

Tripletzustände in der Organischen Chemie **

Von Harry Kureck *

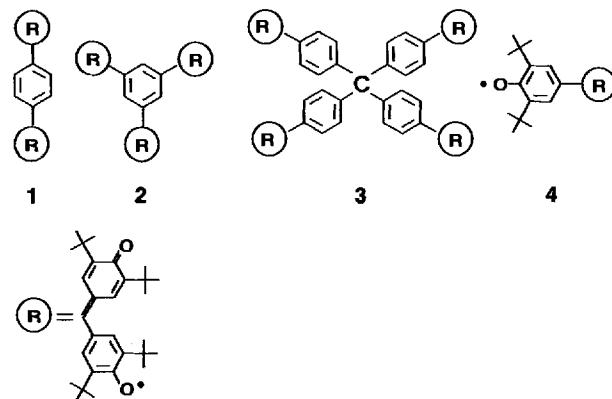
Als neuer Rekord auf dem Weg zu supermagnetischen Polycarbenen wurde – nach der im Jahre 1992 erfolgten Charakterisierung eines Hexacarbens im Tridecett-Grundzustand – die kürzlich in dieser Zeitschrift publizierte Synthese eines verzweigten Nonacarbens mit einem $S = 9$ -Grundzustand apostrophiert^[1]. Ein mit immerhin 18 ungepaarten Elektronen ungewöhnliches Molekül, wenn man bedenkt, daß Spinpaarung die Grundlage der chemischen Bindung darstellt. In der Carben-Chemie konnten derartige Systeme, wenn auch aus weniger Carbeneinheiten aufgebaut, mit der EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden, nämlich solche mit vier (Quintettzustand), sechs (Septettzustand) und zehn (Undecettzustand) ungepaarten Elektronen^[2].

An den Beginn der Geschichte der organischen Triplettmoleküle kann man durchaus die recht optimistische Ankündigung von J. U. Nef aus dem Jahre 1895 stellen: „Es wird nun meine nächste Aufgabe sein, das Methylen oder Derivate desselben... darzustellen“^[3]. Später wurde zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Carbenen postuliert, daß Singulett-Carbene stereospezifisch, Triplett-Carbene dagegen nicht stereospezifisch an die olefinische Doppelbindung addiert werden (Skell-Regel)^[4]. Nach den klassischen optischen Experimenten zum Methylen von Herzberg im Jahre 1961^[5] haben dann R. A. Bernheim et al. und E. Wasserman et al. 75 Jahre nach Nef das Stamm-Carben Methylen durch dessen Triplettzustand EPR-spektroskopisch eindeutig als die erwartete paramagnetische Spezies identifizieren können^[6].

Triplettmoleküle gewinnen in weiten Bereichen der Organischen, Bioorganischen und Biophysikalischen Chemie zunehmendes Interesse. Sie können nach Grund- und Anregungszuständen, in „eigentliche“ Triplettmoleküle, die durch eine starke Kopplung der ungepaarten Elektronen charakterisiert sind und Diradikale, die eine schwache Kopplung der ungepaarten Elektronen aufweisen, klassifiziert werden. Insbesonder letztere lassen sich noch weiter einteilen in Triplettmoleküle mit vollständig delokalisierten Triplettelektronen, die einem π -Elektronensystem gemeinsam angehören, und in Diradikale mit voneinander weitgehend lokalisierten π -Systemen der Radikalfragmente, für die im Grenzfall die sogenannte Punkt/Dipol-Näherung gilt. Diese Typen von Triplettzuständen zeigen deutlich unterschiedliche chemische und physikalische (magnetische) Eigenschaften.

Für die Beschreibung der Diradikale bieten sich die vom Phenoxyl ableitbaren, nach Galvin Coppinger benannten Galvinoxyle (Coppinger-Radikale) an^[7]. Verknüpft man beispielsweise zwei solche Komponenten über eine *p*-Phenylen-Brücke, so erhält man nach EPR-Untersuchungen das

Diradikal **1** mit einem Triplettgrundzustand, in dem die ungepaarten Elektronen schwach gekoppelt und in nahezu voneinander getrennten π -Systemen untergebracht sind. Daher läßt sich das Punkt/Dipol-Modell anwenden und aus dem Nullfeldaufspaltungsparameter ein gemittelter Abstand der ungepaarten Elektronen ermitteln, der gut mit der aus Molekülmodellberechnungen zugänglichen Struktur vereinbar ist. Verknüpft man drei Galvinoxyl-Fragmente über die 1,3,5-Positionen eines Benzolrings miteinander, so läßt sich mit der EPR- und Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Spektroskopie das Triradikal **2** im Quartettzustand identifizieren. Schließlich können vier Galvinoxyl-Einheiten *p*-ständig über eine Tetraphenylmethan-Brücke verknüpft werden, wodurch das Tetraradikal **3** mit tetraedrischer Symmetrie im Quintettzustand mit grundsätzlich dem Diradikal und dem Triradikal ähnlichen Eigenschaften entsteht. Weitere bekannte, verbrückte Radikale sind z.B. die Triphenylmethylradikal-Abkömmlinge Tschitschabini- und Schlenk-Kohlenwasserstoff, verdoppelte Cyclopentadienyl-Radikale (Ziegler-Radikale) oder verdoppelte Nitroxid-Radikale.



Führt man in das Galvinoxyl-Fragment eine weitere Phenoxyl-Komponente ein, so gelangt man zum Yang-Diradikal **4**, das einen interessanten Übergang in die Familie der eigentlichen Triplettmoleküle mit vollständiger Delokalisation der ungepaarten Elektronen in einem gemeinsamen π -System bietet, wobei hier deren Kopplung allerdings noch als schwach zu klassifizieren ist. Tatsächlich ergeben EPR- und ENDOR-Untersuchungen ein Diradikal im Triplettzustand mit dreizähliger Symmetrie, also Delokalisation der beiden ungepaarten Elektronen über die drei propellerartig angeordneten, substituierten Phenyl-Flügel und damit deren völlige Gleichwertigkeit. In diesem Zusammenhang sind neueste Untersuchungen aus dem Laboratorium von H. Bock über die erfolgreiche Kristallisation und Röntgenstrukturanalyse des Yang-Biradikals von besonderem Interesse^[8], bestätigen sie doch die Ergebnisse der in Lösung durchgeföhrten spektroskopischen Untersuchungen und damit die Axialsymmetrie des Moleküls mit gleichartig aus der Ebene um ca. 30° herausgedrehten Phenoxyringen. Aus quanten-

[*] Prof. Dr. H. Kureck

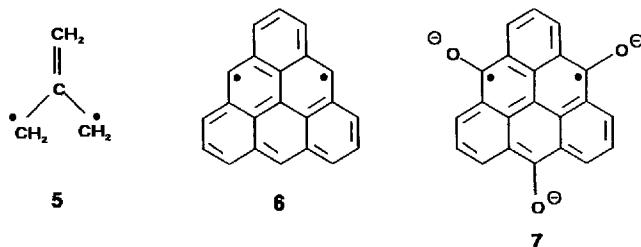
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-4248

[**] Priv.-Doz. Dr. B. Kirste, Berlin, danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts und für langjährige gemeinsame Spektroskopie an Diradikalen.

mechanischen Berechnungen ergibt sich, daß die Spindichte der ungepaarten Elektronen zu etwa 50 % an den äußeren Zentren des Moleküls lokalisiert ist, während die Ladungsordnungen an diesen Positionen vernachlässigbar klein sind.

Ein dem Yang-Diradikal strukturverwandtes, echtes Grundzustands-Triplettmolekül mit einem gegenüber dem Singulettzustand um etwa 110 kJ mol^{-1} stabileren Triplettzustand ist das axialsymmetrische Trimethylenmethan **5**, dessen beide entartete HOMOs nach der Hundschenschen Regel mit jeweils einem Elektron gleichen Spins besetzt sind^[9].

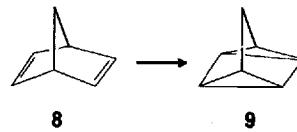
Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffe, wie Triangulen **6** (Clar-Kohlenwasserstoff), von denen sich keine klassischen Kekulé-Strukturen formulieren lassen, zeichnen sich dadurch aus, daß nicht alle Spins der Elektronen des π -Systems gepaart sind. Das Triangulen mit zwei halbbesetzten entarteten MOs sollte daher einen Triplettgrundzustand haben und paramagnetisch sein, was aber bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Kürzlich konnte jedoch ein Derivat, das Trianion **7** des Tioxotriangulens, dargestellt und EPR-spektroskopisch als Diradikal-Triplettmolekül von dreizähliger Symmetrie identifiziert werden^[10]. Das Diradikal ist unter Sauerstoffausschluß selbst bei Raumtemperatur bemerkenswert stabil.



Triplettzustände haben auch in der Geschichte des Aromatizitätskonzeptes [$(4n + 2)\pi$ -Elektronen, Hückel-Regel] mit dem Nachweis eines antiaromatischen $4n\pi$ -Elektronen-Moleküls eine Rolle gespielt. Vor genau zwanzig Jahren gelang es in einer für die Chemie und Spektroskopie der Elektronenspinzustände höherer Multiplizität fundamentalen Arbeit drei Arbeitsgruppen in gemeinsamer Anstrengung, EPR-spektroskopisch den nach einfachen HMO-Vorstellungen vorhergesagten Triplettgrundzustand für das unsubstituierte Cyclopentadienyl-Kation und damit dessen „antiaromatischen“ Charakter nachzuweisen^[11]. In diesem Zusammenhang soll die antiaromatische Verbindung par excellence, Cyclobutadien, nicht unerwähnt bleiben, für das über Jahrzehnte ein Triplettgrundzustand vorhergesagt worden war. Insbesondere die Untersuchungen von G. Maier et al.^[12] (photochemische Erzeugung und Matrixisolation von Cyclobutadien bei tiefen Temperaturen) und von D. C. Cram et al.^[13] (Zähmung und damit Stabilisierung des Cyclobutadiens in einem Hemicarceranden selbst bei Raumtemperatur) haben für die „Mona Lisa der Organischen Chemie“^[13] einen Singulettgrundzustand ergeben^[14].

Bisher wurden ausschließlich – aus der Molekülgeometrie resultierende – Triplettgrundzustände betrachtet. Triplettanregungszustände sind in der Photochemie in mechanistischer und (wegen ihrer im Vergleich zu Singulettanregungszuständen langen Lebensdauer) auch in präparativer Hinsicht von Bedeutung. Als Beispiel sei die doppelte Photocyclisierung von Norbornadien **8** diskutiert. Während Norbornadien **8**

bei Bestrahlung nur mäßig zu Quadricyclan **9** reagiert, verläuft diese Photoreaktion durch Zusatz geringer Mengen an Benzophenon in hoher Ausbeute. Offensichtlich wird das Substrat durch den Sensibilisator mit großer Effizienz unter Strukturänderung in den Triplettzustand überführt, wobei eine für den Ringschluß optimale Geometrie eingestellt wird^[15].



Gegenwärtig kann man der Versuchung nicht widerstehen, die Modemoleküle der 90er Jahre, die Fullerene, in die Beschreibung von *Highlights* einzubeziehen. Bei den intensiven Untersuchungen dieser molekularen Fußbälle wurden photochemisch auch Triplettzustände in Lösung, in flüssigkristalliner Matrix und im Festkörper erzeugt. Die Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse, z.B. die eindeutige Identifizierung der Triplettzustände und ihre Unterscheidung von Dublettzuständen, ist Gegenstand anhaltender Diskussion. Offensichtlich ist aber der Triplettzustand durch Jahn-Teller-Störung nicht I_h -symmetrisch, und die beiden Jahn-Teller-Zustände wandeln sich schnell ineinander um^[16].

Triplettzustände sind auch von aktueller Bedeutung in der Photobiologie. Hier sei die im Primärschritt in den Reaktionszentren des Photosyntheseapparates erfolgende licht-induzierte Ladungstrennung angeführt^[17]. Nach heutiger Erkenntnis erfolgen diese Elektronentransferschritte zwar über Singulettzustände, Triplettzustände können aber dann auftreten, wenn beispielsweise durch zu intensive Lichteinstrahlung der Elektronenfluß in der Transportkette „verstopft“ ist. Dann kann unter Elektronenrücktransfer der Triplettzustand des primären Donators, also des Chlorophylls oder des Bakteriochlorophylls, entstehen. Diesen Zustand kann man auch künstlich durch Vorreduktion des Chinons erzwingen, das als primärer Elektronenacceptor dient, weil dann die vollständige Ladungstrennung des Primärprozesses blockiert ist. Bei der Untersuchung von Photosynthese-Modellverbindungen aus Porphyrin-Donatoren und Chinon-Acceptoren konnten ebenfalls Triplettzustände und Triplett-elektronentransferprozesse zwischen diesen nachgewiesen werden, wobei die Membranorientierung der nativen Pigmente durch Einbau der Donator/Acceptor-Systeme in Flüssigkristalle modelliert werden kann^[18].

Zum Schluß sollen noch zwei nachgerade dem Reich der Kuriositäten entstammende Experimente erwähnt werden: 1. Bestrahlt man Dibenzylketon (vorteilhaft in micellaren Systemen), so bildet sich durch homolytische Bindungsspaltung zwischen Carbonyl-C-Atom und CH_2 -C-Atom das entsprechende Radikalpaar mit Triplettcharakter. Sorgt man für eine lange Lebensdauer dieser Radikalpaare im Lösungsmittelkäfig – oder in einer Micelle –, so bekommen die Moleküle, die ein Carbonyl- ^{13}C -Atom haben, durch ^{13}C -Hyperfeinwechselwirkung schneller Singulettcharakter und können rekombinieren. So kann man im rückgebildeten Edukt mit Sonnenlicht und Seife eine ^{13}C -Anreicherung erreichen^[19]. 2. Zerkleinert man die Mischung der Kristalle eines Donators (Zinktetraphenylporphyrin) und eines Acceptors

(substituierte Chinone) in einem Achatmörser, so kann man intensive, typische EPR-Pulverspektren eines Tripletzgrundzustandes beobachten, für dessen Bildung die Autoren einen mechanochemisch induzierten Elektronentransfer unter Bildung des stabilen Diradikals Zinktetraphenylporphyrin-Radikalkation/Semichinon-Radikal annehmen^[20].

Tripletzustände sind nicht nur von hohem diagnostischen Wert für quantenmechanische oder mechanistische Studien, sie sind auch für anwendungsorientierte Forschungsfelder von Bedeutung. Für die Materialwissenschaften sind Anregungszustände der Fullerene im Festkörper und kristalline Tripletz-Diradikale, wie das beschriebene Yang-Diradikal, von Interesse wegen ihres möglichen Ferromagnetismus. In der Photosyntheseforschung sind Beiträge zum Verständnis der hohen Effizienz der photosynthetisierenden Systeme zu erwarten, was unter anderem bei der Entwicklung nachwachsender Rohstoffe oder allgemeiner der Nutzung und Speicherung der Sonnenenergie von Bedeutung sein könnte.

- [1] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fujioka, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1484; N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 872; Übersicht: H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 346.
- [2] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 235; T. Takui, K. Itoh, *ibid.* **1973**, *19*, 120; I. Fujita, Y. Teki, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, H. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4074.
- [3] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, 287, 359.
- [4] P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4496.
- [5] G. Herzberg, *Proc. R. Soc.* **1961**, *262A*, 291.
- [6] R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, J.

Chem. Phys. **1970**, *53*, 1280; E. Wasserman, W. A. Yager, V. J. Kuck, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 409.

- [7] K. Schubert, B. Kirste, H. Kurreck, *Angew. Chem. 1983*, *95*, 149, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 150; M. Grimm, B. Kirste, H. Kurreck, *ibid.* **1986**, *98*, 1095 bzw. **1986**, *25*, 1097; B. Kirste, M. Grimm, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 108, zit. Lit.
- [8] H. Bock, A. John, Z. Havlas, J. W. Bats, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 416, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 416.
- [9] O. Claesson, A. Lund, T. Gillbro, T. Ichikawa, O. Edlund, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1463, zit. Lit.; vgl. auch G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Lanz, R. Troß, D. Jürgen, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 74.
- [10] G. Alinson, R. J. Bushby, J.-L. Paillaud, D. Odumole, K. Sales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2062.
- [11] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017.
- [12] G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, *Angew. Chem. 1976*, *88*, 252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 226.
- [13] D. C. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. 1991*, *103*, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024.
- [14] Vgl. hierzu auch T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343; zit. Lit.; J. Wirz, A. Krebs, H. Schmalstieg, H. Angliker, *Angew. Chem. 1981*, *93*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 192.
- [15] G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2532.
- [16] G. Closs, P. Gautam, D. Zhang, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5228; M. Terazima, N. Hirota, H. Shinohara, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 333; H. Levanon, V. Meiklyar, A. Michaeli, S. Michaeli, A. Regev, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6128; E. J. J. Groenen, O. G. Poluckov, M. Matsushita, J. Schmidt, J. H. van der Waals, G. Mcijer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 314.
- [17] Aktuelle Beiträge beispielsweise in *Chlorophylls* (Hrsg.: H. Scheer), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1991**, zit. Lit.
- [18] K. Hasharoni, H. Levanon, J. von Gersdorff, H. Kurreck, K. Möbius, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2916, zit. Lit.
- [19] N. J. Turro, B. Kraeutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7432.
- [20] S. D. Chemerisov, O. Ya. Grinberg, D. S. Tipkin, Ya. S. Lebedev, H. Kurreck, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.

Schnelle Festkörperchemie: Reaktionen unter Einwirkung von Mikrowellen

Von Rüdiger Kniep*

Man nehme: Kupfer (Pulver), Indium (Pulver) und Schwefel (Pulver) – alle Pulver etwa 100 bis 300 mesh Partikelgröße – im molaren Verhältnis 1:1:2, erzeuge ein homogenes Gemisch, fülle dieses in eine Quarzglas-Ampulle, schmelze diese am Vakuum (ca. 10^{-3} Torr) ab, lege die Ampulle in einen gebräuchlichen Mikrowellenofen und „bestrahle“ sie mit 400 W bei 2450 MHz. Nach 5–10 Sekunden beobachtet man in der Ampulle bereits „blaue Blitze“, die auf die Bildung eines Schwefel-Plasmas zurückzuführen sind. Nach Abklingen der Lichterscheinungen, d.h. etwa weiteren 40–50 Sekunden, wird die Ampulle aus dem Mikrowellenofen herausgenommen und zur Homogenisierung des Ampullen-Inhalts geschüttelt. Der Vorgang ist insgesamt dreimal durchzuführen. Die Dauer des Experiments beträgt also wenig mehr als 180 Sekunden. *Ergebnis:* Kristallines CuInS₂ (Chalkopyrit-Struktur); Nebenprodukt: geringe Anteile amorphen Phasen. *Identifizierung/Charakterisierung:* Röntgenpulvermethoden, Rasterelektronenmikroskopie, energie-

dispersive Röntgenanalyse und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. *Bemerkenswert:* 1. die schnelle Reaktion; 2. die Tatsache, daß die Ampulle bei den zumindest lokal auftretenden Temperaturen von mehr als 1000 °C – man denke an den Dampfdruck des (noch) nicht umgesetzten Schwefels! – nicht explodiert. *Quelle des „Rezepts“:* eine Veröffentlichung von C. C. Landry und A. R. Barron^[1], die die von A. G. Whittacker und D. M. P. Mingos^[2] erstmals für binäre Chalkogenide erarbeitete Methode auf ternäre Halbleitermaterialien des Chalkopyrit-Typs übertragen haben.

Was ist nun so „aufragend“? „Mikrowelle“ in der Küche – das ist hinlänglich bekannt. „Mikrowelle“ in der „Lösungsmittel- und Molekulchemie“ – das kennt man auch (hier „koppeln“ natürlich ebenfalls die polaren Komponenten)^[3]. „Mikrowelle“ zur Darstellung von Diamant (z.B. microwave plasma chemical vapor deposition)^[4] – das sollte sich herumgesprochen haben. Mit „Mikrowelle“ können auch einige Oxide auf gut 1000 °C aufgeheizt werden^[5, 6]. Metalle („am Stück“ oder in Schichten) neigen dagegen unter Mikrowellenbestrahlung zu Plasmaentladungen und sind damit – nach herkömmlicher Meinung – eher ungeeignet, auf diesem Wege erhitzt zu werden.

[*] Prof. Dr. R. Kniep

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/16-4073