

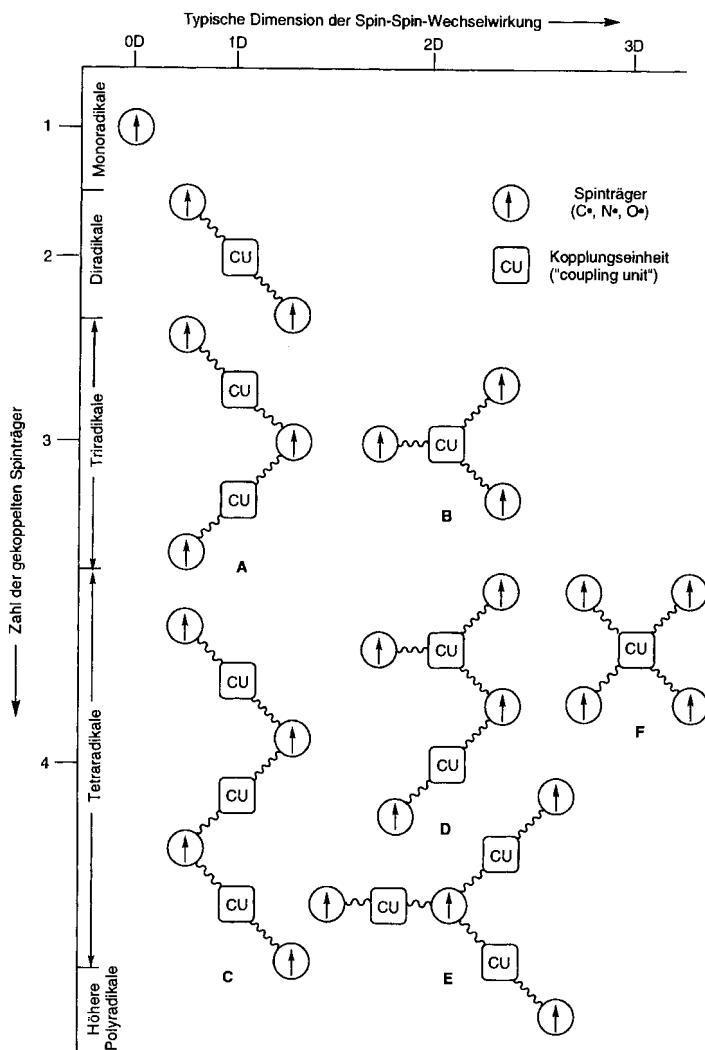
Organische Tri- und Tetraradikale in High-Spin- oder Low-Spin-Zuständen

Werner M. Nau*

Wenn Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatome mit einem ungepaarten Elektron („Spinträger“) durch eine Kopplungseinheit („coupling unit“, CU) verknüpft und in ein organisches Molekül eingebunden werden, resultieren Polyyradikale. Seit der Publikation der aktuellsten Übersichten über Polyyradikale und verwandte Strukturen mit ungepaarten Elektronen wie Polycarbene^[1] ist die Synthese neuartiger Tri- und Tetraradikale, der einfachsten Polyyradikale, intensiv weiterbearbeitet worden.^[2–11] Ihre Faszination ist nicht nur durch potentielle praktische Anwendungen^[1, 7] als Bausteine für größere Polyyradikale und das Interesse von ESR-Spektroskopikern an solchen Modellsystemen bedingt, sondern auch durch Syntheseherausforderungen und auch ästhetische Anreize. Die möglichen Topologien von Tri- und Tetraradikalen sind in Schema 1 gezeigt. Wie man erkennen kann, gewährleistet erst die Einführung von drei oder vier Spinträgern in ein Molekül zwei- oder dreidimensionale Spin-Spin-Wechselwirkungen, die notwendige Voraussetzung für Materialeigenschaften wie Ferromagnetismus sind.^[1]

In Schema 1 ist die „Werkzeugkiste des Spinkopplers“ dargestellt; die Bausteine A–F enthalten die gesamte notwendige topologische Information für den Aufbau von höheren Polyyradikalen. Zwar steht noch nicht fest, welcher der Kandidaten A–F den Wettkampf um ein praktisch anwendbares magnetisches Material gewinnt, doch gibt es mittlerweile für fast alle von ihnen Beispiele: Die Triradikale 1^[1a] und 2^[2] entsprechen dem Typ A, die Triradikale 3–5^[3, 4a, 5] dem Typ B, die Tetraradikale 6–11^[6, 7, 8a, 9–11] dem Typ C und die Tetraradikale 12^[1e] sowie 13^[1b] E bzw. F. Offensichtlich ist noch kein Beispiel für D, den Typ mit der niedrigsten Symmetrie, bekannt, aber dieser Typ ist als Substruktur in höheren Polyyradikalen enthalten.^[10] Interessanterweise ist das einfachste Derivat vom Typ F, das Tetramethylenmethan-Tetraradikal ($\text{H}_2\text{C}'_4\text{C}$), noch unbekannt.

Die Typen A und C sind kettenartige Systeme; offenkettige Verbindungen dieser Typen haben wie 6–9 lineare Strukturen, während die Verknüpfung der Kettenenden zu cyclischen Strukturen führt, z. B. 10 und 11, die besondere Eigenschaften aufweisen.^[1e, 2] Demgegenüber sind B, D und F verzweigte Systeme. In Tetraradikalen besteht zusätzlich die Möglichkeit zur Verzweigung an einem Spinträger (E) statt an einer Kopplungseinheit (D und F). Nach Valenzüberlegungen sind die Kohlenstoff- und Stickstoffradikalzentren beim Typ E maximal dreibindig (ein ungepaartes Elektron und drei freie Valenzen für Verzweigungen), während für Sauerstoffatome als Spinträger keine Verzweigung möglich ist. Mit komplexierenden Metall-



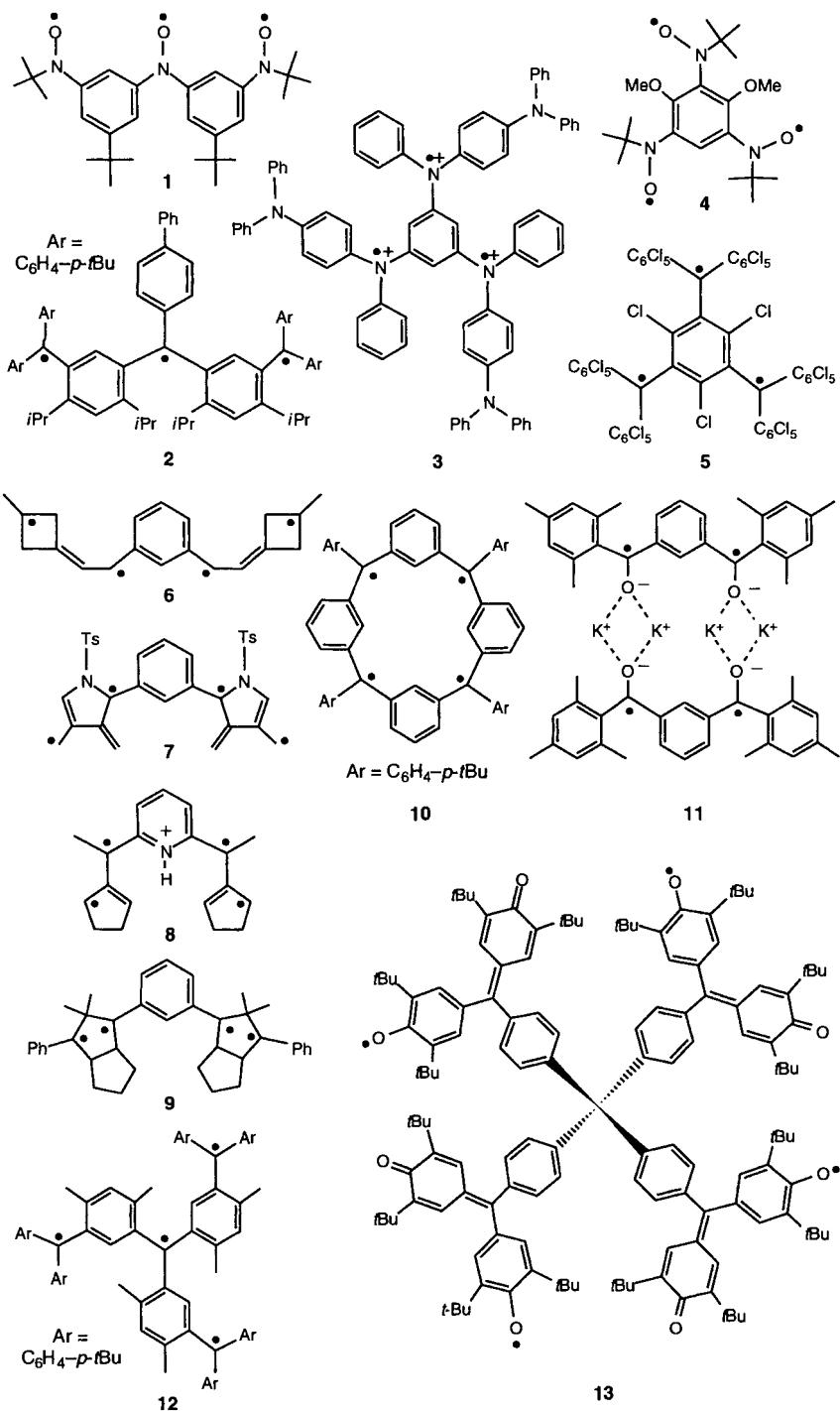
Schema 1. Mögliche Topologien von Tri- und Tetraradikalen.

zentren als Kopplungseinheiten, ähnlich wie in 11, kann man allerdings derartige Valenzeinschränkungen umgehen.^[4b, 11] Hingegen ist der Verzweigungsgrad an den Kopplungseinheiten nicht auf die Strukturen B und F eingeschränkt, sondern bleibt der Phantasie des synthetisch ambitionierten Polyyradikal-Designers überlassen, der höhere, cyclisch konjugierte Polyene oder sogar Fullerene verwenden könnte. Die Typen B, E und F können als Kerne „dendritischer“ Polyyradikale aufgefaßt werden.^[1e]

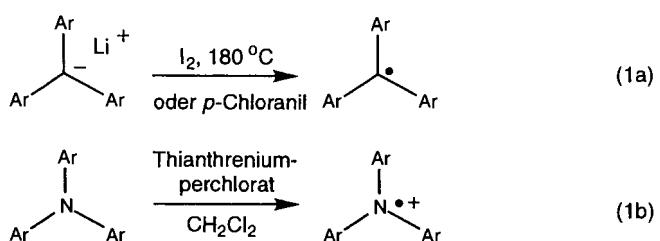
Die Bildung von Polyyradikalen A–F erfordert die homolytische Spaltung von drei oder vier chemischen Bindungen, alternativ drei oder vier Einelektronenoxidations- oder -reduktions-schritte. Es gibt hierfür offenbar vier grundlegende experimentelle Strategien, deren Wahl vom Typ des Spinträgers und der Kopplungseinheit abhängt: Erstens wurde die Oxidation von

* Dr. W. M. Nau

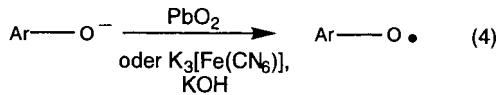
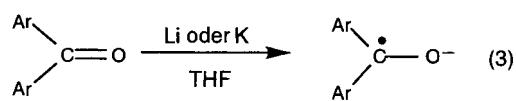
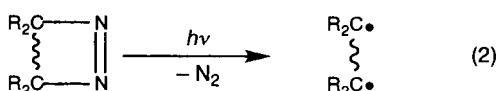
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 61/267-3855
E-mail: nau@ubaclu.unibas.ch



Carbanionen^[2, 5, 10] und Aminen^[3] [Gl. (1a) bzw. (1b)] für die Synthese von **2**, **3**, **5**, **10** und **12** verwendet; die erforderlichen Carbanionen wurden durch Deprotonierung von Triaryl-



methanen^[5] oder durch Reduktion von Triarylmethylethern mit Lithium in Tetrahydrofuran erhalten.^[2, 10] Da dieser Syntheseansatz auf triarylsubstituierte Spinträger beschränkt ist, erscheint die zweite Methode, die Photolyse von 1,2-Diazacyclen, angemessen [Gl. (2)]; die resultierenden Kohlenwasserstoff-Tetradradikale **6–9**^[6–9] sind allerdings nur bei tiefer Temperatur persistent. Drittens kann die Reduktion von aromatischen Ketonen zur Bildung von Ketylradikalanionen [Gl. (3)] auf Tetradradikale übertragen werden wie im Falle der Synthese von **11**.^[11] Viertens können auch die gut ausgearbeiteten Synthesesequenzen zur Herstellung von „stabilen freien Radikalen“ wie Nitroxiden und Galvinoxyl [Gl. (4)] analog zur Einführung von



mehr als einem Sauerstoff-Spinträger verwendet werden (**1**, **4** und **13**).^[1, 4] Sowohl die resultierenden „stabilen freien Tri- und Tetradradikale“^[1h] als auch einige der Gomberg-Derivate mit triarylsubstituierten Spinzentren^[2, 3, 5, 10] erweisen sich bei Raumtemperatur als chemisch stabil und sind relativ unempfindlich gegenüber Sauerstoff, ein wesentlicher Aspekt für die Anwendung in der Praxis.

Kopplungseinheiten begünstigen entweder eine parallele oder antiparallele Spinanordnung über unterschiedliche elektronische Mechanismen (orthogonale Orbitale, Superaustausch und Spinpolarisation).^[11] Die parallele Anordnung führt zu „ferromagnetischer“ oder „High-Spin“-Kopplung, während die antiparallele Orientierung „antiferromagnetische“ oder „Low-Spin“-Kopplung bewirkt. Einerseits könnten High-Spin-Polyradikale als organische Ferromagnete nützlich sein;^[11] die meisten Tri- und Tetradradikale **1–13** wurden in diesem Zusammenhang untersucht. Andererseits wurde vor kurzem postuliert,^[7] daß manche Low-Spin-Polyradikale, z. B. die Derivate des Singulett-Tetradradikals **14**, elektrisch leitfähig sind.

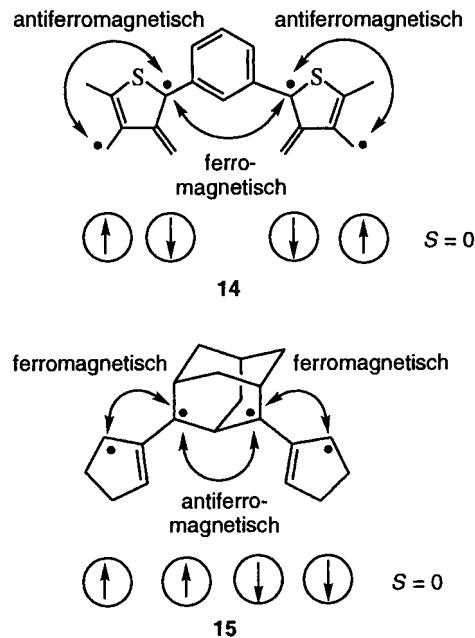
In offenkettigen Tri- oder Tetradradikalen führt das ausschließliche Auftreten von ferromagnetischen Kopplungseinheiten zu Quartett- oder Quintett-Spingrundzuständen ($S = \frac{3}{2}$ bzw. 2), wie es bei **1** und **2** (Typ A) oder **6** und **9** (Typ C) der Fall ist. Um allerdings Low-Spin-Zustände zu erhalten, müssen nicht alle Kopplungseinheiten antiferromagnetisch sein. Für Singulett-Tetradradikale ($S = 0$) des Typs C (drei Kopplungseinheiten) ge-

nügt es, antiferromagnetischen Charakter entweder auf die zwei äußeren Kopplungseinheiten (**14**)^[8b] oder auch nur auf die mittlere (**15**)^[7] zu übertragen. Analog begünstigt bereits eine einzige antiferromagnetische Kopplungseinheit in Triradikalen des Typs **A** einen Low-Spin-Dublett-Zustand ($S = \frac{1}{2}$). Wenn alle drei Elektronenspins in cyclisierten Triradikalen des Typs **A** (oder des Typs **B**) antiferromagnetisch gekoppelt sind, kommt es zu einer interessanten Situation: Da mindestens zwei Elektronen trotz der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen ihnen parallel angeordnet sein müssen, ergibt sich ein „spinfrustriertes“ System mit zwei nahezu entarteten Low-Spin-Dublett-Grundzuständen. Dieses außergewöhnliche Phänomen ist vor kurzem für **4** beschrieben worden.^[4a]

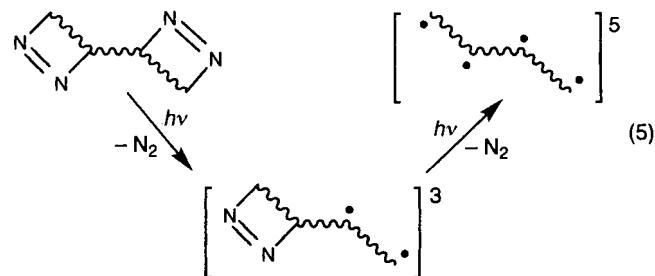
Experimentelle und theoretische Untersuchungen^[8, 12] ergaben, daß die ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Eigenschaften verschiedener Kopplungseinheiten nicht immer einfach vorhersagbaren Trends folgen. Die Methylengruppe ist die einfachste Kopplungseinheit, und in Abhängigkeit von der Konformation bewirkt sie ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung.^[8b] Difluorosubstitution der Methylengruppe begünstigt stets letzteres.^[12b] Die *m*-Phenyl-Kopplungseinheit ist am weitesten verbreitet (z. B. **1–12**) wegen ihrer „robusten“ ferromagnetischen Kopplungseigenschaften, ihrer breiten Verwendbarkeit in Synthesen und der Möglichkeit zweidimensionaler Spin-Spin-Wechselwirkungen über das 1,3,5-Substitutionsmuster (Mataga-Polymer).^[11] Zudem kann die ferromagnetische Kopplung der *m*-Phenyl-Kopplungseinheit durch konformative Einschränkungen,^[8c] Arylsubstituenten^[4a, 12a] und die Verwendung von heteroaromatischen oder ionischen Derivaten^[8a] modifiziert werden. Diese „magnetische Feinabstimmung“ sollte interessante Entwicklungen neuartiger Polyyradikale veranlassen. Während die Wahl der Kopplungseinheit für die Spinnultiplizität von Tri- und Tetraradikalen besonders kritisch ist, scheint der Typ des Spinträgers (C^\bullet , N^\bullet , O^\bullet) eine untergeordnete Rolle zu spielen, zumindest bei der *m*-Phenyl-Kopplungseinheit. Daher liegen selbst das heterosubstituierte Triradikalkation **3** und das Tetraradikalanion **11** im High-Spin-Grundzustand vor, ebenso ihre neutralen Analoga **5** und **10**.

Tri- und Tetraradikale können sehr leicht ESR-spektroskopisch detektiert und identifiziert werden, mit Ausnahme von ESR-inaktiven Singulett-Tetraradikalen wie **14** und **15** (in diesen Fällen wurde das Fehlen von ESR-Signalen als Beweis für die Singulett-Multiplizität aufgefaßt).^[7, 8b] Quartett- und Quintettzustände zeichnen sich durch sehr markante ESR-Spektren aus, aus denen die charakteristischen Nullfeldparameter der entsprechenden Tri- und Tetraradikale erhalten werden können und die eine empfindliche Sonde für deren Detektion sind. Außerdem kann über die Temperaturabhängigkeit der ESR-Signalintensität (Curie-Auftragung) der Quartett- oder Quintett-Zustand als Grundzustand identifiziert werden, und in einigen Fällen kann die Energielücke zu den unteren Spinzuständen, also zum Dublettzustand des Triradikals oder zum Triplett- und Singulettzustand des Tetraradikals, bestimmt werden.^[3, 8b]

Die Analyse der ESR-Spektren von High-Spin-Triradikalen und -Tetraradikalen wird heutzutage durch Computersimulation vereinfacht, doch haben experimentell erhaltene High-Spin-ESR-Spektren wesentlich zur Verfeinerung der theoretischen Modelle von Spin-Spin-Wechselwirkungen und der genauen Vorhersage der ESR-Parameter beigetragen.^[6–10] Die



ESR-Spektren, die während der Photolyse von Bis-1,2-Diazacyclen registriert werden,^[6–9] sind besonders lehrreich, da der stufenweise Stickstoffausstoß, d. h. die paarweise Bildung von Spinträgern, zunächst das Triplett-Diradikal-ESR-Spektrum liefert [Gl. (5)], falls die Diradikale keinen Singulett-Grundzustand aufweisen.^[7, 8b]



Bei der fortschreitenden Photolyse treten markante spektrale Veränderungen auf, die den Quintett-Tetraradikalen sehr zuverlässig zugeordnet werden können; im Idealfall werden alle Triplett-Diradikal-Intermediate in Tetraradikale überführt, so daß das reine Quintett-ESR-Spektrum zurückbleibt.

Magnetisierungsstudien bieten eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des High-Spin-Charakters von Tri- und Tetraradikalen und sind bezüglich der Anwendung als organische Ferromagnete die größte Hürde für jedes Polyyradikal. Die Spins in einer Probe ordnen sich in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld, der Menge und dem magnetischen Moment der paramagnetischen Moleküle und der Temperatur an, und der Ordnungsgrad ist als Magnetisierbarkeit oder magnetische Suszeptibilität meßbar.^[11] Die Auftragung der Meßdaten ermöglicht die Bestimmung der Spinnultiplizität eines Tri-, Tetra- oder höheren Polyyradikals. Abweichungen von den erwarteten Magnetisierungskurven können interpretiert werden im Sinne von 1. molekularen Defekten, 2. einem thermischen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spinzuständen und 3. einer Über-

lagerung einer intermolekularen Kopplung zwischen den paramagnetischen Molekülen.^[1, 10] Dieser Effekt ist ein Problem vieler organischer Tri- und Tetraradikale, weil die intermolekulare Kopplung oft antiferromagnetisch ist,^[1a, 11] was die praktische Verwendung als organische Ferromagnete in Frage stellt. Diese Einschränkung macht die Synthese von höheren, echten dreidimensionalen Polyyradikalalen notwendig oder erforderlich als Alternative geeignete Kristallpackungs-^[1c, 13] und Metallkoordinationsstrategien,^[4b, 11] um ferromagnetische Kopplung auch ohne kovalente Bindungen zu gewährleisten.

Stichwörter: ESR-Spektroskopie · Magnetische Eigenschaften · Radikale · Polyyradikale · Spinzustände

- [1] a) H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 346–351; b) H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1472–1474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1409–1411; c) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; d) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399–432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415; e) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871–893; f) J. A. Crayston, A. Iraqi, J. C. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *147*–153; g) M. Baumgarten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 1–104; h) M.-E. Brik, *Heterocycles* **1995**, *41*, 2827–2873.
- [2] A. Rajca, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9172–9179; *ibid.* **1996**, *118*, 8121–8126.
- [3] a) K. R. Stickley, T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 448–449; b) M. M. Wienk, R. A. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4492–4501.
- [4] a) J. Fujita, M. Tanaka, H. Suemune, N. Koga, K. Matsuda, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9347–9351; b) K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *ibid.* **1996**, *118*, 1803–1804.
- [5] J. Veciana, C. Rovira, N. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 57–64.
- [6] S. J. Jacobs, D. A. Dougherty, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1155–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1104–1106.
- [7] a) H. S. M. Lu, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 265–266; *ibid.* **1997**, *119*, 1428–1438; b) J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238–244.
- [8] a) A. P. West, Jr., S. K. Silverman, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1452–1463; b) S. J. Jacobs, D. A. Shultz, R. Jain, J. Novak, D. A. Dougherty, *ibid.* **1993**, *115*, 1744–1753; c) S. K. Silverman, D. A. Dougherty, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13273–13283.
- [9] W. Adam, C. van Barneveld, S. E. Bottle, H. Engert, G. R. Hanson, H. M. Harrer, C. Heim, W. M. Nau, D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3974–3975.
- [10] A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 806–816.
- [11] M. Baumgarten, L. Gherghel, T. Wehrmeister, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 175–178.
- [12] a) S. Fang, M.-S. Lee, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6727–6731; b) S. J. Getty, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *ibid.* **1994**, *116*, 1521–1527.
- [13] a) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, *363*, 147–149; b) M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4369–4379.