

## Über die magnetischen Eigenschaften der Müllerschen Kohlenwasserstoffe

About the Magnetic Properties of MÜLLER's Hydrocarbons

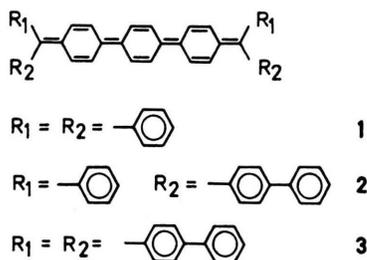
REINHARD SCHMIDT und HANS-DIETER BRAUER

Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **28b**, 554-556 [1973];  
eingegangen am 16. März 1973)

Müller's hydrocarbons, ESR-spectra, magnetic properties

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Assoziationsverhalten von Biradikaloiden<sup>1</sup> haben wir an den Terphenochinodimethid-Derivaten **1**, **2** und **3** – den sog. MÜLLERSchen Kohlenwasserstoffen<sup>2</sup> – Messungen mittels der ESR-Methode durch-



geführt<sup>3</sup>. Den Messungen an **3** kommt dabei insofern eine besondere Bedeutung zu, als diese Verbindung im Gegensatz zu den Verbindungen **1** und **2** in Lösung nicht assoziiert<sup>2,4</sup>.

Wie bereits in einer vorangehenden Arbeit mitgeteilt wurde<sup>5</sup>, lassen sich in glasartig erstarrten Lösungen von **1** neben einem intensiven Absorptionssignal bei  $H_0 = 3260 \text{ G}$  ( $g = 2,0028$ ), das Molekülen im Dublettzustand zugeordnet werden kann, mehrere für Triplettmoleküle charakteristische ( $\Delta m = 1$ )-Signale beobachten. Dies trifft auch bei den Verbindungen **2** und **3** zu<sup>6</sup>. Abb. 1 zeigt das ESR-Spektrum einer festen, 0,1-proz. toluolischen Lösung von **2** bei  $-110^\circ\text{C}$ . Das Spektrum von **3** ist analog aufgebaut; die innersten symmetrisch zu dem  $H_0$ -Signal (bei  $g = 2,0028$ ) liegenden ( $\Delta m = 1$ )-Signale sind allerdings in diesem Fall infolge des relativ breiten  $H_0$ -Signals nur noch als Schultern zu erkennen. Das Triplett-Spektrum der einzelnen Verbindungen ordnen wir jeweils der monomeren Verbindung zu. Wie bei **1** nimmt auch bei **2** und **3** die Intensität der Triplett-Signale im Bereich von  $-150$  bis  $-110^\circ\text{C}$  mit steigender Temperatur zu, was auf die

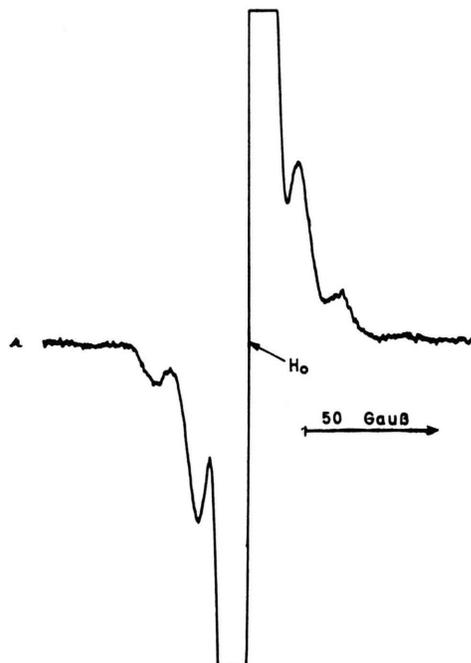


Abb. 1. ESR-Spektrum einer glasartig erstarrten Lösung von **2** in Toluol bei  $-110^\circ\text{C}$ . Pfeil:  $H_0 = 3260 \text{ G}$ .

Existenz eines thermischen Gleichgewichts zwischen Molekülen im niedrigsten Triplettzustand  $M_T$  und Molekülen im Singulettgrundzustand  $M_S$  schließen läßt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Signalamplituden berechnet sich für alle drei Verbindungen nach der bekannten Beziehung<sup>7</sup> innerhalb der Fehlergrenze eine gleich große Triplett-Singulett-Aufspaltung  $\Delta E_T$  von etwa  $1 \text{ kcal/Mol}$ . Die Einführung einer 4-Biphenylgruppe anstelle einer Phenylgruppe an den exocyclischen C-Atomen von **1** bleibt hiernach ohne merklichen Einfluß auf die energetische Lage des niedrigsten Triplettzustandes. Ähnliches beobachtet man auch im Fall der Nullfeldaufspaltungsparameter<sup>8</sup>, wie der Vergleich der nachfolgend aufgeführten, aus der Lage der Triplett-Signale bestimmten  $D$ - und  $E$ -Werte zeigt; **1**:  $|D| = 104 \text{ MHz}$ ,  $|E| \leq 1 \text{ MHz}$ ; **2**:  $|D| = 96 \text{ MHz}$ ,  $|E| \leq 1 \text{ MHz}$  und **3**:  $|D| = 95 \text{ MHz}$ ,  $|E| \leq 3 \text{ MHz}$ . Beim Übergang von **1** über **2** nach **3** nimmt der Parameter  $D$  zwar erwartungsgemäß ab, dies aber nur in sehr geringem Maße.

Wichtig für die Deutung des magnetischen Verhaltens ist ferner der Befund, daß die Intensität der  $H_0$ -Signale von **1**, **2** und **3** in glasartig erstarrten Lösungen mit steigender Temperatur zunimmt, was einer Radikalzunahme entspricht. Dissoziations- oder Assoziationsvorgänge können als Ursache für die gefundene Radikalzunahme ausgeschlossen werden, und zwar u. a. deshalb, weil sie auch im Fall der Verbindung **3**, die als völlig monomer betrachtet werden kann, zu beobachten ist. Die einfachste Annahme ist die, daß bei den vorliegenden Verbin-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-D. BRAUER, Fachbereich Chemie der Universität, D-6000 Frankfurt, Robert-Mayer-Str. 11.

dungen neben den Molekülformen  $M_S$  und  $M_T$  noch eine weitere monomere paramagnetische Molekülform existiert, die thermisch leicht angeregt werden kann. Daß die Annahme berechtigt ist, geht auch aus dem Temperaturverhalten des  $H_o$ -Signals von **3** in fluiden Lösungen hervor (s. später). Was die Multiplizität des paramagnetischen Zustandes sowie die Konformation der postulierten Molekülform betrifft, so lassen sich hierüber aus den gegenwärtigen Resultaten noch keine sicheren Aussagen machen<sup>9</sup>. Aus diesem Grund wollen wir diese Molekülform im folgenden mit  $M_X$  bezeichnen.

Interpretiert man den in glasartig erstarrten Lösungen im Temperaturbereich von  $-150$  bis  $-100$  °C beobachteten Temperaturgang der Signalamplituden  $SA_{H_o}$  und  $SA_T$  des  $H_o$ -Signals sowie der Triplet-Signale als Folge eines Gleichgewichts der nachstehenden Art:  $M_T \rightleftharpoons M_S \rightleftharpoons M_X$ , so lassen sich die Energieunterschiede  $\Delta E_T$  und  $\Delta E_X$  zwischen den verschiedenen paramagnetischen Zuständen und dem Singulettgrundzustand nach den Beziehungen (1) und (2) berechnen<sup>10</sup>.

$$SA_T/SA_{H_o} = \text{const.} \cdot e^{-(\Delta E_T - \Delta E_X)/RT} \quad (1)$$

$$SA_T = \frac{\text{const.}}{T} \cdot \frac{3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT}}{1 + (3 + 4 \cdot e^{(\Delta E_T - \Delta E_X)/RT}) \cdot e^{-\Delta E_T/RT}} \quad (2)$$

mit  $\Delta E_T = E_{\text{Triplet}} - E_{\text{Singulett}}$ ;  $\Delta E_X = E_X - E_{\text{Singulett}}$

Für  $\Delta E_T$  ergibt sich für alle drei Verbindungen ein Wert von  $1,1 \pm 0,3$  kcal/Mol. Der Wert von  $\Delta E_X$  beträgt bei **3**  $0,9 \pm 0,4$  kcal/Mol; für **1** und **2** ergeben sich demgegenüber etwas kleinere  $\Delta E_X$ -Werte, was aber sicherlich darauf beruht, daß bei diesen Verbindungen paramagnetische Assoziate vorhanden sind. Die Existenz derartiger Assoziate, deren Konzentration sich in festen Lösungen bei einem Temperaturwechsel nicht ändert, bewirkt im Vergleich zu **3** eine geringere Intensitätszunahme des  $H_o$ -Signals und damit eine scheinbare Senkung der Anregungsenergie  $\Delta E_X$ . Man geht sicher nicht fehl in der Annahme, daß bei allen drei Verbindungen  $\Delta E_X$  gleich groß ist und etwa  $0,9$  kcal/Mol beträgt.

Unter der Voraussetzung, daß bei **3** in Lösung an dem Gleichgewicht:  $M_T \rightleftharpoons M_S \rightleftharpoons M_X$  keine weitere Molekülform beteiligt ist, sollte die Beziehung (3) die Temperaturabhängigkeit der Intensität  $I_{H_o}$  des  $H_o$ -Signals in Lösungen normaler Viskosität wiedergeben.

$$I_{H_o} = \frac{\text{const.}}{T} \cdot \varrho(T) \cdot \frac{4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}}{1 + 3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT} + 4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}} \quad (3)$$

mit  $\varrho(T)$  = Dichte des Lösungsmittels.

Mit den ermittelten Anregungsenergien berechnet sich das Verhältnis der Intensitäten von **10** und **60** °C zu  $I_{H_o}(10)/I_{H_o}(60) = 1,13$ . Experimentell wird  $I_{H_o}(10)/I_{H_o}(60) = 1,07$  gefunden. Die Übereinstimmung ist befriedigend; sie spricht für die Richtigkeit der zuerst von MÜLLER und PFANZ<sup>2</sup> gemachten Annahme, daß der Paramagnetismus von **3** allein auf die Existenz monomerer paramagnetischer Moleküle zurückzuführen ist. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann es als sicher angesehen werden, daß die von SEEL<sup>11</sup> sowie später auch von MÜLLER<sup>1</sup> vertretene Auffassung unzutreffend ist, nach der der praktisch temperaturunabhängige Radikalgehalt von **3** (nach der Methode von Gouy wurden auf Biradikale bezogen folgende Werte ermittelt:  $53 \pm 5\%$  bei  $18$  °C bzw.  $54 \pm 5\%$  bei  $80$  °C) ausschließlich auf dem Vorliegen dimerer Biradikale beruhen sollte. Mit der hier gemachten Annahme eines Gleichgewichts zwischen den Molekülformen  $M_S$ ,  $M_T$  und  $M_X$  läßt sich der von MÜLLER und PFANZ<sup>2</sup> bestimmte Paramagnetismus von **3** zwanglos erklären. Nach Gl. (4)

$$\text{Biradikalgehalt } \% = 100 \cdot \frac{3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT} + 4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}}{1 + 3 \cdot e^{-\Delta E_T/RT} + 4 \cdot e^{-\Delta E_X/RT}} \quad (4)$$

berechnen sich mit den ermittelten  $\Delta E_T$ - und  $\Delta E_X$ -Werten unter Vernachlässigung des unterschiedlichen magnetischen Moments von Triplet- und Biradikalzustand für  $18$  und  $80$  °C Biradikalgehalte von  $57 \pm 10\%$  bzw.  $63 \pm 7\%$ . Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten ist in Anbetracht der in Frage kommenden Fehler als gut zu bezeichnen.

Im Fall der Monomeren von **1** und **2** sollten die gleichen Verhältnisse wie bei **3** vorliegen; eine direkte Überprüfung ist hier jedoch wegen des Vorhandenseins von paramagnetischen Assoziaten<sup>12</sup> nicht möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> E. MÜLLER, Fortschritte chem. Forsch. **1**, 325 [1949].

<sup>2</sup> E. MÜLLER u. H. PFANZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 1051 [1941].

<sup>3</sup> 1. Mitteilung über das Assoziationsverhalten organischer Biradikaloide. R. SCHMIDT u. H.-D. BRAUER, Z. Naturforsch. **27b**, 1363 [1972].

<sup>4</sup> R. SCHMIDT, Dissertation, Frankfurt am Main 1972.

<sup>5</sup> R. SCHMIDT u. H.-D. BRAUER, Angew. Chem. **83**, 498 [1971]; Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 506 [1971].

<sup>6</sup> Das ( $\Delta m = 2$ )-Absorptionssignal wurde bei den drei Verbindungen nicht beobachtet.

<sup>7</sup> R. BRESLOW, R. HILL u. E. WASSERMAN, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5349 [1964].

<sup>8</sup> E. WASSERMAN, L. C. SNYDER u. W. A. YAGER, J. chem. Physics **41**, 1763 [1964].

- <sup>9</sup> Die Analyse des gut aufgelösten Hyperfeinstrukturpektrums von **3**, die darüber Aufschluß geben könnte, ist bisher nicht gelungen. Möglicherweise handelt es sich bei  $M_X$  im Vergleich zu  $M_S$  bzw.  $M_T$  um stark verdrillte Moleküle wie sie bereits von MÜLLER und PFANZ zur Erklärung des magnetischen Verhaltens von **3** vorgeschlagen wurden.
- <sup>10</sup> Bei den Berechnungen wurde im Fall von  $M_X$  versuchsweise die Multiplizität eines Biradikalzustandes verwendet.
- <sup>11</sup> F. SEEL, Z. Elektrochem., Angew. Physik. Chem. **52**, 182 [1948].
- <sup>12</sup> Eine Veröffentlichung über das Assoziationsverhalten von **1** ist in Vorbereitung.