

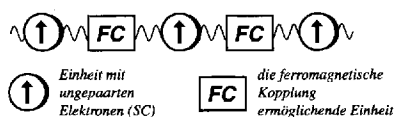
Durch Kombination von Superaustausch und Spinpolarisation zu einem Kohlenwasserstoff-Tetradikad mit High-spin-Grundzustand **

S. Joshua Jacobs und Dennis A. Dougherty *

Es ist entscheidend für die gezielte Entwicklung neuer magnetischer Materialien, die Faktoren zu verstehen, die die lokalen Spin-Spin-Wechselwirkungen kontrollieren^[1]. Denn damit sollte das Design von weitreichenden, dreidimensionalen Wechselwirkungen und damit letztlich makroskopischer magnetischer Ordnung möglich sein. Untersuchungen von organischen Diradikalen mit Triplett-Grundzustand haben zur Entdeckung von drei verschiedenen Mechanismen für die ferromagnetische High-spin-Kopplung eines Elektronenpaares geführt: A) dynamische Spinpolarisation in delokalisierten, planaren Elektronensystemen geeigneter Topographie, wie in Trimethylenmethan und *m*-Xylylen; B) Superaustauschkopplung (über Bindungen) zwischen lokalisierten Radikalzentren, wie in Cyclobutandiyl und Cyclopentandiyl; C) Ein-Zentren-Wechselwirkungen zwischen orthogonalen Orbitalen (analog den Hundschen Regeln), wie in Carbenen und Nitrenen.

Diese drei Mechanismen können aber auch zusammenwirken und dann Strukturen mit sehr großen Spinquantenzahlen zur Folge haben. Unter den Polycarbenen gibt es Beispiele für Verbindungen, in denen die Mechanismen A und C zusammenwirken (CACAC...-Strukturen)^[1b,e,2], und wir haben kürzlich High-spin-Tetradikale mit ABA-Gerüsten beschrieben^[3]. Wir berichten jetzt erstmals über eine BAB-Anordnung, die ebenfalls zu einem High-spin-Grundzustand führt. Im Tetradikad **1** basiert die Kopplung zwischen den Zentren 1 und 2 (und die zwischen 3 und 4) auf dem Superaustauschmechanismus (B), während die Zentren 2 und 3 über den Spinpolarisationsmechanismus (A) ferromagnetisch gekoppelt sein sollten. Alternativ dazu kann die Struktur **1** als ein weiteres Beispiel für den in Schema 1 gezeigten Struktur

dem Superaustauschmechanismus (B), während die Zentren 2 und 3 über den Spinpolarisationsmechanismus (A) ferromagnetisch gekoppelt sein sollten. Alternativ dazu kann die Struktur **1** als ein weiteres Beispiel für den in Schema 1 gezeigten Struktur

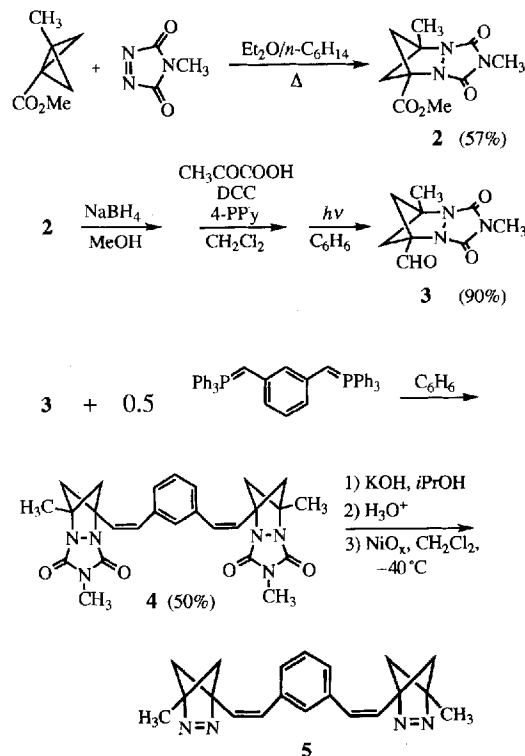


Schema 1. Schematische Darstellung ferromagnetisch gekoppelter Spinsysteme.

turtyp gesehen werden^[1a,4], wenn *m*-Phenylen gleich FC und – zum ersten Mal – die spinenthaltene Einheit (SC) gleich einem lokalisierten Diradikal, einem 1,3-Cyclobutandiyl, gesetzt wird. Wir beschreiben hier nicht nur eine neue Strategie zum Design von High-spin-Systemen, sondern zeigen auch die Leistungsfähigkeit der Methoden zur Vorhersage und Analyse der ESR-Spektren von Systemen wie **1** mit einer großen Zahl ungepaarter Elektronen.

5, die Bisdiazen-Vorstufe von **1**, wurde nach in unseren Labors entwickelten Verfahren^[5–7] über das tricyclische Urazol **2** synthetisiert (Schema 2). Aus **2** entsteht über **3** in einer Wittig-

Reaktion das Bisurazol **4** überwiegend (Z)-konfiguriert^[8]. Die Überführung von **4** in das Bisdiazen **5** gelingt durch Hydrolyse unter Standardbedingungen mit anschließender Tieftemperatur-oxidation. Da diese Synthese mit hoher Gesamtausbeute verläuft, ist dies ein ausbaufähiger Weg zu unsymmetrisch substituierten Urazolen^[9].



Schema 2. Synthese von **5**. DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, 4-PPy = 4-Phenylpyridin.

Mit einem Heisenbergschen Hamilton-Operator können die Energien der Spinzustände des Tetradikals **1** berechnet werden^[2a,3]. Die Kopplung der Elektronenspins in **1** nach Mechanismus A kann durch eine magnetische Kopplungskonstante J_A , die Kopplung nach Mechanismus B durch eine weitere, J_B repräsentiert werden. Das Vier-Spin-System läßt sich dann durch den in (1) definierten Hamilton-Operator beschreiben.

$$\mathcal{H} = -J_A S_2 \cdot S_3 - J_B ((S_2 + S_3) \cdot (S_1 + S_4)) \quad (1)$$

Die sechs kovalenten elektronischen Zustände und ihre Energien, die aus der Wechselwirkung zwischen den vier Spins resultieren, sind in Schema 3 zusammengefaßt.

$$\begin{aligned} \text{Quintett (Q): } E_Q &= -\frac{J_A}{2} - 2J_B & \text{Singulett (S}_1\text{): } E_{S_1} &= -\frac{J_A}{2} + 4J_B \\ \text{Triplett (T}_1\text{): } E_{T_1} &= -\frac{J_A}{2} & \text{Triplett (T}_3\text{): } E_{T_3} &= -\frac{3J_A}{2} \\ \text{Triplett (T}_2\text{): } E_{T_2} &= -\frac{J_A}{2} + 2J_B & \text{Singulett (S}_2\text{): } E_{S_2} &= -\frac{3J_A}{2} \end{aligned}$$

Schema 3. Spinzustände und Energien von **1**.

[*] Prof. Dr. D. A. Dougherty, S. J. Jacobs
Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis
Division of Chemistry and Chemical Engineering
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)
Telefax: Int. + 818/564-9297

[**] Contribution No. 8885.

Nur wenn $J_A > 0$ und $J_B > 0$ gilt, wird ein High-spin-Q-Grundzustand resultieren. Die Ergebnisse umfangreicher experimenteller Untersuchungen organischer Diradikale mit Triplett-Grundzustand, in denen die Mechanismen A und B eine Rolle spielen, lassen erwarten, daß beide Bedingungen erfüllt sind^[1, 2].

Darüber hinaus ermöglicht eine Analyse von **1** mit eingeführten Modellen die Vorhersage seines ESR-Spektrums. Der Tensor D^Q der Nullfeldaufspaltung für ein Tetraradikal wie **1** kann auf die Tensoren der Diradikalkomponenten^[2a] entsprechend Gleichung 2 zurückgeführt werden, in der D^B die dipolare Wechselwirkung durch einen Cyclobutanring (Mechanismus B) und D^A die durch eine *m*-Phenyleneinheit (Mechanismus A) repräsentiert.

$$D^Q = \frac{D^B + D^B}{6} + \frac{D^A}{3} \quad (2)$$

Auf der Basis bekannter Substituenteneffekte^[5] auf die D -Werte von Cyclobutandiyl-Radikalen läßt sich ableiten, daß $|D^B/hc|$ (und auch der D -Wert für das Monodiazen-Diradikal **6**) ca. 0.060 cm^{-1} ist^[10]. Für *m*-Xylylen ist $|D/hc| = 0.011 \text{ cm}^{-1}$ ^[11], aber um D^A zu erhalten, muß dieser Wert mit $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ skaliert werden, da die Spindichte an den *m*-Xylylenzentren nur $\frac{1}{2}$ beträgt^[12]. Somit ist $|D^B| \gg |D^A|$ ^[11], und für den D -Wert des Tetraradikals gilt $D^Q \approx D^B/3$. Dieses Modell sagt also voraus, daß der D -Wert des Quintettzustandes von **1** bei $|D/hc| \approx 0.020 \text{ cm}^{-1}$ liegen sollte.

Da die äußeren $\Delta m_s = 1$ -Linien eines Triplett-ESR-Spektrums mit $2D$ aufgespalten sind, während die entsprechende Aufspaltung in einem Quintettspektrum $6D$ beträgt, sollten in den Spektren von **36** und **51** die äußeren Linien im $\Delta m_s = 1$ -Bereich zusammenfallen. Daher ist eine eindeutige Zuordnung eines gemessenen ESR-Spektrums zum **51**-Zustand nur anhand der zu den inneren Quintett-Linien gehörenden Peaks möglich, die aus Übergängen zwischen den dazwischenliegenden magnetischen Unter-niveaus resultieren. Mehrdeutigkeiten bei der Interpretation der experimentellen Spektren können durch eine vollständige Computersimulation der Pulver-ESR-Spektren von Triplett- und Quintettzuständen minimiert werden. Solche Simulationen sind ein unentbehrliches Werkzeug für das Stadium von Strukturen wie **1**^[3, 9].

Wird eine gefrorene Lösung von **5** in MTHF (Methyltetrahydrofuran) in einem ESR-Spektrometer bei 4 K photolytisiert, werden die ESR-Spektren nach kurzer Belichtung sichtbar (Abb. 1). Für den Fall, daß die äußeren vier Linien des $\Delta m_s = 1$ -Bereichs zu einem Tripletttrradikal gehö-

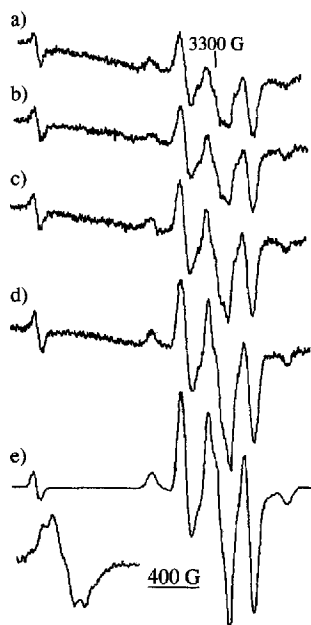


Abb. 1. Während der Photolyse von **5** bei 4 K aufgenommene ESR-Spektren. Belichtungszeiten: a) 75, b) 90, c) 120, d) 180 s, e) 80 min. Der Einschub in e) zeigt den $\Delta m_s = 2$ -Bereich vergrößert.

ren, ergibt sich in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage für **36** $|D/hc| = 0.057$ und $|E/hc| = 0.009 \text{ cm}^{-1}$. Ein herausragendes Merkmal der nach kurzer Belichtungszeit registrierten Spektren ist ein $\Delta m_s = 2$ -Übergang (Abb. 1 a), der auf einen Spinzustand mit $S > 1$ hinweist. Die Hyperfeinaufspaltung dieser Bande ist auch typisch für ein Cyclobutandiyl-Radikal und ähnelt stark der Aufspaltung in den Spektren der analogen Verbindung 3-Ethyl-1-vinylcyclobutandiyl^[5].

Wird die Photolyse fortgesetzt, ändert sich das Aussehen des Spektrums (Abb. 1 b–d), und nach längerer Belichtung enthält das Spektrum im Zentralbereich ein neues, großes strukturiertes Bandensystem (Abb. 1 e). Die Simulation eines ESR-Spektrums für einen Triplettzustand mit den Parametern der Nullfeldaufspaltung, die oben für **36** angegeben sind (Abb. 2 a) zeigt, daß ein Triplettzustand nicht die gesamte Feinstruktur erklären kann. Der offensichtliche Kandidat für die Spezies, die die zusätzlichen Linien verursacht, ist **51**.

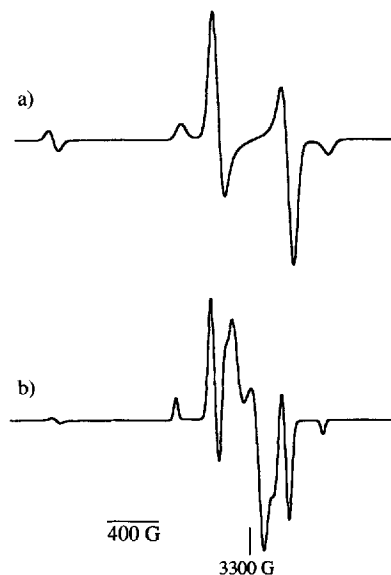


Abb. 2. a) Simuliertes Triplett-ESR-Spektrum mit $|D/hc| = 0.057$ und $|E/hc| = 0.0009 \text{ cm}^{-1}$; b) simuliertes Quintett-ESR-Spektrum mit $|D/hc| = 0.0193$ und $|E/hc| = 0.00035 \text{ cm}^{-1}$.

Eine Reihe von Überlegungen führten zu dem Schluß, daß die Sequenz der Spektren in Abbildung 1 a–e am besten so interpretiert werden kann, daß anfänglich vor allem **36** vorliegt (Abb. 1 a), bei weiterer Belichtung sich aber ein System entwickelt, das überwiegend (und möglicherweise ausschließlich) aus **51** besteht: Wenn Abbildung 1 e ein Quintettspektrum zeigt, bedeutet das $|D/hc| = 0.0193 \text{ cm}^{-1}$ und $|E/hc| = 0.00035 \text{ cm}^{-1}$ – in guter Übereinstimmung mit dem vorhergesagten Wert für **51**. Darüber hinaus stimmt ein mit diesen Werten der Nullfeldaufspaltung computersimuliertes Quintettspektrum (Abb. 2 b) in zwei wichtigen Punkten gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Zum einen sind im Vergleich zu den Verhältnissen im Triplettpektrum (Abb. 2 a) die Signale im $\Delta m_s = 1$ -Bereich des Quintettspektrums wesentlich intensiver als die im $\Delta m_s = 2$ -Bereich. Ähnliche Intensitätsverhältnisse zeigen die experimentellen Spektren (Abb. 1 a im Vergleich zu Abb. 1 e). Zum anderen ergab die Simulation des Quintettspektrums ein großes strukturiertes Bandensystem im Zentralbereich (ca. 3300 G), das eine große Ähnlichkeit mit dem sich bei weiterer Belichtung bildenden Bandensystemen aufweist. Die gesamte Spektralform ähnelt der anderer Quintettssysteme, die wir untersucht haben^[3]. Die Feinstruktur im Zentralbereich wird durch die Simulation nicht vollständig wiedergegeben. Allerdings spielen bei der Simulation des Pulver-ESR-Spektrums eines Quintettssystems eine

große Zahl von Variablen, darunter viele Parameter für die Signalbreite und möglicherweise ein anisotroper g -Tensor, eine Rolle, und wir wollten diese nicht alle optimieren, sondern sind mit der qualitativen Übereinstimmung zufrieden.

Die Auffassung, das neue zentrale Bandensystem könnte zu Monoradikal-Verunreinigungen (Dublett) oder einem Triplettzustand mit kleinem D (z.B. eines Radikalpaars) gehören, die beide während der Belichtung entstehen könnten, läßt sich durch folgende Argumente widerlegen: Erstens sind die Feinstruktur dieses Bandensystems und seine Breite (siehe Skalierungsmarke von 400 G) unvereinbar mit einem Dublettsignal. Zweitens ergeben Cyclobutandiyl-Radikale im allgemeinen keine intensiven Dublett- oder Radikalpaarsignale bei der Bildung aus Diazenvorstufen (vgl. Abb. 1 in Lit.^[5]).

Drittens ist die Asymmetrie des Zentralsignals typisch für Quintettzustände (die Tieffeldkomponente ist kleiner, die Hochfeldkomponente größer als ihr Nachbarsignal) und wird in der Simulation reproduziert, während sie mit Dublett- oder Triplett-spektren völlig unvereinbar ist. Viertens würde man erwarten, daß die Signale eines zweiten Photolyseprodukts (Dublettsystem oder Triplettadikalpaar) auf Kosten derer von $^3\text{6}$ wachsen würden. Dies ist offensichtlich nicht der Fall: Das Wachstum des zentralen Bandensystems wird von einem Wachstum der äußeren beiden Signalaare begleitet (aber mit einer relativen Intensitätsabnahme im $\Delta m_s = 2$ -Bereich), wie man es für ein Quintettsystem erwartet^[13]. Wegen der hohen Intensität der Signale trotz der niedrigen Temperaturen (4 K) ist sehr wahrscheinlich der Quintettzustand der Grundzustand von **1**.

Das Auftreten eines Quintett-Grundzustandes für das Tetradikal **1** zeigt, daß durch das Zusammenwirken von Superaustausch- und Spinpaarungsmechanismen eine vollständig ferromagnetische Kopplung in einem organischen High-spin-Molekül mit BAB-Struktur erreichbar ist. Diese Untersuchung weitet darüber hinaus den Bereich von *m*-Phenylen als einem FC-Baustein aus, beweist die Eignung von Cyclobutandiyl-Radikalen als SCs und zeigt erneut die Leistungsfähigkeit der derzeitigen Modelle und Methoden bei der Vorhersage und Interpretation von ESR-Spektren komplexer Systeme.

Eingegangen am 27. Oktober 1993,
veränderte Fassung am 20. Januar 1994 [Z6456]

- [1] Neuere Arbeiten: a) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 23, 88–94; b) H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 57–64; c) *Research Frontiers in Magnetochemistry* (Hrsg.: C. O'Connor), World Scientific Publishing, Singapur, 1993; d) D. A. Dougherty in [1c], S. 327–349; e) H. Iwamura in [1c], S. 303–325.
- [2] a) K. Itoh, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 1251–1259; b) in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 67–86; c) H. Iwamura, N. Nakamura, N. Koga, S. Sasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 218, 207–212; d) T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 368–371; e) Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *ibid.* **1986**, 108, 2147–2156.
- [3] a) S. J. Jacobs, D. A. Shultz, R. Jain, J. Novak, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1744–1753; b) S. K. Silverman, D. A. Dougherty, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [4] D. A. Dougherty, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 25–32; D. A. Dougherty, D. A. Kaisaki, *ibid.* **1990**, 183, 71–79; D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, D. A. Kaisaki, W. Chang, S. J. Jacobs, D. A. Shultz, K. K. Anderson, R. Jain, P. T. Ho, E. G. Stewart in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 105–120.
- [5] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1356–1366.
- [6] M. H. Chang, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4092–4093.
- [7] G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3927–3942.
- [8] E. Vodejs, C. F. Marth, R. Ruggeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3940–3948.

- [9] Für weitere Einzelheiten über die Synthese von **5** und die Simulation der Quintett-ESR-Spektren siehe S. J. Jacobs, Dissertation, California Institute of Technology, 1994.
- [10] Zur Skalierung dienten die experimentell bestimmten Spindichten des Cinnamyl-Radikals: A. G. Davies, D. Griller, K. U. Ingold, D. A. Lindsay, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 633–641.
- [11] B. B. Wright, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 628–630.
- [12] Für weitere Einzelheiten über diese Art der Analyse siehe Lit. [3a].
- [13] Wir können das Vorliegen von $^3\text{6}$ -Signalen im letzten Spektrum (Abb. 1 e) nicht völlig ausschließen, da die theoretisch zu erwartenden Spektren von $^3\text{6}$ und $^3\text{1}$ stark überlappen (vgl. Abb. 2).

Langlebige *ipso*-silylierte *p*-Tolyl-Kationen – Belege durch einen kinetischen Isotopeneffekt**

Maria Elisa Crestoni und Simonetta Fornarini*

Kürzlich schien die schon lang andauernde Suche nach isolierbaren Silyl-Kationen in kondensierter Phase von Erfolg gekrönt: Es wurde die Röntgenstrukturanalyse eines vermeintlichen Et_3Si^+ -Ions beschrieben^[1], das sich in einiger Entfernung vom Ph_4B^- -Gegenion, dafür aber etwa in Bindungsabstand (2.18 Å) vom *para*-C-Atom eines „Lösungsmittel“-Toluolmoleküls befindet. Die Grundlage für diese Interpretation wurde angezweifelt, da ab-initio-Modellrechnungen einen $[\text{Et}_3\text{Si-Toluol}]^+-\sigma$ -Komplex favorisieren^[2], was wieder zeigt, daß freie Silyl-Kationen trotz vielversprechender Fortschritte in kondensierter Phase schwer zu erhalten sein sollten^[3]. Aus unserer Sicht ergibt sich auch aus den Befunden zur Wechselwirkung von Me_3Si^+ -Ionen mit Arenen in der Gasphase^[4–8], daß das Et_3Si^+ -Toluol-Paar am besten als σ -Komplex beschrieben werden kann. Die Gasphasenaddition von Me_3Si^+ an Toluol, die bei Hochdruck-Massenspektrometrie-Experimenten gefunden worden war^[4], führt in der Tat zu einem σ -Komplex und nicht zum ursprünglich vorgeschlagenen π -Komplex. Wir beschreiben nun eindeutige Belege für die Existenz von langlebigen σ -Komplex-Zwischenstufen **1**, die einen primären kinetischen Isotopeneffekt (KIE) bei der Deprotonierung aufweisen. Dieses Ergebnis schließt sich unseren Untersuchungen zur Silylierung von Arenen durch Me_3Si^+ in der Gasphase an^[7–9]. Die direkte Trimethylsilylierung von Arenen gelang erstmals in der Gasphase unter radiolytischen Bedingungen^[10] bei 1 atm, nachdem klar war, daß eine hocheffiziente und spezifische Base (vorzugsweise eine sterisch gehinderte Stickstoffbase) erforderlich ist, um das *ipso*-Aryl-Kation **1** zu deprotonieren, so daß dies mit einer leicht ablaufenden Desilylierung konkurriert^[8]. Ohne eine geeignete Base wird **1** durch Spuren an Sauerstoffnucleophilen desilyliert. Die relative Stabilität von **1** gegenüber der Isomerisierung durch H-Wanderung zu einer benachbarten Ringposition (c), ein Prozeß der üblicherweise bei anderen Aryl-Ionen auftritt, ist bemerkenswert und bedeutet, daß ausschließlich Deprotonierung (a) oder Desilylierung eintritt (b).

Die signifikant erhöhte Basizität der silylsubstituierten Position führt unter anderem zu einem leichten *ipso*-Angriff durch Elektrophile und zur säureinduzierten Desilylierung sowohl in

[*] Prof. Dr. S. Fornarini, Dr. M. E. Crestoni
Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia
delle Sostanze Biologicamente Attive, Università di Roma „La Sapienza“
P.le A. Moro 5, I-00185 Rom (Italien)
Telefax: Int. + 6499/13-888

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica gefördert. Wir danken Prof. F. Cacace für hilfreiche Diskussionen.