

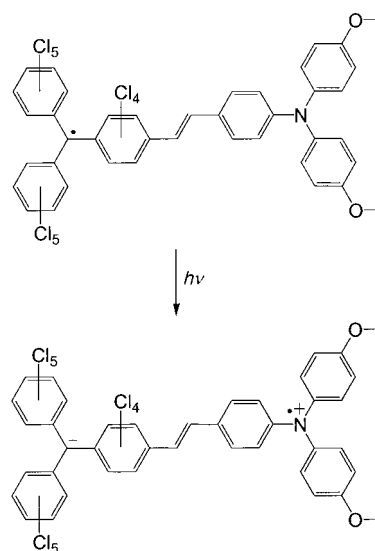
Synthese und photophysikalische Eigenschaften einer neutralen organischen gemischtvalenten Verbindung**

Alexander Heckmann, Christoph Lambert,*
Mark Goebel und Rüdiger Wortmann

Professor Jörg Daub zum 65. Geburtstag gewidmet

Rein organische gemischtvalente (MV-)Verbindungen sind von großem Interesse für die Untersuchung intramolekularer Elektronentransfer(ET)-Prozesse.^[1–5] Bei diesen MV-Verbindungen handelt es sich üblicherweise um Radikal-Ionen aus zwei Redoxzentren, die über eine gesättigte oder ungesättigte Brücke miteinander verbunden sind. Hier stellen wir sowohl die Synthese als auch die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der ersten organischen MV-Verbindung vor, die nicht geladen, sondern neutral ist (**1**, Schema 1).

MV-Verbindungen werden mittels einer Intervallenz-Charge-Transfer(IV-CT)-Bande charakterisiert, die zumeist im NIR-Bereich auftritt und mit einem optisch induzierten Ladungstransfer von einem Redoxzentrum zum anderen



Schema 1. Optisch induzierter ET-Prozess in **1**.

[*] Dipl.-Chem. A. Heckmann, Prof. Dr. C. Lambert
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Institut für Organische Chemie
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4606
E-mail: lambert@chemie.uni-wuerzburg.de

Dipl.-Chem. M. Goebel, Prof. Dr. R. Wortmann
Technische Universität Kaiserslautern
Physikalische Chemie
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (LA 991/7-3), dem Graduiertenkolleg 690 „Electron density: Theory and Experiment“ sowie der Degussa AG gefördert.

verbunden ist. Die elektronische Kopplung V zwischen den beiden diabatischen (formal nicht miteinander wechselwirkenden) Zuständen (die Ladung ist jeweils an einem der beiden Redoxzentren lokalisiert) ist dabei ein Maß für die elektronische Kommunikation zwischen diesen Zuständen und kann aus der IV-CT-Bande mittels Gleichung (1) be-

$$V = \frac{\mu_{eg}}{\Delta\mu_{12}} \cdot \tilde{\nu}_{\max} \quad (1)$$

stimmt werden. Dabei sind μ_{eg} das Übergangsdipolmoment, $\tilde{\nu}_{\max}$ die energetische Lage des Maximums der IV-CT-Bande und $\Delta\mu_{12}$ die diabatische Dipolmomentsdifferenz der beiden oben beschriebenen Zustände. Die diabatische Größe $\Delta\mu_{12}$ kann wiederum entweder aus dem effektiven ET-Abstand $e \times r$ abgeschätzt oder auf rein adiabatische (messbare) Größen mittels Gleichung (2) (Verallgemeinerte Mulliken-Hush-

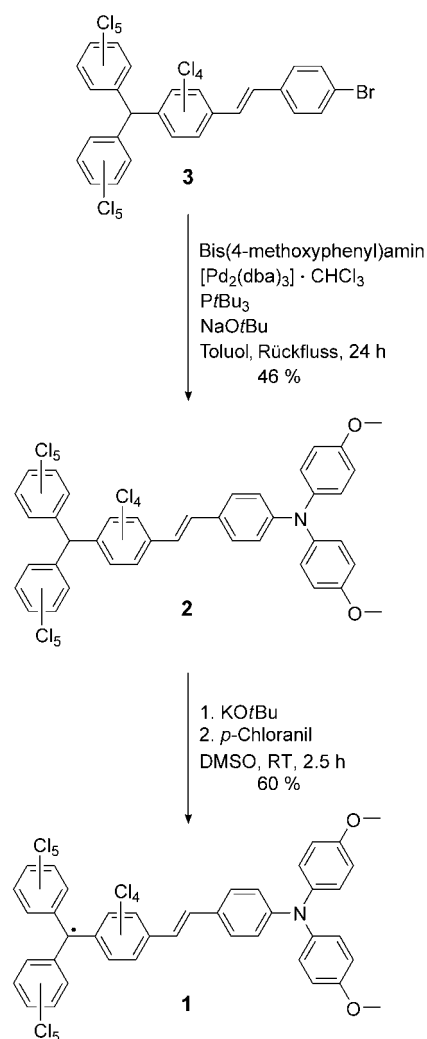
$$e r = \Delta\mu_{12} = \sqrt{\Delta\mu_{eg}^2 + 4\mu_{eg}^2} \quad (2)$$

Theorie, GMH)^[6-8] zurückgeführt werden, wobei es sich bei $\Delta\mu_{eg}$ um die Differenz der adiabatischen Dipolmomente des Grundzustandes und des angeregten IV-CT-Zustandes handelt. Sowohl die Abschätzung von $e \times r$, beispielsweise mithilfe des Abstandes der Redoxzentren, als auch die Bestimmung von $\Delta\mu_{eg}$ durch quantenchemische Methoden sind sehr ungenau,^[9] $\Delta\mu_{eg}$ kann jedoch experimentell durch elektrooptische Absorptionsspektroskopie (EOAM) bestimmt werden.^[10] Leider wird die Anwendung dieser Methode bei geladenen Verbindungen durch die im elektrischen Feld auftretende Ionenwanderung, die nur durch die Verwendung von Glas-Matrices verhindert werden kann, erschwert.^[11-13] Weitere Nachteile geladener MV-Verbindungen sind ihre geringe Löslichkeit, besonders in unpolaren Solventien,^[14-16] sowie das Auftreten von Ionenpaareffekten.^[17,18] Neutrale MV-Verbindungen, eine Verbindungsklasse, die nach unserem Kenntnisstand^[19] bisher noch nicht beschrieben wurde, weisen keinen dieser Nachteile auf.

MV-Radikalkationen aus zwei Triarylamin-Zentren^[20-22] und auf perchlorierten Triarylmethyl-Radikalen basierende MV-Radikalanionen^[23,24] sind gut untersucht, daher war es naheliegend, zur Herstellung eines neutralen MV-Systems diese beiden unterschiedlichen Redoxzentren z.B. mit einer Ethylen-Brücke zu verbinden. In der neutralen, rein organischen MV-Verbindung **1** liegen ein perchloriertes Triarylmethyl-Radikalzentrum als Acceptor und eine Triarylamin-Einheit als Donor vor.

Die Synthese von **1** ist in Schema 2 dargestellt. Die α -H-Verbindung **2** wurde durch eine Pd-katalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung des Stilben-Derivates **3**^[24] und Bis(4-methoxyphenyl)amin mit PtBu_3 als Ligand mit einer Ausbeute von 46 % erhalten. Wegen der geringen Acidität des α -H-Atoms in **2** wurde KOtBu in Dimethylsulfoxid verwendet, um das entsprechende Carbanion zu bilden, das anschließend mit *p*-Chloranil zum luftstabilen Radikal **1** in einer Ausbeute von 60 % oxidiert werden konnte.

Das Cyclovoltammogramm von **1** in einer Dichlormethan/Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat(TBAH)-Lösung zeigt einen reversiblen Oxidationsprozess bei $E_{1/2} = +240$ mV



Schema 2. Synthese des neutralen Radikals **1**.

gegen Ferrocen, der der Oxidation des Triarylamin-Zentrums zum Radikalkation zuzuordnen ist (Abbildung 1).^[25] Des Weiteren kann man eine reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -670$ mV beobachten, die der Reduktion des Kohlenstoff-Radikalzentrums zum Carbanion entspricht.^[24] Die große Differenz der Halbstufenpotentiale der beiden Redoxprozesse spiegelt die Nichtentartung der Redoxzentren wider, anders als bei den oben erwähnten Bis(triarylamin)- oder

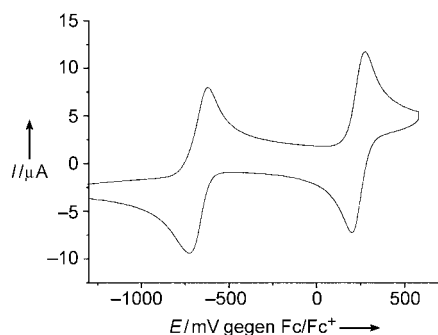


Abbildung 1. Cyclovoltammogramm des Radikals **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAH. Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 250$ mVs⁻¹.

Bis(perchlortriphenylmethyl)-MV-Verbindungen mit entarteten Energieniveaus.

Das ausgezeichnete Löslichkeitsverhalten von **1** ermöglichte es uns, die UV/Vis/NIR-Spektren in dreizehn unterschiedlichen Solventien – von völlig unpolaren (*n*-Hexan) bis zu stark polaren (Acetonitril) – zu untersuchen. Das Absorptionsspektrum von **1** (Abbildung 2) zeigt eine intensive Bande bei 25 500 cm⁻¹, typisch für perchlorierte Benzol-Derivate,^[26–28] und eine schwächere Bande bei 24 900 cm⁻¹, die dem Methoxy-substituierten Triarylamin-System zuzuordnen ist.^[29] Des Weiteren können zwei schwache, für perchlorierte Triarylme-

Tabelle 1: Absorptionsmaxima, Extinktionskoeffizienten und weitere Parameter^[a] in Solventien unterschiedlicher Polarität.

Solvens	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	ΔG^{00} [cm ⁻¹] ^[b,c]	λ_0 [cm ⁻¹] ^[b,d]	λ_v [cm ⁻¹] ^[b,e]	$\tilde{\nu}_v$ [cm ⁻¹] ^[b,f]
<i>n</i> -Hexan	12 300	4700	10 400	950	1500	1100
Cyclohexan	11 900	4600	10 300	1000	1350	1150
1,4-Dioxan	12 200	3900	9450	1850	1650	1400
Dibutylether	11 900	4200	9400	1700	1500	1400
Diethylether	11 900	4100	9000	2050	1650	1450
MTBE ^[g]	12 000	3700	8900	2200	1600	1450
Ethylacetat	12 000	3900	8250	2900	1600	1650
THF	11 600	3500	7900	3200	1400	1700
Dichlormethan	12 200	3600	8350	3000	1750	1550
Benzonitril	11 700	3600	7500	3550	1400	1800
2-Propanol	11 800	3900	8300	2750	1500	1650
Aceton	12 100	3600	7450	4000	1550	1850
Acetonitril	12 600	3400	7500	4350	1600	1850

[a] Erhalten durch Kleinste-Fehlerquadrate-Angleich an die IV-CT-Bande. [b] Alle Werte wurden mit einem maximalen Fehler von ± 50 cm⁻¹ mit Ausnahme des λ_0 -Wertes in 2-Propanol (± 100 cm⁻¹) bestimmt. [c] Differenz der freien Enthalpie zwischen diabatischem Grundzustand und angeregtem Zustand. [d] Äußere Reorganisationsenergie. [e] Innere Reorganisationsenergie. [f] Mittlere molekulare Schwingungsmode. [g] Methyl-*tert*-butylether.

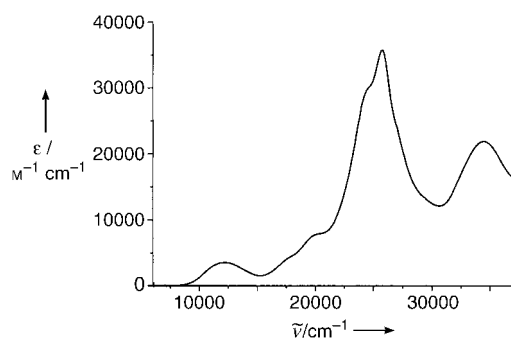


Abbildung 2: UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von **1** in CH₂Cl₂.

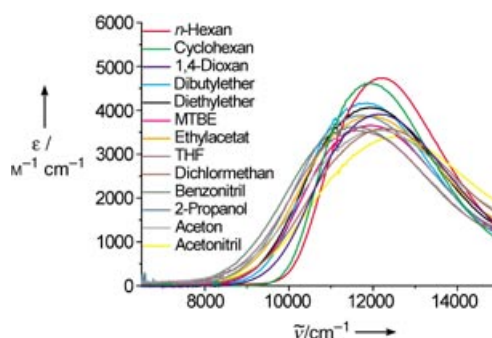


Abbildung 3: IV-CT-Bande von **1** in Solventien unterschiedlicher Polarität.

thyl-Radikal-Systeme charakteristische Banden bei 19 000 cm⁻¹ und 17 500 cm⁻¹ beobachtet werden.^[26] Wesentlich interessanter jedoch ist die schwache Absorptionsbande im NIR-Bereich bei etwa 12 000 cm⁻¹, die auf einen IV-CT-Prozess, verbunden mit einem intramolekularen Elektronentransfer von der Triarylamin-Einheit zum Radikal-Zentrum, zurückgeführt werden kann (Schema 1).

Überraschenderweise zeigt das Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{\max}$ der IV-CT-Bande von **1** eine schwache und auf den ersten Blick unsystematische Abhängigkeit von der Polarität des Solvens (Tabelle 1). Zudem sind in unpolaren Solventien wie *n*-Hexan die Extinktionskoeffizienten der IV-CT-Banden größer und die Halbwertsbreiten kleiner als in polaren Solventien wie Acetonitril (Abbildung 3). Zur Aufklärung dieses unerwarteten Verhaltens wurde eine Ausgleichsrechnung für die IV-CT-Banden in jedem Solvens gemäß dem Jortner-Modell^[30–32] durchgeführt. Dabei wird von einer mittleren Schwingungsmode, die quantenmechanisch behandelt wird, und einer klassischen Solvenskoordinate ausgegangen.^[5] Durch Variation der inneren Reorganisationsenergie λ_v , der äußeren Reorganisationsenergie λ_o , der Differenz der freien Enthalpie zwischen diabatischem Grundzustand und

angeregtem Zustand ΔG^{00} und der mittleren molekularen Schwingungsmode $\tilde{\nu}_v$ in Gleichung (3) mit dem Huang-Rhys-

$$\epsilon = \frac{8 N \pi^3}{3000 h \ln 10} n \tilde{\nu}_{\text{eg}}^2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^j}{j!} \sqrt{\frac{1}{4 \pi \lambda_o R T}} \exp \left[-\frac{(\tilde{\nu}_v + \lambda_o - \tilde{\nu} + \Delta G^{00})^2}{4 \pi \lambda_o R T} \right] \quad (3)$$

Faktor $S = \frac{\lambda_v}{\tilde{\nu}_v}$ konnte ein ausgezeichneter An- gleich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erzielt werden. In Abbildung 4 sind die so erhaltenen Ausgleichskurven für die IV-CT-Banden in *n*-Hexan, Benzonitril und Acetonitril gezeigt. Zudem sind die Ergebnisse aller Ausgleichsrechnungen in Tabelle 1 zusammengefasst. Aus diesen Daten wird klar, dass die überraschend niedrige Reorganisationsenergie in allen Solventien außer in *n*-Hexan und Cyclohexan vom solvensabhängigen Anteil λ_o dominiert wird.^[33]

Eine Auftragung jedes einzelnen Parameters gegen den Term $(D-1)/(2D+1) - 0.5(n^2-1)/(2n^2+1)$, der die Solvenspolarität beschreibt (D : Dielektrizitätskonstante, n : Brechungsindex des Solvens), lieferte sowohl für λ_o als auch für ΔG^{00} eine lineare Korrelation (Abbildung 5 a,b).^[34] Wie ursprünglich auf Grundlage der Marcus-Theorie^[35] erwartet, wurde ein Anwachsen der Solvensreorganisationsenergie λ_o

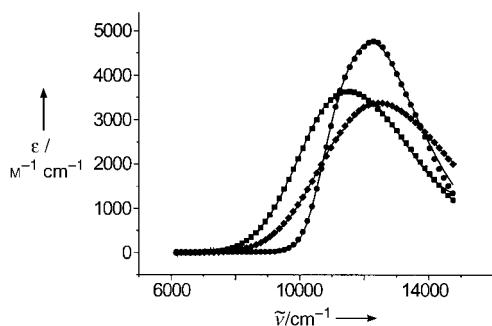


Abbildung 4. Ausgleichskurven für **1** in *n*-Hexan, Benzonitril und Acetonitril nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gemäß dem Jortner-Modell. ● Hexan, ■ Benzonitril, ◆ Acetonitril, — experimentell.

mit zunehmender Polarität des Solvens gefunden. Zudem nähert sich in völlig unpolarer Umgebung die Solvensreorganisationsenergie dem Wert Null an. Da der angeregte Zustand zwitterionischen Charakter aufweist, während der Grundzustand relativ unpolar ist (siehe unten), nimmt ΔG^{00} in gleicher Weise ab, wie λ_o zunimmt. Die oben beschriebene, schwache Solvensabhängigkeit der IV-CT-Bande kommt dadurch zustande, dass das gewöhnlich bei ionischen Verbindungen mit entarteten Redoxzuständen beobachtete negative solvatochrome Verhalten durch das positive solvatochrome Verhalten von ΔG^{00} kompensiert wird. Diese Art der Analyse liefert direkt einen Wert für ΔG^{00} in CH_2Cl_2 (8350 cm^{-1}), der gut mit der Differenz der Redoxpotentiale in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$ TBAH ($\Delta E = 910\text{ mV} \hat{=} 7340\text{ cm}^{-1}$) übereinstimmt. Wie erwartet ist die innere Reorganisationsenergie λ_v unabhängig von der Polarität des Solvens (Abbildung 5c). Außerdem ist eine schwache, aber systematische Abhängigkeit von $\tilde{\nu}_v$ vom Solvens (Abbildung 5d) zu erkennen, die auf eine unterschiedliche Gewichtung der molekularen Moden, aus denen sich die gemittelte Mode $\tilde{\nu}_v$ zusammensetzt, zurückzuführen sein sollte. Andererseits könnten durch diese Verschiebung auch Ungenauigkeiten der Theorie an sich kompensiert werden.

Weiterhin wurden die adiabatischen Dipolmomente des Grundzustandes ($\mu_g = 13 \pm 2 \times 10^{-30}\text{ Cm} = 3.9 \pm 0.6\text{ D}$), die Differenz der Dipolmomente zwischen adiabatischem Grundzustand und angeregtem Zustand ($\Delta\mu_{eg} = 64 \pm 4 \times 10^{-30}\text{ Cm} = 19 \pm 1\text{ D}$) sowie das Übergangsdipolmoment ($\mu_{eg} = 11.0 \times 10^{-30}\text{ Cm} = 3.30\text{ D}$) von **1** in 1,4-Dioxan wie in [10] beschrieben durch EOAM bestimmt. Mithilfe dieser Messergebnisse und unter Verwendung von Gleichung (2) wurde die diabatische Dipolmomentdifferenz ($\Delta\mu_{12} = 67.8 \times 10^{-30}\text{ Cm} = 20\text{ D}$) berechnet; diese entspricht einem effektiven diabatischen ET-Abstand von 4.2 \AA , der somit entscheidend kleiner als der C-N-Abstand der beiden Redoxzentren (12.3 \AA) ist. Aus den so erhaltenen Übergangsmomenten wurde zudem mit den Gleichungen (1) und (2) die elektronische Kopplung V berechnet. Wegen des relativ geringen effektiven ET-Abstandes sind das Übergangsdipolmoment $\mu_{eg} = 11.0 \times 10^{-30}\text{ Cm} = 3.30\text{ D}$ und dementsprechend auch die elektronische Kopplung $V = 2000\text{ cm}^{-1}$ auffallend klein; dies weist auf eine schwache elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren in **1** verglichen mit einer analogen,

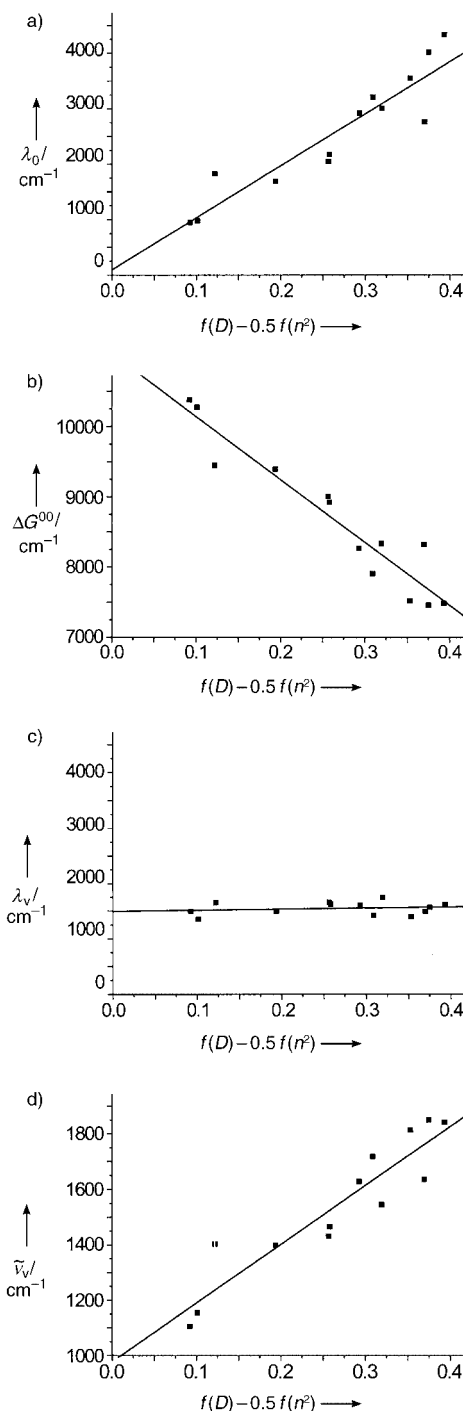


Abbildung 5. Auftragung von a) λ_o , b) ΔG^{00} , c) λ_v und d) $\tilde{\nu}_v$ gegen die Solvenspolarität $f(D) - 0.5 f(n^2)$, wobei $f(D) = (D-1)/(2D+1)$ ist und $f(n^2) = (n^2-1)/(2n^2+1)$.

aus zwei Triarylamin-Redoxzentren bestehenden MV-Verbindung^[33] hin. AM1-UHF-Berechnungen von **1** zeigten den Grund für die schwache Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren: Die sterische Abstoßung zwischen den perchlorierten Ringsystemen bewirkt eine Verdrillung des π -Systems.^[36] Dieser Effekt und die Tatsache, dass das β -LUMO hauptsächlich am zentralen Triarylmethyl-Kohlenstoff-p-Orbital konzentriert ist, während das β -HOMO über

die Triaryl-amino-Gruppe delokalisiert ist, führen zu einer nur schwachen Konjugation der aromatischen Redoxzentren (Abbildung 6).

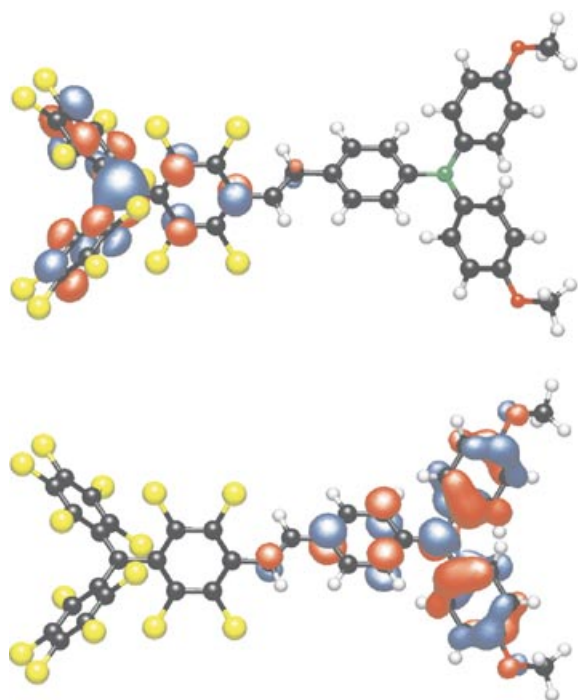


Abbildung 6. Durch AM1-UHF-Berechnungen energieminierte Struktur des Radikals **1**; β -HOMO (unten) und β -LUMO (oben).

Mittels der über die Jortner-Theorie bestimmten diabatischen Parameter sowie den über die GMH-Theorie erhaltenen Werten für die elektronische Kopplung V berechneten wir die adiabatischen Potentialkurven von **1** in *n*-Hexan und Acetonitril (Abbildung 7). Aus diesem Diagramm wird deutlich, dass das Solvens einen entscheidenden Einfluss auf die Form der Potentialkurven und somit auch Auswirkungen auf die Relaxationsmöglichkeiten des angeregten Zustandes hat.

Wir haben hier die Synthese und eine detaillierte Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der ersten neutralen organischen MV-Verbindung präsentiert. Nur unter

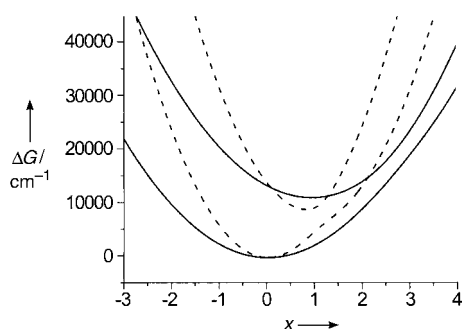


Abbildung 7. Mit Gleichung (3) aus Lit. [1], $\mu_{eg} = 11.4 \times 10^{-30}$ Cm = 3.4 D und $V = 2070$ cm $^{-1}$ für *n*-Hexan (—) sowie $\mu_{eg} = 11.4 \times 10^{-30}$ Cm = 3.4 D und $V = 2120$ cm $^{-1}$ für Acetonitril (----) berechnete adiabatische Potentialkurven von **1**; x = ET-Koordinate.

Anwendung des Ein-Moden-Modells nach Jortner waren wir in der Lage, die IV-CT-Bande zu analysieren und die sich gegenseitig kompensierenden Tendenzen der Solvensreorganisationsenergie λ_0 und der Differenz der freien Enthalpie ΔG^{00} zu erklären. Beide Effekte sind relativ ausgeprägt und auf den starken zwitterionischen Charakter des angeregten IV-CT-Zustandes zurückzuführen. Die Untersuchungen zeigten, dass ein schwach ausgeprägtes solvatochromes Verhalten nicht gleichbedeutend mit einer geringen Änderung des Dipolmomentes während der Anregung sein muss. Die große Änderung des Dipolmomentes wurde direkt mittels EOAM bestätigt. Diese Messungen ergaben zudem, dass der effektive diabatische ET-Abstand wesentlich kleiner als der räumliche Abstand der Redoxzentren ist. Der ungeladene Charakter dieses Prototyps einer neutralen MV-Verbindung ermöglichte eine einfache Durchführung der gezeigten Messungen. Unsere Ergebnisse könnten für die Herstellung molekularer Drähte und Schalter, bei denen ein neutraler Charakter vorteilhaft ist, von Bedeutung sein.

Experimentelles

2: Unter Stickstoffatmosphäre werden das Stilben-Derivat **3**^[24] (1.30 g, 1.43 mmol, 1.00 Äquiv.) und Bis(4-methoxyphenyl)amin (361 mg, 1.58 mmol, 1.10 Äquiv.) in 13 mL absolutiertem Toluol vorgelegt und unter Rühren [Pd(dba)₃]-CHCl₃ (74.0 mg, 71.5 μ mol, 0.05 Äquiv.), PrBu_3 (173 μ L, 0.33 mmol in *n*-Hexan, 57.2 μ mol, 0.04 Äquiv.) sowie NaOtBu (344 mg, 3.58 mmol, 2.50 Äquiv.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h unter Rückfluss und unter Lichtausschluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ (50 mL) aufgenommen und mit Wasser (2 \times 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie über Kieselgel (Petrolether/CH₂Cl₂ = 1:1) gereinigt. Das Rohprodukt wird durch Eintropfen einer konzentrierten Acetonlösung in Methanol umgefällt. Man erhält 690 mg (0.65 mmol, 46 %) eines gelben Feststoffes, Schmp.: 174 °C. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton, 295 K): δ = 7.47 (AA', CH=CHCCHCH, 2H), 7.11 (s, 1H, (C₆Cl₅CH), 7.10 (AA', NCCHCHCO, 4H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 16.5 Hz, 1H, C=CH), 7.01 (d, ³J_{HH} = 16.5 Hz, 1H, C=CH), 6.94 (BB', OCCHCH, 4H), 6.85 (BB', CH=CHCCHCHCN, 2H), 3.80 ppm (s, 6H, OCH₃). ¹³C-NMR (151 MHz, [D₆]Aceton, 295 K): δ = 157.6 (q), 150.7 (q), 141.0 (q), 139.44 (HC=CH), 139.44 (2C, q), 137.79 (q), 137.77 (q), 136.3 (q), 135.9 (2C, q), 135.5 (q), 134.9 (q), 134.8 (q), 134.6 (q), 134.34 (q), 134.29 (q), 134.27 (q), 134.25 (q), 134.1 (q), 133.20 (q), 133.17 (q), 133.0 (q), 128.8 (CH=CHCCHCH), 128.1 (OCCHCH), 120.4 (HC=CH), 120.0 (CH=CHCCHCHCN), 115.7 (NCCHCHCO), 57.6 (C₆Cl₅-CH), 55.7 ppm (OCH₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3037 (w), 2997 (w), 2929 (w), 2869 (vw), 2832 (w), 1599 (m), 1504 (vs), 1463 (w), 1323 (w), 1294 (w), 1241 (s), 1176 (w), 1105 (w), 1037 (m), 966 (w), 827 (m), 808 (m), 649 (w), 575 (w), 521 cm $^{-1}$ (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1055 (74, [M]⁺), 1040 (8, [M-Me]⁺), 1021 (45, [M-Cl]⁺), 987 (20, [M-Cl-Me]⁺), 807 (36, [M-C₆Cl₅]⁺). Elementaranalyse [%]: ber. für C₄₁H₂₁Cl₁₄NO₂: C 46.64, H 2.00, N 1.33; gef.: C 46.35, H 2.23, N 1.39.

1: Unter Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre wird das Stilben-Derivat **2** (50.0 mg, 47.4 μ mol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem DMSO (10 mL) vorgelegt und KOtBu (10.6 mg, 94.8 μ mol, 2.00 Äquiv.) zugegeben. Die violette Lösung wird 1.5 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt *p*-Chloranil (11.7 mg, 47.4 μ mol, 1.00 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch und lässt erneut 1 h bei Raumtemperatur rühren. Die dunkelbraune Lösung wird mittels Flash-Chromatographie über Kieselgel (CH₂Cl₂/Petrol-

ether = 4:1) gereinigt. Das so erhaltene dunkelbraune Rohprodukt wird in Aceton gelöst und zweimal in Methanol umgefällt. Man erhält 30.0 mg (28.4 μmol , 60 %) eines braunen Feststoffes, Schmp.: 165 °C (Zersetzung). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 (w), 2999 (w), 2945 (w), 2930 (w), 2909 (w), 2832 (w), 1595 (s), 1504 (vs), 1463 (vw), 1440 (vw), 1322 (s), 1242 (vs), 1174 (m), 1105 (w), 1037 (m), 945 (w), 816 (m), 707 (w), 653 (w), 575 (w), 521 cm^{-1} (w). MS (FAB, 70 eV, 1-Nitro-2-(Octyloxy)benzol): m/z (%) = 1054 (< 1, $[M]^+$). Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{20}\text{Cl}_{14}\text{NO}_2$: C 46.68, H 1.91, N 1.33; gef.: C 46.53 H 2.11 N 1.27.

Eingegangen am 29. April 2004,
veränderte Fassung am 12. Juli 2004

Stichwörter: Elektronentransfer · Gemischtvalente Verbindungen · Solvatochromie · Triarylamine · Vibronische Kopplung

- [1] B. S. Brunswig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 168.
- [2] S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 581.
- [3] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 386.
- [4] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber, *Science* **1997**, 278, 846.
- [5] Übersichtsartikel über Solvenseinflüsse auf CT-Übergänge: P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1439.
- [6] M. D. Newton, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, 106, 303.
- [7] R. J. Cave, M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 249, 15.
- [8] C. Creutz, M. D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, 82, 47.
- [9] Während UHF-Berechnungen die Tendenz aufweisen, die Ladung zu stark zu lokalisieren, führen DFT-Berechnungen zu einer zu großen Ladungsdelokalisierung, siehe Lit. [11] in C. S. Lent, B. Isaksen, M. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1056. Nelsen et al. machten kürzlich darauf aufmerksam, dass der N-N-Abstand in Bis(triarylamino)-Radikalkationen zu einem zu großen effektiven ET-Abstand führt, siehe S. F. Nelsen, A. E. Konradsson, M. N. Weaver, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12493–12501 und S. F. Nelsen, A. E. Konradsson, Y. Luo, K.-Y. Kim, S. C. Blackstock, persönliche Mitteilung.
- [10] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 99.
- [11] B. S. Brunswig, C. Creutz, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 61.
- [12] F. W. Vance, R. V. Slone, C. L. Stern, J. T. Hupp, *Chem. Phys.* **2000**, 253, 313.
- [13] G. U. Bublit, W. M. Laidlaw, R. G. Denning, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6068.
- [14] S. F. Nelsen, D. A. Trieber, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5684.
- [15] S. F. Nelsen, H. Q. Tran, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8139.
- [16] J. T. Hupp, Y. Dong, R. L. Blackburn, H. Lu, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3278.
- [17] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5373.
- [18] R. L. Blackburn, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1788.
- [19] Erst vor einigen Jahren wurde über die Synthese und die optischen Eigenschaften einer neutralen MV-Organometallverbindung aus einem perchlorierten Triphenylmethyl-Radikal und einer Ferrocen-Einheit berichtet: O. Elsner, D. Ruiz-Molina, I. Ratera, J. Vidal-Gancedo, C. Rovina, J. Veciana, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 251. Rassat et al. untersuchten auf theoretischer Basis neutrale organische MV-Verbindungen, die auf einem völlig anderen Molekülaufbau beruhen: A. Rassat, G. Del Re, A. Peluso, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 582.
- [20] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8434.
- [21] P. J. Low, M. A. J. Paterson, H. Puschmann, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, C. Lambert, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, S. Lee-ning, B. Brown, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 83.
- [22] C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 69.
- [23] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2106.
- [24] C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 240.
- [25] C. Lambert, G. Nöll, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 2039.
- [26] M. Ballester, J. Castaner, J. Riera, A. Ibanez, J. Pujadas, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 259.
- [27] M. Ballester, J. Riera, J. Castaner, C. Badia, J. M. Monso, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2215.
- [28] J. Veciana, O. Armet, C. Rovira, J. Riera, J. Castaner, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5608.
- [29] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17079.
- [30] I. R. Gould, D. Noulakis, L. Gomez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, S. Farid, *Chem. Phys.* **1993**, 176, 439.
- [31] S. F. Nelsen, M. T. Ramm, J. J. Wolff, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6863.
- [32] J. Cortes, H. Heitele, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2527.
- [33] Das analoge N,N,N',N' -Tetraanisylstilbendiamin-Radikalkation weist eine IV-CT-Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 6150 \text{ cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2 auf, das der Gesamtreesorganisationsenergie entspricht und ein Übergangsdipolmoment von $\mu_{\text{eg}} = 43.4 \times 10^{-30} \text{ Cm} = 13.0 \text{ D}$ hat. Siehe auch C. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2107.
- [34] Der üblicherweise im Rahmen der Marcus-Theorie verwendete Pekar-Faktor $\gamma = 1/n^2 - 1/D$ führt zu einer nahezu gleichen linearen Korrelation. Wir entschieden uns gegen dessen Verwendung, da er zum einen für sehr unpolare Solventien negative Werte annimmt und sich zum anderen auf ein Ion in einer kugelförmigen Solvenshülle bezieht. Das hier verwendete Onsager-Modell geht hingegen von der weitaus realistischeren Situation eines Dipols in einer kugelförmigen Solvenshülle aus (siehe Lit. [32]). Verwendet man die Marcus-Theorie mit $\lambda_0 = (\Delta e)^2(r^{-1} - d^{-1})\gamma$ zur Berechnung der Solvensreorganisationsenergie, wobei sich $\Delta e = 1$ auf die Anzahl der übertragenen Ladungen bezieht, $r = 7 \text{ Å}$ der gemittelte Radius der Redoxzentren ist und $d = 12.3 \text{ Å}$ der Abstand zwischen dem Stickstoffatom der Triarylamino-Einheit und dem Methyl-Kohlenstoffatom des Triarylmethyl-Radikalzentrums ist (beide Werte wurden durch AM1-Berechnungen bestimmt), beobachtet man eine lineare Korrelation von λ_0 mit der annähernd gleichen negativen Steigung wie bei den im Rahmen der Jortner-Theorie ermittelten Werten. Diese gute Übereinstimmung ist jedoch weitestgehend zufällig, da die Differenz der Dipolmomente, die durch EOAM gemessen wurde, zu einem gegenüber dem räumlichen Abstand zwischen den Redoxzentren viel kleineren ET-Abstand führt.
- [35] B. S. Brunswig, S. Ehrenson, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3657.
- [36] M. Ballester, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1989**, 25, 267.