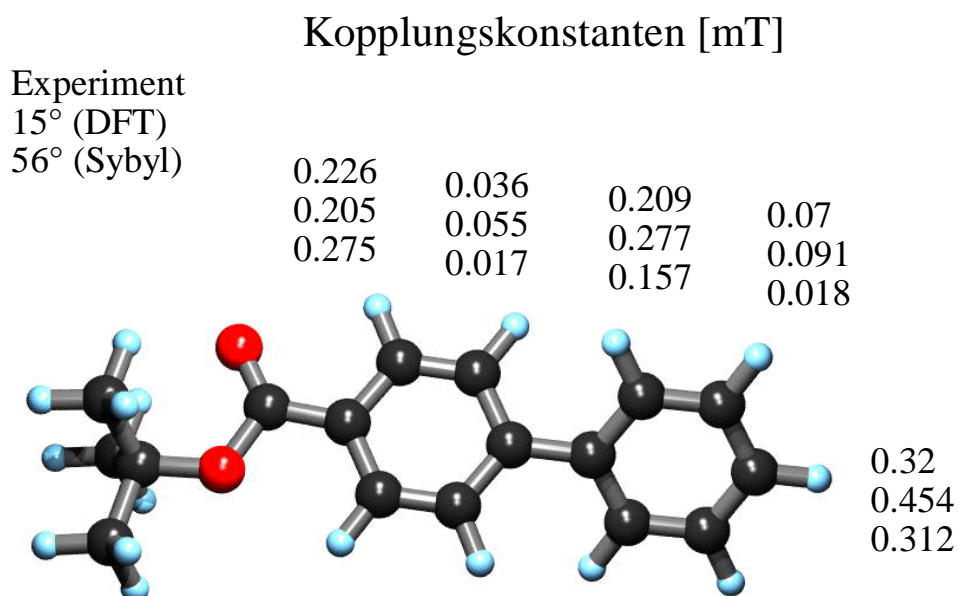


7. Zusammenfassung

Es konnte eine für die Aufklärung der EPR-Hyperfeinstruktur des Biphenyl-4-carbonsäure-*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 Spindichtevertellung 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.

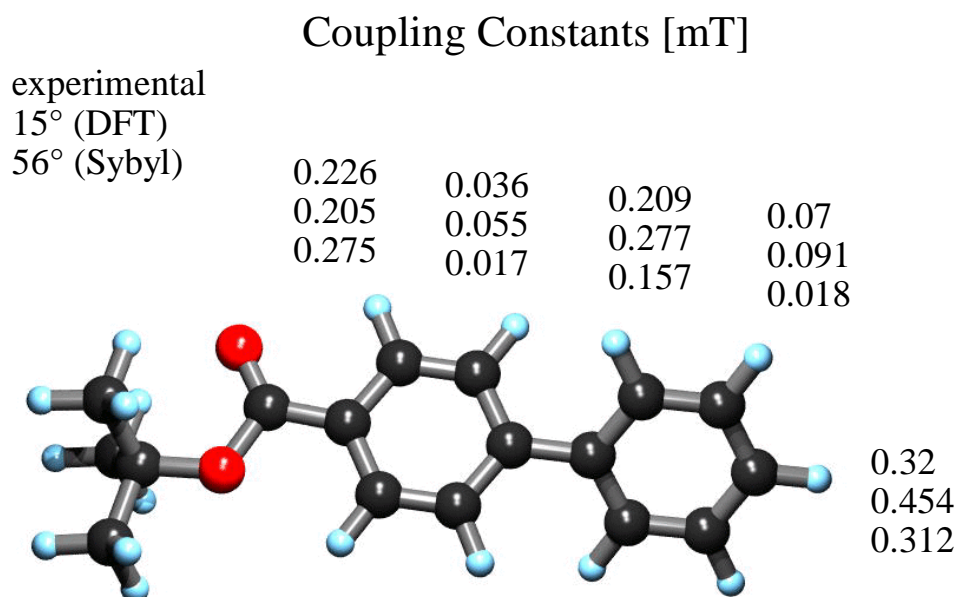


Die Schwäche dieser Methode beruht auf der Schwierigkeit, den Aryl-Aryl-Torsionswinkel im Biphenylgerüst rechnerisch richtig zu erfassen. Wie aus der Grafik ersichtlich, ändert sich die Spindichtevertellung bei Variation des Torsionswinkels. Dieser reagiert im neutralen Molekül und im entsprechenden 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.