

Über das Assoziationsverhalten des Schlenk'schen Kohlenwasserstoffs

About the Association of Schlenk's Hydrocarbon

REINHARD SCHMIDT und HANS-DIETER BRAUER

Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt am Main

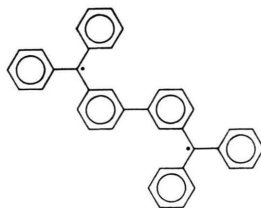
(Z. Naturforsch. 27 b, 1363—1370 [1972]; eingegangen am 14. April/18. August 1972)

ESR, association, Schlenk's hydrocarbon

The association of Schlenk's hydrocarbon was studied by means of osmometric and magnetic measurements. The mixed chain-ring-association can be explained satisfactorily assuming that two different dimers and four monomer species participate in the equilibria, including a monomeric diamagnetic ring. The equilibria existing between the different species are discussed. For the equilibria between the monomer and dimer species, which can be detected in solutions of normal viscosity by means of ESR-measurements, the unexpected values of $\Delta H=0$ for the enthalpie of association and $\Delta S=+19.7$ e. u. for the entropie of association were found.

Bei der Untersuchung der Assoziation des Dreispin-Systems: 1.3.5-Benzoltriyl-tris[di(p-biphenyl)methyl] zum diamagnetischen Dimeren haben ZIMMERMANN *et al.*¹ gefunden, daß die Assoziation überraschenderweise allein aufgrund der Zunahme der Entropie des Gesamtsystems zustande kommt; als Assoziationsenthalpie ergab sich innerhalb der Fehlergrenze $\Delta H=0$ und als Assoziationsentropie $\Delta S=+17,6$ cal/grd·Mol. Die Autoren halten es wegen dieses Befundes sowie aus sterischen Gründen für unwahrscheinlich, daß bei der Dimerisierung des Dreispin-Systems drei σ -Bindungen unter Spinabsättigung ausgebildet werden und postulieren einen neuen Bindungstyp, den sie „Entropiebindung“ nennen.

Im folgenden berichten wir über Untersuchungen des Assoziationsverhaltens des Schlenk'schen Kohlenwasserstoffs **1**, bei dem bezüglich des Gleichgewichts 2 Monomere (paramagn.) \rightleftharpoons Dimer (paramagn.) ein ähnlicher Sachverhalt festzustellen ist.



Meßergebnisse

a) Molekulargewichtsbestimmungen

Die von SCHLENK und BRAUNS² durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung wies darauf hin, daß in Benzol neben monomerem **1** auch assoziierte Spe-

zies vorliegen. Um hierüber zu detaillierten Aussagen zu kommen, haben wir die Abhängigkeit des mittleren Mol.-Gew. \bar{M} bzw. des Polymerisationsgrades $PG = \bar{M}/M$ (mit $M =$ Mol.-Gew. der Monomeren) von der Einwaagekonzentration c_0 , bezogen auf monomeres **1**, in benzolischer Lösung bei 37° und 60°C gemessen. Die ermittelten Werte sind in Abb. 1 wiedergegeben. Wie hieraus hervorgeht, neh-

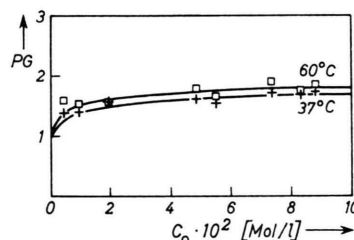


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Polymerisationsgrades PG in benzolischer Lösung bei 37° und 60°C. c_0 = Einwaagekonzentration, bezogen auf monomeres **1**; + = Meßpunkte bei 37°C, □ = Meßpunkte bei 60°C, — = berechnete Kurven.

men im untersuchten Konzentrationsbereich am Assoziationsgleichgewicht von **1** offenbar nur monomere und dimere Moleküle teil. In Übereinstimmung mit der Erwartung wird bei gegebener Temperatur eine Zunahme von \bar{M} bzw. PG mit steigender Konzentration c_0 beobachtet. Überraschend ist jedoch der Befund, daß der Polymerisationsgrad auch mit steigender Temperatur zunimmt.

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Chem. R. SCHMIDT, Fachbereich Chemie der Universität, D-6000 Frankfurt u. Main, Robert-Mayer-Str. 11.

Für die Assoziationskonstante K_{A1} des kolligativen Gleichgewichts 2 Monomere \rightleftharpoons Dimer gilt:

$$K_{A1} = \frac{[D]}{[M]^2} = \frac{\beta}{(1-2\beta)^2 \cdot c_0} \quad (1)$$

wobei β den sog. Assoziationsgrad darstellt, der wie folgt definiert ist:

$$\beta = \frac{[D]}{c_0} = \frac{\text{Gleichgewichtskonzentration der Dimeren}}{\text{Gesamtkonzentration bezogen auf Monomere}}$$

β kann die Werte $0 \leq \beta \leq 1/2$ annehmen und aus dem experimentell bestimmten Polymerisationsgrad berechnet werden. Zwischen diesen beiden Größen besteht die Beziehung:

$$PG = \frac{1}{1-\beta} \quad (2)$$

Die nach Gl. (1) sowohl für 37 °C als auch für 60 °C ermittelten K_{A1} -Werte zeigen keine systematischen Abweichungen, was die Annahme eines Gleichgewichts zwischen ausschließlich Monomeren und Dimeren vollauf bestätigt. Die Kurven in Abb. 1 wurden mit den Mittelwerten: $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^2$ l/Mol für 37 °C bzw. $K_{A1} = 4,1 \cdot 10^2$ l/Mol für 60 °C berechnet. Unter Zugrundelegung dieser K_{A1} -Werte ergibt sich nach den bekannten Beziehungen die Assoziationsenthalpie zu $\Delta H = +8,4$ kcal/Mol und die Assoziationsentropie zu $\Delta S = +37,3$ cal/grd · Mol.

Dieser Befund steht im krassen Widerspruch zu den bisherigen Vorstellungen über das Assoziationsverhalten von **I**. Die bislang vertretene Auffassung, wonach die bei **I** mit steigender Temperatur beobachtbare Zunahme des Paramagnetismus auf der Dissoziation dimerer diamagnetischer Ringe in monomere paramagnetische Spezies beruhen sollte³, erweist sich hiernach als unzutreffend. Um über die tatsächlichen Verhältnisse bezüglich des Paramagnetismus sowie der Assoziationsart von **I** näheren Aufschluß zu erhalten, haben wir an dem System Messungen mittels der ESR-Methode durchgeführt.

b) ESR-Messungen

I zeigt bei mittleren Temperaturen in Toluol im ESR-Spektrum bei $H_0 = 3260$ G ($g = 2,0028$) ein Signal mit deutlich ausgeprägter Hyperfeinstruktur. In glasartig erstarrten Lösungen bei Temperaturen unterhalb von -90 °C lassen sich darüber hinaus für Triplettmoleküle charakteristische $\Delta m = 1$ -Signale beobachten (Abb. 2)⁴, die, wie bereits in einer früheren Mitteilung⁵ dargelegt wurde, den monomeren Molekülen im Tripletgrundzustand mit den

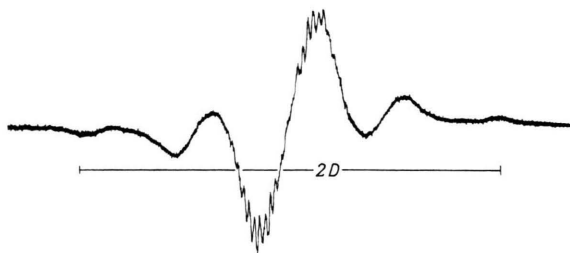


Abb. 2. ESR-Spektrum einer glasartig erstarrten Lösung von **I** in Toluol bei -120 °C (Modulationsamplitude 0,3 G).

Nullfeldaufspaltungsparametern $|D| = 53,5$ G und $|E| \leq 0,3$ G zugeordnet werden können.

Die Intensität der Triplet-Signale hängt von der Vorbehandlung des Glases ab. Stellt man z. B. das Glas durch langsames Abkühlen der toluolischen Lösung her, dann lassen sich diese Signale kaum mehr beobachten. Sie können dagegen gut erfaßt werden, wenn man die Lösungen von Raumtemperatur bzw. von höheren Temperaturen mit flüssigem Stickstoff rasch abkühlt, und zwar findet man um so intensivere Triplet-Signale, je höher die Ausgangstemperatur ist. Dieser Befund scheint gegen die Annahme der Existenz von monomeren Molekülen im Tripletgrundzustand zu sprechen; denn wie man aus der Untersuchung des Gleichgewichts 2 Monomere \rightleftharpoons Dimer weiß, nimmt die Konzentration der Monomeren mit steigender Temperatur insgesamt ab, während nach den ESR-Messungen die Konzentration der Tripletmoleküle offensichtlich mit steigender Temperatur zunimmt. Auf diesen zunächst paradox erscheinenden Sachverhalt wird später noch näher eingegangen.

Die Triplet-Signale (siehe Abb. 2) verschwinden beim Erwärmen, sobald die glasartig erstarrte Lösung flüssig wird. Da das H_0 -Signal dabei bezüglich der HF-Struktur sowie der Gesamtbreite keine wesentliche Änderung erfährt, kann es als sicher angesehen werden, daß die Moleküle im Tripletgrundzustand keinen merklichen Beitrag zu dem in flüssiger Phase registrierten H_0 -Signal liefern.

Die Konzentration der Spezies, die das H_0 -Signal verursachen, wurde nach der Methode von HALBACH⁶ in Abhängigkeit von der Konzentration c_0 bestimmt. In Abb. 3 sind die bei 21°, 37° und 60 °C ermittelten Spinkonzentrationen c_B (bezogen auf Biradikale im Sinne von verdoppelten Monoradikalen) über c_0 aufgetragen. Bei gegebener Temperatur nimmt c_B innerhalb der Fehlergrenze linear mit steigendem c_0 zu. Aus dieser Tatsache läßt sich

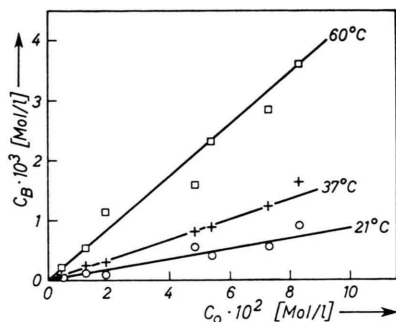


Abb. 3. Abhängigkeit der Biradikalkonzentration c_B von der Einwaagekonzentration c_0 und der Temperatur in benzolischer Lösung.

unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen ableiten, daß das H_0 -Signal sowohl von monomeren als auch von dimeren paramagnetischen Spezies verursacht wird, wobei diese insgesamt, wie aus der Steigung der Geraden zu entnehmen ist, nur einen geringen Bruchteil aller am Assoziationsgleichgewicht beteiligten Molekülarten darstellen; bei 37 °C beispielsweise liegt c_B/c_0 nur in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-2}$.

Für c_B bzw. c_B/c_0 lassen sich folgende Beziehungen herleiten:

$$c_B = [M_X] + [D_B], \quad (3)$$

$$c_B/c_0 = (1 - 2\beta) \cdot a + \beta \cdot b, \quad (4)$$

$$\text{und } c_B/c_0 = (2/P G - 1) \cdot a + (1 - 1/P G) \cdot b. \quad (5)$$

Hierin bedeuten $[M_X]$ ⁷ und $[D_B]$ die Gleichgewichtskonzentrationen der Monomeren bzw. Dimeren, die im H_0 -Signal erfaßt werden. Die Größen a und b sind definiert als $a = [M_X]/[M]$ und $b = [D_B]/[D]$, wobei $[M]$ in Analogie zu $[D]$ die Gleichgewichtskonzentration aller Monomeren darstellt.

Da die Konzentrationsabhängigkeit von $c_B = c_B(c_0)$ und von $P G = P G(c_0)$ bekannt ist, lassen sich a und b grundsätzlich nach Gl. (5) berechnen. Diese Größen können jedoch auch in einfacher Weise, wie die folgende Grenzbetrachtung zeigt, aus den Steigungen der in Abb. 3 dargestellten Geraden ermittelt werden. Für den Grenzfall: $c_0 \rightarrow 0$ mit $P G \rightarrow 1$ folgt aus Gl. (5): $c_B/c_0 = a$ und für den Grenzfall: $c_0 \rightarrow \infty$ mit $P G \rightarrow 2$ folgt aus Gl. (5): $c_B/c_0 = b/2$. Für 37 °C und 60 °C erhält man für a und b folgende Werte:

$$a_{37} = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}, \quad b_{37} = (3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$$

$$\text{und } a_{60} = (4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}, \quad b_{60} = (8,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}.$$

Die Fehler in a und b beruhen auf der Ungenauigkeit der Steigung c_B/c_0 .

Bei 37 °C werden hiernach also nur rund 1,7% aller im Gleichgewicht vorhandenen Monomeren und nur rund 3,4% aller Dimeren im H_0 -Signal erfaßt; bei 60 °C beträgt der betreffende Anteil an Monomeren etwa 4,3% und der an Dimeren etwa 8,6%.

Schlußfolgerungen

Im Fall der Dimeren lassen sich unsere Meßergebnisse befriedigend durch die Annahme eines Gleichgewichts zwischen einer dimeren diamagnetischen Ringform D_R und einer dimeren offenkettigen Biradikalform D_B deuten. Die Kenntnis von b ermöglicht die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{S1} dieses Gleichgewichts. Es gilt:

$$K_{S1} = \frac{[D_B]}{[D_R]} = \frac{b}{1-b}. \quad (6)$$

Für 37 °C ergibt sich die Konstante zu $K_{S1} = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ und für 60 °C zu $K_{S1} = (9,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$. Aus diesen Konstanten erhält man für die Ringöffnung eine Spaltungsenthalpie von $\Delta H = -9,4 \pm 2,0$ kcal/Mol sowie eine Spaltungsentropie von $\Delta S = +23,6 \pm 1,6$ cal/grd · Mol.

Die Größe der ermittelten Spaltungsenthalpie läßt auf eine Trennung einer σ -Bindung schließen. Der Wert für ΔH stimmt mit dem von ZIEGLER und EWALD ⁸ für die Spaltung des Trityl-Dimeren gefundenen Wert von 11,3 kcal/Mol innerhalb der Fehlergrenze recht gut überein. Im Einklang mit den Erwartungen wird auch für das hier vorliegende Gleichgewicht eine positive Spaltungsentropie gefunden.

Im Vergleich zu den Dimeren liegen bei den Monomeren von **I** nicht so einfache Verhältnisse vor. Neben den bereits erwähnten Molekülen im Triplettgrundzustand (M_T), die um etwa 0,3 kcal/Mol energieärmer als die entsprechenden Moleküle im Singulettzustand (M_S) sind ⁵, existiert bei **I** offensichtlich eine zweite monomere paramagnetische Molekülform. Über die Natur der betreffenden Spezies, die zweifellos eine andere Geometrie als die Moleküle im Triplettgrundzustand bzw. im Singulettzustand besitzen müssen, lassen sich noch keine endgültigen Aussagen machen ⁹. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um stark verdrillte Monomere von **I**, wobei sich aber a priori nicht entscheiden läßt, ob diese in einem Triplettzustand mit so klei-

ner Nullfeldaufspaltung vorliegen, daß sie im H_0 -Signal miterfaßt werden, oder ob sich diese in einem echten Biradikalzustand¹⁰ befinden. Aus diesem Grund bezeichnen wir die betreffenden monomeren Spezies als M_X . Unabhängig von der Frage nach der Struktur von M_X ist zu sagen, daß es sich dabei um Moleküle in einem angeregten Molekülzustand handelt. Hierauf weisen die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des H_0 -Signals hin. Die Intensität dieses Signals nimmt in glasartig erstarrten Lösungen im untersuchten Temperaturbereich von -150° bis -110°C geringfügig zu, was einer Zunahme des Radikalgehalts entspricht. Da Dissoziationsvorgänge als Ursache für die Radikalzunahme nicht in Betracht kommen, — diese Vorgänge spielen, wie sich aus dem Intensitätsverlauf des H_0 -Signals in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von -150° bis $+60^\circ\text{C}$ ableiten läßt, nur in flüssiger Phase, nicht hingegen in glasartig erstarrten Lösungen eine Rolle — ist anzunehmen, daß die Radikalzunahme auf einem thermischen Anregungsprozeß beruht. Aus der gefundenen temperaturbedingten Änderung der Intensität I_{H_0} des H_0 -Signals läßt sich mit der Beziehung (7) die Anregungsenergie ΔE_X der Molekülform M_X abschätzen.

$$I_{H_0} = \frac{C}{T} \frac{4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}}{1 + 3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT} + 4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}} \quad (7)$$

mit $\Delta E_T = E_{\text{Tripletgrundzustand}} - E_{\text{Singulettzustand}} = -0,3 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta E_X = E_X - E_{\text{Singulettzustand}}$ sowie $C = \text{Konstante}$.

Für ΔE_X errechnet sich ein Wert von $0,30 \pm 0,15 \text{ kcal/Mol}$. Der Auswertung liegt die Annahme zugrunde, daß bei den Monomeren von **1** Gleichgewichte der Art: $M_T \rightleftharpoons M_S \rightleftharpoons M_X$ bestehen. Nach unseren Messungen ist also M_X um etwa $0,3 \text{ kcal/Mol}$ energiereicher als M_S bzw. um etwa $0,6 \text{ kcal/Mol}$ energiereicher als M_T .

Berechnet man mit den ermittelten Anregungsenergien ΔE_T und ΔE_X den Anteil a an monomeren M_X und den Anteil T^+ an monomeren M_T (siehe Gl. (8) und (9)), so führt dies offensichtlich zu einem Widerspruch mit den experimentellen Ergebnissen. Nach Gl. (8) ergeben sich für a Werte von $a = 0,29$ für 37°C sowie von $a = 0,31$ für 60°C , während experimentell wesentlich kleinere Werte gefunden werden. Nach Gl. (9) sollte T^+ bei 37°C etwa $0,58$ und bei 60°C etwa

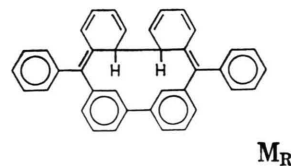
$$a = \frac{[M_X]}{[M]} = \frac{4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}}{1 + 3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT} + 4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}} \quad (8)$$

$$T^+ = \frac{[M_T]}{[M]} = \frac{3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT}}{1 + 3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT} + 4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}} \quad (9)$$

$0,57$ betragen, d. h. der überwiegende Anteil an Monomeren sollte danach im Tripletgrundzustand vorliegen, also paramagnetisch sein. Im Gegensatz dazu haben Messungen an einer $7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Lösung von **1** nach der Methode von GOUY, die alle in Lösung vorhandenen paramagnetischen Spezies erfassen sollte, ergeben, daß sich höchstens 10 bis 15% der Monomeren im Tripletgrundzustand befinden können.

Experimentell wurde bei 20°C eine paramagnetische Molsuszeptibilität in der Größenordnung von $\chi_{P, \text{Mol}} = 200 \cdot 10^{-6}$ gefunden, der nach der Auswertungsmethode von MÜLLER und MÜLLER-RODLOFF³ eine Biradikalkonzentration von $c_B = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ entspricht. Die ESR-spektroskopisch bestimmte Gesamtbiradikalkonzentration c_B einer $7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Lösung beträgt demgegenüber bei 20°C ungefähr $6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ (siehe Abb. 3). Dieser Unterschied in den ermittelten Biradikalkonzentrationen ist die Folge der Tatsache, daß in den Lösungen von **1** Tripletmoleküle vorhanden sind, die ESR-spektroskopisch nicht erfaßt werden können; der Vergleich zeigt jedoch deutlich, daß deren Konzentration wesentlich kleiner ist als die nach Gl. (9) berechnete.

Während also nach den Abschätzungen mit den Gln. (8) und (9) rund 90% aller Monomeren paramagnetisch sein sollten, ergibt das Experiment, daß etwa 90% aller Monomeren diamagnetisch sind. Offensichtlich gibt es bei den Monomeren eine weitere, bisher nicht betrachtete diamagnetische Molekülform, die mit den übrigen monomeren Molekülformen im Gleichgewicht steht. Die Vermutung liegt nahe, daß die Monomeren von **1** in einer diamagnetischen Ringform M_R existieren können, in der sie bevorzugt vorliegen. Aufgrund von modellmäßigen Betrachtungen erscheint es durchaus möglich, daß sich in der cis-Form der Monomeren unter Spinabsättigung der ungepaarten Elektronen eine σ -Bindung zwischen den o,o (bzw. p,p)-Stellungen zweier benachbarter Phenylkerne ausbilden kann; eine Bindungsknüpfung über ein exocyclisches C-Atom wie beim Trityl-Dimeren^{11, 12} scheidet in diesem Fall aus sterischen Gründen aus.



Das Gleichgewicht zwischen den diamagnetischen, vermutlich in einer Ringform vorliegenden Monomeren und den „offenkettigen“ Monomeren läßt sich nur noch näherungsweise angeben, da von den monomeren Spezies nur die Konzentration von M_X bekannt ist. Für die Gleichgewichtskonstante K_{S_2} des möglichen Gleichgewichts $M_R \rightleftharpoons M_X$ gilt angenähert:

$$K_{S_2} = \frac{[M_X]}{[M_R]} \approx \frac{a}{1-a} \quad (10)$$

Für 37° und 60° C errechnen sich nach Gl. (10) für K_{S_2} die Werte: $K_{S_2} = 1,75 \cdot 10^{-2}$ bzw. $K_{S_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$. Hieraus ergeben sich die Spaltungsenthalpie zu $\Delta H = +8,5$ kcal/Mol und die Spaltungsentropie zu $\Delta S = +19,6$ cal/grd·Mol.

Die thermodynamischen Kenngrößen einer σ -Bindung, wie sie hier postuliert wird, sind nicht bekannt; die ermittelten ΔH - und ΔS -Werte scheinen uns aber mit dem Vorliegen einer solchen Bindung vereinbar zu sein.

Die Annahme eines Gleichgewichts zwischen monomeren Ringen und „offenkettigen“ monomeren M_X , das sich mit steigender Temperatur beträchtlich zugunsten von M_X verschiebt, beinhaltet zugleich, daß auch die Konzentration der Moleküle im Triplettgrundzustand in Lösung normaler Viskosität stark von der Temperatur abhängt; denn unseren Vorstellungen zufolge sollte zwischen den Molekülen im Triplettgrundzustand und den monomeren M_X ein Gleichgewicht gemäß Gl. (11) bestehen:

$$T^+ = 3/4 \cdot a \cdot e^{0,6/RT} \quad (11)$$

Mit der Annahme eines Gleichgewichts mit monomeren Ringen läßt sich erklären, warum die ESR-Signale der Moleküle im Triplettgrundzustand nach dem Abschrecken der Lösungen von höheren Temperaturen intensiver gefunden werden als nach langsam erfolgtem Abkühlen. Beim langsamen Abkühlen der Lösungen entstehen zwar gemäß Gleichgewicht (1) mehr Monomere, doch nimmt dabei gleichzeitig die Konzentration von M_T bzw. von M_X unter Bildung von diamagnetischen Ringen ab, da sich das betreffende Gleichgewicht mit abnehmender Temperatur zugunsten der Ringform verschiebt und bei tiefen Temperaturen praktisch vollständig auf Seiten der Ringe liegt; die Triplett-Signale können dann kaum registriert werden. Erwärmt man die Lösungen dagegen z. B. zunächst auf 60° C, dann bilden sich zwar insgesamt mehr Dimere, aber gleichzeitig entstehen aus den monomeren Ringen nun

erheblich mehr monomere M_X sowie M_T . Kühlt man eine solche Lösung rasch ab, so wird offensichtlich das bei höheren Temperaturen existierende Gleichgewicht eingefroren und die Triplett-Signale können daher gut nachgewiesen werden. Diese sollten nach den hier diskutierten Vorstellungen den Triplettmolekülen der *trans*-Form zuzuordnen sein, da bei den Molekülen in der *cis*-Form der monomere Ring gegenüber den Triplettmolekülen thermodynamisch erheblich bevorzugt ist. In Übereinstimmung mit dieser Deutung steht die Tatsache, daß in den glasartig erstarrten Lösungen von **1** nur ein Triplettspektrum einer einzigen Molekülart gefunden wird.

Die Kenntnis der experimentell bestimmbareren Größen a , b und β ermöglicht fernerhin die Berechnung der Assoziationskonstanten K_{A_2} des Gleichgewichts $2 M_X \rightleftharpoons D_B$. Für K_{A_2} gilt:

$$K_{A_2} = \frac{[D_B]}{[M_X]^2} = \frac{b \cdot \beta}{a^2 \cdot (1 - 2\beta)^2 \cdot c_0} = \frac{b}{a^2} \cdot K_{A_1} \quad (12)$$

Setzt man in Gl. (12) die bestimmten Mittelwerte für K_{A_1} , a und b ein, so erhält man für 37° und 60° C innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Wert für K_{A_2} , und zwar $K_{A_2} = 1,9 \cdot 10^4$ l/Mol. Hieraus folgt, daß die Assoziationsenthalpie $\Delta H = 0$ ist. Aus der Gleichgewichtskonstanten erhält man für 310° K die freie Enthalpie der Assoziation zu $\Delta G = -6,1$ kcal/Mol sowie die Assoziationsentropie zu $\Delta S = +19,7$ cal/grd·Mol.

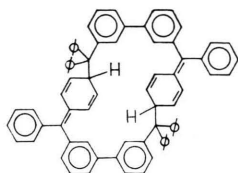
Die Assoziation der monomeren M_X zu biradikalischen Dimeren kommt hiernach also ebenso wie die des erwähnten Dreispin-Systems¹ zu diamagnetischen Dimeren nicht infolge einer Enthalpieabnahme zustande, sondern erfolgt vielmehr allein aufgrund der damit verbundenen Entropiezunahme.

Zusammenfassende Diskussion

Wie sich aus unseren Versuchsergebnissen ableiten läßt, nehmen am Assoziationsgleichgewicht des Schlenk'schen Kohlenwasserstoffs **1** vier verschiedene monomere und zwei verschiedene dimere Molekülformen teil. Nach unserer Auffassung liegen bei den Monomeren neben einer diamagnetischen Ringform M_R eine *trans*-Form M_T im Triplettgrundzustand, eine *trans*-Form M_S im angeregten Singulettzustand und eine weitere paramagnetische Molekülform M_X vor. Bei den Dimeren kann zwischen einer offenkettigen Biradikalform D_B und einer diamagnetischen Ringform D_R unterschieden werden. Die ex-

perimentell ermittelten Enthalpieunterschiede ΔH bzw. ΔE , die zwischen den verschiedenen Molekülformen bestehen, sind in dem in Abb. 4 wiedergegebenen Energieschema aufgeführt.

Im Zusammenhang mit dem Gleichgewicht $2M_X \rightleftharpoons D_B$ stellt sich die Frage, ob bei der Bildung der dimeren Biradikalform D_B eine neuartige Bindung¹ oder eine normale σ -Bindung ausgebildet wird. Für die Klärung dieser Frage ist es von Bedeutung, sich über die Struktur der dimeren Ringform D_R Klarheit zu verschaffen. Diese muß sterisch sehr begünstigt sein, da einerseits der weitaus größte Teil der Dimeren Ringe bilden (über 90%) und andererseits eine weitergehende Assoziation zu Trimeren offenbar nicht stattfindet. Die Bildung von D_R aus D_B ist erwartungsgemäß mit einer Entropieabnahme verbunden und verläuft exotherm mit einer Bildungsenthalpie von $\Delta H = -9,4 \pm 2,0$ kcal/Mol. Da dieser Wert mit dem für die Assoziation des Trityls bestimmten Wert innerhalb der Fehlergrenze recht gut übereinstimmt, darf angenommen werden, daß bei der Bildung von D_R aus D_B unter Spinabsättigung der beiden ungepaarten Elektronen eine ähnliche σ -Bindung ausgebildet wird wie bei der Bildung des Trityl-Dimeren^{11, 12}. D_B verhält sich hierbei also so, wie man dies von einem echten Biradikal mit zwei vollständig entkoppelten Elektronen erwartet. Für die dimere Ringform D_R ist die nachfolgende Struktur denkbar, in der zwei monomere **1** über zwei σ -Bindungen der genannten Art miteinander verbunden sind. Trifft diese Vorstellung



aber zu, so kann man davon ausgehen, daß auch in der dimeren Biradikalform D_B die monoradikalischen Hälften durch eine solche σ -Bindung und nicht durch eine Bindung neuen Typs verknüpft sind.

Für die Bildung einer derartigen Biradikalform aus zwei echten monomeren Biradikalen von **1** ist ebenfalls eine Bildungsenthalpie von $\Delta H \approx -10$ kcal/Mol sowie eine negative Bildungsentropie zu erwarten. Da experimentell für das Gleichgewicht $2M_X \rightleftharpoons D_B$ jedoch $\Delta H = 0$ und $\Delta S > 0$ gefunden wird, ist zu folgern, daß es sich bei M_X nicht um ein echtes Biradikal im Sinne eines verdoppelten Trityls handelt. Offenbar besteht zwischen den bei-

den ungepaarten Elektronen eine Wechselwirkung, die eine solche Stabilisierung bewirkt, daß bei der Assoziation von M_X keine Energie mehr frei wird. Wie im Energieschema (Abb. 4) angegeben, ist M_X um etwa 5 kcal/Mol stabiler als ein fiktives Biradikal M_B mit zwei vollständig entkoppelten Elektronen. Da darüber hinaus die Assoziation von M_X mit

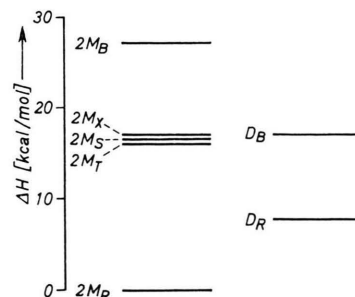


Abb. 4. Energieschema des Schlenk'schen Kohlenwasserstoffs. M_B , M_X , M_S , M_T und M_R kennzeichnen das fiktive monomere Biradikal, die im H_0 -Signal erfaßten Monomeren, die Monomeren im Singulettzustand bzw. im Triplettzustand sowie den monomeren Ring, D_B und D_R die dimere Biradikalform und die dimere Ringform.

einer Entropiezunahme statt -abnahme verbunden ist, muß M_X im Vergleich zu M_B auch eine wesentlich kleinere Entropie besitzen. Dies könnte auf einer Einschränkung der inneren Freiheitsgrade in M_X beruhen.

Die Annahme, daß bei der Bildung von D_B aus M_X eine σ -Bindung geknüpft wird, führt in Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen also zu dem Schluß, daß M_X kein echtes Biradikal darstellt. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei um verdrehte Moleküle im Triplettzustand mit kleiner Nullfeldaufspaltung.

Gegen die Deutung, daß das unerwartete Assoziationsverhalten der Molekülform M_X in deren Bindungszustand begründet liegt, scheint allerdings der Befund zu sprechen, daß für das Gleichgewicht $M_X \rightleftharpoons M_R$ eine Bildungsenthalpie von $\Delta H = -8,5$ kcal/Mol gefunden wird. Bei einer Betrachtung dieses Gleichgewichts muß jedoch in Rechnung gestellt werden, daß bei der Bildung von M_R aus M_X (unabhängig davon, ob die postulierte Struktur für M_R zutreffend ist) eine innermolekulare Valenzabsättigung der ungepaarten Elektronen stattfindet, deren energetische Bilanz sich durchaus von derjenigen der intermolekularen Bindungsknüpfung bei der Bildung von D_B unterscheiden kann.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: Der Schlenk'sche Kohlenwasserstoff **1** stellt ne-

ben dem von ZIMMERMANN *et al.*¹ untersuchten Dreispin-System ein weiteres Beispiel für eine Verbindung dar, bei der die Assoziation der paramagnetischen Spezies nur aufgrund einer Entropiezunahme erfolgt. Im Fall von **I** kann dabei als wahrscheinlich angesehen werden, daß diese Assoziation dennoch unter der Ausbildung einer σ -Bindung verläuft.

Abschließend soll noch gezeigt werden, daß mit den aus unseren Resultaten entwickelten Vorstellungen, die Meßergebnisse anderer Autoren zutreffend beschrieben werden können. MÜLLER und MÜLLER-RODLOFF³ haben eine 9-proz. Lösung von **I** nach der Methode von GOUY bei 19° und 74 °C untersucht. Die ermittelten paramagnetischen Molsuszeptibilitäten entsprechen, auf Biradikale bezogen, Biradikalkonzentrationen von $c_B = (1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ Mol/l bei 19 °C und $c_B = (8,6 \pm 3,0) \cdot 10^{-3}$ Mol/l bei 74 °C. Mit der von uns dargestellten Substanz gelang es nicht, Lösungen solch hoher Konzentration herzustellen; ein direkter Vergleich von Meßwerten ist daher nicht möglich. Aus den von uns bestimmten Gleichgewichtskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit lassen sich jedoch die Gesamtbiradikalegehalte für diese Konzentration und für die entsprechenden Temperaturen extrapolieren. Für die Gesamtbiradikalkonzentration gilt folgende Beziehung:

$$c_B = c_0[(1 - 2\beta) \cdot (a + T^+) + \beta \cdot b]. \quad (13)$$

T^+ wurde nach Gl. (11) mit den nach Gl. (10) bestimmten a -Werten berechnet. Vernachlässigt man das unterschiedliche magnetische Moment von Biradikal- und Triplettzustand, was wegen der geringen Gleichgewichtskonzentration an paramagnetischen Monomeren nur einen Fehler zweiter Ordnung bewirkt, so erhält man für 19° und 74 °C folgende c_B -Werte:

$$c_B(19) = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

und
$$c_B(74) = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}.$$

Die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Biradikalkonzentrationen ist in Anbetracht der Näherungen (siehe Gl. (10)) und der möglichen Fehler in den Messungen als gut zu bezeichnen; sie spricht für die Richtigkeit der hier diskutierten Gleichgewichte sowie des daraus resultierenden Energieschemas (Abb. 4).

Beschreibung der Versuche

Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte bzw. der Polymerisationsgrade von **I** in Benzol erfolgte mittels eines Dampfdruckosmometers der Fa. Knauer unter Stickstoffatmosphäre in einem Inertgaskasten. Die zu untersuchenden Proben mußten vor der eigentlichen Messung ca. zwei bis drei Stunden thermostatisiert werden, um eine ausreichend Temperaturgleichheit der Lösungen zu erreichen. An jeder Probe wurden Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Die gefundenen Mol.-Gew. waren die gleichen, unabhängig davon ob die Proben zunächst bei 37 °C und dann bei 60 °C gemessen wurden oder umgekehrt. Dies zeigt, daß die Einstellung des Assoziationsgleichgewichts reversibel verläuft und eine osmotrisch meßbare Zersetzung auch bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf 60 °C noch nicht auftritt. Die Fehler in den ermittelten Mol.-Gew. bzw. Polymerisationsgraden werden hauptsächlich durch die extreme Sauerstoffempfindlichkeit von **I** und den Einwägefehler bestimmt. Bei kleinen Konzentrationen kann der Gesamtfehler bis zu 20% betragen.

Die ESR-Messungen wurden mit einem V-4502-12-X-Band-Spektrometer der Fa. Varian unter Verwendung der 100-Hz- und der 400-kHz-Modulationseinheiten durchgeführt. Für die Temperaturvariation wurde die V-4557-Temperiereinheit benutzt. Die Bestimmung der Radikalkonzentrationen erfolgte in dem V-4532-Zweiprobe resonator. Als Standardlösungen wurden frisch bereitete Lösungen von Verdazyl¹³ in Benzol verwendet. Zur Fehlerbestimmung der Meßmethode wurden die Radikalgehalte von Lösungen bekannter Konzentration des Goldschmidtschen Radikals und des Verdazyls ermittelt. Die Fehler in den Absolutbestimmungen lagen in jedem Fall unterhalb von 20%. Es darf daher angenommen werden, daß der maximale Fehler der Radikalkonzentrationsbestimmung kaum über 20% liegt.

Da Lösungen des Schlenkschen Kohlenwasserstoffs sich auch unter Sauerstoffausschluß am diffusen Tageslicht innerhalb etwa einer Woche entfärben, wurden die Lösungen stets abgedunkelt. Es zeigte sich hierbei, daß auch bei mehrwöchiger Lagerung im Dunkeln keine Veränderung sowohl in der Farbe der Lösungen als auch in der HF-Struktur des ESR-Spektrums auftraten.

Die für die Messungen verwendeten Lösungsmittel Benzol p.a. und Toluol p.a. der Fa. Merck wurden über Natrium bzw. Kalium getrocknet, destilliert und sorgfältig entgast.

Die magnetischen Messungen nach der Methode von GOUY wurden mit der von STAAB und SCHLÄFER¹⁴ entwickelten magnetischen Waage durchgeführt.

Die Darstellung von **I** erfolgte nach der Vorschrift von SCHLENK und BRAUNS². Nach zweimaligem Umfällen mittels Petroläther wurden folgende Analysenwerte erhalten:

C ₃₈ H ₂₈ (484,6)	Ber.	C 94,18	H 5,82,
	Gef.	C 94,10	H 5,90.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finan-

zielle Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

- ¹ G. KOTHE, E. OHMES, J. BRICKMANN u. H. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.* **83**, 1015 [1971].
- ² W. SCHLENK u. M. BRAUNS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **48**, 725 [1915].
- ³ E. MÜLLER u. I. MÜLLER-RODLOFF, *Liebigs Ann. Chem.* **517**, 134 [1935].
- ⁴ Bei der Aufnahme des in Abb. 2 wiedergegebenen Spektrums einer von +60 °C abgeschreckten toluolischen Lösung von **I** wurde die Modulationsamplitude so gewählt, daß neben den Triplett-Signalen auch die HF-Struktur des H_0 -Signals sichtbar ist.
- ⁵ R. SCHMIDT u. H.-D. BRAUER, *Angew. Chem.* **83**, 498 [1971]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 506 [1971].
- ⁶ K. HALBACH, *Phys. Rev.* **119**, 1230 [1960].
- ⁷ Bezüglich der gewählten Bezeichnung M_X siehe nächstes Kapitel.
- ⁸ K. ZIEGLER u. L. EWALD, *Liebigs Ann. Chem.* **473**, 163 [1929].
- ⁹ Bisher ist es nicht gelungen, die HF-Struktur des H_0 -Signals zu analysieren.
- ¹⁰ K. SCHEFFLER u. H. B. STEGMANN, *Elektronenspinresonanz*, S. 231, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970.
- ¹¹ H. LANGKAMP, W. TH. NAUTA u. C. MACLEAN., *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 249.
- ¹² H. A. STAAB, H. BRETSCHNEIDER u. H. BRUNNER, *Chem. Ber.* **103**, 1101 [1970].
- ¹³ R. KUHN u. H. TRISCHMANN, *Mh. Chem.* **97**, 525 [1966].
- ¹⁴ J. STAAB u. H. L. SCHLÄFER, *Z. physik. Chem. N.F.* **50**, 200 [1966].

Liganden- und Isotopenaustausch im System: Serumproteine — Zink — Polyaminopolycarbonsäuren

Ligand and Isotope Exchange in the System:
Serum Proteins — Zinc — Polyaminopolycarbonic Acids

G. SEGEWITZ

Institut für Strahlenbiologie, Kernforschungszentrum Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe 1, Postfach 3640

(*Z. Naturforsch.* **27 b**, 1370—1375 [1972]; eingegangen am 14. Juli 1972)

Zinc, Radiozinc, Proteins, Ethylenediaminetetraacetate, Diethylenetriaminepentaacetate

In vitro-studies show that the Ca-chelates of EDTA and DTPA are equally effective in removing Zn from the proteins and that the Zn-protein pool is composed of several fractions with different stabilities. Only a small fraction of the protein-bound Zn can be labelled by ^{65}Zn in vitro and, as to the mobilization of ^{65}Zn , Ca-DTPA was found to be 20 times more effective than equimolar Ca-EDTA. The isotope exchange between Zn-DTPA and protein-bound ^{65}Zn is an extremely fast reaction whereas in the case of Zn-EDTA a sluggish exchange takes place. The analysis of the results led to conclusion that the ligand and isotope exchange reactions in the case of EDTA proceed via the free Zn^{2+} -ion; with the high-dentate DTPA, however, the formation of ternary and mixed complexes plays an important role. The implications of the findings as related to the toxicity of the Ca-chelates are discussed.

Die Ca-Chelate bestimmter synthetischer Polyaminopolycarbonsäuren, Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) und insbesondere Diäthylentriaminpentaacetat (DTPA), haben sich im Verlauf der letzten Jahre als Antidote der Wahl bei Vergiftungen mit stabilen und radioaktiven Metallionen erwiesen (Literatur bei 1). Um therapeutisch befriedigende Resultate zu erzielen, müssen in der Regel höhere Dosen über längere Zeitspannen verabreicht werden. In diesem Falle haben sich jedoch beim Menschen und

bei Versuchstieren toxische Nebenwirkungen gezeigt. Es liegt nahe, die Toxizität auf die Bindung essentieller Spurenmetalle zurückzuführen. Unter dem Einfluß der Ca-Chelate kommt es zu einer deutlich positiven Zn-Bilanz, während die Ausscheidung anderer Spurenmetalle in wesentlich geringerem Maße intensiviert wird (Literatur bei 1–3). Für die pathogenetische Relevanz der Zn-Bindung spricht weiterhin, daß das im Vergleich zu Ca-DTPA stabilere Zn-Chelat des DTPA eine stark herabgesetzte Toxizität aufweist ^{4–9}.

Die Hypothese, daß die Toxizität auf einer Mobilisierung von Zn beruht, stößt bei einer quantitativen

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. SEGEWITZ, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Strahlenbiologie, D-7500 Karlsruhe 1, Postfach 3640.