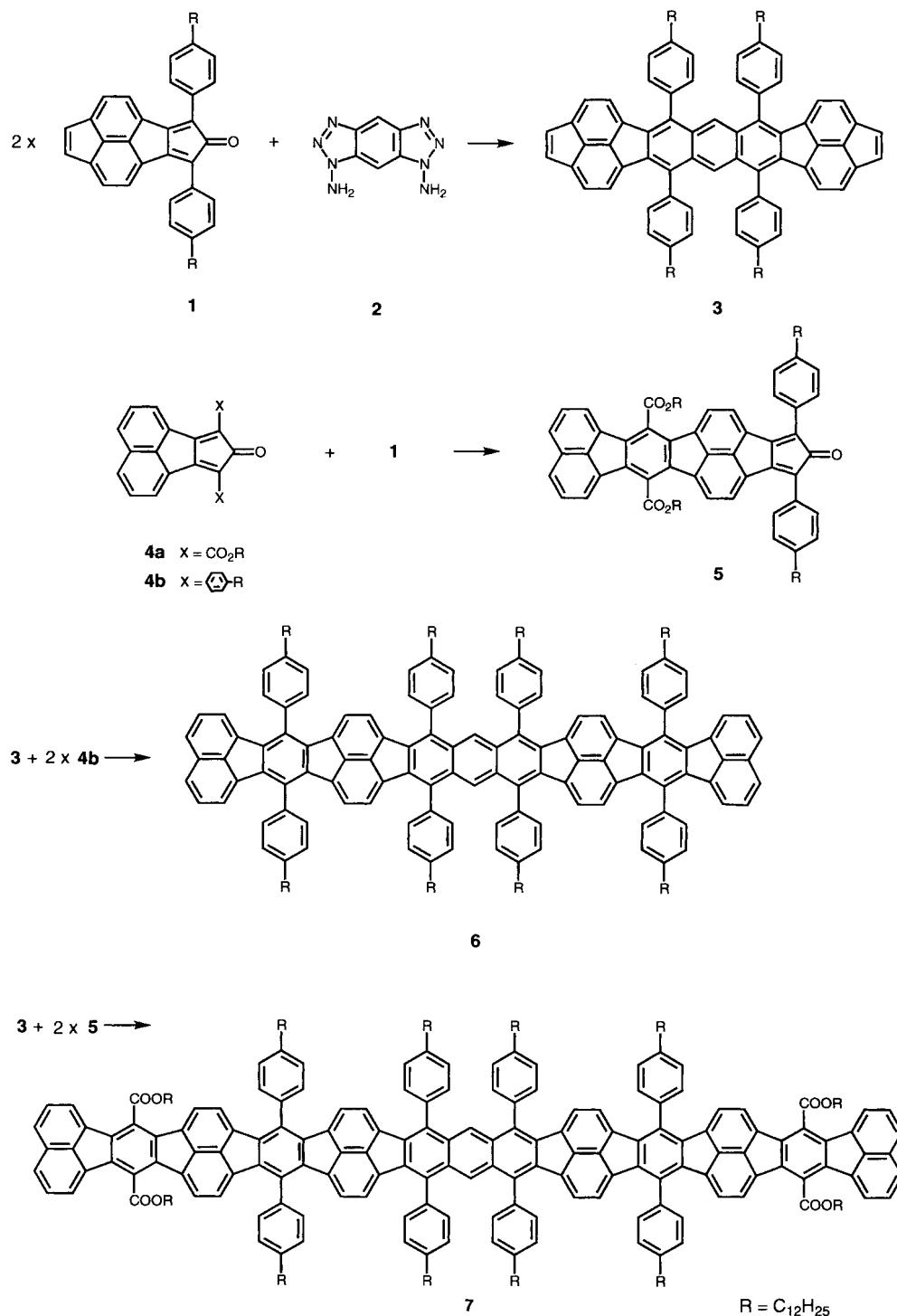


Nanometergroße polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe**

Benedikt Schlicke,
Arnulf-Dieter Schlüter,*
Petra Hauser und
Jürgen Heinze

Sowohl die Entdeckung der Fullerene mit all ihren faszinierenden Eigenschaften^[1] als auch die Fortschritte im Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAHs) und anderer ungesättigter Verbindungen^[2] haben die Forschung auf dem Gebiet ungesättigter Verbindungen aller Art erheblich stimuliert. Vor ein paar Jahren wurde eine zweistufige Synthese vollständig ungesättigter, doppelsträngiger Polymere etabliert. Diese nutzt die Diels-Alder (DA)-Polyaddition ungesättigter difunktioneller Monomere und die Dehydrierung oder Dehydratisierung der zunächst erhaltenen Polymervorstufe.^[3, 4] Diese Reaktionen wurden nun angewendet, um die Größe ausgedehnter, monodisperser und definierter PAHs bis an die (gegenwärtigen) Grenzen voranzutreiben. Wir berichten hier über die Synthese der neuen PAHs **6** und **7**, die 19 bzw. 29 kondensierte Fünf- und Sechsringe enthalten, sowie über ihre chemische, elektrochemische und optische Charakterisierung.

Die Synthesestrategie besteht in der linearen Erweiterung der difunktionellen zentralen Baueinheit **3** durch DA-Terminierung mit den Cyclopentadienonen **4b**^[5] oder **5**. Verbindung **3** ist aus **1**^[3d] und der Bisarinvorstufe **2**^[6] zugänglich. Das ausgedehntere Analogon des Cyclopentadienons **4**, Verbindung **5**, wurde durch Cycloaddition des



[*] Prof. Dr. A.-D. Schlüter, Dr. B. Schlicke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin

Telefax: Int. + 30/8383357
E-mail: adschlu@chemie.fu-berlin.de

Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. P. Hauser
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. Roelofs, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, danken wir für die τ -Messungen mit **6** und **7**, Frau Prof. Röder, Fachbereich Physik der Humboldt-Universität Berlin, für die Bestimmung der Quantenausbeuten, Dr. Francke, Freie Universität Berlin, Dr. Just, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, und Dr. Räder, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, für die Aufnahme der LDI-TOF-Massenspektren und die Hilfe bei deren Interpretation. J. Full danken wir für die Unterstützung bei einigen Experimenten.

Diens **4a** an die dienophile Gruppe von **1** synthetisiert. Diese Reaktion ist deutlich schneller als die Selbstaddition^[3c, d] des DA-Monomers **1**, da die Cyclopentadienoneinheit von **1** bei dieser inversen DA-Reaktion weniger reaktiv ist als die durch die elektronenziehenden Estergruppen aktivierte von **4a**. Der sehr geringe Anteil an Oligomeren von **1** (< 2 %) bei der Synthese von **5** wurde bei der Aufarbeitung entfernt, und die Zielverbindung wurde in 91 % Ausbeute isoliert. Im abschließenden Schritt wurden zwei Äquivalente **4b** oder **5** mit **3** zu den PAHs **6** bzw. **7** umgesetzt. Beide Verbindungen fielen nach säulenchromatographischer Reinigung in 85 bzw. 92 % Ausbeute an. Wegen der Dodecylketten sind diese sehr ausgedehnten, flachen (brettartigen) Moleküle bei Raumtemperatur ungewöhnlich gut

in gängigen organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , Chloroform, Toluol und THF löslich. So betragen die Sättigungskonzentrationen von **6** und **7** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur 5.0 bzw. 4.5 g L^{-1} (1.8 bzw. 1.1 mmol L^{-1}). Die NMR-Spektren, inklusive der Intensitätsverhältnisse, stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Die LDI-TOF-Massenspektren zeigen Molekülionenpeaks bei 2778 (**6**) und 4024 kDa (**7**), aber keine Signale bei höheren Massen^[7] (LDI-TOF-MS = Laser-desorptions/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie). Die Elementaranalyse von **7** lieferte korrekte Daten.^[8] Die Elutionskurven der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC; gegen Polystyrol-Standard) sind monomodal und geben $M_n = 3380$ ($M_w/M_n = 1.02$) (**6**) und $M_n = 4280$ ($M_w/M_n = 1.03$) (**7**).

Die Verbindungen **6** und **7** wurden cyclovoltammetrisch untersucht (Tabelle 1).^[9] Die Experimente wurden in Tetrahydrofuran (Reduktionen) und Dichlormethan (Oxidationen) unter

Tabelle 1. Redoxpotentiale ([V] gegen Ag/AgCl) von **6** und **7**[a].

$E_{1/2}^{\text{R}}$	$E_{1/2}^5$	Reduktion				Oxidation				
		$E_{1/2}^4$	$E_{1/2}^3$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^3$	$E_{1/2}^4$	
6	-3.10	-2.92[b]	-2.00	-1.82	-1.50	-1.40	+0.89	+1.28	+1.54	
7	-2.55	-2.42	-2.16	-2.04	-1.41[b]	-1.13[b]	+0.85	+1.21	+1.34	+1.52

[a] Die Cyclovoltammogramme wurden in THF/TBAPF₆ (Reduktionen) und CH_2Cl_2 /TBAPF₆ (Oxidationen) bei -40°C aufgenommen (Vorschubgeschwindigkeit 200 mVs^{-1} ; TBA = Tetrabutylammonium). [b] Zwei-Elektronen-Übergang.

extrem wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Der Beginn der Reduktions- und Oxidationsübergänge von **7** ist im Vergleich zu denen von **6** zu niedrigeren Energien verschoben. Verbindung **6** kann zum Heptaanion und **7** bis zum Octaanion in einem relativ kleinen Potentialbereich reduziert werden (Abb. 1). Fullerene dagegen können nur zum Hexaanion reduziert werden.^[1, 10] Aus **6** und **7** lassen sich persistente Tri- bzw. Tetrakationen bilden. Die Redoxzustände sind stabil, ihre Lebensdauern liegen im Bereich von Sekunden. Während der Reduktion kommt es bis zum Tetraanion zu Zwei-Elektronen-Übergängen, wohingegen bei der Oxidation klar getrennte Ein-Elektronen-Übergänge auftreten. Dies ist überraschend, da typischerweise die energetische Anordnung von Reduktion und Oxidation symmetrisch ist.

Einige optische Eigenschaften von **6** und **7** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Absorptionsbanden bei größter Wellen-

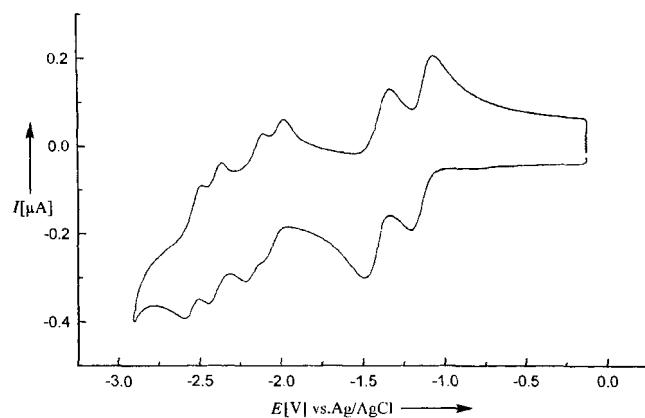


Abb. 1. Reduktionsteil des Cyclovoltammogramms von **7** in THF/TBAPF₆ bei -40°C (Vorschubgeschwindigkeit 200 mVs^{-1}).

Tabelle 2. Absorptions- und Emissionsmaxima, Fluoreszenz-Quantenausbeute (Φ_F), Stokes-Verschiebung und Lebensdauern τ der angeregten Zustände von **6** und **7**.

Farbe	Absorption $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	$\lg \varepsilon$	Emission $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	Φ_F	Stokes- Versch. [ns]	τ [nm]	
6	rot	582	5.28	597	0.81	17	2.76
7	grün	611	5.21	641	0.01	30	0.74

länge (${}^1\text{L}_a$) weisen ein typisches Schwingungsaufspaltungsmuster auf (Abb. 2). Die Fluoreszenzspektren zeigen kleine Stokes-Verschiebungen, die auf die große Steifheit der Moleküle zurückzuführen sind.^[11] Die Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ ist für die kürzere Verbindung hoch, für das längere Areal dagegen überraschend klein.^[12] Offenbar liegt die Lebensdauer der angeregten Zustände (τ) in der Größenordnung von Nanosekunden, wie es bei Anthracen und Perylen der Fall ist.^[13]

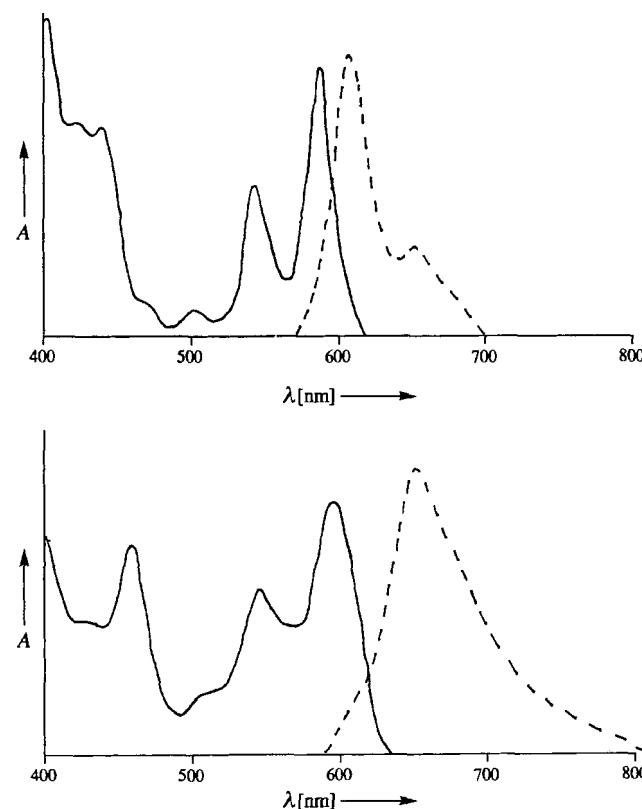


Abb. 2. Absorptions- und Emissionspektren von **6** (oben) und **7** (unten) in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Wir haben eine einfache Route zu monodispersen PAHs von 3.0 (**6**) und 4.5 nm (**7**) Länge vorgestellt, die sich trotz ihrer beträchtlichen Größe wie Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht handhaben und charakterisieren lassen. Nach unserer Kenntnis ist der PAH **7** die ausgedehnteste, vollständig charakterisierte, aromatische Verbindung, die bis heute bekannt ist.

Eingegangen am 7. März 1997 [Z 10209]

Stichworte: Arene · Cyclovoltammetrie · Diels-Alder-Reaktionen · Fluoreszenz · Polycyclen

Tabelle 3. Physikalische und spektroskopische Daten von **6** und **7**.

6: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6$ (d, $J = 8.2$ Hz, 4 H, 3,4,18,19-H), 7.6 (s, 2 H, 11,26-H), 7.4 (d, $J = 8$ Hz, 8 H, Phenyl-H), 7.4 (d, $J = 8$ Hz, 8 H Phenyl-H), 7.3 (dd, $J = 8.1$, 7.1 Hz, 4 H, 2,5,17,20-H), 7.2 (d, $J = 8$ Hz, 8 H, Phenyl-H), 7.2 (d, $J = 8$ Hz, 8 H, Phenyl-H), 6.7 (d, $J = 7.1$ Hz, 4 H, 1,6,16,21-H), 6.3 (dd, 8 H, 8,9,13,14,23,24,28,29-H), 2.8 (t, $J = 7.1$ Hz 8 H, α -CH), 2.6 (t, $J = 7.5$ Hz, 8 H, α -CH), 1.8 (m, 8 H, β -CH), 1.7 (m, 8 H, β -CH), 1.4 (m, 144 H, Alkyl-H), 0.9 (m, 24 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.6$ und 142.0 (7,10,12,15,22,25,27,30-, Phenyl-C), 139.3, 137.3, 136.6, 135.6, 134.9, 134.6, 133.1, 132.2, 129.5, 129.2, 128.7, 128.4, 128.2, 126.3, 122.9 (1,2,3,4,5,6,16,17,18,19,20,21-C), 122.8 (11,26-C), 35.9 (α -C), 32.0, 31.6, 29.7, 29.5, 22.7, 14.1 (Alkyl-C); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 582.2 (5.276), 537.8 (5.073), 499.8 (4.644), 434.9 (5.103), 415.4 (5.068), 393.3 (5.231), 317.4 (5.053) nm

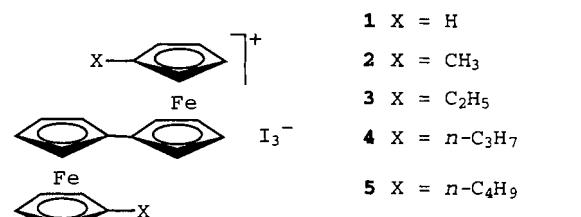
7: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.9$ (2d, $J = 8.2$, 7.2 Hz, 8 H, 1,3,4,6,22,24,25,27-H), 7.6 (m, 6 H, 2,5,14,23,26,35-H), 7.4 (2d, $J = 7.9$, 16 H, terminale Phenyl), 7.2 (m, 16 H, interne Phenyl), 6.3 (m, 12 H, 9,11,12,16,17,19,30,32,33,37,38,40-H), 4.6 (t, $J = 6$ Hz, 8 H, α -CH (Ester)), 2.8 (t, $J = 6.8$ Hz, 8 H, α -CH (Phenyl)), 1.8 (m, 24 H, β -CH), 1.2 (m, 216 H, Alkyl-H), 0.9 (m, 36 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.7$, 142.0, 140.0, 139.9, 138.3, 138.2, 136.9, 136.4, 136.1, 135.6, 135.2, 134.9, 134.7, 134.1, 133.9, 133.3, 133.0, 132.7, 129.3, 129.1, 128.5, 128.4, 127.7, 126.4, 125.4, 124.9, 124.3, 122.7 (arom. C), 66.2 (α -C, Ester), 37.6, 35.9, 32.0, 31.9, 31.6, 31.4, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.5, 26.9, 26.1, 24.9, 22.7, 22.6, 14.1 (Alkyl-C); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 611.2 (5.206), 563.2 (4.979), 474.3 (4.962), 399.9 (5.208) nm; C-H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{294}\text{H}_{362}\text{O}_8$ (4024.09): C 87.75, H 9.02; gef.: C 87.62, H 9.12

- [1] Siehe z. B.: A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [2] Siehe z. B.: *Conjugated Polymers* (Hrsg.: J.-L. Brédas, R. Silbey), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [3] a) A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 282; b) M. Löfller, A.-D. Schlüter, K. Gessler, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Brédas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2209; c) B. Schlicke, H. Schirmer, A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 544; d) B. Schlicke, J. Frahn, A.-D. Schlüter, *Synth. Met.* **1996**, 83, 173–176.
- [4] Für einen alternativen Zugang zu doppelsträngigen, ungesättigten Polymeren siehe: U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23.
- [5] Verbindung **4** wurde nach der Vorschrift von C. F. Allen, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 653, synthetisiert. Siehe auch: B. Schlicke, A.-D. Schlüter, *Synlett* **1996**, 425.
- [6] H. Hart, D. Ok, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 979. Siehe auch: M. Löfller, A.-D. Schlüter, *Synlett* **1994**, 75.
- [7] Die LDI-TOF-Massenspektren von **6**, **7** und anderen verwandten Verbindungen zeigen neben dem (wenig intensiven) Molekülionenpeak bei etwas niedrigeren Massen (deutlich intensivere) Signalmuster mit einer Gauß-förmigen Verteilung. Die aufeinanderfolgenden Peaks dieser Signalsätze haben eine konstanten Abstand von 28 Da. Die Gründe hierfür sind noch nicht verstanden. Eine mögliche systematische Verteilung der Molekulargewichte durch Einsatz von Reagentien mit einer entsprechenden Verteilung in den Alkylketten ist unwahrscheinlich: Über die gesamte Sequenz werden die Alkylketten als Bromide und Alkohole (siehe Lit. [3d, 5]) eingeführt, deren Reinheit zu größer als 98 % bestimmt wurde (GC).
- [8] Trotz mehrerer Versuche ist es uns nicht gelungen, korrekte elementaranalytische Daten für **6** zu erhalten; die H-Werte waren immer geringfügig zu niedrig.
- [9] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831.
- [10] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978; Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 781; K. Meerholz, P. Tschunko, J. Heinze, *J. Electroanal.* **1993**, 347, 425.
- [11] Zum Vergleich siehe: A. Bohnen, K.-H. Koch, W. Lüttke, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 525.
- [12] Die Ursache für die schwache Fluoreszenz von **7** wird gegenwärtig untersucht.
- [13] Siehe z. B.: W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, VCH, Weinheim, 1994.
- [14] Die Längen wurden mit Spartan Silicon Graphics, Version 4.1.1., unter Annahme einer planaren Konformation und ohne Einbeziehung der Wasserstoffatome berechnet.

Intramolekularer Elektronentransfer in gemischtvalentem [1',1'''-Dinaphthylmethyl-(biferrocen)]ium-triiodid: Struktur und Mößbauer-Spektrum**

Teng-Yuan Dong,* Xiao-Qian Lai, Zhi-Wei Lin und Kuan-Jiuh Lin

Der Elektronentransfer in chemischen^[1] und biologischen Systemen^[2] hat in den letzten Jahren beachtliche Aufmerksamkeit erregt. Erst kürzlich zeigten Untersuchungen zum Elektronentransfer in den gemischtvalenten (Biferrocen)ium-Komplexen **1–6**, daß die Umgebung eines Kations vielleicht der wichtigste Faktor für die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers ist.^[1c, 3] Die Verbindungen **1–6** haben un-

**1** $X = \text{H}$ **2** $X = \text{CH}_3$ **3** $X = \text{C}_2\text{H}_5$ **4** $X = n\text{-C}_3\text{H}_7$ **5** $X = n\text{-C}_4\text{H}_9$ **6** $X = \text{Benzyl}$ **7** $X = 1\text{-Naphthylmethyl}$

gewöhnliche temperaturabhängige Mößbauer-Spektren.^[4] Unterhalb von 77 K findet man jeweils zwei Doublets, die dem Fe^{II} - und dem Fe^{III} -Ion zugeordnet werden können (Elektronentransfergeschwindigkeit $< 10^7 \text{ s}^{-1}$). Bei allen Verbindungen bewegen sich die beiden Doublets mit steigender Temperatur aufeinander zu und fallen schließlich zu einem einzigen „valenzgemittelten“ Doublet zusammen. Hendrickson et al. schlugen vor,^[4] daß die Temperaturabhängigkeit des Mößbauer-Spektrums durch das Einsetzen von gitterdynamischen Effekten in Zusammenhang mit den Triiodid-Gegenionen und den Alkylsubstituenten zu standekommen. Bei tieferen Temperaturen (< 100 K) sind alle Teile des Kristallgitters statisch. Bei Temperaturerhöhung könnte die thermische Energie einen Wert erreichen, der ausreicht, einen kooperativen Phasenübergang im Kristallgitter auszulösen.^[3a] Ein kristallographischer Phasenübergang wurde in diesem Komplex nicht beobachtet. Wir glauben, daß der Übergang kontinuierlich (zweiter Ordnung) mit der Temperatur verläuft.

Der gemischtvalente Komplex **6** liegt in zwei verschiedenen kristallographischen Modifikationen vor, an denen deutlich wird, daß die Elektronentransfergeschwindigkeit extrem empfindlich auf Änderungen im Kristallgitter reagiert.^[3a] Man fand zwei morphologisch verschiedene Kristallsorten von **6**, Nadeln und Plättchen. Der nadelige Kristall mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ hat bis zu einer Temperatur von 25 K ein Mößbauer-Spektrum

[*] Prof. T.-Y. Dong, X.-Q. Lai, Z.-W. Lin
Department of Chemistry
National Sun Yat-Sen University
Kaohsiung (Taiwan)
Telefax: Int. 7/5253908

Dr. K.-J. Lin
The Institute of Chemistry
Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Council (NSC86-2113-M-110-003) und von der National Sun Yat-Sen University gefördert.