
meta	7.52	0.26	7.29	0.21	7.47	0.3
	7.52	0.26	7.29	0.23		
para	7.61	0.35	7.45	0.29	7.65	0.37

Die Werte wurden gemittelt zu:

Substituent	I _{ortho}	I _{meta}	I _{para}
-B(OH) ₂	1.02	0.25	0.34

Die	folgende	Tabelle	stellt	die	mit	diesen	Inkrementen	berechneten	chemischen
Vers	chiebunge	n der Pro	otonen	den	expe	erimente	ellen Werten ge	egenüber.	

	ort	tho	m	eta	ра	para	
	cal.	exp.	cal.	exp.	cal.	exp.	
Б(ОН) ₂	8.28	8.25	7.51	7.2	7.6	7.61	
────────────────────────────────────	8.18	8.22	7.33 7.31	7.25- 7.34 *	7.5	7.45	
Б(ОН) ₂	-	-	7.13	6.99	7.4	7.16	
	8.19	8.18	7.29	7.54	-	-	
В(ОН)2	8.3 8.06	8.31 8.06	7.42	7.47	7.62	7.65	
В(ОН)2	8.08	8.13	-	-	7.16		

* Dieses NMR-Signal befindet sich in einem Multiplet, weshalb hier ein Bereich und nicht der Signalschwerpunkt angegeben ist.

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist ausserordentlich befriedigend. Die gefundenen Inkremente konnten hilfreich zur Aufklärung NMR-Spektren genutzt werden.

3.3 Inkremente für die ¹³C-NMR Spektroskopie

In analoger Weise wurden die Inkremente I_B für die Verschiebung von aromatischen ¹³C-Kernen verfahren. Nach

$$I_B = \delta$$
 - (128.5 + Σ I)

ergaben sich folgende Inkrementwerte aus den gemessenen Verschiebungen:

Position	В(ОН)			-B(OH) ₂	В(ОН)2		
	δ	I _B	δ	I _B	δ	I _B	
ortho	136.07	7.57	146.69	8.89	133.17	7.77	
	136.07	7.57	137.65	9.15	132.70	7.60	
meta	128.41	-0.09	131.00	1.90	150.88	0.28	
	128.41	-0.09	125.60	0.20	128.25	0.15	
para	133.13	4.63	132.62	4.12	130.24	5.14	

Das Kernquadrupolmoment von ¹¹B-Kernen (I=3/2) bewirkt eine starke Linienverbreiterung des ¹³C-Signals bei direkter Substitutionsposition^[32]. Die Signale der *ipso*-Position konnten zwar in deuteriertem DMSO, als deutlich besserem Lösungsmittel für Boronsäuren, detektiert werden. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft von DMSO liegen die Boronsäuren dann jedoch schon als Anhydride vor (s.u.). Es ergaben sich folgende, gemittelte Werte:

Substituent	I _{ortho}	I _{meta}	I _{para}
-B(OH) ₂	8.1	0.4	4.6

Die	folgende	Tabelle	stellt	die	mit	diesen	Inkrementen	berechneten	chemischen
Verschiebungen der ¹³ C-Kerne den experimentellen Werten gegenüber.									

	or	tho	т	eta	ро	ara
	cal.	exp.	cal.	exp.	cal.	exp.
B(OH)2	136.6	136.07	128.9	128.41	133.1	133.13
Б(ОН) ²	145.9 136.6	146.96 137.65	129.5 125.8	131 125.6	133.1	132.62
B(OH)2	145.9	139.91	126.4	126.79	133.1	129.3
	136.2	135.58	125.5	124.95	155.2	155.97
В(ОН)2	133.2 133.5	132.7 133.17	151 128.5	150.88 128.25	129.7	130.24
-в(он)2	130.1	127.74	150.6	150.56	129.7	129.85

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist ausserordentlich befriedigend. Die gefundenen Inkremente konnten hilfreich zur Aufklärung NMR-Spektren genutzt werden.

3.4 Die Boronsäureanhydride

Wenn Boronsäuren für einige Zeit einem Vakuum ausgesetzt werden, wenn man sie für kurze Zeit auf 140°C erhitzt^[27] oder wenn sie in hygroskopischen Lösungsmitteln, wie wasserfreiem DMSO oder auch wasserfreiem Ethanol aufgenommen werden - also unter sehr milden Bedingungen - so bilden sich die Boronsäureanhydride. Diese entstehen durch dreimalige Wasserabspaltung aus drei Boronsäuremolekülen und bilden einen fast planaren B₃O₃-Ring. Die Bindung zu den Phenylsubstituenten befindet sich ebenfalls in dieser Ebene. Es handelt sich also um ein quasi-aromatisches System, in dem sowohl Bor als auch Sauerstoff einen ausgeprägten sp²-Charakter aufweisen. Die Abbildungen auf den folgenden Seiten zeigen die auf DFT-Basis berechneten Strukturen. Die Röntgenstrukturanalytisch gefundene Struktur^[12] des Triphenylboroxins stimmt mit der berechneten überein. Da die Symmetrie am Bor, gegenüber den Boronsäuren, erhöht ist und vor allem, da in DMSO, verglichen mit Chloroform, etwa die fünfzigfache Menge an Boronsäure löslich ist, sind die ¹³C-Signale hier detektierbar. Zur Aufnahme des folgenden Spektrums wurden 100 mg Benzolboronsäure in 2 ml DMSO gelöst. Es wurden 5000 Scans akkumuliert. Auf diese Weise konnte ein schwaches, verbreitertes Signal bei δ =138.36 ppm detektiert werden (Abb. 1).

Abb. 1: NMR-Spektrum von Triphenylboroxin

3.4.1 Struktur der Boroxine

Die folgenden Strukturen (Abb. 2 bis Abb. 7) wurden auf DFT-Basis (BP/DN* in SPARTAN 5.0) optimiert. Die Röntgenstruktur des Triphenylboroxins ist bekannt^[12] und wurde zur Verifizierung der berechneten Struktur (Abb. 2) genutzt.

Abb. 2: Triphenylboroxin

Abb. 3: Tris(4-*tert*-butylphenyl)boroxin

Abb. 4: Tris(3-tert-butylphenyl)boroxin

Abb. 5: Tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)boroxin

Abb. 6: Tris(2-methylphenyl)boroxin

Abb. 7: Tris(2,6-dimethylphenyl)boroxin

Alle diese Boroxine haben einen ebenen B_3O_3 -Ring. Die Bor-Kohlenstoffbindung liegt ebenfalls in dieser Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Phenylsubstituenten und dem aromatischen B_3O_3 -Ring wird von sterischen Faktoren, also dem Substitutionsgrad in *ortho*-Position am Phenylring, beeinflusst und liegt zwischen 7° (Triphenylboroxin) und 90° (Tris(2,6-dimethylphenyl)boroxin).

4. EPR-spektroskopische Untersuchungen

4.1 Allgemeines^[7, 14, 24, 48]

Bei der **EPR-Spektroskopie** handelt sich eine physikalische es um Untersuchungsmethode für paramagnetische Substanzen. Da organische Verbindungen in der Regel diamagnetisch sind, müssen sie für ein EPR Experiment in ihre Radikale überführt werden. Dazu können verschiedene Methoden, wie Reduktion mit unedlen Metallen^[17, 53], Oxidation mit Schwefelsäure bzw. mit Lewis Säuren^[15, 60] oder in situ-Elektrolyse^[35, 48, 58] angewendet werden. Die in dieser Arbeit verwendete in situ-Elektrolyse bietet den Vorteil, dass auch Radikale mit relativ kurzer Lebensdauer vermessen werden können, da sie kontinuierlich und direkt im Messraum nachgebildet werden. Die Elektrolysen wurden in einer Quarzglas-Flachzelle mit Platinelektroden und Silber-Referenzelektrode in absolutiertem, einer mit Argon gesättigtem Dimethylformamid und mit Tetrapropylammoniumbromid als Leitsalz (0.1 mol/l) durchgeführt. Alle Potenzialangaben beziehen sich also auf das Referenzsystem $Ag/Ag^{\oplus}/AgBr/Br^{\ominus}$. Die Probenkonzentrationen lagen zwischen 1•10⁻³ und 5•10⁻³ mol/l, die Potenziale zur Erzeugung von Radikalanionen zwischen -1.1V und -1.65V.

Der g-Wert stellt, wie die chemische Verschiebung δ der Atomkerne in der NMR-Spektroskopie, eine charakteristische Größe für eine Verbindung dar. Er lässt sich aus der Grundgleichung der EPR-Spektroskopie, der Resonanzbedingung, berechnen:

$$h\nu = g\mu_B B$$

wobei h das Planksche Wirkungsquantum, μ_B das Bohrsche Magneton, v die Messfrequenz und B die magnetische Feldstärke in der Spektrummitte sind. Viele organische Verbindungen haben einen g-Wert, welcher in der Nähe des Wertes für das freie Elektron g_E liegt (g_E =2.002322).

Die EPR Messungen erfolgten überwiegend bei 220 K, um die Lebensdauer der Radikale zu erhöhen.

Zur Ermittlung der Kopplungskonstanten wurden die Spektren mit dem Programm SIMFONIA (Bruker) simuliert. Die Güte der Simulationen wurde durch den Vergleich der experimentellen mit den simulierten Spektrenbreiten vorgenommen. Die Gesamtbreite des Spektrums ΔH entspricht der Summe aller Kopplungen.
$$\Delta H = \Sigma_i 2 I n_i a_i$$

Dabei bedeuten I = Kernspin, n_i = Anzahl äquivalenter Kerne in jedem Satz, a_i = Kopplungskonstante für die jeweiligen Sätze.

4.1.1 Elektrochemische Voruntersuchungen

Vor der EPR spektroskopischen Messung wurden die Substanzen polarografisch untersucht, um die Reduktionspotentiale zu ermitteln. Die so erhaltenen Potenziale dienten als Richtwert. Bei der eigentlichen EPR spektroskopischen Untersuchung war aufgrund der unterschiedlichen Geometrie der Elektrolysezellen ein um etwa 0.1 V negativeres Potenzial zur Erzeugung von Radikalanionen nötig.

Mit Hilfe der Cyclovoltametrie wurde die Reversibilität der polarografischen Stufen überprüft. Das Ausmaß der Reversibilität gibt Auskunft über die Lebensdauer der Radikale. Bei irreversiblen Reduktionsstufen ist mit Nebenreaktionen wie Dimerisierung oder Polymerisation zu rechnen.

Die Messungen erfolgten mit den gleichen Lösungen, die auch für die EPR-Spektroskopie verwendet wurden, nach der Methode der differentiell gepulsten Polarografie. Als Referenzelektrode wurde ein Silberdraht verwendet, an dem sich das Potenzial der Kette $Ag/Ag^{\oplus}/AgBr/Br^{\ominus}$ einstellte, welches gegenüber der wässrigen, gesättigten Kalomelelektrode -0.55 V beträgt.

4.2 Untersuchung von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester ^{¬⊖} • wurde bei Temperaturen zwischen 290 K und 225 K vermessen (Abb. 8 bis Abb. 11 auf den folgenden Seiten), um einerseits festzustellen ob die Lebensdauer der Radikale und somit das Signal-Rausch Verhältnis des Spektrums



beeinflusst werden kann. Sollte die Spindichteverteilung zwischen den beiden aromatischen Ringen von einem Mittelwert des entsprechenden Diederwinkels abhängen, so sollte andererseits dieser dynamische Effekt durch eine Temperaturerniedrigung beeinflusst werden. Den Anlass dazu gab meine Diplomarbeit^[14], in der auffiel, dass eine Spindichteverteilung im 4-Nitrobiphenyl^{¬⊖} gut mit Dichtefunktional-Methoden berechnet werden konnte, wenn eine Struktur mit ArylAryl-Torsionswinkel von 56° zugrundegelegt wurde. Strukturoptimierungsrechnungen nach DFT ergaben jedoch für diesen Winkel einen Wert von 33°. Aus diesem Grunde wurde auch 4-Nitrobiphenyl^{\ominus} bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen.



Abb. 8: Experimentelles und simuliertes Spektrum von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester ^{¬⊖} in DMF bei 290 K.

g - Wert = 2.00589	$a_1 = 0.32 \text{ mT (1H)}$
Linienbreite = 0.023 mT	a ₂ = 0.226 mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 1.402 \text{ mT}$	a ₃ = 0.209 mT (2H)
Δ H (experimentell) = 1.419 mT	$a_4 = 0.07 \text{ mT (2H)}$
Reduktionspotenzial = -1.27 V	$a_5 = 0.036 \text{ mT} (2H)$
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	



Abb. 9: Experimentelles und simuliertes Spektrum von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester \rceil^{\ominus} in DMF bei 270 K.

	$a_1 = 0.324 \text{ mT} (1\text{H})$
Linienbreite = 0.023 mT	a ₂ = 0.226 mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 1.406 \text{ mT}$	a ₃ = 0.211 mT (2H)
ΔH (experimentell) = 1.411 mT	$a_4 = 0.069 \text{ mT} (2H)$
Reduktionspotenzial = -1.27 V	$a_5 = 0.035 \text{ mT} (2H)$
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	



Abb. 10: Experimentelles und simuliertes Spektrum von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester \rceil^{\ominus} in DMF bei 240 K.

g - Wert = 2.00597	$a_1 = 0.326 \text{ mT} (1\text{H})$
Linienbreite = 0.022 mT	$a_2 = 0.225 \text{ mT} (2H)$
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 1.42 \text{ mT}$	a ₃ = 0.216 mT (2H)
ΔH (experimentell) = 1.414 mT	$a_4 = 0.07 \text{ mT (2H)}$
Reduktionspotenzial = -1.27 V	$a_5 = 0.036 \text{ mT} (2H)$
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	



Abb. 11: Experimentelles und simuliertes Spektrum von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester \rceil^{\ominus} in DMF bei 230 K.

g - Wert = 2.00599	$a_1 = 0.326 \text{ mT} (1\text{H})$
Linienbreite = 0.014 mT	a ₂ = 0.225 mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 1.432 \text{ mT}$	a ₃ = 0.222 mT (2H)
ΔH (experimentell) = 1.436 mT	$a_4 = 0.07 \text{ mT (2H)}$
Reduktionspotenzial = -1.27 V	a ₅ = 0.036 mT (2H)
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	



Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester \rceil^{\ominus} in DMF.

Zum besseren Vergleich sind die bei 290 K - 230 K aufgenommenen Spektren in Abbildung 12 noch einmal zusammengestellt. Man sieht eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Das Signal-Rausch Verhältnis konnte durch Temperaturerniedrigung nicht verbessert werden. Vielmehr wurde es sogar schlechter, was vermutlich daran lag, dass zum Zeitpunkt der Aufnahme schon über längere Zeit elektrolysiert wurde und somit die Probenkonzentration durch Nebenreaktionen abgenommen hatte. Die Linienbreite wird mit abnehmender Temperatur kleiner. Die Kopplungskonstanten verhalten sich wie folgt:

Kopplungskonstanten a [mT]

402
406
420
432
-

Obwohl die einzelnen Kopplungskonstanten nur wenig Temperaturabhängigkeit zeigen, so ist doch die Änderung der gesamten Spektrumbreite deutlich. Verglichen mit den diederwinkelabhängigen Spindichteberechnungen (siehe Grafik auf Seite 95) entspricht eine Zunahme um 0.03 mT einer Winkelverkleinerung von 5°.

4.3 Untersuchung von 4-Nitrobiphenyl

Die Nitrogruppe als Elektronenakzeptor bei der Elektrolyse stellt einerseits einen Nachteil dar, da sie einen relativ geringen Anteil der Spindichte in das aromatische System weitergibt. Andererseits zeichnen sich die Radikalanionen durch eine lange Lebensdauer aus, was ein sehr gutes Signal-Rausch Verhältnis zur Folge hat. 4-Nitrobiphenyl⁹ wurde von 290 K bis 210 K in Schritten von 10 K vermessen (Abb. 13 bis Abb. 21 auf den folgenden Seiten). Die Kopplungskonstantenzuordnung erfolgte nach den DFT-Berechnungen und durch Vergleich mit Literaturdaten^[9].



Abb. 13: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 290 K.

g - Wert = 2.00758	a ₁ = 0.9298 mT (1N)
Linienbreite = 0.024 mT	a ₂ = 0.3288 mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.0082 \text{ mT}$	$a_3 = 0.109 \text{ mT (2H)}$
Δ H (experimentell) = 3.0069 mT	$a_4 = 0.075 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.069 \text{ mT (2H)}$
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.03$ mT (2H)



Abb. 14: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 280 K.

g - Wert = 2.007585	a ₁ = 0.9315 mT (1N)
Linienbreite = 0.025 mT	$a_2 = 0.33$ mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.012 \text{ mT}$	$a_3 = 0.109 \text{ mT (2H)}$
Δ H (experimentell) = 3.0119 mT	$a_4 = 0.075 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.068 \text{ mT (2H)}$
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.03$ mT (2H)



Abb. 15. Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 270 K.

g - Wert = 2.007589	$a_1 = 0.931 \text{ mT}(1N)$
Linienbreite = 0.023 mT	$a_2 = 0.329 \text{ mT (2H)}$
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.0119 \text{ mT}$	a ₃ = 0.1092 mT (2H)
Δ H (experimentell) = 3.0119 mT	a ₄ = 0.0735 mT (1H)
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.072 \text{ mT (2H)}$
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.028 \text{ mT (2H)}$



Abb. 16: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 260 K.

g - Wert = 2.007585	$a_1 = 0.9312 \text{ mT} (1N)$
Linienbreite = 0.022 mT	$a_2 = 0.329 \text{ mT (2H)}$
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.0164 \text{ mT}$	$a_3 = 0.109 \text{ mT (2H)}$
Δ H (experimentell) = 3.0168 mT	$a_4 = 0.073 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.0725 \text{ mT} (2H)$
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.03$ mT (2H)



Abb. 17: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 250 K.

g - Wert = 2.007584	$a_1 = 0.937 \text{ mT}(1N)$
Linienbreite = 0.021 mT	$a_2 = 0.33$ mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.024 \text{ mT}$	$a_3 = 0.11$ mT (2H)
Δ H (experimentell) = 3.0218 mT	$a_4 = 0.074 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.07$ mT (2H)
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.028 \text{ mT (2H)}$



Abb. 18: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 240 K.

g - Wert = 2.007583	$a_1 = 0.938 \text{ mT}(1N)$
Linienbreite = 0.021 mT	$a_2 = 0.33$ mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.024 \text{ mT}$	$a_3 = 0.109 \text{ mT}(2H)$
Δ H (experimentell) = 3.0268 mT	$a_4 = 0.074 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.07$ mT (2H)
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.028 \text{ mT (2H)}$



Abb. 19: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 230 K.

g - Wert = 2.007591	$a_1 = 0.943 \text{ mT}(1N)$
Linienbreite = 0.023 mT	$a_2 = 0.33$ mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.038 \text{ mT}$	$a_3 = 0.11$ mT (2H)
Δ H (experimentell) = 3.0368 mT	$a_4 = 0.074 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.07$ mT (2H)
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.029 \text{ mT (2H)}$



Abb. 20: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖]• in Acetonitril bei 220 K.

g - Wert = 2.007592	$a_1 = 0.945 \text{ mT}(1N)$
Linienbreite = 0.021 mT	$a_2 = 0.331 \text{ mT}(2H)$
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.0415 \text{ mT}$	$a_3 = 0.11$ mT (2H)
Δ H (experimentell) = 3.0418 mT	a ₄ = 0.0735 mT (1H)
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.069 \text{ mT (2H)}$
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.029 \text{ mT (2H)}$



Abb. 21: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4-Nitrobiphenyl [⊖] in Acetonitril bei 210 K.

g - Wert = 2.007579	$a_1 = 0.947 \text{ mT}(1N)$
Linienbreite = 0.019 mT	$a_2 = 0.331 \text{ mT (2H)}$
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 3.045 \text{ mT}$	$a_3 = 0.11$ mT (2H)
Δ H (experimentell) = 3.0468 mT	$a_4 = 0.073 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -0.9 V	$a_5 = 0.069 \text{ mT (2H)}$
Konzentration = $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l	$a_6 = 0.029 \text{ mT (2H)}$



Abb. 22: Experimentelle Spektren von 4-Nitrobiphenyl $]^{\ominus}$ in Acetonitril.

Zum besseren Vergleich sind die bei 290 K - 210 K aufgenommenen Spektren in Abbildung 22 noch einmal zusammengestellt. Man sieht auch hier eine Temperaturabhängigkeit, wobei die Linienbreite ebenfalls abnimmt. Die Kopplungskonstanten ändern sich, mit Ausnahme von der an dem Stickstoffkern, nur geringfügig. Auch die Summe der Protonen-Kopplungskonstanten lässt keine Tendenz erkennen und ist, obwohl ein größerer Temperaturbereich vermessen wurde, deutlich geringer als bei dem Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester]^{\ominus}. Lediglich die Kopplung am Stickstoffkern weist eine Tendenz auf. Mit abnehmender Temperatur wird diese größer, die Zunahme beträgt jedoch nur etwa 2%.

Kopplungskonstanten a [mT]

Temperatur	H 3/5	H 2/6	H 2'/6'	H 3'/5'	H 4'	Ν	Σ a(H)
290 K	0.3288	0.109	0.069	0.03	0.075	0.9298	1.1486
280 K	0.33	0.109	0.068	0.03	0.075	0.931	1.149
270 K	0.329	0.109	0.072	0.028	0.0735	0.931	1.1495
260 K	0.329	0.109	0.0725	0.03	0.073	0.931	1.154
250 K	0.33	0.11	0.07	0.028	0.074	0.937	1.15
240 K	0.33	0.109	0.07	0.028	0.074	0.938	1.148
230 K	0.33	0.11	0.07	0.029	0.074	0.943	1.152
220 K	0.331	0.11	0.069	0.029	0.073	0.945	1.151
210 K	0.331	0.11	0.069	0.029	0.073	0.947	1.151



4.4 Untersuchung von 4'-tert-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Abb. 23: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 4'-*tert*-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester][⊖] in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00602	$a_1 = 0.249 \text{ mT} (2H)$
Linienbreite = 0.034 mT	$a_2 = 0.225 \text{ mT} (2H)$
ΔH (simuliert) = 1.138 mT	a ₃ = 0.075 mT (2H)
ΔH (experimentell) = 1.121 mT	$a_4 = 0.02 \text{ mT (2H)}$
Reduktionspotenzial = -1.62 V	
Konzentration = $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Das hier gegenüber dem Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] $^{\ominus}$ fehlende Dublett mit a=0.32 mT ist somit der 4' - Position zuzuordnen.





Abb. 24: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 3'-*tert*-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] $^{\ominus}$ in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00568	$a_1 = 0.30 \text{ mT (1H)}$
Linienbreite = 0.02 mT	$a_2 = 0.235 \text{ mT} (2H)$
ΔH (simuliert) = 1.339 mT	a ₃ = 0.219 mT (2H)
Δ H (experimentell) = 1.3391 mT	$a_4 = 0.067 \text{ mT} (1\text{H})$
Reduktionspotenzial = -1.27 V	$a_5 = 0.032 \text{ mT} (2H)$
Konzentration = $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Die hier gegenüber dem Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester $]^{\ominus}$ fehlende Kopplung mit a=0.07 mT ist somit der 3' - Position zuzuordnen.





Abb. 25: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 3',5'-Di-*tert*butylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] $\stackrel{\ominus}{\rightarrow}$ in DMF bei 230 K.

g - Wert = 2.00559	a ₁ = 0.2839 mT (1H)
Linienbreite = 0.017 mT	a ₂ = 0.2467 mT (2H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 1.2507 \text{ mT}$	a ₃ = 0.2177 mT (2H)
Δ H (experimentell) = 1.2464 mT	$a_4 = 0.019 \text{ mT (2H)}$
Reduktionspotenzial = -1.51 V	
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Die hier gegenüber dem Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester \rceil^{\ominus} fehlende Kopplung mit a=0.07 mT ist somit der 3'/5' - Position zuzuordnen.

4.7 Untersuchung von 2',5'-Di-tert-butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



Abb. 26: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 2',5'-Di-*tert*butylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] $\stackrel{\ominus}{}$ in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00615	$a_1 = 0.38$ mT (2H)
Linienbreite = 0.053 mT	a ₂ = 0.1142 mT (1H)
$\Delta H \text{ (simuliert)} = 1.0382 \text{ mT}$	$a_3 = 0.056 \text{ mT (2H)}$
Δ H (experimentell) = 1.0371 mT	$a_4 = 0.052 \text{ mT (1H)}$
Reduktionspotenzial = -1.67 V	
Konzentration = $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Aufgrund des *tert*-Butyl-Substituenten in Position 2' ist der Diederwinkel zwischen den aromatischen Ringen fixiert und liegt nahe 90°. In Folge dessen nimmt die Spindichte im zweiten Benzolring ab, und dementsprechend werden die Kopplungskonstanten $a_{3'}^{H} = 0.052 \text{ mT}$, $a_{4'}^{H} = 0.056 \text{ mT}$ und $a_{6'}^{H} = 0.056 \text{ mT}$ insgesamt kleiner als im Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester]^{\ominus} (vgl. Abb. 11; $a_{2'/6'}^{H} = 0.21 \text{ mT}$ $a_{3'/5'}^{H} = 0.036 \text{ mT}$ und $a_{4'}^{H} = 0.32 \text{ mT}$). Im ersten Ring ist die Spindichte dagegen höher und die Kopplungskonstanten $a_{2'/6}^{H} = 0.38 \text{ mT}$ und $a_{3'/5}^{H} = 0.0114 \text{ mT}$ sind größer als im ungestörten Derivat ($a_{2'/6}^{H} = 0.226 \text{ mT}$ und $a_{3'/5}^{H} = 0.07 \text{ mT}$).

4.8 Untersuchung von





Abb. 27: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 3',5'-Di-*tert*butyl-2',4',6'-trideuterobiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester ^{¬⊖} in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00599	a ₁ = 0.246 mT (2H)
Linienbreite = 0.018 mT	$a_2 = 0.044 \text{ mT} (1D)$
$\Delta H (simuliert) = 0.768 mT$	a ₃ = 0.037 mT (2D)
ΔH (experimentell) = 0.7989 mT	$a_4 = 0.02 \text{ mT (2H)}$
Reduktionspotenzial = -1.6 V	
Konzentration = $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Die um den Faktor 6 kleinere Deuteriumkopplung und die wegen $I_D = 1$ höhere Linienzahl führen zu dem schlecht aufgelösten Spektrum, was auch eine entsprechende Simulierung (Abb. 27) belegt. Die einzig eindeutig ablesbare Kopplung dieses Spektrums ist die mit a=0.246 mT. Diese stimmt mit der Messung des 3',5'-Di-*tert*-butylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylesters] $^{\ominus}$ überein und ist den Positionen 3/5 zuzuordnen.

4.9 Untersuchung von



2',3',4',5',6'-Pentadeuterobiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Abb. 28: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 2',3',4',5',6'-Pentadeuterobiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester]^{\ominus} in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00573	$a_1 = 0.228 \text{ mT (2H)}$
Linienbreite = 0.036 mT	$a_2 = 0.0442 \text{ mT} (1D)$
$\Delta H (simuliert) = 0.736 \text{ mT}$	$a_3 = 0.036 \text{ mT (2H)}$
ΔH (experimentell) = 0.7479 mT	$a_4 = 0.03$ mT (2D)
Reduktionspotenzial = -1.4 V	
Konzentration = $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Auch hier führen die Deuteriumkerne zu einer schlechten Auflösung. Die Protonenkopplungen mit $a_1=0.228$ und $a_3=0.036$ mT stimmen mit der Messung des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylesters]^{\ominus} überein und lassen sich somit den Positionen 3/5 (a_1) und 2/6 (a_3) zuordnen.

4.10 Untersuchung von 2-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



Abb. 29: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 2-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] $^{\ominus}$ in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00571	$a_1 = 0.284 \text{ mT} (1\text{H})$
Linienbreite = 0.02 mT	$a_2 = 0.242 \text{ mT} (2H)$
$\Delta H (simuliert) = 1.236 \text{ mT}$	a ₃ = 0.172 mT (2H)
ΔH (experimentell) = 1.2408 mT	a ₄ = 0.062 mT (2H)
Reduktionspotenzial = -1.63 V	
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Die Methylgruppe an Position 2 beeinflusst den Winkel zwischen der aromatischen Ringen nicht stark genug, um eine deutliche Verminderung der Kopplungskonstanten an den Positionen 2'/6', 3'/5' und 4' zu bewirken. Eine Kopplung mit dem Proton an Position 6 und mit den Methylprotonen ist nicht zu beobachten.

4.11 Untersuchung von





Abb. 30: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 2',3',4',5',6-Pentadeutero-2-methylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] $^{\ominus}$ in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00591	$a_1 = 0.267 \text{ mT} (2H)$
Linienbreite = 0.06 mT	$a_2 = 0.025 \text{ mT} (4\text{H})$
$\Delta H (simuliert) = 0.704 \text{ mT}$	$a_3 = 0.035 \text{ mT} (1D)$
ΔH (experimentell) = 0.747 mT	
Reduktionspotenzial = -1.62 V	
Konzentration = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Aufgrund der Deuteriumkerne ist auch hier die Auflösung des Spektrums schlecht. Daher ist nur das Triplett mit a=0.267 mT eindeutig detektierbar . Die Kopplungskonstanten a_2 und a_3 beeinflussen die Linienform.

4.12 Untersuchung von 2'-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



Abb. 31: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 2'-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester [⊖] · in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00584	$a_1 = 0.286 \text{ mT} (3H)$
Linienbreite = 0.016 mT	$a_2 = 0.22 \text{ mT (1H)}$
$\Delta H (simuliert) = 1.468 \text{ mT}$	a ₃ = 0.129 mT (2H)
ΔH (experimentell) = 1.4704 mT	$a_4 = 0.066 \text{ mT (2H)}$
Reduktionspotenzial = -1.42 V	
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Die Linienanzahl der Simulation ist korrekt, das Intensitätsverhältnis der fünf Signalgruppen stimmt jedoch nicht mit dem Experiment überein. Daher müssen die Kopplungskonstanten a_1 und a_2 angezweifelt werden. Die Werte für a_3 und a_4 sind im äusseren Bereich des Spektrums allerdings eindeutig ablesbar.



4.13 Untersuchung von 2',6'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Abb. 32: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 2',6'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] $^{\ominus}$ in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00571	$a_1 = 0.30 \text{ mT (1H)}$
Linienbreite = 0.042 mT	$a_2 = 0.24 \text{ mT (6H)}$
$\Delta H (simuliert) = 1.872 \text{ mT}$	$a_3 = 0.066 \text{ mT (2H)}$
ΔH (experimentell) = 1.803 mT	
Reduktionspotenzial = -1.49 V	
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Aufgrund der schlechten Auflösung und des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses ist eine gute Simulation hier schwierig. Die Linienanzahl stimmt überein, die äusseren Linien sind jedoch von sehr schwacher Intensität, was auch die schlechte Übereinstimmung in der Gesamtspektrenbreite erklärt.





Abb. 33: Experimentelles und simuliertes Spektrum von 2,2',6'-Trimethylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester] \ominus in DMF bei 225 K.

g - Wert = 2.00589	a ₁ = 0.266 mT (2H)
Linienbreite = 0.04 mT	a ₂ = 0.235 mT (3H)
$\Delta H (simuliert) = 1.423 \text{ mT}$	a ₃ = 0.186 mT (1H)
ΔH (experimentell) = nicht ablesbar	
Reduktionspotenzial = -1.66 V	
Konzentration = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	

Die bei der Simulation verwendeten Kopplungskonstanten geben die Linienanzahl, Linienform und die Intensitätsverhältnisse gut wieder. Die beiden äusseren Linien sind jedoch im experimentellen Spektrum nicht auffindbar, was mit dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis begründet werden kann.

4.15 Diskussion der EPR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse

Das Spektrum des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylesters $]^{\ominus}$ konnte erfolgreich simuliert werden. Darüber hinaus wurden alle Kopplungskonstanten durch die Vermessung entsprechend substituierter Derivate zugeordnet. Die in folgender Tabelle angegebenen Spindichten wurden nach der McConnell-Gleichung berechnet, die das Verhältnis zwischen Kopplungskonstante $a_{C\mu}^{H}$ und der Spindichte ρ am Kohlenstoff C μ beschreibt:

$$a_{C\mu}^{H} = Q \rho_{C\mu}$$

Dabei ist Q ein in gewissen Grenzen variabler Faktor zwischen -2.2 und -2.7 mT. In dieser Arbeit wurde für Q der Faktor -2.4 mT verwendet.

	Kopplungskonstante a [mT] (Spindichte ρ_C)					
	H 3/5	H 2/6	H 2'/6'	H 3'/5'	H 4'	
	0.226 (0.094)	0.036 (0.015)	0.209 (0.087)	0.07 (0.029)	0.32 (0.133)	
+0-0-%+ 7-	0.249 (0.104)	0.02 (0.008)	0.225 (0.094)	0.075 (0.031)	_	
~~~~ [†]	0.235 (0.098)	0.032 (0.013)	0.219 (0.091)	0.067 (0.028)	0.30 (0.125)	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0.247 (0.103)	0.019 (0.008)	0.218 (0.091)	_	0.284 (0.118)	
	0.246 (0.103)	0.02 (0.008)	_	_	_	
	0.228 (0.095)	0.036 (0.015)	_	_	_	

Die Kopplungskonstanten im Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester  $]^{\ominus}$  wiesen eine deutlichere Temperaturabhängigkeit in dem vermessenen Bereich auf, als die des 4-Nitrobiphenyls  $]^{\ominus}$ . Die größere Spindichte im aromatischen System der Esters kommt als Ursache dafür in Frage, da die folgende mesomere Grenzformel neben der Temperaturerniedrigung ebenfalls zur Verkleinerung des Diederwinkels zwischen den aromatischen Ringen beiträgt.



Dieser Grenzstruktur kommt, wie erwartet^[14, 48], eine große Bedeutung zu, was die Spindichten an den 4' Positionen erkennen lassen. Hier zeigt der Ester sogar die größte Kopplung überhaupt. Beim 4-Nitrobiphenyl [⊖] ist der Spin stärker an der Nitrogruppe lokalisiert, woraus eine niedrigere Bindungsordnung der Bindung C1-C1' resultiert, was durch die grafische Darstellung der Spindichten deutlich wird.



**Abb 36**: Spindichteverteilung im Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester ][⊖]·



**Abb 36**: Spindichteverteilung im 4-Nitrobiphenyl[¬][⊖]·

Die Summe der Protonen-Kopplungskonstanten änderte sich durch Temperaturerniedrigung auf 230 K beim 4-Nitrobiphenyl $]^{\ominus}$  nicht, beim Biphenyl-4carbonsäure-*tert*-butylester $]^{\ominus}$  jedoch von 1.402 mT um 0.03 mT auf 1.432 mT. Der Diederwinkel-Mittelwert wird also bei diesen beiden Verbindungen unterschiedlich stark von der Temperaturänderung beeinflusst, was auf unterschiedliche Energieminima-Verhältnisse auf der Potentialhyperfläche hindeutet.

### 5. Quantenchemische Berechnungen

#### 5.1 Rechenverfahren

#### 5.1.1 Einführung

Bei den Berechnungen an Molekülen lassen sich zwei grundsätzlich verschiedene Vorgehensweisen unterscheiden: die molekülmechanischen und in quantentheoretischen Methoden. Beide verfolgen vergleichbare Ziele wie z.B. die Bestimmung der Energie einer vorgegebenen Struktur. Auch ist jeweils die Durchführung von Geometrieoptimierungen möglich, wobei mittels geeigneter mathematischer Verfahren eine Molekülstruktur minimaler Energie bestimmt wird.

Molekülmechanische Methoden bedienen sich dabei der Gesetze der klassischen Physik. Alle anderen Methoden basieren auf der Quantenmechanik und ermitteln die Energie eines betrachteten Systems und die damit verbundenen Eigenschaften über eine Lösung der *Schrödinger-Gleichung*.

# $H\Psi = E\Psi$

Die Lösung dieser Gleichung ist allerdings, mit Ausnahme sehr kleiner Systeme, zu aufwendig. Daher werden bei den quantenchemischen Methoden unterschiedliche mathematische Näherungen genutzt, nach denen sie in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Eine große Klasse stellen die weit verbreiteten semi-empirischen Methoden dar. Diese nutzen einen aus experimentellen Daten gewonnenen Parametersatz, um eine angenäherte Form der Schrödinger-Gleichung zu lösen. Ab initio-Methoden verwenden dagegen keinerlei experimentelles Datenmaterial. Alle Berechnungen basieren auf der Quantenmechanik und nutzen darüber hinaus nur Naturkonstanten wie Lichtgeschwindigkeit, Massen und Ladungen der verwendeten Nuklide und des Elektrons sowie das Planck'sche Wirkungsquantum. Ab initio-Methoden sind in der Lage, für eine Vielzahl von Systemen hochwertige Vorhersagen zu liefern und sind völlig unabhängig von empirischem Datenmaterial. Allerdings sind diese Methoden entsprechend rechnerisch aufwendig und daher nicht für alle Systeme praktikabel. Semiempirische Methoden stellen demnach einen Kompromiss zwischen rechnerischem Aufwand und der Qualität der erhaltenen Ergebnisse dar.

In neuerer Zeit hat sich eine weitere Klasse quantenchemischer Verfahren, die

Dichtefunktional-theoretischen Methoden, etabliert. Diese Methoden sind sehr attraktiv, da sie von vornherein explizit Effekte der Elektronenkorrelation mit berücksichtigen. Hartree-Fock-, als *ab initio*-Methode, macht dies nur in einem durchschnittlichen Sinne. Jedes Elektron "spürt" nur eine durchschnittliche Elektronendichte. Dichtefunktionaltheoretische Methoden liefern daher, besonders für Fragen bezüglich der elektronischen Struktur, genauere Ergebnisse bei ähnlichem Rechenzeitaufwand. Sie sind in Ihren Ergebnissen vergleichbar mit *ab initio*-Methoden, die die Elektronenkorrelation explizit berücksichtigen (z.B. MP2, CI), diese sind jedoch rechnerisch deutlich aufwendiger.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden verschiedene Rechenverfahren zur Bestimmung von Molekülgeometrien, -energien und -eigenschaften genutzt. Im Mittelpunkt des Interesses stand dabei die rechnerische Ermittlung von EPR-Kopplungskonstanten. Zur Bestimmung elektronischer Strukturen sind gute Molekülstrukturen unerlässlich. Dazu wurde im Allgemeinen eine Molekülstruktur zur Rechenzeitverkürzung zunächst auf molekülmechanischer und *semi-empirischer* Basis voroptimiert und dann mit Dichtefunktional-theoretischer Methode bestimmt. Die so erhaltenen Strukturen dienten dann als Basis für die Dichtefunktional-theoretische

Die Ermittlung von Rotationsdiagrammen der Radikalanionen erfordert eine große Zahl von Geometrieoptimierungsrechnungen. Daher wurden hierfür auch die weniger rechenzeitintensiven *semi-empirischen* Methoden genutzt.

### 5.1.2 Molekülmechanische Modelle^[30]

Molekülgeometrie, Konformation und der dazugehörige Energiewert wird von molekülmechanischen Modellen auf eine andere Art und Weise berechnet, als von quantenmechanischen Verfahren. Anstatt miteinander wechselwirkende Kerne und Elektronen zu beschreiben, geht man von der Vorstellung aus, dass ein Molekül aus miteinander verbundenen Atomen besteht und dass sich die Molekülgeometrie aus Bindungsabständen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln (interne Koordinaten) ergibt. Der Vorteil der Verwendung interner Koordinaten liegt in der guten Übertragbarkeit auf andere Moleküle. Beispielsweise fallen Bindungslängen von C-C Einfachbindungen im Allgemeinen in den kleinen Bereich zwischen 1.45Å und 1.55Å. Weiterhin wird die Bindungslänge z.B. von dem Hybridisierungszustand der Atome beeinflusst.

Die totale Energie ergibt sich bei der Molekülmechanik aus der Summe über alle

Bindungsabstandsterme ( $E^{\text{stretch}}$ ), Bindungswinkelterme ( $E^{\text{bend}}$ , Diederwinkelterme ( $E^{\text{torsion}}$ ) und aus allen Wechselwirkungstermen für nicht gebundene Atome ( $E^{\text{nonbonded}}$  - van der Waals und elektrostatische Wechselwirkungen):

$$E^{total} = \sum_{i} E_{i}^{stretch} + \sum_{i} E_{i}^{bend} + \sum_{i} E_{i}^{torsion} + \sum_{i} \sum_{j} E_{ij}^{nonbonded}$$

Die einzelnen Energien werden jeweils durch die Anwendung empirisch ermittelter Parameter bestimmt, wie hier am Beispiel der Bindungslänge gezeigt werden soll. Dabei wird die Bindung wie eine elastische Spiralfeder behandelt.

$$E_i^{stretch}$$
 ( $r_i$ ) =  $\frac{1}{2} k_i^{stretch}$  ( $r_i - r_i^{equi}$ )²

r^{equi} ist hier die idealisierte Bindungslänge, die entweder aus anspruchsvollen *ab initio*-Rechnungen oder aus experimentellen Daten stammt. k^{stretch} ist der empirisch bestimmte Parameter "Kraftkonstante".

Durch die Veränderung der Atomkoordinaten und die Bestimmung der dazugehörigen Energie sucht das Programm ein Minimum auf der Potentialhyperfläche.

Molekülmechanische Methoden können sich stark in den angewendeten Termen und in ihrer Parametrisierung unterscheiden. Beides zusammen bezeichnet man als ein Kraftfeld. Neben dem Vorteil der Kraftfeldmethoden, auch große Moleküle in sehr kurzer Zeit berechnen zu können, liefern diese Rechnungen - bei Anwendung eines für diese Substanz geeigneten Kraftfeldes - gute Molekülgeometrien. Die so gewonnenen Strukturen eignen sich sehr gut als Startgeometrien für anspruchsvollere *ab initio*- oder DFT-Rechnungen. Für organische Substanzen eignen sich beispielsweise das von der Firma Tripos entwickelte *sybyl force field* oder das von Merck Pharmaceuticals entwickelte *Merck molecular force field* (MMFF).

### 5.1.3 Semi-empirische Modelle^[30]

Semi-empirische Modelle vereinfachen das zu lösende Problem zunächst, indem sie nur die Valenzelektronen betrachten und dann den Basissatz auf ein Minimum reduzieren. So wird beispielsweise Wasserstoff mit nur einer 1s Funktion ausgedrückt und Hauptgruppenelemente der 2. Schale durch 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Die drastischste Näherung ist jedoch die bei unvoreingenommener Betrachtung fast unsinnig erscheinende Annahme, dass das Überlappungsintegral S für Orbitale, die an verschiedenen Zentren lokalisiert sind, verschwindet:

$$S = \int \psi_{\mu} \psi_{\nu} d_{\tau} = 0$$

Dadurch wird bei den semi-empirischen Methoden, die einen minimalen Valenz-Basissatz verwenden (AM1, PM3), die notwendige Orthogonalität garantiert. Diese Näherung (*Neglect of Diatomic Differential Overlap approximation* (NDDO)) reduziert die Elektron - Elektron Wechselwirkungsterme von N⁴ (bei der *Roothan-Hall*-Gleichung, Seite 65) auf N², wobei N die Anzahl der Basisfunktionen darstellt.

Semi-empirische Modelle führen also eine durch teilweise drastische Näherungen vereinfachte, quantenchemische Rechnung durch und stellen so den Rahmen für die Berücksichtigung empirischer Parameter zur Verfügung. Die Parametrisierung basiert auf experimentellen Daten wie Geometrien, freien Enthalpien, Dipolmomenten oder Ionisationspotentialen.
#### 5.1.4 Die Hartree-Fock Theorie ^[29, 30, 36]

In der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) kann  $\Psi$  in eine Kombination aus Molekülorbitalen  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ , usw. zerlegt werden. Dabei müssen die Molekülorbitale normalisiert und zueinander orthogonal sein. Es lässt sich jetzt das Hartree-Produkt formulieren:

$$\Psi (\vec{r}) = \varphi_1(\vec{r_1}) \quad \varphi_2(\vec{r_2}) \quad \dots \quad \varphi_n(\vec{r_n})$$

Damit das Hartree-Produkt das Antisymmetriekriterium erfüllt, werden Slater-Determinanten auf der Basis von Spinorbitalen eingeführt. Es werden zwei Spin-Funktionen definiert:

$$\alpha(1) = 1$$
 ,  $\beta(1) = 1$  und  $\alpha(1) = 0$  ,  $\beta(1) = 0$ 

Das Produkt von  $\alpha$  bzw.  $\beta$  mit einem Molekülorbital wird als Spinorbital bezeichnet. Waren die verwendeten Molekülorbitale orthogonal, so sind auch die daraus hervorgehenden Spinorbitale orthogonal. Bei n Elektronen lässt sich jetzt eine *closedshell*-Wellenfunktion mit n/2 Molekülorbitalen bilden. Anschaulich werden diese Orbitale mit je zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt.

Nach Roothaan kann man die Molekülorbitale  $\phi_i$  als Linearkombination eines Satzes von Ein-Elektronen-Basisfunktionen  $\chi_{\mu}$  ausdrücken :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

Der Koeffizient  $c_{\mu i}$  ist hierbei der sogenannte molekulare Orbital-Expansionskoeffizient. Um diese Koeffizienten zu bestimmen, bedient man sich des Variationsprinzips. Die Durchführung des Variationsverfahrens geschieht mittels der *Roothaan-Hall*-Gleichung^[29]:

$$\sum_{\nu=1}^{N} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 , mit \ \mu = 1, 2, ..., N$$

In der Matrix-Schreibweise wird diese Gleichung zu :

 $F C = S C \varepsilon$ 

 $\varepsilon$  ist eine Diagonalmatrix der Orbitalenergien  $\varepsilon_i$ . Die Fock-Matrix F gibt anschaulich den durchschnittlichen Einfluss des Feldes aller Elektronen auf jedes individuelle Orbital wieder. Die *Self-Consistent-Field* Methode (SCF) ist eine Methode zur Lösung dieser Gleichung, wobei ein Startwert für die molekularen Orbital-Koeffizienten erzeugt wird. Im Folgenden wird daraus eine Fock-Matrix erzeugt, und die Eigenwerte und Eigenvektormatrizes  $\varepsilon$  und C werden bestimmt. Die so gefundenen Koeffizienten aus C werden zur Erzeugung einer besseren Fock-Matrix genutzt. Dieser Vorgang wird bis zum Erreichen eines vorgegebenen Konvergenzkriteriums in den Orbital-Expansionskoeffizienten (und somit in der Energie) wiederholt.

In dem *open-shell*-Fall gestaltet sich dieses Verfahren komplizierter, da bei ungepaarten Elektronen die Spinorbitale getrennt betrachtet werden. Daraus resultieren zwei unterschiedliche Orbital-Expansionskoeffizienten  $c_{\mu i}^{\ \alpha}$  und  $c_{\mu i}^{\ \beta}$  und infolgedessen auch zwei unterschiedliche Fock-Matrizes und zwei Arten von Molekülorbitalen.

#### 5.1.5 DFT-Verfahren [30, 31, 36]

1964 zeigten Hohenberg und Kohn^[34], dass die Energie, die Wellenfunktion und alle anderen elektronischen Eigenschaften eines Moleküls im Grundzustand durch die Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(x,y,z)$ , eine Funktion von nur drei Variablen, beschrieben werden kann. In einer Arbeit von Kohn und Sham von 1965 wurde der heute gebräuchliche Weg zur Bestimmung der Elektronendichte vorgeschlagen^[37]. Dabei wird die elektronische Energie als Summe von Einzeltermen aufgefasst:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

 $E^{T}$  ist der kinetische Energieterm,  $E^{V}$  beschreibt die potentielle Energie der Kern-Elektron-Wechselwirkung und der Kern-Kern-Abstoßung,  $E^{J}$  ist der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterm, und  $E^{XC}$  ist die sogenannte Austausch-Korrelations-Energie. Sie beschreibt die Austauschenergie aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion und die dynamische Korrelation der Bewegung individueller Elektronen. Alle Terme mit Ausnahme der Kern-Kern-Wechselwirkungsenergie sind Funktionale (also Funktion einer Funktion) von  $\rho$ . Als Größe bei der Verwendung der Kohn-Sham-Gleichung bleibt  $E^{XC}[\rho]$  unbekannt. In der Praxis wird  $E^{XC}$  durch ein Integral aus Spindichten und ggf. ihren Gradienten angenähert.

$$E^{XC}[\rho] = \int f(\rho_{\alpha}(\vec{r}) \rho_{\beta}(\vec{r}), \nabla \rho_{\alpha}(\vec{r}), \nabla \rho_{\beta}(\vec{r})) d\vec{r}$$

Die Indizes  $\alpha$  und  $\beta$  definieren die Spindichten bezüglich des  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Spins. E^{XC} wird auch weiter als Summe eines reinen Austausch- und eines Korrelationsfunktionals formuliert. Diese beiden Funktionale stellen entweder lokale oder gradient-korrigierte Funktionale dar.

Verschiedene Näherungsfunktionale kommen in Dichtefunktional-Methoden zur Anwendung. Diese Funktionale werden einer Dichtefunktional-Rechnung unterzogen und die so erhaltenen Ergebnisse werden mit experimentellen Vorgaben verglichen. Es gibt keine systematische Methode um E^{XC} exakt zu bestimmen, weshalb diese Rechnungen genau genommen keine *ab initio*-Rechnungen sind.

Wie bereits erwähnt, wurde 1965 als einfachste Näherung von Kohn und Sham die *Local Density Approxymation* (LDA) eingeführt^[37]. Mit der  $X_{\alpha}$ -Methode von Slater existierte jedoch schon seit 1951 eine sehr ähnliche Methode, die zur Vereinfachung der *Hartree Fock*-Methode entwickelt wurde^[55]. Eine Verbesserung stellt die *Local Spin Density Approximation* (LSDA) dar, in der verschiedene Orbitale und Spindichten für Elektronen unterschiedlichen Spins genutzt werden. Becke führte 1988 eine Gradient-Korrektur des LDA-Austausch-Funktionals ein^[5] und kombinierte 1992 Austauschenergieanteile aus HF-Rechnungen mit denen aus DFT-Rechnungen^[5]:

$$E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$$

Dieses Hybrid-Funktional lieferte die Grundlagen für die dichtefunktionalen Hybrid-Methoden. Die Konstanten  $c_{HF}$  und  $c_{DFT}$  gewichten die jeweiligen Anteile. Beckes 3-Parameter-Ansatz in Kombination mit dem von Lee, Yang und Parr (LYP) eingeführten Gradient-korrigiertem Korrelationsfunktional lautet:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0 (E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_x \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_c (E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C})$$

Das lokale Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nussair (VWN) korrigiert dabei die nicht lokalen Effekte von LYP.

Die Austauschfunktionale lassen sich mit allen Korrelationsfunktionalen kombinieren, wobei es für jedes zu lösende Problem eine optimale Kombination gibt.

Austauschfunktionale:	$\mathbf{X}_{a}$	nach Slater.
	Becke88	LDA Gradient-korrigiert.
Korrelationsfunktionale:	VWN3	lokales Korrelationsfunktional III bzw.
		local spin density-Korrelation nach Vosko,
		Wilk und Nussair.
	VWN5	Funktional V.
	LYP	Gradient-korrigiertes
		Korrelationsfunktional von Lee, Yang
		und Parr;
		beinhaltet lokale und nicht lokale Terme.
	Perdew	lokales Korrelationsfunktional.
	Pe	lokales, Gradient-korrigiertes
		Korrelationsfunktional von Perdew.
	PW91	Perdew und Wangs Gradient-korrigiertes
		Korrelationsfunktional

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Spindichteberechnungen hat sich die von Becke eingeführte Dichtefunktional-Hybrid-Methode (B3LYP) in Kombination mit dem Standardbasissatz 6-31G* als am besten geeignet erwiesen^[14, 22]

#### 5.1.6 Basissätze ^[30, 36]

Basissätze sind die mathematische, approximative Darstellung von Orbitalen.

Zunächst wurden die *Slater-type-orbitals* (STOs), die den Orbitalen der exakten Lösung für das Wasserstoffatom sehr nahe kommen, genutzt. Da jedoch mathematisch Gauß-Funktionen besser zu verarbeiten sind als die STOs, ging man dazu über, jedes STO durch drei Gauß-Funktionen zu beschreiben. Der minimale Basissatz (STO-3G) enthält die Anzahl von Basisfunktionen, die zur Beschreibung der Atome gerade ausreicht (z.B.: H - 1s - ; C - 1s, 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  - ). Minimale Basissätze repräsentieren atomähnliche Orbitale fester Größe.

*Split-valence* Basissätze verwenden zwei oder mehrere Basisfunktionen für jedes Valenz-Orbital (z.B. 3-21G: H - 1s, 1s´ - ; C - 1s, 2s, 2s´  $2p_x$ ,  $2p_x`$ ,  $2p_y$ ,  $2p_y`$ ,  $2p_z$ ,  $2p_z`$ -), wodurch die zur Beschreibung anisotroper Elektronenverteilungen nötige zusätzliche Flexibilität in den Orbitalen zur Verfügung gestellt wird.

Die Einführung polarisierter Basissätze erlaubt die Beeinflussung der Gestalt der Orbitale. Das wird erreicht, indem Orbitale mit einer höheren Nebenquantenzahl hinzugefügt werden (z.B.: p-Funktionen für Wasserstoff). Werden mehr als nur eine Polarisationsfunktion zugefügt, so spricht man von *high angular momentum* Basissätzen.

Rechnungen zur Beschreibung von Anionen, Aciditäten, angeregten Zuständen oder anderen Problemen, bei denen die Elektronen auch weit von den Atomkernen entfernt sein können, machen manchmal die Verwendung zusätzlicher diffuser Funktionen notwendig. Dabei werden Orbitale mit großer räumlicher Ausdehnung zugefügt.

## 5.1.6.1 Terminologie Gauß-basierender Basissätze

STO-3G	Minimaler Basissatz von STOs (Slater type orbitals),
	wird aus drei Gauß-Funktionen (-3G) pro STO
	beschrieben.
I-VV[V] [+[+]] G [*[*]]	<b>I</b> ≡ ein Rumpfschalen GTF besteht aus I primitiven
Hinweis: die Verwendung	Gaußfunktionen.
der in Klammern []	<b>VV</b> = 2-fach gesplitteter Valenzbereich
gesetzten Zeichen ist	<b>VVV</b> ≡ 3-fach gesplitteter Valenzbereich ; der Wert
optional.	für V gibt die Anzahl der jeweils verwendeten
	primitiven Gaußfunktionen an.
	+[+] = Verwendung diffuser Funktionen für Elemente
	ab Lithium (+) bzw. für alle Elemente (++).
	*[*] = Verwendung von Polarisierungsfunktionen für
	Elemente ab Lithium (*) bzw. für alle Elemente (**).
Beispiel: 6-31+G**	Ein Rumpfschalen-GTF's besteht aus sechs primitiven
	Gaußfunktionen, der Valenzbereich wird durch zwei
	GTFs beschrieben, wobei eines aus drei und das
	andere aus einer primitiven Gaußfunktion besteht (6-
	31). Die Orbitalgestalt und -ausdehnung der Elemente
	ab der zweiten Periode wird durch diffuse Funktionen
	(+) beeinflusst. Funktionen, die die Polarisierbarkeit
	der Orbitale beeinflussen, werden für alle Elemente
	verwendet(**).

#### 5.2 Dichtefunktional-theoretische Spindichteberechnungen

Zur Spindichteberechnung der Radikalanionen von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*butylester und entsprechender Derivate wurde mit dem Programm Gaussian 98^[23] eine Dichtefunktional-theoretische Berechnung mit der B3LYP Methode in Kombination mit dem Basissatz 6-31G* durchgeführt. Diese hat sich bereits vielfach bewährt^[7, 8, 14, 22]. Zur Bestimmung der Molekülstruktur für die Gaussian^[23] Eingabedateien wurde mit dem Programm SPARTAN 5.0 der Firma Wavefunction Inc. nach molekülmechanischer Voroptimierung eine DFT-Rechnung nach BP in Kombination mit dem Basissatz DN* durchgeführt.

Die Ergebnisse werden hier den experimentellen Daten, soweit vorhanden, als Kopplungskonstante a in mT gegenübergestellt. Die Protonen-Kopplungskonstanten verhalten sich proportional zu den Spindichten am benachbarten Kohlenstoffkern und lassen sich nach McConnell umrechnen,

$$a_{C\mu}^{H} = Q \rho_{C\mu}$$

wobei  $a_{C\mu}^{H}$  die Kopplungskonstante,  $\rho$  die Spindichte am Kohlenstoff C $\mu$ , und Q ein in gewissen Grenzen variabler Faktor zwischen -2.2 und -2.7 mT ist.

#### 5.2.1 Berechnung von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Kopplungskonstanten a [mT]

	H 3/5	H 2/6	H 2'/6'	H 3'/5'	Η 4'
B3LYP 6-31G*	0.205	0.055	0.277	0.091	0.454
experimentell	0.226	0.036	0.209	0.07	0.32

Zur Berechnung dieser Kopplungskonstanten wurde die Molekülstruktur, welche das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt (Ergebnis B3LYP/6-31G* Geometrieoptimierung durch Gaussian 98^[23]), verwendet. Diese Struktur weist einen Diederwinkel zwischen den aromatischen Ringen von 15° auf. Die Spindichteverteilung

hängt aufgrund der Konjugation stark von diesem Winkel ab. Auf dieses Problem wird in dem folgenden Kapitel "5.3 Strukturelle Untersuchungen" näher eingegangen.

## 5.2.2 Berechnung von 4'-tert-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



Kopplungskonstanten a [mT]

	H 3/5	H 2/6	H 2'/6'	H 3'/5'
B3LYP 6-31G*	0.195	0.064	0.276	0.091
experimentell	0.249	0.02	0.225	0.075

#### 5.2.3 Berechnung von 3'-tert-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



	H 3/5	H 2/6	H 2'	Н б'	H 5'	H 4'
B3LYP 6-31G*	0.198	0.061	0.259	0.286	0.088	0.466
experimentell	0.235		0.219	0.219	0.067	0.3

Kopplungskonstanten a [mT]

#### 5.2.4 Berechnung von 3',5'-Di-tert-butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

	Koppl	ungskonsta	anten a [m'	r]	
	H 3/5	H 2/6	H 2'/6'	H 4'	
B3LYP 6-31G*	0.189	0.066	0.266	0.479	
experimentell	0.247	0.019	0.218	0.284	

5.2.5 Berechnung von 2',5'-Di-tert-butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



Eine verlässliche Zuordnung der experimentell gefundenen Kopplungen ist hier aufgrund der extremen sterischen Situation nicht möglich, da keine Vergleichsmöglichkeiten vorhanden sind. Die berechneten Werte an den Positionen 3', 4' und 6' sind unerwartet groß. Aufgrund des Diederwinkels zwischen den aromatischen Ringen, der durch den Substituenten in *ortho*-Position nahe 90° liegt, sollte die Konjugation minimal und somit die Spindichten hier sehr klein sein. In Folge dessen sollten die Kopplungskonstanten an den Positionen 2/6 und 3/5 größer als im Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester sein. Diese Annahme wird durch die experimentell gefundenen Daten gestützt, da zwei äquivalente Protonen die höchste Spindichte aufweisen. Dabei kann es sich nur um die Protonen an den Positionen 3/5 handeln.

## 5.2.6 Berechnung von 2-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

		Kopplun	gskonstan			+		
	H 3/5	H 6	-CH ₃	H 2'	H 6'	H 3'/5'	H 4'	
B3LYP 6-31G*	0.221	0.047	0.122	0.02	0.247	0.0859	0.408	
experimentell								
(ohne Zuordnung,	0.284	0.242	0.172	0.062				
der Größe nach	(1H)	(2H)	(2H)	(2H)				
aufgelistet)								

# Kopplungskonstanten a [mT]

## 5.2.7 Berechnung von 2'-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester

	H 3/5	H 2/6	-CH ₃	H 6'	H 3'/5'	H 4'
B3LYP 6-31G*	0.233	0.037	0.194	0.223	0.089	0.39
experimentell						
(ohne Zuordnung,	0.286	0.22	0.129	0.066		
der Größe nach	(3H)	(1H)	(2H)	(2H)		
aufgelistet)						

## 5.2.8 Berechnung von 2',6'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

	Ko	pplungsko	onstanten	a [mT]	$\triangleleft$	
	H 3/5	H 2/6	-CH ₃	H 3'/5'	H 4'	
B3LYP 6-31G*	0.277	0.002	0.192	0.098	0.291	
experimentell						
(ohne Zuordnung,	0.30	0.24	0.066			
der Größe nach	(1H)	(6H)	(2H)			
aufgelistet)						

#### Kopplungskonstanten a [mT] H 3/5 H 6 $-CH_3$ $(-CH_3)_2$ H 3'/5' H 4' B3LYP 6-31G* 0.426 0.071 0.062 0.025 0.049 0.004 experimentell (ohne Zuordnung, 0.266 0.235 0.186 der Größe nach (2H) (3H) (1H) aufgelistet)

### 5.2.9 Berechnung von 2,2',6'-Trimethylbiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester

#### 5.2.10 Berechnung von 2,2'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Aufgrund des sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses des EPR-Spektrums dieser Verbindung können hier keine experimentellen Daten angegeben werden.



Kopplungskonstanten a [mT]

	H 3/5	Н б	-CH ₃ 2	-CH ₃ 2'	H 6'	H 3'/5'	H 4'
B3LYP 6-31G*	0.255	0.019	0.082	0.153	0.018	0.078	0.326

#### 5.2.11 Berechnung von 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsäure-*tert*-butylester

Diese Verbindung lieferte kein ausreichend intensives EPR-Signal.

Daher ist eine Angabe experimenteller Daten hier leider nicht möglich.



Kopplungskonstanten a [mT]

	H 1	Н3	H 4	H 5	H 6	Η7	H 8
B3LYP 6-31G*	0.303	0.209	0.048	0.345	0.126	0.451	0.061

#### 5.2.12 Ergebnisse der Spindichteberechnungen

Die DFT-Berechnung der EPR-Kopplungskonstanten gibt die Spindichten tendenziell richtig wieder. Es lässt sich jedoch feststellen, dass die berechneten Kopplungskonstanten in dem aromatischen Ring ohne Esterfunktion zu groß sind. Die Spindichteberechnung alleine würde aus diesem Grund zu einer falschen Zuordnung der hfcs führen. Insbesondere die Werte für die Positionen 3/5 und 2'/6' würden bei umgekehrter Zuordnung wesentlich besser mit den Rechnungen im Einklang stehen. Ich weise daher an dieser Stelle nochmals darauf hin, dass die experimentelle Zuordnung der Kopplungskonstanten eindeutig ist (vgl. S. 59).

## 5.3 Strukturelle Untersuchungen

In meiner Diplomarbeit^[14] warf die EPR spektroskopische Untersuchung und parallele quantenchemische Berechnung der Kopplungskonstanten des 4-Nitrobiphenyls die Frage nach dem Diederwinkel C2-C1-C1'-C2' auf. Die Geometrieoptimierung nach der DFT-Methode ergibt für den Winkel zwischen den beiden aromatischen Ringen einen Wert von 33°, was dem Wert der Röntgenstrukturanalyse entspricht^[16]. Wird die Struktur mit der Kraftfeldmethode optimiert, so findet man für den Diederwinkel einen Wert von 56°. Beide Strukturen dienten als Basis für die DFT-Spindichteberechnung (B3LYP/6-31G*), und die daraus erhaltenen Werte stimmten bei der kraftfeldoptimierten Struktur besser mit dem Experiment überein.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Spindichteberechnungen des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylesters bestätigen die Ergebnisse aus meiner Diplomarbeit und werfen die Frage nach den Ursachen auf.

Dass die Spindichte in dem aromatischen Ring ohne Esterfunktion (im Folgenden "Ring 2" genannt) durchweg zu groß und die andere (Ring 1) zu klein berechnet wurde, weist auf den Diederwinkel zwischen diesen Ringen als Ursache hin. Wenn dieser Winkel 0° betragen würde, so wäre die Konjugation zwischen den Ringen optimal und die Spindichte sollte Ihr Maximum im Ring 2 erreichen. Der andere Extremfall, ein Winkel von 90°, sollte theoretisch zu einer minimalen Spindichte im Ring 2 führen (lediglich durch  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung könnte hier noch Spindichte auftreten) und ein Maximum im Ring 1 liefern. Die folgenden Grafiken (Abb. 36 bis Abb. 39) zeigen das SOMO des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylesters]^{$\Theta$} mit den Diederwinkeln zwischen Ring 1 und Ring 2 von 0°, 30°, 60° und 90°:



Da die DFT-Spindichteberechnungen für Ring 1 einen zu kleinen und für Ring 2 einen zu großen Wert liefern, kann man davon ausgehen, dass bei den Rechnungen ein zu kleiner Diederwinkel angenommen wurde.

Es sind drei Ursachen für diesen Effekt denkbar:

#### 1. Möglichkeit

Die Geometrieoptimierung berechnet die Struktur eines Moleküls. Dabei werden jegliche Wechselwirkungen mit anderen Molekülen und auch mit dem Lösungsmittel außer Acht gelassen. Daher ist es denkbar, dass ein lokales Energieminimum auf der Potentialhyperfläche unter realen Bedingungen zu dem globalen Minimum wird. Im Folgenden sind Rotationsdiagramme dargestellt, die auf unterschiedlichem Theorielevel berechnet wurden. Sie sollten einen Hinweis auf eventuell vorhandene lokale Minima liefern.



Abb. 40: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Dieses Rotationsdiagramm wurde mit dem in SPARTAN 5.0 enthaltenen Kraftfeld *Sybyl* der Firma Tripos berechnet. Das Energieminimum liegt bei 56°. Der Energiegewinn durch Konjugation wird nicht berücksichtigt, woraus bei 90° nur ein leichtes und bei 0° ein großes Energiemaximum resultiert.



Abb. 41: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Die AM1 Berechnung des Neutralmoleküls zeigt das Minimum bei 40°. Elektronische und sterische Einflüsse werden berücksichtigt, was an den deutlichen Maxima bei 0° (sterisch) und 90° (elektronisch) zu erkennen ist.





**Abb. 42**: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester ][⊖]•

Das Rotationsdiagramm des Radikalanions zeigt eine deutliche Verringerung des Maximums bei 0° und eine Verschiebung des Minimums auf 15.5°. Dieser Effekt ist mit dem erhöhten Doppelbindungsanteil der Bindung C1-C1' zu erklären, der auch durch eine mesomere Grenzformel zum Ausdruck gebracht werden kann.





Abb. 43: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Die DFT-Berechnung des neutralen Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylesters zeigt lokale Energieminima bei einem Torsionswinkel von 0° und 22°. Das globale Minimum ist bei 64° zu finden. Damit stellt die DFT-Methode die einzige hier verwendete dar, welche aus aus den elektronischen und sterischen Wechselwirkungen mehrere voneinander getrennte Minima findet.



**Abb. 44**: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester ][⊖]·

Die Berechnung des Radikalanions hingegen zeigt nur ein deutliches globales Minimum bei einem Diederwinkel von 0° zwischen den aromatischen Ringen. Dieses stellte bei dem neutralen Molekül das am geringsten ausgeprägte lokale Minimum dar. Die beiden anderen Minima des Neutralmoleküls sind hier nur andeutungsweise als sterischer und elektronischer Einfluss bei ca. 20° und bei ca. 60° zu erkennen. Die Struktur wird wesentlich von dem Doppelbindungscharakter der Bindung C1-C1' geprägt.



DFT Berechnung des neutralen 4-Nitrobiphenyls

Abb. 45: Rotationsdiagramm von 4-Nitrobiphenyl

Die DFT-Berechnung des ungeladenen 4-Nitrobiphenyls zeigt, ähnlich wie beim Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester, zwei Energieminima. Hier stellt jedoch das Minimum bei 28° Torsionswinkel das globale dar wohingegen das bei 67° zu einem lokalen wird - die Verhältnisse kehren sich also um. Bei einem Diederwinkel von 0° ist allerdings kein lokales Minimum zu erkennen.



#### DFT Berechnung des Radikalanions von 4-Nitrobiphenyl

**Abb. 46**: Rotationsdiagramm von 4-Nitrobiphenyl[]] [⊖]•

Das globale Energieminimum des neutralen 4-Nitrobiphenyls bei  $28^{\circ}$  wird im Radikalanion zu  $36^{\circ}$  hin verschoben und stellt hier lediglich ein lokales Minimum dar, welches sich aber energetisch nur wenig vom globalen bei  $0^{\circ}$  Torsionswinkel unterscheidet. Das im Neutralmolekül deutlich ausgeprägte lokale Minimum bei  $67^{\circ}$  ist im Radikalanion nicht erkennbar.

Wie beim Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester]  $\ominus$  ist auch hier der Doppelbindungscharakter der Bindung C1-C1' strukturprägend. Allerdings ist dieser Effekt beim 4-Nitrobiphenyl]  $\ominus$  nicht so dominant, was im Einklang mit der experimentell gefundenen geringeren Spindichte im aromatischen System steht.

### 2. Möglichkeit

Die Geometrie des Radikalanions weist keinen festen Wert für den Diederwinkel zwischen den Phenylringen auf. Vielmehr handelt es sich um eine Dynamik, die das EPR-Experiment einen Mittelwert des Aryl-Aryl-Torsionswinkels wahrnehmen lässt.

Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurden EPR Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Rotation um die Bindung C1-C1' sollte bei tieferer Temperatur aufgrund der Rotationsbarriere eingeschränkt werden. Wenn also die Spindichteverteilung zwischen den beiden aromatischen Ringen von dem aus Rotation resultierenden Mittelwert des Diederwinkels abhängt, so sollte diese sich bei Abkühlung ändern. Dieser Effekt wurde, in Ergänzung zum Experiment, auch rechnerisch erfasst. Dazu wurden die beiden temperaturabhängig vermessenen Verbindungen 4-Nitrobiphenyl]^{$\Theta$} und Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester]^{$\Theta$} bei jeweils fixiertem Aryl-Aryl-Torsionswinkel (10°, 20°, ..., 80°) DFT-geometrieoptimiert. Anschließend wurden die so erhaltenen Strukturen einer B3LYP/6-31G* Spindichteberechnung unterzogen. Die erhaltenen Kopplungskonstanten variieren wie folgt:



Abb. 47: Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten

Abb. 47 Zeigt die berechneten Kopplungskonstanten des 4-Nitrobiphenyls]  $^{\ominus}$  als Summe für die jeweiligen aromatischen Ringe und die Gesamtsumme sowie die dazugehörigen experimentell gefundenen Werte. Wie erwartet vergrößert sich die Spindichte in Ring 1 (Ar) mit zunehmendem Winkel. Entsprechend verkleinert sich die Spindichte in Ring 2 (Ar'). Da mit abnehmender Konjugation die Aufenthaltmöglichkeiten für das Elektron eingeschränkt werden, nimmt die gesamte Spindichte im aromatischen System ab und geht zunehmend auf die Nitrogruppe über. Die experimentellen Werte stimmen mit den Rechnungen bei einem Winkel von 70° am besten überein.



Abb. 48: Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten

Abb. 48 Zeigt die berechneten Kopplungskonstanten des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*butylesters]^{$\ominus$} als Summe für die jeweiligen aromatischen Ringe und die Gesamtsumme sowie die dazugehörigen experimentell gefundenen Werte. Diese sind nicht so eindeutig, wie beim 4-Nitrobiphenyl]^{$\ominus$} einem bestimmten Diederwinkel zuzuordnen, die Positionierung bei 70° ist willkürlich. Die Spindichten im Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*butylester]^{$\ominus$} verhalten sich tendenziell so wie die des 4-Nitrobiphenyls]^{$\ominus$}, sind jedoch insgesamt größer. Die Winkelabhängigkeit der Spindichte im Ring 2 und der Gesamtspindichte im aromatischen System ist stärker ausgeprägt.

Die experimentellen Werte lassen sich, wie bereits erwähnt, nicht, wie beim 4-Nitrobiphenyl $\Pi^{\ominus}$ , eindeutig einem bestimmten Winkel zuordnen. Die Gesamtspindichte zeigt eine gute Übereinstimmung bei einem Winkel von 70°. Ring 2 stimmt mit dem berechneten Wert bei 55° und Ring 1 sogar bei nur 20° überein.

Im Gegensatz zu der Nitroverbindung konnte beim Biphenyl-4-carbonsäure-tert-

butylester  $\rceil \ominus \cdot$  zwischen 230 K und 290 K eine deutliche Temperaturabhängigkeit festgestellt werden.



Abb. 49: Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten

Abb. 49 zeigt die berechneten Kopplungskonstanten des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*butylesters]^{$\ominus$} als Summe für die jeweiligen aromatischen Ringe und die Gesamtsumme sowie die dazugehörigen, durch Tieftemperaturmessungen gefundenen, experimentellen Werte. Die Positionierung der experimentellen Daten bei 40°-45° ist willkürlich, lediglich die Tendenz und die Größe der Temperaturabhängigkeit sind zu beachten. In erwarteter Weise entspricht eine Verringerung der Temperatur einer Verkleinerung des Aryl-Aryl-Torsionswinkels. Die Abkühlung um 60 K im Experiment bewirkt eine Kopplungskonstantenänderung, die bei der Berechnung durch Variation des Diederwinkels um 5° hervorgerufen wird. Diese Ergebnis zeigt, dass ein Torsionswinkel-Mittelwert, der aufgrund der Rotationsbarriere bei der Rotation um die C1-C1'-Bindung im Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester]^{$\ominus$} temperaturabhängig ist, Einfluss auf die Spindichteverteilung nimmt. Die Berechnung der Spindichten mit einer zugrundeliegenden, starren Struktur ist also von vornherein mit einem Fehler behaftet. Bei der Wahl eines bestimmten Diederwinkels können gute Ergebnisse erzielt werden. Diese beruhen dann aber auf der zufälligen Übereinstimmung mit dem Mittelwert des Diederwinkels und sind nicht auf andere Systeme übertragbar, wie der Vergleich der Abb. 47 (4-Nitrobiphenyl]  $^{\ominus}$ ) und 48 (Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester]  $^{\ominus}$ ) zeigt.

#### 3. Möglichkeit

Die Strukturoptimierung eines Biaryls ist nicht auf reale Systeme übertragbar, da Wechselwirkungen mit anderen Molekülen, insbesondere dem Lösungsmittel, rechnerisch nicht zufriedenstellend erfasst werden können. Es ist denkbar, dass das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche unter realen Elektrolysebedingungen einen anderen Aryl-Aryl-Torsionswinkel aufweist. Modelle zur rechnerischen Erfassung von Lösungsmitteleinflüssen beschränken sich in SPARTAN auf *semi-empirische* Methoden im *closed shell* Modus. Die Auswahl an Lösungsmitteln ist sehr beschränkt. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit soll die AM 1 Berechnung der Rotationsdiagramme von Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester mit und ohne Lösungsmitteleinflüsse dienen. (vgl. Abb. 50 bis Abb. 52)





Abb. 50: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



Abb. 51: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester



Abb. 52: Rotationsdiagramm von Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

Die berechneten Rotationsdiagramme mit Lösungsmitteleinfluss zeigen um etwa ein KJ/mol niedrigere Maxima. Das Energieminimum ist von  $40^{\circ}$  bei der Berechnung ohne Lösungsmitteleinflüsse auf  $42^{\circ}$  (H₂O) bzw.  $43^{\circ}$  (Hexadecan) verschoben.

Der rechnerisch erfassbare Lösungsmitteleinfluss auf die Struktur des Biaryls ist dennoch sehr gering und bietet keinen schlüssigen Hinweis auf Unterschiede zwischen idealisierten und realen Systemen.

#### 6. Diskussion der Ergebnisse

Die EPR-Spektren der Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylesterderivate konnten aufgenommen und simuliert werden. Die so erhaltenen Daten ermöglichten eine eindeutige Zuordnung aller Kopplungskonstanten. Die Berechnung der Spindichteverteilung nach der hierfür bewährten^[8, 14, 22, 25] B3LYP/6-31G*- Methode (DFT) lieferte tendenziell richtige Ergebnisse. Durch eine lediglich rechnerisch fundierte Zuordnung wäre hier jedoch bei den Positionen 3/5 und 2'/6' ein Fehler unterlaufen. Folgende Grafik zeigt die so berechneten Werte (EPR-Kopplungskonstanten [mT]) für die B3LYP/6-31G*-optimierte Struktur (15° Torsionswinkel), für die kraftfeldoptimierte Struktur (56° Torsionswinkel) und die experimentell gefundenen Werte.



Die Schwäche dieser Methode, die sich bei der Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Positionen 3/5 und 2'/6' zeigt, beruht auf der Schwierigkeit, den Aryl-Aryl Torsionswinkel im Biphenylgerüst richtig zu erfassen. Das SOMO des zu vermessenden Radikalanions, und somit die Spindichteverteilung, wird von diesem Winkel stark beeinflusst. Die angestellten Untersuchungen zu den Hintergründen lieferten einige Hinweise, es konnten jedoch keine eindeutigen Beweise erbracht werden.

Die EPR-Untersuchung des 4-Nitrobiphenyl-Radikalanions zeigte nahezu keine Temperaturabhängigkeit im Bereich von 210 K bis 290 K. Daher ist anzunehmen, dass es sich hier nicht um einen dynamisch bedingten Mittelwert für den Torsionswinkel handelt. Das berechnete Rotationsdiagramm für 4-Nitrobiphenyl  $]^{\ominus}$  zeigte energetisch fast gleichwertige Minima bei 0° und bei 36°. Die beste Übereinstimmung der Spindichteberechnung mit dem EPR-Experiment ist jedoch gegeben, wenn eine Struktur mit dem Diederwinkel von 56° verwendet wird. Dies ist möglicherweise auf Lösungsmitteleffekte zurückzuführen und / oder auf Wechselwirkungen mit den Ionen des Leitsalzes.

Die Untersuchung des Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester-Radikalanions hingegen zeigte eine Temperaturabhängigkeit der ERP-Spektren in dem vermessenen Bereich von 220 K bis 290 K. Dieses Ergebnis weist auf eine relativ freie Drehbarkeit um die C1-C1' Bindung hin, welche aufgrund der Rotationsbarriere bei Temperaturerniedrigung eingeschränkt wird. Das EPR-Experiment nimmt dabei einen Mittelwert des Aryl-Aryl-Torsionswinkels wahr. Dieser wird bei Temperaturerniedrigung kleiner.

Einen Hinweis auf Einfluss des Lösungsmittels auf den Aryl-Aryl Torsionswinkel konnte rechnerisch nicht erfasst werden, ist aber auch weiterhin nicht auszuschließen, da nur *semi-empirische* Verfahren zur Verfügung standen, und die so erhaltenen Ergebnisse angezweifelt werden müssen.

Die Dichtefunktional-theoretisch berechneten Rotationsdiagramme von 4-Nitrobiphenyl und Biphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester, jeweils als Neutralmolekül und als Radikalanion, unterscheiden sich erheblich voneinander. Sie zeigen somit, wie empfindlich das Biarylsystem auf Veränderungen durch Substituenten reagiert. Auch die EPR-Tieftemperaturmessungen dieser beiden Radikalanionen unterstreicht die deutlichen Unterschiede.

Das Verhalten des Aryl-Aryl-Torsionswinkels im Biarylgerüst lässt sich somit nicht mit den verwendeten Methoden vorhersagen. Es lässt sich auch keine für Biaryle allgemein gültige Aussage über die Ursachen treffen, da offensichtlich mehrere Faktoren in unterschiedlicher Gewichtung das Torsionsverhalten beeinflussen.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeines und Instrumentarium

Folgende Geräte und Hilfsmittel wurden für die analytische und spektroskopische Charakterisierung der dargestellten Verbindungen verwendet:

Schmelzpunkte: Elektrothermal Melting Point Apparatus.

**IR-Spektroskopie:** FT-IR-Spektrometer ATI Mattson Genesis.

¹**H-NMR-Spektroskopie:** AMX 400 (400 MHz) und GMX 500 (500 MHz) der Firma Bruker. Interner Standard ist Tetramethylsilan ( $\delta$  TMS = 0 ppm). Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Chloroform (CDCl₃) oder deuterietes Dimethylsulfoxid (DMSO d6) verwendet.

¹³**C-NMR-Spektroskopie:** AMX 400 (100.62 MHz) und DRX 500 (125.77 MHz) der Firma Bruker. Interner Standard ist Tetramethylsilan ( $\delta$  TMS = 0 ppm). Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Chloroform (CDCl₃) oder deuterietes Dimethylsulfoxid (DMSO d6) verwendet. Die Zuordnung der Kohlenstoffe erfolgte mit Hilfe der DEPT-Methode.

Massenspektroskopie: CH 7 der Firma Varian MAT (70 eV). Angegeben werden relative Masssen (m/z) und relative Intensitäten (%, bezogen auf das intensivste Signal). Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Hamburg.

**EPR-Spektroskopie:** ESP 300 der Firma Bruker. Als Lösungsmittel wurden absolutiertes, mit Argon gesättigtes Dimethylformamid oder absolutiertes, mit Argon gesättigtes Acetonitril verwendet. Als Leitsalz wurde Tetrapropylammoniumbromid (0.1 mol/l) verwendet. Die Messungen erfolgten unter *in situ*-Elektrolyse in einer Quarzglas-Flachzelle.

**Elektroanalytik:** Gekoppelter Polarografie (VA 663) / Cyclovoltammetrie (Polarecord 626) - Stand mit Steuereinheit (VA-Scanner E 612) der Firma Metrohm. Die Aufnahmen erfolgten durch differentielle Pulspolarografie mit einer HMDE-Arbeitselektrode, Ag/AgBr-Referenzelektrode und Platin-Gegenelektrode in 0.1 molarer Tetrapropylammoniumbromid-Lösung. Als Lösungsmittel dienten die bei der EPR-Spektroskopie verwendeten.

**Gaschromatografie**: GC 8000 der Firma Fisons mit einer DB 1701-Säule (30 m) (Trägergas: Helium (2ml/min), FID).

**Dünnschichtchromatografie:** DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60  $F_{254}$ ) der Firma Merck. **Säulenchromatografie:** Kieselgel 60 (70-230 mesh) der firma Merck).

 Hardware:
 1. Silicon Graphics Octane (1 Mips R 10000, 240 MHz, IRIX 6.2)

 2. Siemens Nixdorf SC 900 (18 Mips R 10000, 194 MHz, IRIX 6.2)

 3. Hewlett-Packard V-Class Enterprise Server HP 9000 V 2250 (48

 PA 8200, 240 MHz, HP-UX 11.0)

**Software:** SPARTAN 5.1 der Firma Wavefunction Inc. auf den Computern 1. und 3.; Gaussian 98^[23] auf den Computern 2. und 3.; Simfonia der Firma Bruker auf PC.

Sämtliche Lösungsmittel wurden, wenn erforderlich, nach üblichen Laboratoriumsmethoden^[3] gereinigt und absolutiert.

# 7.2 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien^[42]

Verbindung R-Sätze		S-Sätze	MAK	
			[mg/m ³	
			]	
1,4-Dioxan	11-36/37-40	16-36/37	180	Xn, F
2-Bromtoluol	36/37/38			
4-Nitrobiphenyl	45	53-45		Т
Aceton	11	9-16-23.2-33	2400	F
Acetonitril	11-23/24/25	16-27-45	70	
Acetylchlorid	11-14-34	9-16-26	3	C, F
Aluminiumchlorid	34	7/8-29.1-45		С
Benzol	45.2-11-	53-45		T, F
	48/23/24/25			
Benzolboronsäure	22			Xn
Biphenyl-2-carbonsäure	36-37-38	26-37/39		Xi
Brom	26-35	7/9-26-45	0.7	C, T+
Brombenzol	10-38-51/53	61		Xi
Bromoform	23-36/38	28.1-44		Т
Chloroform	47-20/22-38-40-	53-36/37	50	Xn
	48			
Diethylether	12-19	9-16-29-33	1200	$F^{+}$
Dimethylformamid	61-E20/21-36	53-45	60	Т
Dimethylsulfoxid	36/38	26		Xi
Eisessig	10-35	23.2-26-45	25	С
Ethanol	11	7-16	1900	F
Ethylacetat	11	16-23.2-29-33	1400	F
Kohlenstoffdisulfid	47-12-E26	53-27-29-33-	30	Τ+,
		43.3-45		F+
Kupfersulfat	22			Xn
Magnesium	11-15	7/8-34.3		F

Methyliodid	21-23/25-37/38-	36/37-38-44		Т
	40			
n-Butyllithium	11-14/15-17-34-	6.1-7/9-26-33-	180	F, C
	48/20	36/37/39-45		
n-Hexan	11-20-48	9-16-24/25-29-	180	Xn,F
		51		
Natriumcarbonat	36	22-26		Xi
Natriumcyanid	26/27/28-32	1/2-7-28.1-29-		T+
		45		
Natriumdisulfit	22-31-37-41	26-39		Xn
Natriumhydrogensulfit	22-36/37/38			Xn
Natriumhydroxid	35	26-37/39-45	2	С
Natriumnitrit	8-25	44		Τ, Ο
Petrolether	11	9-16-29-33		F
Pyridin	11-20/21/22	26-28.1		Xn, F
Salpetersäure	35	23.2-26-	5	C
		36/37/39-45		C
Salzsäure	34-37	26-36/37/39-45	7	С
Schwefelsäure	35	2-26-30		С
tert-Butylbenzol	10			
Thionylchlorid	14-34-37	26		С
Toluol	47-11-20	53-16-25-29-33	380	Xn, F
Toluol	11-20	16-25-29-33	190	Xn, F
Tri-n-butylborat	11-21	23.2-25		Xn, F

## 7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

Die angegebenen, molaren Mengen sind zur Verdeutlichung der Ansatzverhältnisse bestimmt. Die tatsächlich verwendeten Mengen sind deutlich geringer und werden für die einzelnen Verbindungen im folgenden gesondert angegeben.

## 7.3.1 AAV 1: Darstellung der Boronsäuren^[11, 13, 27, 59]

Zu einer Lösung von einem mol Arylbromid in 800 ml trockenem Diethylether lässt man bei 0°C 1.1 mol Butyllithium (15% ig in *n*-Hexan) zuropfen. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der so erhaltene Lithiumaromat wird zu einer Lösung von 2.5 mol Borsäuretri-*n*-butylester in 1000 ml trockenem Diethylether getropft, wobei die Temperatur unter -70°C gehalten wird. Nach dem Auftauen wird mit Wasser und konzentrierter Salzsäure hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und der Diethylether wird am Rotationverdampfer entfernt. Anschließend wird das entstandene *n*-Butanol durch dreimalige Zugabe von Wasser azeotrop am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus wenig Wasser umkristallisiert.

## 7.3.2 AAV 2: Suzuki Kupplung^[41]

Alle Lösungsmittel werden mit Stickstoff gesättigt. Zu einer Lösung von einem mol Arylhalogenid, 1.1 mol Arylboronsäure und 30 mmol Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 2.5 1 Toluol und 2 1 Ethanol wird 1 1 einer 2 molaren Natriumcarbonatlösung gegeben. Man lässt das Rektionsgemisch 20 Stunden bei 80°C rühren. Anschließend extrahiert man mit Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknet sie über Magnesiumsulfat. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch an Kieselgel mit PE/EE Gemischen als Laufmittel gereinigt.
7.3.3 AAV 3: Darstellung der *tert*-Butylester^[3]

Ein mol der Carbonsäure wird mit 5 mol Thionylchlorid unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gekocht, bis die Gasentwicklung beendet ist. Der Überschuss an Thionylchlorid wird am Rotationsverdampfer entfernt.

2 mol *tert*-Butanol in 500 ml Pyridin werden vorsichtig unter Eiskühlung mit dem Säurechlorid versetzt. Es wird über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gießt man in Eiswasser und säuert mit konz. Salzsäure vorsichtig an. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch an Kieselgel mit PE/EE Gemischen als Laufmittel gereinigt.

# 7.4.1 Benzolboronsäure

AAV 1

Ansatz: 1 g Brombenzol (6.4 mmol), 0.45 g *n*-Butyllithium (7 mmol),

3.68 g Borsäuretri-*n*-butylester (16 mmol).

Ausbeute: 0.35 g (2.9 mmol), 35%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 219 °C (217-220°C^[42])

IR (KBr): v = 3433, 1603, 1440, 1367, 1348, 1309, 702, 580 cm⁻¹.

¹H-NMR (400MHz) δ: 7.52 (dd, ³J=7.2 Hz, ³J=7.6Hz, 2H, H-3, H-5); 7.61 (tt, ³J=7.2

Hz, ⁴J=1.5 Hz, 1H, H-4); 8.25 (dd, ³J=7.6 Hz, ⁴J=1.5 Hz, 2H, H-2, H-6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 128.41 (+, C-3, C-5); 133.13 (+, C-4); 136.07 (+, C-2, C-6) ppm.

MS, m/z (%): 312 (18) [M⁺ (Anhydrid)], 208 (2), 164 (3), 122 (78) [M⁺], 78 (100)  $[C_6H_6^+]$ , 51 (15)  $[C_4H_3^+]$ , 45 (14)  $[B(OH)_2]$ .

# 7.4.2 2-Methylbenzolboronsäure

```
AAV 1
```

Ansatz: 1 g 2-Methylbrombenzol (5.8 mmol), 0.41 g *n*-Butyllithium (6.4 mmol), 3.34 g Borsäuretri-*n*-butylester (14.5 mmol). Ausbeute: 0.24g (1.76 mmol), 30%, farbloser Feststoff. Schmp.: 158 °C. IR (KBr): v = 3431, 3061, 3015, 2968, 2903, 1601, 1485, 1440, 1342, 1301, 1277, 1254, 1199, 1066, 1043, 737, 688, 601, 534, 485 cm⁻¹. ¹H-NMR (400MHz)  $\delta$ : 2.81 (s, 3H, -CH₃); 7.25-7.34 (m, 2H, H-3, H-5); 7.45 (ddd,

B(OH),

³J=7.5 Hz, ³J=7.5 Hz, ⁴J=1.4 Hz, 1H, H-4); 8.22 (dd, ³J=7.5 Hz, ⁴J=1.4 Hz, 1H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 23.5 (+, -<u>C</u>H₃); 125.60 (+, C-5); 131.00 (+, C-3); 132.62 (+, C-4); 137.65 (+, C-6); 146.69 (0, C-2) ppm.

MS, m/z (%): 354 (100) [M⁺ Anhydrid], 262 (20), 235 (5), 191 (5), 144 (14), 91 (9) [C₇H₇⁺], 57 (3).

# 7.4.3 2,6-Dimethylbenzolboronsäure

AAV 1

Ansatz: 1 g 2,6-Dimethylbrombenzol (5.4 mmol), 0.38 g *n*-Butyllithium

(6.0 mmol), 3.11 g Borsäuretri-*n*-butylester (13.5 mmol).



B(OH),

Ausbeute: 0.17g (1.13 mmol), 21%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 120 °C.

IR (KBr): v = 3336, 3327, 1597, 1456, 1437, 1346, 1176, 1126, 1080, 1012, 831, 769, 655, 544 cm⁻¹.

¹H-NMR (400MHz)  $\delta$ : 2.38 (s, 6H, -C<u>H</u>₃); 6.99 (d, ³J=7.7 Hz, 2H, H-3, H-5); 7.16 (t, ³J=7.7 Hz, 1H, H-4) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 22.57 (+, -<u>C</u>H₃); 126.79 (+, C-3, C-5); 129.3 (+, C-4); 139.91 (0, C-2, C-6) ppm. MS, m/z (%): 150 (91) [M⁺], 132 (100), 117 (19), 106 (25), 105 (26) [C₈H₉⁺], 91 (72) [C₇H₇⁺], 77 (18) [C₆H₅⁺], 65 (8) [C₅H₅⁺], 51 (6) [C₄H₃⁺], 45 (9).

# 7.4.4 3-tert-Butylbenzolboronsäure

AAV 1

Ansatz: 1 g 3-tert-Butylbrombenzol^[18] (4.7 mmol), 0.333 g

*n*-Butyllithium 5.2 mmol), 2.74 g Borsäuretri-*n*-butylester (11.8 mmol).

Ausbeute: 0.31 g (1.7 mmol), 37%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 221 °C.

IR (KBr): v = 3367, 3348, 3307, 2962, 1602, 1477, 1454, 1415, 1376, 1348, 1265, 1199, 1130, 1105, 1034, 798, 727, 703 cm⁻¹.

¹H-NMR (400MHz)  $\delta$ : 1.43 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 7.47 (dd, ³J=7.6 Hz, ³J=7.4 Hz, 1H, H-5); 7.65 (ddd, ³J=7.6 Hz, ⁴J=1.2 Hz, ⁴J=1.1 Hz, 1H, H-4); 8.06 (ddd, ³J=7.4 Hz, ⁴J=1.2 Hz, ⁴

Hz, ⁴J=1.1 Hz, 1H, H-6); 8.31 (dd, ⁴J=1.2 Hz, ⁴J=1.2 Hz, 1H, H-2) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 31.77 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 35.1 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 128.25 (+, C-5); 130.24 (+, C-4); 132.7 (+, C-2); 133.17 (+, C-6); 150.88 (0, C-3) ppm. MS, m/z (%): 480 (0.5) [M⁺ Anhydrid], 465 (10), 295 (3), 266 (16), 251 (30), 225 (8), 178 (25) [M⁺], 163 (100), 135 (13), 119 (14), 91 (24) [C₇H₇⁺], 77 (6) [C₆H₅⁺], 65 (2) [C₅H₅⁺], 57 (17) [C₄H₉⁺].

### 7.4.5 3,5-Di-tert-butylbenzolboronsäure

AAV 1

Ansatz: 1 g 3,5-Di-*tert*-butylbrombenzol^[18] (3.7 mmol), 0.26 g

*n*-Butyllithium (4.1 mmol), 2.14 g Borsäuretri-*n*-butylester (9.3 mmol).

Ausbeute: 0.29 g (1.24 mmol), 34%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 182 °C.

IR (KBr): v = 3369, 2962, 2904, 1475, 1459, 1425, 1369, 1345, 1279, 1250, 1186, 1112, 1037, 885, 716 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.42 (s, 18H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 7.69 (t, ⁴J=2 Hz, 1H, H-4); 8.13 (d, ⁴J=2 Hz, 2H, H-2, H-6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 31.83 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 35.22 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 127.74 (+, C-2, C-6); 129.85 (+, C-4); 150.56 (0, C-3, C-5) ppm.

MS, m/z (%): 234 (14) [M⁺], 219 (100), 191 (4), 175 (3), 117 (4) [C₈H₉⁺], 102 (4), 91 (6) [C₇H₇⁺], 57 (58) [C₄H₉⁺].

# 7.4.6 2,5-Di-tert-butylbenzolboronsäure

AAV 1

Ansatz: 1 g 2,5,-Di-*tert*-butylbrombenzol^[18] (3.7 mmol), 0.26 g

*n*-Butyllithium (4.1 mmol), 2.14 g Borsäuretri-*n*-butylester (9.3 mmol).

Ausbeute: 0.23 g (0.86 mmol), 23%, farbloser Feststoff.



IR (KBr): v = 3395, 2960, 2908, 1465, 1394, 1363, 1338, 1201, 1143, 829, 532 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.31 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1.4 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 7.32-7.39 (m, 3H, H-3, H-4, H-6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 31.72 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 32.51 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 34.61 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 36.15 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 126.12 (+, C-3); 126.33 (+, C-4); 128.62 (+, C-6); B(OH),

B(OH),

147.63 (0, C-5); 150.39 (0, C-2) ppm.

MS, m/z (%): 263 (1), 247 (2), 234 (19) [M⁺], 219 (74), 191 (100), 175 (25), 163 (7), 117 (6), 105 (4), 91 (8)  $[C_7H_7^+]$ , 77 (3)  $[C_6H_5^+]$ , 57 (37)  $[C_4H_9^+]$ .

## 7.4.7 4-tert-Butylbenzolboronsäure

AAV 1

Ansatz: 1 g 4-*tert*-Butylbrombenzol (4.7 mmol), 0.33 g *n*-Butyllithium (5.2 mmol), 2.74 g Borsäuretri-*n*-butylester (11.8 mmol). Ausbeute: 0.34g (1.9 mmol), 40%, farbloser Feststoff. Schmp.: 160°C. IR (KBr): v = 3430, 3419, 2964, 2904, 1869, 1608, 1475, 1464, 1406, 1350, 1311, 1269, 1194, 1118, 1061, 835, 760, 698, 659, 551 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.38 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 7.54 (d, ³J=8.2 Hz, 2 H, H-3 H-5); 8.18 (d, ³J= 8.2 Hz, 2H, H-2, H-6) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 31.2 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 35.07 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 124.95 (+, C-3, C-5); 135.58 (+, C-2, C-6); 155.97 (0, C-4) ppm. MS, m/z (%): 386 (1), 348 (1), 292 (5), 277 (10), 266 (47), 251 (100), 235 (3), 193 (4), 178 (5) [M⁺], 163 (7), 135 (6), 111 (8), 91 (3) [C₇H₇⁺], 57 (20) [C₄H₉⁺].

# 7.4.8 Pentadeuterobrombenzol^[3]

Zu der Mischung aus 9.5 g (113 mmol) Benzol- $D_6$  und 0.2 g Eisenpulver werden 9 g Brom (56.5 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. D-Anschließend wird noch 12 Stunden weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Natriumhydrogensulfitlösung, 10% iger Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum destilliert.



Ausbeute: 11.3 g (70 mmol), 62%, farblose Flüssigkeit.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 122.7 (t,C-1); 126.79 (t,C-4); 129.94 (t,C-3, C-5); 131.55 (t,C-2, C-6) ppm.

# 7.4.9 2,3,4,5,6-Pentadeuterobenzolboronsäure

,AAV 1

Ansatz: 1 g Pentadeuterobrombenzol (6.2 mmol); 0.44 g

n-Butyllithium (6.8 mmol), 3.57 g Borsäuretri-n-butylester (15.5 mmol).

Ausbeute: 0.3 g (2.4 mmol), 38%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 220°C.

IR (KBr): v = 3392, 1570, 1392, 1377, 1350, 1306, 1284, 1053, 837, 821, 717, 619, 569, 538 cm⁻¹.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 127.45 (t, C-3, C-5); 132.15 (t, C-4); 135.2 (t, C-2, C-6) ppm.

MS, m/z (%): 327 (6) [M⁺ Anhydrid], 263 (2), 165 (1), 127 (92) [M⁺], 110 (7), 83 (100), 54 (14).

# 7.4.10 4-Brombenzoesäure-tert-butylester

AAV 3

Ansatz: a: 9 g 4-Brombenzoesäure (44.7 mmol), 27 g Thionylchlorid (225 mmol) ;

b: 10 g tert-Butanol (135 mmol), 50 ml Pyridin.

Ausbeute: 8.12 g (31.6 mmol), 71%, gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): v = 2978, 2933, 1720, 1712, 1431, 1394, 1294, 1258, 1180, 1164, 1116, 1070, 1036, 758, 682 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.6 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 7.54 (AA'XX', J_{AX/A'X'}=8.2 Hz , J_{AA'/XX'}=2.1 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-3, H-5); 7.84 (AA'XX', J_{AX/A'X'}=8.2 Hz , J_{AA'/XX'}=2.1 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-2, H-6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 28.17 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 81.48 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 127.42 (0, C-1); 130.94 (0, C-4); 130.99 (+,C-2, C-6); 131.48 (+, C-3, C-5); 165.01 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm. MS, m/z (%): 258 (16) [M⁺], 256 (16) [M⁺], 203 (98) [M⁺ - C₄H₇], 202 (91) [M⁺ - C₄H₈], 201 (97) [M⁺ - C₄H₇], 200 (89) [M⁺ - C₄H₈], 185 (100) [M⁺ - O-*t*Bu], 183 (100) [M⁺ - O-*t*Bu], 157 (43) [M⁺ - COO-*t*Bu], 155 (42) [M⁺ - COO-*t*Bu], 76 (28), 57 (56) [*t*Bu].

B(OH),

## 7.4.11 4-Brom-3-methylbenzoesäure^[3]

Herstellung des Kupferkatalysators: In einem Rundkolben werden 8.89 g (36 mmol) Kupfersulfat in 30 ml Wasser unter Erwärmung gelöst. Zu dieser Br Lösung gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 2.27 g (18 mmol) Natriumsulfit in 8 ml Wasser. Anschließend werden 2.65 g (54 mmol) Natriumcyanid hinzugegeben. Nach dem Waschen mit Wasser löst man den Niederschlag in 25 ml 4.5 molarer Natriumcyanidlösung.

Sandmeyer Reaktion: 5 g (27 mmol) 4-Brom-3-methylanilin werden in 8.6 ml (81 mmol) halbkonzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer äquimolaren Menge Natriumnitrit (2.5 molare, wässrige Lösung) vorsichtig bei maximal 5°C versetzt. Überschüssige salpetrige Säure wird durch Zugabe von Harnstoff beseitigt. Die Lösung wird in die Kupfersalzlösung bei 0°C eingetragen. Anschließend erwärmt man auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung beendet ist. Zur Verseifung des Nitrils wird das Rohprodukt abfiltriert und direkt in 100 ml einer 5 molaren, wässrigen Natriumhydroxidlösung zum Rückfluss erhitzt. Nach Neutralisation wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 1.6 g (7.44 mmol), 28%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 216 °C.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 2.47 (s, 3H, -C<u>H</u>₃); 7.65 (d, ³J=8.4 Hz, 1H, H-5); 7.77 (dd, ³J=2 Hz, ⁴J=8.4 Hz, 1H, H-6); 7.97 (d, ⁴J=2 Hz, 1H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 22.9 (+, -<u>C</u>H₃); 128.18 (0, C-4); 128.88 (+, C-6); 131.54 (0, C-1); 132.24 (+, C-5); 132.74 (+, C-2); 138.55 (0, C-3); 171.21 (0, -<u>C</u>OOH) ppm.

# 7.4.12 4-Brom-3-methylbenzoesäure-tert-butylester

AAV 3

Ansatz: a: 1.6 g 4-Brom-3-methylbenzoesäure (7.4 mmol),



10 ml Thionylchlorid ; b: 1 g tert-Butanol (13.5 mmol), 5 ml Pyridin.

Ausbeute: 0.48g (3.1 mmol), 42%, gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): v = 2977, 2931, 1714, 1594, 1471, 1367, 1303, 1255, 1168, 1113, 1028, 850, 809, 761 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.59 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 2.43 (s, 3H, -C<u>H</u>₃); 7.57 (d, ³J=8.3 Hz, 1H, H-5); 7.64 (dd, ³J=8.3 Hz, ⁴J=2.2 Hz, 1H, H-6); 7.83 (d, ⁴J=2.2 Hz, 1H, H-2) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 22.87 (+, -<u>C</u>H₃); 28.17 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 81.33 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 128.18 (+, C-6); 129.81 (0, C-4); 131.13 (0, C-1); 131.55 (+, C-5); 132.29 (+, C-2); 137.96 (0, C-3); 165.25 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 272 (14) [M⁺], 270 (14) [M⁺], 216 (100) [M⁺ -  $C_4H_8$ ], 214 (99) [M⁺ -  $C_4H_8$ ], 199 (55) [M⁺ - O-*t*Bu], 197 (56) [M⁺ - O-*t*Bu], 171 (13) [M⁺ - COO-*t*Bu], 169 (12) [M⁺ - COO-*t*Bu], 135 (18) [M⁺ -  $C_4H_8$  - Br], 90 (17), 57 (39) [*t*Bu].

## 7.4.13 Biphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 3 Ansatz: a: 1 g Biphenyl-4-carbonsäure (7.4 mmol), 10 ml Thionylchlorid ; b: 0.5 g tert-Butanol (6.8 mmol), 3 ml Pyridin. Ausbeute: 0.92g (3.6 mmol), 71%, farbloser Feststoff. Schmp.: 26°C. IR (KBr): v = 2978, 2931, 1710, 1608, 1486, 1479, 1452, 1403, 1392, 1367, 1297,1257, 1166, 1117, 1020, 1008, 860, 850, 748, 698 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.62 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 7.35-7.41 (tt, ³J=7.4 Hz, ⁴J= 1.3 Hz, 1H, H-4'); 7.43-7.49 (m, 2H, H-3', H-5'); 7.59-7.62 (m, 2H, H-2', H-6'); 7.64 (AA'XX', J_{AX/A'X}=7.9 Hz , J_{AA'/XX}=1.5 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz,, 2H, H2, H6); 8.08 (AA'XX', J_{AX/A'X},=7.9 Hz , J_{AA'/XX},=1.5 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz,, 2H, H-3, H-5) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 28.63 (+, -C(CH₂)₂); 81.39 (0, -C(CH₂)₂); 127.28 (+, C-2, C-6); 127.66 (+, C-2', C-6'); 128.39 (+, C-4'); 129.29 (+, C-3', C-5'); 130.32 (+, C-3, C-5); 131.21 (0, C-4); 140.6 (0, C-1); 145.54 (0, C-1'); 166.07 (-<u>C</u>OO-*t*bu) ppm. MS, m/z (%): 254 (89) [M⁺], 198 (100) [M⁺ -  $C_4H_8$ ], 181 (74) [M⁺ - O-*t*Bu], 153 (31) [M⁺ - COO-*t*Bu], 152 (49), 127 (5), 57 (18) [*t*Bu]. Elementaranalyse:  $C_{17}H_{18}O_{2}$ berechnet: C: 80.28 % H: 7.13 % gefunden: C: 80.24 % H: 7.18 %

### 7.4.14 2-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brom-3-methylbenzoesäure-*tert*-butylester

(0.37 mmol), 50 mg Benzolboronsäure (0.41 mmol), 20 mg

Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 90 mg (0.34 mmol), 94%, gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): v = 2975, 1712, 1479, 1444, 1401, 1392, 1367, 1301, 1254, 1169, 1112, 852, 813, 757, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.61 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 2.3 (s, 3H, -C<u>H</u>₃); 7.25-7.32 (m, 3H, H-6, H-2', H-6'); 7.33-7.36 (m, 1H, H-4'); 7.39-7.45 (m, 2H, H-3', H-5'); 7.84 (dd, ³J=7.9 Hz, ⁴J=1.8 Hz, 1H, H-5); 7.9 (d, ⁴J=1.8 Hz, 1H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 20.84 (+,-<u>C</u>H₃); 28.66 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 81.31 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 127.23 (+, C-5); 127.67 (+, C-4'); 128.61 (+, C-3', C-5'); 129.33 (+, C-2', C-6'); 130.15 (+, C-6); 131.26 (0, C-4); 131.71 (+, C-3); 135.85 (0, C-2); 141.57 (0, C-1'); 146.49 (0, C-1); 166.22 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 268 (93) [M⁺], 212 (100) [M⁺ - C₄H₈], 195 (66) [M⁺ - O-*t*Bu], 167 (71) [M⁺ - COO-*t*Bu], 152 (40), 115 (5), 57 (24) [*t*Bu].

Elementaranalyse:	$C_{18}H_{20}O_2$	berechnet:	C: 80.56 %	H: 7.51 %
		gefunden:	C: 79.53 %	H: 7.49 %

#### 7.4.15 2,2'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brom-3-methylbenzoesäure-*tert*-butylester

(0.37 mmol), 56 mg 2-Methylbenzolboronsäure (0.41 mmol), 20 mg



Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 86 mg (0.3 mmol), 81%, gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): v = 2975, 2939, 1712, 1610, 1477, 1455, 1403, 1392, 1367, 1301, 1251, 1169, 1116, 1008, 852, 773, 762, 728 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.62 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 2.03 (s, 3H, -C<u>H</u>₃); 2.09 (s, 3H, -C<u>H</u>₃); 7.06 (d, ³J=7.3 Hz, 1H, H-3'); 7.16 (d ³J=7.8 Hz, 1H, H-6); 7.2-7.29 (m, 3H, H-4', H-5', H-6'); 7.84 (dd, ³J=8.1 Hz, ⁴J=1.8 Hz, 1H, H-5); 7.9 (d, ⁴J=1.8 Hz, 1H, H-3) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 19.73 (+, -<u>C</u>H₃); 19.78 (+, -<u>C</u>H₃); 28.24 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 80.88 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 125.66 (+, C-5'); 126.7 (+, C-5); 127.52 (+, C-4'); 128.81 (+, C-6'); 129.31 (+, C-3'); 129.95 (+, C-6); 130.82 (+, C-3); 130.91 (0, C-4); 135.43 (0, C-2'); 136.06 (0, C-2); 140.79 (0, C-1'); 146.02 (0, C-1): 165.93 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm. MS, m/z (%): 282 (75) [M⁺], 226 (100) [M⁺ - C₄H₈], 209 (54) [M⁺ - O-*t*Bu], 181 (52) [M⁺ - COO-*t*Bu], 165 (58), 57 (25) [*t*Bu].

Elementaranalyse:	$C_{19}H_{22}O_2$	berechnet:	C: 80.82 %	H: 7.85 %
		gefunden:	C: 80.35 %	H: 7.87 %

# 7.4.16 2,2',6'-Trimethylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brom-3-methylbenzoesäure-*tert*-butylester

(0.37 mmol), 62 mg 2,6-Dimethylbenzolboronsäure (0.41 mmol), 20 mg

Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 68 mg (0.23 mmol), 62%, gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): v = 2973, 2925, 2856, 1712, 1603, 1461, 1403, 1392, 1367, 1301, 1253, 1169, 1113, 852, 771, 728 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.62 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1.92 (s, 6H, -CH₃); 2.01 (s, 3H, -CH₃); 7.08 (d, ³J=7.9 Hz, 1H, H-6); 7.11 (d, ³J=7.6 Hz, 2H, H-3', H-5'); 7.18 (t, ³J=7.6 Hz, 1H, H-4'); 7.87 (dd, ³J=7.9 Hz, ⁴J=1.8 Hz, 1H, H-5); 7.93 (d, ⁴J=1.8 Hz, 1H, H-3) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 19.73 (+, -CH₃); 20.62 (+, (-CH₃)₂); 28.66 (+, -C(<u>CH₃)</u>); 81.28 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 127.69 (+, C-5, C-4'); 127.77 (+, C-3', C-5'); 129.37 (+, C-6); 131.46 (+, C-3); 131.27 (0, C-4); 135.81 (0, C-2', C-6'); 136.38 (0, C-2); 140.68 (0, C-1'); 145.63 (0, C-1); 166.42 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 296 (92) [M⁺], 240 (100) [M⁺ - C₄H₈], 223 (54) [M⁺ - O-*t*Bu], 195 (26) [M⁺ - COO-*t*Bu], 181 (53), 165 (34), 110 (10), 57 (25) [*t*Bu].

Elementaranalyse:	$: C_{20}H_{24}O_2$	berechnet:	C: 81.04 %	H: 8.16 %
		gefunden:	C: 80.73 %	H: 7.75 %

# 7.4.17 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-2-methylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brom-3-methylbenzoesäure-tert-butylester

(0.37 mmol), 52 mg 2,3,4,5,6-Pentadeuterobenzolboronsäure (0.41

mmol), 20 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 85 mg (0.31 mmol), 83 %, gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz) δ: 1.54 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 2.24 (s, 3H, -C<u>H</u>₃); 7.2 (d, ³J=7.9 Hz, 1H, H-6); 7.77 (dd, ³J=7.9 Hz, ⁴J=1.9 Hz, 1H, H-5); 7.83 (d, ⁴J=1.9 Hz, 1H, H-3) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 20.44 (+,-<u>C</u>H₃); 29.71 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 80.91 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 126.83 (+, C-5); 129.74 (+, C-6); 130.84 (0, C-4); 131.3 (+, C-3); 135.44 (0, C-2); 141.04 (0, C-1'); 146.05 (0, C-1); 165.87 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

# 7.4.18 2',3',4',5',6'-Pentadeuterobiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brombenzoesäure-*tert*-butylester (0.39 mmol), 55  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf$ 

6); 130.05 (+, C-3, C-5); 130.92 (0, C-4); 140.13 (0, C-1'); 145.21 (0, C-1); 165.77 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

## 7.4.19 2'-Methylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brombenzoesäure-tert-butylester (0.39 mmol),

58 mg 2-Methylbenzolboronsäure (0.43 mmol),



20 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 99 mg (0.37 mmol), 96 %, gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): v = 2975, 2931, 1712, 1610, 1479, 1456, 1392, 1367, 1294, 1255, 1167, 1117, 1101, 1006, 860, 850, 754, 707 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz) δ: 1.5 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 2.24 (s, 3H, -C<u>H</u>₃); 7.19 - 7.30 (m, 4H, H-3', H-4', H-5', H-6'); 7.37 (AA'XX',  $J_{AX/A'X'}=8$  Hz ,  $J_{AA'/XX'}=1.9$  Hz,  $J_{AX'/A'X}=0.4$  Hz,, 2H, H2, H6); 8.04 (AA'XX',  $J_{AX/A'X'}=8$  Hz ,  $J_{AA'/XX'}=1.9$  Hz,  $J_{AX'/A'X}=0.4$  Hz,, 2H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 20.39 (+, -<u>C</u>H₃); 28.24 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 80.99 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 125.88 (+, C-5'); 127.75 (+, C-2, C-6); 129.09 (+, C-4'); 129.25 (+, C-6'); 129.38 (0, C-4); 129.55 (+, C-3'); 130.46 (+, C-3, C-5); 135.2 (0, C-2'); 141.04 (0, C-1'); 146.23 (0, C-1); 165.72 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 268 (68) [M⁺], 212 (100) [M⁺ - C₄H₈], 195 (36) [M⁺ - O-*t*Bu], 167 (56) [M⁺ - COO-*t*Bu], 152 (16), 115 (3), 57 (14) [*t*Bu].

Elementaranalyse:	$C_{18}H_{20}O_2$	berechnet:	C: 80.56 %	H: 7.51 %
		gefunden:	C: 80.14 %	H: 7.45 %

## 7.4.20 2',6'-Dimethylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brombenzoesäure-tert-butylester (0.39 mmol),

65 mg 2,6-Dimethylbenzolboronsäure (0.43 mmol),

20 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 80 mg (28 mmol), 72 %, gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): v = 2976, 2929, 1712, 1461, 1367, 1294, 1255, 1117, 1099, 1020, 1004, 773, 711 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz) δ: 1.62 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 2.01 (s, 6H, -C<u>H</u>₃); 7.11 (d, ³J=7.7 Hz, 2H, H-2', H-6'); 7.18 (t, ³J=7.7 Hz, 1H, H-4'); 7.21 (AA'XX',  $J_{AX/A'X'}=7.8$  Hz ,  $J_{AA'/XX'}=1.9$  Hz,  $J_{AX'/A'X}=0.6$  Hz,, 2H, H2, H6); 8.06 (AA'XX',  $J_{AX/A'X'}=7.8$  Hz ,  $J_{AA'/XX'}=1.9$  Hz,  $J_{AX'/A'X}=0.6$  Hz,, 2H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 21.12 (+, -<u>C</u>H₃); 28.63 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 81.36 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 127.78 (+, C-4'); 127.79 (+, C-2, C-6); 129.44 (+, C-3', C-5'); 130.04 (+, C-3, C-5); 130.9 (0, C-4); 136.05 (0, C-2', C-6'); 141.38 (0, C-1'); 146.05 (0, C-1); 166.16 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 282 (92) [M⁺], 226 (100) [M⁺ - C₄H₈], 209 (64) [M⁺ - O-*t*Bu], 181 (67) [M⁺ - COO-*t*Bu], 165 (62), 57 (32) [*t*Bu].

Elementaranalyse: (	$C_{19}H_{22}O_2$	berechnet:	C: 80.82 %	H: 7.85 %
		gefunden:	C: 80.73 %	H: 8.02 %

### 7.4.21 4'-tert-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brombenzoesäure-tert-butylester (0.39 mmol),

77 mg 4-tert-Butylbenzolboronsäure (0.43 mmol),

20 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 115 mg (37 mmol), 96 %, farbloser Feststoff.

Schmp.: 101 °C

IR (KBr): v = 2970, 2958, 2949, 2902, 2866, 1705, 1606, 1477, 1460, 1367, 1294, 1253, 1170, 1116, 831, 775 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.37 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 1.61 (s, 9H, -O-C(C<u>H</u>₃)₃); 7.49 (AA'XX', J_{AX/A'X}=8.1 Hz , J_{AA'/XX'}=2.2 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-3', H-5'); 7.57 (AA'XX', J_{AX/A'X}=8.1 Hz , J_{AA'/XX'}=2.2 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-2', H-6'); 7.63



(AA'XX', J_{AX/A'X}=8.0 Hz , J_{AA'/XX}=2.0 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz,, 2H, H-2, H-6); 8.04 (AA'XX', J_{AX/A'X'}=8.0 Hz , J_{AA'/XX'}=2.0 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz,, 2H, H-3, H-5) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 28.66 (+, -O-C(<u>CH</u>₃)₃); 31.74 (+, -C(<u>CH</u>₃)₂); 35.03 (0, -C(CH₃)₂); 81.34 (0, -O-<u>C</u>(CH₃)₃); 126.28 (+, C-3', C-5'); 127.09 (+, C-2', C-6'); 127.32 (+, C-2, C-6); 130.31 (+, C-3, C-5); 130.95 (0, C-4); 137.66 (0, C-1'); 145.38 (0, C-1); 151.61 (0, C-4'); 166.15 (0, -COO-*t*bu) ppm. MS, m/z (%): 310 (52) [M⁺], 295 (12) [M⁺ - CH₃], 254 (23) [M⁺ - C₄H₈], 239 (100) [M⁺ - CH₃ - C₄H₈], 209 (5) [M⁺ - COO-*t*Bu], 202 (7), 155 (3), 97 (3), 57 (4) [*t*Bu]. Elementaranalyse: berechnet: C: 81.25 %  $C_{21}H_{26}O_2$ H: 8.44 % gefunden: C: 80.61 % H: 8.34 %

#### 7.4.22 3'-tert-Butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brombenzoesäure-tert-butylester (0.39 mmol),

77 mg 3-tert-Butylbenzolboronsäure (0.43 mmol),



20 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 118 mg (0.38 mmol), 98%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 59 °C.

IR (KBr): v = 2966, 2950, 2929, 1714, 1608, 1483, 1455, 1388, 1365, 1282, 1253, 1164, 1116, 1103, 854, 771, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.38 (s, 9H, -C(CH₃)₃); 1.62 (s, 9H, -O-C(CH₃)₃); 7.39-7.45 (m, 3H, H-4, H-5, H-6); 7.62 (dd, ⁴J=2 Hz, ⁵J=0.7 Hz, 1H, H-2); 7.63 (AA'XX', J_{AX/A'X'}=8.1 Hz, J_{AA'/XX'}=2.0 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz, 2H, H-2, H-6); 8.05 (AA'XX', J_{AX/A'X'}=8.1 Hz, J_{AA'/XX'}=2.0 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz, 2H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 28.66 (+, -O-C(<u>CH</u>₃)₃); 31.81 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 35.26 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 81,37 (+, -O-<u>C</u>(CH₃)₃); 124.78 (+, C-2'); 124.93 (+, C-4'); 125.5 (+, C-6'); 127.43 (+, C-2, C-6); 129.03 (+, C-5'); 130.29 (+, C-3, C-5); 131.08 (0, C-4); 140.42 (0, C-1'); 146.21 (0, C-1) 152.23 (0, C-3'); 166.14 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 310 (41) [M⁺], 295 (5) [M⁺ - CH₃], 254 (34) [M⁺ - C₄H₈], 239 (100) [M⁺ - CH₃ - C₄H₈], 211 (5), 165 (4), 97 (6), 57 (11) [*t*Bu].

Elementaranalyse:	$C_{21}H_{26}O_2$	berechnet:	C: 81.25 %	H: 8.44 %
		gefunden:	C: 80.75 %	H: 8.53 %

# 7.4.23 3',5'-Di-tert-butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brombenzoesäure-tert-butylester (0.39 mmol),

101 mg 3,5-Di-tert-butylbenzolboronsäure (0.43 mmol),

20 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 140 mg (38 mmol), 98 %, farbloser Feststoff.

Schmp.: 97 °C.

IR (KBr): v = 2962, 2931, 1709, 1606, 1597, 1392, 1363, 1295, 1166, 1120, 1016, 854, 775, 709 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.38 (s, 18H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 1.62 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 7.43 (d, ⁴J=1.8 Hz, 2H, H-2', H-6'); 7.47 (t, ⁴J=1.8 Hz, 1H, H-4'); 7.63 (AA'XX', J_{AX/A'X'}=8.1 Hz, J_{AA'/XX'}=1.9 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz, 2H, H-2, H-6); 8.05 (AA'XX', J_{AX/A'X'}=8.1 Hz, J_{AA'/XX'}=1.9 Hz, J_{AX'/A'X}=0.6 Hz, 2H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 28.67 (+, -OC(<u>C</u>H₃)₃); 31.92 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 35.42 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 81.32 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 122.14 (+, C-2', C-6'); 122.62 (+, C-4'); 127.57 (+, C-2, C-6); 130.24 (+, C-3, C-5); 130.93 (0, C-4); 140.08 (0, C-1'); 146.85 (0, C-1); 151.77 (0, C-3', C-5'); 166.19 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 366 (53) [M⁺], 351 (14) [M⁺ - CH₃], 310 (34) [M⁺ - C₄H₈], 295 (100) [M⁺ - CH₃ - C₄H₈], 250 (3), 239 (2), 139 (4), 97 (2), 57 (21) [*t*Bu].

Elementaranalyse:	$C_{25}H_{34}O_2$	berechnet:	C: 81.92 %	H: 9.35 %
		gefunden:	C: 80.93 %	H: 9.48 %



# 7.4.24 2',5'-Di-tert-butylbiphenyl-4-carbonsäure-tert-butylester

AAV 2

Ansatz: 100 mg 4-Brombenzoesäure-tert-butylester (0.39 mmol),

77 mg 2,5-Di-tert-butylbenzolboronsäure (0.43 mmol),

20 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.02 mmol).

Ausbeute: 84 mg (23 mmol). 59 %, farbloser Feststoff.

Schmp.: 173 °C.

IR (KBr): v = 2966, 2954, 2933, 1714, 1606, 1367, 1299, 1165, 1116, 1101, 862, 775, 715, 661, 651 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz) δ: 1.17 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 1.29 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 1.62 (s, 9H, -O-C(C<u>H</u>₃)₃); 6.92 (d, ⁴J=2.4 Hz, 1H, H-6'); 7.32 (dd, ³J=8.5 Hz, ⁴J= 2.4 Hz, 1H, H-4'); 7.35 (AA'XX',  $J_{AX/A'X'}=8$  Hz,  $J_{AA'/XX'}=1.9$  Hz,  $J_{AX'/A'X}=0.5$  Hz, 2H, H-2, H-6); 7.46 (d, ³J=8.5 Hz, 1H, H-3'); 7.98 (AA'XX',  $J_{AX/A'X'}=8$  Hz,  $J_{AA'/XX'}=1.9$  Hz,  $J_{AA'/XX'}=1.9$  Hz,  $J_{AX'/A'X}=0.5$  Hz, 2H, H-2, H-6); 7.46 (d, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 28.66 (+, -OC(<u>CH</u>₃)₃); 31.69 (+, -C(<u>CH</u>₃)₃); 33.1 (+, -C(<u>CH</u>₃)₃); 34.53 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 36.52 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 81.33 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 124.78 (+, C-2'); 126.85 (+, C-4'); 128.77 (+, C-2, C-6); 129.37 (+, C-5'); 130.47 (+, C-3, C-5); 130.63 (0, C-4); 141.07 (0, C-1'); 144.88 (0, C-1); 147.95 (0, C-2'); 150.86 (0, C-5'); 166.19 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 366 (68) [M⁺], 351 (32) [M⁺ - CH₃], 295 (35) [M⁺ - CH₃ - C₄H₈], 251 (9), 239 (2), 195 (9), 139 (10), 57 (100) [*t*Bu].

Elementaranalyse:  $C_{25}H_{34}O_2$  berechnet: C: 81.92 % H: 9.35 % gefunden: C: 80.60 % H: 9.42 %

### 7.4.25 3',5'-Di-tert-butyl-2',4',6'-trideuterobiphenyl-4-carbonsäure^[3]

Haloformreaktion: Zu einer Lösung von 0.8 g Natriumhydroxid in 4 ml Wasser gibt man unter Rühren und Kühlen 0.95 g (6 mmol) Brom so langsam zu, dass die Temperatur unter 10°C bleibt. Dann werden 640 mg (2 mmol) 3',5'-Di-*tert*-butyl-2',4',6'-trideutero-4acetylbiphenyl^[47], gelöst in 2 ml Dioxan, unterhalb 10°C zugetropft. Anschließend wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Bromoform wird im Scheidetrichter abgetrennt und die alkalische Lösung wird mit 200 mg Natriumpyrosulfit (Na₂S₂O₅) in 3 ml Wasser versetzt und dann mit konz. Salzsäure angesäuert. Die



ausgeschiedene Säure wird aus Wasser / Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 240 mg (0.76 mmol), 38 %, farbloser Feststoff.

Schmp.: 221 °C.

IR (KBr): v = 2962, 2904, 2877, 1689, 1610, 1421, 1368, 1313, 1294, 1230, 1182, 865, 849, 781, 740, 555 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.39 (s, 18H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 7.70 (AA'XX', J_{AX/A'X}=8 Hz, J_{AA'/XX'}=2 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-2, H-6); 8.19 (AA'XX', J_{AX/A'X}=8 Hz, J_{AA'/XX}=2 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 31.91 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 35.4 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 127.86 (+, C-2, C-6); 128.03 (0, C-4); 131.08 (+, C-3, C-5); 139.63 (0 C-1'); 148.21 (0, C-1); 151.74 (0, C-3', C-5'); 171.88 (0, -<u>C</u>OOH) ppm.

MS, m/z (%): 313 (43) [M⁺], 298 (100) [M⁺ - CH₃], 226 (9), 181 (5), 165 (3), 57 (18) [*t*Bu].

**7.4.26 3',5'-Di**-*tert*-butyl-2',4',6'-trideuterobiphenyl-4-carbonsäure-*tert*-butylester

Ansatz: a: 240 mg 3',5'-Di-*tert*-butyl-2',4',6'-trideuterobiphenyl-

4-carbonsäure (0.76 mmol), 10 ml Thionylchlorid ;

b: 0.5 g tert-Butanol (7 mmol), 3 ml Pyridin.

Ausbeute: 40 mg (0.1 mmol), 13 %, farbloser Feststoff.

Schmp.: 99 °C

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.38 (s, 18H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 1.62 (s, 9H, -O-C(C<u>H</u>₃)₃); 7.64 (AA'XX', J_{AX/A'X}=8 Hz, J_{AA'/XX'}=2 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-2, H-6); 8.06 (AA'XX', J_{AX/A'X}=8 Hz, J_{AA'/XX'}=2 Hz, J_{AX'/A'X}=0.5 Hz, 2H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 28.68 (+, -OC(<u>CH</u>₃)₃); 31.94 (+, -C(<u>CH</u>₃)₃); 35.4 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 81.33 (0, -O<u>C</u>(CH₃)₃); 127.58 (+, C-2, C-6); 130.13 (+, C-3, C-5); 130.94 (0, C-4); 139.94 (0 C-1'); 146.8 (0, C-1); 151.65 (0, C-3', C-5'); 166.21 (0, -<u>C</u>OO-*t*Bu) ppm.



## 7.4.27 Biphenyl-2-carbonsäureethylester^[3]

36.5 g (184.1 mmol) Biphenyl-2-carbonsäure und 90 ml (1.6 mol) Ethanol (abs.) werden mit 10 ml (0.2 mol) konz. Schwefelsäure versetzt und 5 h zum Rückfluss erhitzt. Der überschüssige Alkohol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird mit Wasser und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum destilliert ( $125^{\circ}C / 0.06$  mbar).

Ausbeute: 37.95 g (167.7 mmol, 91%, farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 3060, 2981, 1722, 1598, 1475, 1450, 1365, 1282, 1244, 1128, 1049, 1008, 777, 748, 700, 663, 615 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 0.98 (t, ³J=7.2 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃); 4.08 (q, ³J=7.2 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃); 7.28 - 7.43 (m, 7H, H-5,H-6,H-2',H-3',H-4',H-5',H-6'); 7.51 (td, ³J=7.6 Hz, ⁴J=1.5 Hz, 1H, H-4); 7.82 (dd, ³J=7.6 Hz, ⁴J=1.5 Hz, 1H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 13.64 (+, O-CH₂-<u>C</u>H₃); 60.88 (-, O-<u>C</u>H₂-CH₃); 127.13 -131.1 (+, 9 C, C-3, C-4, C-5, C-6, C-2', C-3', C-4', C-5', C-6'); 131.39 (0, C-2); 141.56 (0, C-1'); 142.44 (0, C-1); 168.83 (0, -<u>C</u>OOEt) ppm.

MS m/z (70 eV, %): 226 (34) [M⁺], 197 (8) [M⁺ - C₂H₅], 181 (100) [M⁺ - OC₂H₅], 153 (30) [M⁺ - COOC₂H₅], 152 (38), 77 (3), 76 (8), 51 (2).

# 7.4.28 2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-biphenyl^[3]

7g (288 mmol) Magnesiumspäne werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit 20 ml trockenem Diethylether übergossen.

40.8 g (288 mmol) Methyliodid, gelöst in 20 ml trockenem Diethylether, werden so langsam zugetropft, dass die Reaktionsmischung gerade siedet.

Nach beendeter Zugabe wird noch ¹/₂ Stunde zum Rückfluss erhitzt. Zu dem so erhaltenen Methylmagnesiumiodid werden 27g (120 mmol) Biphenyl-2carbonsäureethylester, gelöst in 10ml trockenem Diethylether, langsam zugetropft. Anschließend wird 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. ОН

Es wird mit Eis hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit ges. Ammoniumchloridlösung wieder in Lösung gebracht. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt

-124-

wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 14.5 g (68 mmol), 56%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 129°C.

IR (KBr): v= 3439, 3052, 3029, 3002, 2951, 2904, 1658, 1598, 1575, 1471, 1450, 1434, 1371, 1353, 1277, 1255, 1207, 1186, 1049, 1039, 1007, 992, 950, 888, 854, 784, 761, 746, 701, 665, 522, 504, 494 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.48 (s, 6H, -C(C<u>H</u>₃)₂-OH); 7.07 (dd ³J=7.6 Hz, ⁴J=1.6 Hz, 1H, H-3); 7.19-7.44 (m, 7H, H-4, H-5, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 7.64 (dd, ³J=8 Hz, ⁴J= 1.4 Hz, 1H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 32.59 (+, -C(<u>C</u>H₃)₂-OH); 74.06 (0, -<u>C</u>(CH₃)₂-OH); 125.82-132.09 (+, 9C, C-3, C-4, C-5, C-6, C-2', C-3', C-4', C-5', C-6'); 139.92 (0, C-1'); 143.8 (0, C-1); 146.16 (0, C-2) ppm.

## 7.4.29 9,9-Dimethylfluoren^[1, 14]

2.5 g (11.7 mmol) 2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-biphenyl werden in 20 ml 90 % iger Schwefelsäure 10 min. bei 40°C gerührt. Anschließend wird mit Eis verdünnt und fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit ges. Natriumhydrogensulfatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und der Diethylether wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert

Ausbeute: 1.7 g (8.75 mmol), 93%, farbloser Feststoff.

Schmp.: 95 °C (94-95°^[1]).

IR (KBr): v= 3062, 3035, 3010, 2970, 2957, 2920, 2863, 1476, 1444, 1300, 1215, 1077, 1025, 763, 734, 620, 573 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz) δ: 1.5 (s, 6H, -C(C<u>H</u>₃)₂); 7.22-7.37 (m, 4H, Aromat); 7.39-7.46 (m, 2H, Aromat); 7.66-7.77 (m, 2H, Aromat) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 27.13 (+, -C(<u>C</u>H₃)₂); 46.8 (0, C-9); 119.96 (+, C-3, C-6); 122.57 (+, C-2, C-7); 126.9 (+, C-4,C-5); 127.9 (+, C-1, C-8); 139.16 (0, C-4a, C-4b); 153.56 (0, C-8a, C-9a) ppm.

## 7.4.30 2-Acetyl-9,9-dimethylfluoren^[3]

Zu 5 ml Schwefelkohlenstoff und 410 mg ( 3.1 mmol ) Aluminiumchlorid werden unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser zunächst 210 mg ( 2.7 mmol ) Acetylchlorid und anschließend 0.5 g ( 2.6 mmol )

9,9-Dimethylfluoren, gelöst in 5 ml Schwefelkohlenstoff, getropft. Es wird noch 1¹/₂ Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

Die Reaktionslösung wird mit Eis hydrolysiert und der dabei entstandene Niederschlag mit konz. Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Es wird 3 mal mit Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten Extrakte werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird Säulenchromatografisch an Kieselgel (Laufmittel PE / EE 10:1) gereinigt.

Ausbeute: 590 mg (2.5 mmol), 81 %, farbloser Feststoff.

IR (KBr): v = 2958, 2389, 2283, 1666, 1608, 1571, 1465, 1427, 1357, 1290, 1249, 1216, 815, 706 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz) δ: 1.52 (s, 6H, -C<u>H</u>₃); 2.66 (s, 3H, -CO-C<u>H</u>₃); 7.34-7.41 (m, 2H, H-6, H-7); 7.44-7.5 (m, 1H, H-8); 7.77 (dd, ³J=8 Hz, ⁵J=0.7 Hz, 1H, H-4); 7.75-7.81 (m, 1H, H-5); 7.96 (dd, ³J=8 Hz, ⁴J=1.6 Hz, 1H, H-3); 8.05 (dd, ⁴J=1.6 Hz, ⁵J=0.7 Hz, 1H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 26.78 (+, -CO-<u>C</u>H3); 26.97 (+, -(<u>C</u>H₃)₂); 47.04 (0, C-9); 119.78 (+, C-4); 120.99 (+, C-5); 122.4 (+, C-1); 122.85 (+, C-8); 127.25 (+, C-6); 128.24 (+, C-3); 128.61 (+, C-7); 136.16 (0, C-2); 137.89 (0, C-4b); 144.16 (0, C-4a); 153.89 (0, C-9a); 154.88 (0, C-8a); 197.95 (0, -<u>C</u>O-CH₃) ppm.

# 7.4.31 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsäure^[3]

Haloformreaktion: Zu einer Lösung von 0.8 g Natriumhydroxid in 4 ml Wasser gibt man unter Rühren und Kühlen 0.95 g (6 mmol) Brom so langsam zu, dass die Temperatur unter 10°C bleibt. Dann werden 590 mg (2.5 mmol)



2-Acetyl-9,9-dimethylfluoren, gelöst in 100 ml Dioxan, unterhalb 10°C zugetropft. Anschließend wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Bromoform wird im Scheidetrichter abgetrennt und die alkalische Lösung wird mit 200 mg Natriumpyrosulfit (Na₂S₂O₅) in 3 ml Wasser versetzt und dann mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Säure wird aus Wasser / Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 547 mg (2.3 mmol), 92 %, farbloser Feststoff.

Schmp.: 198 °C.

IR (KBr): v= 3436, 3060, 2960, 2923, 2902, 2861, 1684, 1612, 1427, 1295, 1279, 1243, 757, 735 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz) δ: 1.54 (s, 6H, -CH₃); 7.35-7.43 (m, 2H, H-6, H-7); 7.47-7.5 (m, 1H, H-8); 7.81 (dd,  ${}^{3}J=8$  Hz,  ${}^{5}J=0.6$  Hz, 1H, H-4); 7.78-7.82 (m, 1H, H-5); 8.15 (dd,  ${}^{3}J=8$  Hz,  ${}^{4}J=1.5$  Hz, 1H, H-3); 8.2 (dd,  ${}^{4}J=1.5$  Hz,  ${}^{5}J=0.6$  Hz, 1H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz) δ: 27.34 (+, -C(<u>C</u>H₃)₂); 47.43 (0, C-9); 120.25 (+, C-4); 121.47 (+, C-5); 123.28 (+, C-8); 124.98 (+, C-1); 127.69 (+, C-6), 128.24 (0, C-2), 129.14 (+, C-7); 130.18 (+, C-3); 138.3 (0, C-4b); 145.31 (0, C-4a); 154.12 (0, C-9a); 155.25 (0, C-8a); 172.81 (0, -<u>C</u>OOH) ppm.

MS, m/z (%): 238 (85) [M⁺], 223 (100) [M⁺ - CH₃], 193 (15) [M⁺ - COOH], 178 (58) [M⁺ - COOH - CH₃], 151 (7), 103 (6), 89 (5).

#### 7.4.32 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsäure-tert-butylester

AAV 3

Ansatz: a: 500 mg 9,9-Dimethylfluoren-2-carbonsäure (2.1 mmol), 25 ml Thionylchlorid ; b: 1 g *tert*-Butanol (14 mmol), 6 ml Pyridin.



Ausbeute: 200 mg (0.68 mmol), 32 %, farbloser Feststoff.

Schmp.: 86 °C.

IR (KBr): v = 2965, 1706, 1612, 1471, 1455, 1392, 1367, 1295, 1278, 1241, 1169, 1124, 1108, 761 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz)  $\delta$ : 1.51 (s, 6H, -C<u>H</u>₃); 1.63 (s, 9H, -C(C<u>H</u>₃)₃); 7.33-7.39 (m, 2H, H-6, H-7); 7.43-7.48 (m, 1H, H-8); 7.73 (dd, ³J=7.9 Hz, ⁵J=0.5 Hz, 1H, H-4); 7.74-7.79 (m, 1H, H-5); 7.99 (dd, ³J=7.9 Hz, ⁴J=1.6 Hz, 1H, H-3); 8.05 (dd, ⁴J=1.6 Hz, ⁵J=0.5 Hz, 1H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz)  $\delta$ : 27.37 (+, -<u>C</u>H₃); 28.69 (+, -C(<u>C</u>H₃)₃); 47.36 (0, C-9); 81.32 (0, -<u>C</u>(CH₃)₃); 119.91 (+, C-4); 121.2 (+, C-5); 123.19 (+, C-8); 124.14 (+, C-1); 127.55 (+, C-6); 128.69 (+,C-7); 129.19 (+, C-3); 131.14 (0, C-2); 138.56 (0, C-4b); 143.82 (0, C-4a); 153.87 (0, C-9a); 155.08 (0, C-8a); 166.59 (0, -<u>C</u>OO-*t*bu) ppm.

MS, m/z (%): 294 (50) [M⁺], 238 (70) [M⁺ -  $C_4H_8$ ], 223 (100) [M⁺ -  $C_4H_8$  -  $CH_3$ ],

193 (12) [M⁺ - COOtBu], 178 (32) [M⁺ - COOtBu - CH₃], 103 (3), 57 (4) [tBu].

Elementaranalyse:	$C_{20}H_{22}O_2$	berechnet:	C: 81.60 %	H: 7.53 %
		gefunden:	C: 81.38 %	H: 7.69 %

## 7.5 Gefahrenabschätzung erstmals dargestellter Verbindungen

Bei allen dargestellten Biarylen können, aufgrund des Grundgerüstes, fruchtschädigende Eigenschaften nicht ausgeschlossen werden. Durch den teilweise hohen Alkylierungsgrad ist eine Hautresorption möglich. Alle Biaryle sollten als "vermutlich krebserregend" (R45) betrachtet und entsprechend behandelt werden. Aufgrund einer gewissen Hydrolyseempfindlichkeit der dargestellten Esterderivate sollte ein Hautkontakt vermieden werden.

Die neu dargestellten alkylierten Boronsäuren sollten wie die bekannte Benzolboronsäure (Xn, R22 - gesundheitsschädlich beim Verschlucken) behandelt werden. Eine Hautresorption ist auch hier nicht auszuschließen.

Im Allgemeinen sollten im Umgang mit den in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Verbindungen folgende Sicherheitsratschläge vorsichtshalber befolgt werden:

- Dämpfe nicht einatmen
- nicht verschlucken
- Berührungen mit den Augen und der Haut vermeiden
- Substanzen unter dem Abzug handhaben
- Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
- Benetzte Kleidungsstücke entfernen
- Bei Körperkontakt mit Wasser spülen und einen Arzt aufsuchen

## 7. Zusammenfassung

Es konnte eine für die Aufklärung der EPR-Hyperfeinstruktur des Biphenyl-4carbonsäure-*tert*-butylesters nötige Anzahl an geeignet substituierten Derivaten synthetisiert werden. Die EPR-Spektren dieser substituierten Biphenyl-4-carbonsäure*tert*-butylesterderivate konnten aufgenommen und simuliert werden. Die Daten ermöglichten eine eindeutige Zuordnung aller Kopplungskonstanten. Die Berechnung der Spindichteverteilung nach der hierfür bewährten^[8, 14, 22, 25] B3LYP/6-31G*- Methode (DFT) lieferte tendenziell richtige Ergebnisse und erscheint als geeignet für die Berechnung elektronischer Verhältnisse in Biarylen. Folgende Grafik zeigt die so berechneten Werte (EPR-Kopplungskonstanten [mT]) für die B3LYP/6-31G*optimierte Struktur (15° Torsionswinkel), für die kraftfeldoptimierte Struktur (56° Torsionswinkel) und die experimentell gefundenen Werte.



Die Schwäche dieser Methode beruht auf der Schwierigkeit, den Aryl-Aryl-Torsionswinkel im Biphenylgerüst rechnerisch richtig zu erfassen. Wie aus der Grafik ersichtlich, ändert sich die Spindichteverteilung bei Variation des Torsionswinkels. Dieser reagiert im neutralen Molekül und im entsprechenden Radikalanion sehr empfindlich auf Veränderungen durch Substituenten, Lösungsmittel und Temperatur. Das Verhalten des Aryl-Aryl-Torsionswinkels im Biarylgerüst lässt sich nicht mit den verwendeten Methoden vorhersagen. Es lässt sich auch keine für Biaryle allgemein gültige Aussage über die Ursachen treffen, da mehrere Faktoren in unterschiedlicher Gewichtung das Torsionsverhalten beeinflussen.

### 8. Summary

The necessary number of suitably substituted *tert*-butyl biphenyl-4-carboxylate derivatives could be synthesised. The EPR spectroscopic results of these substituted esters enabled the assignment of all hyperfine coupling constants. Spindensity calculations on the corresponding radical anions, using the established^[8, 14, 22, 25] B3LYP/6-31G* method (DFT), lead to relatively good results and should thus be useful for the calculation of electronic structures of biaryles. The following figure shows the calculated data (EPR coupling constants [mT]) for the B3LYP/6-31G* optimized structure (15° twisted) and the forcefield optimized structure (56° twisted) together with experimental values.



The shortcoming of this method results from the difficulty to calculate the aryl-aryl torsion angle. As shown in the figure above, the spindensity distribution is changing by variation of this angle. Its value in the neutral molecule and in the corresponding radical anion strongly depends on variation of the substituents, solvents or temperature. However, a successful prediction of the aryl-aryl twisting behavior in biaryles is not possible with the applied methods. There does not even exist a common reason for this failure, because too many different factors are taking influence with varying significance, if biaryles are to be calculated.

#### 9. Literaturverzeichnis

- [1] M. Anchel, A. H. Blatt, J. Am. Chem. Soc., **1941**, 63, 1948-1952.
- [2] D. R. Augood, G. H. Williams, *Chem. Rev.*, **1957**, 129-190.
- [3] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. ber. Aufl., Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, **1990**.
- [4] P. D. Bartlett, M. Roha, R. M. Stiles, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2349.
- [5] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **1992**, 97, 9173.
- [6] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **1988**, 88, 3098.
- [7] T. Behrens, *Dissertation*, **1999**, Universität Hamburg.
- [8] T. Behrens, S. Bruns, J. Voss, J. Phys. Org. Chem., 2000, 13, 624-629.
- [9] A. Berndt, R. Volland, K. Dimroth, *Tetrahedron*, **1969**, *Vol.* 25, 4379-4390.
- [10] H. Beyer, W, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1984**, 565-566.
- [11] R. A. Bowie, O. C. Musgrave, J. Chem. Soc., 1966, 566-571.
- [12] C. P. Brock, R. P. Minton, K. Niedenzu, Acta Crystallogr., Sect.C, 1987, 43, 1775.
- [13] H. C. Brown, V. H. Dodson, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2302-2306.
- [14] S, Bruns, *Diplomarbeit*, 1998, Universität Hamburg.
- [15] A. Carrington, F. Dravniekes, M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., 1959, 161, 947-950.
- [16] G. Cassalone, A. Gavezotti, M. Simonetta, J. Chem. Soc, Perkin II, 1972, 342-345.
- [17] T. L. Chu, E.G. Pake, E. Paul, S.I. Weissmann, J. Phys. Chem., 1923, 57, 504.
- [18] R. Edler, *Dissertation*, **1988**, Universität Hamburg.
- [19] J. Eloranta, V. Vatanen, A. Grönroos, M. Vuolle, R. Mäkelä, H. Heikkilä, Magn. Reson. Chem., 1996, 34, 898-902.
- [20] J. Fabian, B. Andes Hess Jr, J. Org. Chem., 1997, 62, 1766-1774.
- [21] R. Frenette, R. W. Friesen, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 9177.
- [22] J. Gassman, J. Fabian, Magn. Reson. Chem., 1996, 34, 913-920.
- [23] Gaussian 98, Revision A.7,
  M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
  M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,
  R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,
  A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,

- V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
- S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
- K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
- J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul,
- B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,
- R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
- C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe,
- P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres,
- C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople,

Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

- [24] F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie* 1967, *1. Aufl.*, Verlag Chemie, Weinheim.
- [25] G. Gescheidt, F. Barbosa, J. Daub, J. Bindl, *Appl. Magn. Reson.*, **1997**, *13*, 405.
- [26] M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., **1924**, 46, 2339-2343.
- [27] C. Gosch, *Diplomarbeit*, **1999**, Universität Hamburg.
- [28] A. K. Grafton, R. A. Wheeler, J. Phys. Chem. A, 1997, 101, 7145-7166.
- [29] W. J. Hehre, L. Radom, P. v.R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley & Sons Inc., New York, **1986**.
- [30] W. J. Hehre, J. Yu, P. H. Kluzinger, A Guide to Molecular Mechanics and Molecular Orbital Calculations in SPARTAN, Wavefunction Inc., Irvine, **1997**.
- [31] W. J. Hehre, L. Lou, A Guide to Density Funktional Calculations in SPARTAN, Wavefunktion Inc., Irvine, 1997.
- [32] M. Hesse, H. Meier, B.Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1991**, *4. Aufl*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York.
- [33] M. Hirayama, Bull. Chem. Soc. Jap., **1967**, 40, 2530-2536.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964, 163, 864.
- [35] G. J. Hoijrink, Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 1954, 73, 895-897.
- [36] J. Kindler, *Dissertiation*, Universität Hamburg, **1997**.
- [37] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133.
- [38] C. Lebeau, F. Picon, Chem. Rev., 1973, 85.
- [39] J. M. Martell, L. A. Eriksson, J. D. Goddard, *Acta Chem. Scand.*, 1997, 51, 229.
- [40] A. Meisters, T. Mole, Aust. J. Chem., 1974, 101, 4992-4996.

- [41] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun., 1981, 11, 513-519.
- [42] Merck online Chemie Datenbank, *ChemDat*, www.merck.de, **2001**.
- [43] P. C. Myhre, T. Rieger, S. T. Stone, J. Org. Chem., 1966, 31, 3425.
- [44] S. F. Nelsen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1988, 1005.
- [45] A. Niemz, V. M. Rotello, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 6833-6836.
- [46] M. Nonella, J. Phys. Chem.B, 1998, 102, 4217-4225.
- [47] K. Osternack, *Diplomarbeit*, **1992**, Universität Hamburg.
- [48] K. Osternack, *Dissertation*, **1996**, Universität Hamburg.
- [49] R. C. Parish, L. M. Stock, J. Org. Chem., 1965, 30, 927-929.
- [50] G. W. H. Scherf, R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, **1960**, *38*, 2450-2452.
- [51] G. W. H. Scherf, R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, **1961**, *39*, 782-799.
- [52] J. H. Schön, H. Meng, Z. Bao, Science Express, Science 10.1126/science.1066171.
- [53] A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kaltschmitt, E. Petersen, H. Schulten, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **1933**, *66*, 237.
- [54] M. Schuler, *Dissertation*, **1998**, Universität Hamburg.
- [55] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1951**, *81*, 385.
- [56] S. P. Stanforth, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 263-303.
- [57] F. Ullmann, J. Bielecki, J. Ber., 1. Aufl., VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New-York, 1990, 283-286.
- [58] S. Wawzonek, H. A. Loitinen, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2365-2371.
- [59] G. Wittig, G. Keicher, A. Ruckert, P. Raff, *Liebigs Ann. Chem.*, **1949**, *563*, 110-126.
- [60] V. Yokozawa, I. Mitashita, J. Chem. Phys. Lett., 1956, 25, 796-801.

Ich danke...

Herrn Prof. Dr. B. Meyer für die zur Verfügung gestellte Hardware.

Herrn Prof. Dr. J. Heck für die Erlaubnis zur Benutzung des EPR-Spektrometers.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. J. Voß für diverse Unterstützungen und für das geduldige Ertragen aller EDV-Diskussionen.

Herrn Dr. J. Wirsching für die ein oder andere gemeinsame Frustbewältigung, für diverse erhellende Gespräche und für die gemeinsame Zeit in Taiwan.

Herrn Dr. V. Sinnwell und der NMR-Spektroskopischen Abteilung des Instituts für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn Dr. E. T. K. Haupt und seinem Team für die Unterstützung bei der Nutzung des EPR-Gerätes.

Herrn M. Krasmann für die präparative Unterstützung.

Herrn M. Preuße für die Anfertigung der Massenspektren.

Frau B. Alpers für die Elementaranalysen.

Dem EDV-Service-Team für die Hilfsbereitschaft.

Frau Melanie Sell für die Durchsicht dieser Arbeit und für alles Andere ...

Meinen Eltern für Ihre Unterstützung.

# Erklärung:

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe.

Hamburg, den

(Stefan Bruns)

Geburtsdatum:	11.09.1966
Geburtsort:	Winsen / Luhe
Familienstand:	geschieden
Eltern:	Werner Bruns, Schmiedemeister
	Friedel Bruns, Schauwerbegestalterin

#### Schulische Ausbildung:

1973 - 1977	Grund- und Hauptschule III, Winsen / Luhe
1977 - 1984	Gymnasium Winsen / Luhe
1984 - 1987	Fachgymnasium Technik an den BBS II, Lüneburg
26.Mai 1987	Allgemeine Hochschulreife
Während der Oberstufe im	Fachgymnasium Technik an den BBS II habe ich am
Berufsgrundbildungsjahr Meta	all teilgenommen.

## Wehrdienst

Aug.1987-Dez.1988	Grundwehrdienst, Lüneburg

# Akademische Ausbildung

Okt.1989	Beginn des Studiums am Fachbereich Chemie der Universität
	Hamburg
Sep.1994	Diplomvorprüfungen
Juli 1997	Diplomhauptprüfungen
Sep.1997 - März 1998	Diplomarbeit
Mai.1998 vorraussichtlich	Beginn der Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß,
bis Apr. 2002	Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

### Beruflich

Okt. 1999 - März 2000	Lehrauftrag an der Uni Hamburg (Medizinerausbildung)
Apr. 2000 - Sep. 2000	Lehrauftrag an der Uni Hamburg (Medizinerausbildung)
seit Okt. 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Uni Hamburg

### Veröffentlichungen und Präsentationen

- O. Schulze, S. Bruns, J. Voss, G. Adiwidjaja, Carbohydr. Res., 2000, 392,781-790.
- T. Behrens, S. Bruns, J. Voss, J. Phys. Org. Chem., 2000, 13, 624-629.
- Vergleichende Betrachtungen zur quantentheoretischen Berechnung von HFS-Kopplungskonstanten in EPR-Spektren. T. Behrens, S. Bruns, M. Schuler, J. Voss, *Norddeutsches NMR und ESR Meeting*, Hamburg, 1998.

-Boronic Acids and Anhydrides for the Suzuki-Coupling. Synthetic, NMR spectroscopic, and Quantum Chemical results. S. Bruns, V. Sinnwell, J. Voss, 11th IUPAC International Symposium on OrganoMetallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 11), Taipei, 2001.