

Hexaarylbenzole – eine Perspektive für die torusförmige Delokalisation von Ladung und Energie

Christoph Lambert*

Stichwörter:

Amine · Aromatizität · Energietransfer ·
Ladungstransfer · π -Systeme

Die Wechselwirkungen zwischen organischen π -Systemen bestimmen weitgehend die elektronischen und funktionalen Eigenschaften vieler mikroskopischer und makroskopischer photoni-scher, elektronischer und optoelektronischer Bauelemente.^[1] Herausragende Beispiele in der Natur sind die Licht-sammelkomplexe LH-I und LH-II der Purpurbakterien, in denen einige Dutzend Bacteriochlorophyll-*a*-Moleküle einen hoch symmetrischen Ring bilden, um Sonnenenergie zu sammeln, die schließlich zum Photosynthesereaktionszentrum weitergeleitet wird.^[2] Die Delokalisation der angeregten Zustände über mehrere Chromophoreinheiten (Exzitondelokalisation) spielt in diesen Systemen eine große Rolle. Als künstliche Beispiele können die Organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) genannt werden, bei denen eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit (sowohl von Löchern als auch von Elektronen) erforderlich ist. Diese Voraussetzung ist bislang nur in hoch organisierten Anordnungen von π -Systemen in Dünn-schichttransistoren erfüllt.^[3] Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Ef-fekten müssen die Wechselwirkungen von π -Systemen untereinander im De-tail verstanden werden. Kleinere Modellsysteme sollen dazu beitragen, die grundlegenden Elektronen- und Ener-

gi transfermechanismen zwischen π -System-Untereinheiten aufzuklären.

Bei beiden Prozessen kann man zwischen *delokalisierten* Systemen (Ladungs- oder Exzitondelokalisation) und *lokalierten* Systemen (Ladungs- oder Exzitonlokalisierung) unterscheiden. Während im ersten Fall Ladung oder Energie durch Resonanz zwischen zwei diabatischen (formal nicht miteinander wechselwirkenden) Zuständen stabilisiert wird [Gl. (1a) und (1b)], wird im



zweiten Fall eine Ladung oder Energie zwischen verschiedenen molekularen Einheiten übertragen [Gl. (2a) und (2b)]. Ob Ladung oder Energie im



Einzelfall lokalisiert oder delokalisiert ist, hängt von der elektronischen Kopp-

lung zwischen den diabatischen Zustän-den relativ zur Reorganisationsenergie für den jeweiligen Prozess ab. Im All-gemeinen tritt Delokalisation auf, wenn die Kopplung sehr viel größer als die Reorganisationsenergie ist.

Um diese Prozesse zwischen einer Anzahl von π -Systemen zu studieren, können Hexaarylbenzole als Modellver-bin-dungen dienen. Bei Hexaarylbenzo- len sind sechs Aren-Einheiten ringför-mig angeordnet, wobei die Aren-Ebe-nen im 60°-Winkel ihrer lokalen C_2 -Achse zueinander orientiert sind. Zu-sätzlich sind die Aren-Ebenen gegen-über dem zentralen Benzolring um ca. 60° geneigt (Abbildung 1). Die individuellen Bewegungen der sechs Aren-Einheiten in dieser schaufelradförmigen Anordnung sind bei tiefen Temperatu-ren zu einem gewissen Ausmaß durch sterische Verzahnung korreliert.

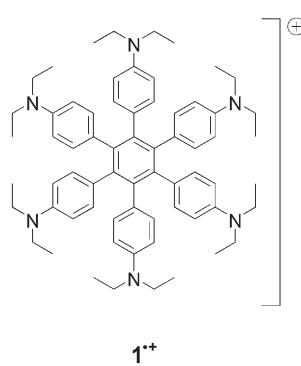
In einer kürzlich in der *Angewandten Chemie* veröffentlichten Zuschrift untersuchten Kochi et al.^[4] anhand eines Hexaarylbenzol-Motivs die Lochtrans-fereigenschaften in einem Radikalkati-on, bei dem alle sechs Phenylreste durch



Abbildung 1. Torusförmige Ladungsdelokalisation im Hexaphenylbenzol-Radikalkation (schematisch).

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

weitere Dialkylamino-Redoxzentren in *para*-Position substituiert sind (**1**). Anders als Hexakis[(4-dianisylamino)phenyl]benzol^[5] zeigt **1** teilweise aufgelöste Redoxsignale im Cyclovoltammogramm, sodass die Synthese und Isolierung eines Salzes des Radikalkations **1**⁺ sowohl durch kontrollierte Coulometrie als auch durch stöchiometrische chemische Oxidation gelang. Dies ist die Folge der relativ starken elektronischen Wechselwirkung zwischen den Dialkylamino-Gruppen, die dazu führt, dass das Redoxpotential von **1/1**⁺ deutlich von denjenigen weiterer Oxidationsstufen getrennt ist.



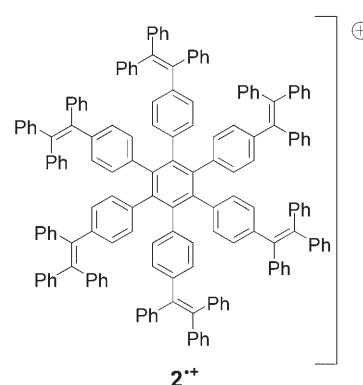
Kochi et al. erfassten den gesamten Vis/NIR-Spektralbereich bis hin zu $\tilde{\nu} \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$, indem sie die Daten zweier unabhängiger Vis/NIR-Messungen und einer FT-IR-Messung kombinierten. Das Absorptionsspektrum von **1**⁺ enthält ein strukturiertes Signal zwischen $\lambda \approx 900$ und 5000 nm , das mehreren optisch induzierten Lochtransferprozessen von einer oxidierten Dialkylanilin-Gruppe zu fünf höher liegenden angeregten Zuständen zuzuweisen ist. Diese Absorptionsbanden können als Intervallenz-Charge-Transfer-Prozesse (IV-CT) interpretiert werden. Kochi et al. bedienten sich eines methodischen Ansatzes, der von uns vor einigen Jahren ausgearbeitet wurde,^[6] wobei sie den adiabatischen Grundzustand und die fünf angeregten Zustände durch eine Linearkombination von sechs diabatischen Zuständen beschrieben. Die Lösungen einer entsprechenden Säkular-determinante lieferten die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Grundzustandes und der fünf angeregten Zustände. Kochi et al. verwendeten diese Eigenwerte zusammen mit abgeschätzten

Kopplungsenergien und Reorganisationsenergien, um die experimentelle Absorptionsbande durch eine wiederholte Optimierungsprozedur in fünf Gauß-förmige Komponenten zu entfalten. Diese Prozedur führte auch zu optimierten Werten für die elektronischen Kopplungen und Reorganisationsenergien, ohne dass man den effektiven Elektronentransferabstand einbeziehen musste. Dieser ist üblicherweise für eine Berechnung der elektronischen Kopplung notwendig, ist allerdings sehr schwer abzuschätzen.^[7] Die Energien und Intensitäten dieser experimentellen Übergänge stimmen bemerkenswert gut mit theoretischen Werten überein, die auf den oben erwähnten Eigenwerten beruhen und mithilfe der Mulliken-Hush-Theorie ermittelt wurden.

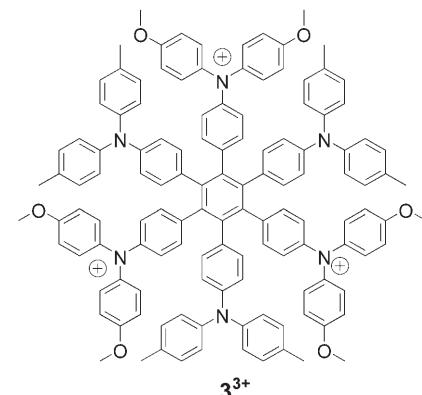
Aufgrund der relativ starken elektronischen Kopplung und der geringen Reorganisationsenergie ist die thermische Lochtransferbarriere zwischen verschiedenen Redoxzentren in **1**⁺ sehr klein, wenn sie überhaupt existiert. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass das Loch (fast vollständig) über alle sechs Redoxzentren in torusförmiger Weise delokalisiert ist (siehe Abbildung 1), da sich die π -Orbital-Ebenen der sechs Redoxzentren wegen der geometrischen Anordnung cofacial gegenüberliegen, was zu einer teilweisen Überlappung der π -Orbitale der (an den zentralen Benzolring gebundenen) *ipso*-Kohlenstoffatome benachbarter Anilin-Gruppen führt.

Bereits zuvor haben Rathore et al.^[8] für ein analoges Hexakis[(triphenylethenyl)phenyl]benzol-Radikalkation **2**⁺ eine breite und nichtaufgelöste IV-CT-Bande im NIR beobachtet. Obwohl die Spektrenentfaltung eine IV-CT-Bande bei 1450 cm^{-1} ergab, wurde nicht über eine weitergehende Analyse zur Quantifizierung der beteiligten Lochtransferprozesse berichtet. Die Autoren schlugen ebenfalls einen Ladungshüpf-Mechanismus zwischen den sechs äquivalenten, torusförmig angeordneten Redoxzentren vor. Das Vorliegen einer breiten IV-CT-Bande ohne Feinstruktur spricht dafür, dass die elektronische Wechselwirkung in **2**⁺ schwächer ist als in **1**⁺.

Unsere eigenen Arbeiten^[6] zum 1,3,5-Tris[(4-dianisylamino)phenyl]-2,4,6-tris[(4-ditolylamino)phenyl]ben-



zol-Triktion **3**³⁺ stehen im Kontrast zu den Ergebnissen von Kochi et al. und Rathore et al. In diesem Beispiel konnte aufgrund der deutlichen Redoxpotentialdifferenz der Tolyl- und Anisyl-substituierten Aminogruppen selektiv das Triktion erzeugt werden. Das Triktion **3**³⁺ zeigt ebenfalls eine breite IV-CT-Bande im NIR. Die Entfaltung dieser Bande ergab, dass die Struktur des Triktion lokalisiert ist und dass eine deutliche Barriere für den Superaustausch-Lochtransfer von einem Zentrum zum anderen existiert.



Was ist nun der Grund für das unterschiedliche Verhalten von **1**⁺ und **3**³⁺? Um eine torusförmige Delokalisierung zu erreichen, müssen sich die ladungstragenden Zentren so nahe wie möglich kommen. Der kleinste Abstand zwischen den Anilin-Gruppen in **1**⁺ beträgt 2.9 \AA ($C_{ipso}-C_{ipso}$), der größte Abstand 7.1 \AA (N-N). Nimmt man an, dass die Ladung in **1**⁺ innerhalb der Anilin-Gruppen delokalisiert ist, wobei sich der Ladungsschwerpunkt zwischen dem Stickstoffatom und dem Zentrum

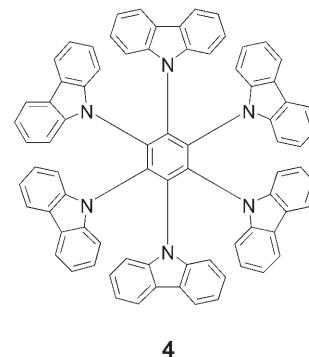
des Anilinrings befindet, so könnten die C_{ipso}-π-Orbitale genügend überlappen, um eine torusförmige Delokalisation zu ermöglichen. In **3³⁺** sind die einzelnen Ladungen hingegen innerhalb der drei (Dianisylamino)phenyl-Gruppen delokalisiert, wobei der jeweilige Ladungsschwerpunkt wahrscheinlich jenseits der Stickstoffposition liegt. Dadurch ist die Partialladung am *ipso*-Kohlenstoffatom in **3³⁺** deutlich geringer als in **1⁺**, was zu einer viel geringeren Wechselwirkung zwischen den Arylgruppen und einer lokalisierten elektronischen Struktur führt. Um perfekte torusförmige Delokalisation in Hexaarylbenzolen zu erreichen, sollte folglich der Ladungsschwerpunkt eher durch elektronenziehende denn durch elektronenschiebende Substituenten zum *ipso*-Kohlenstoffatom hin verschoben werden. Diese Hypothese wird durch eine Beobachtung von Rathore et al.^[9] gestützt, dass im Hexakis[(4-methyl-2,5-dimethoxy)biphenyl]benzol-Radikalkation keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den Aryl-Zweigen existiert, da der Ladungsschwerpunkt sogar noch weiter vom C_{ipso}-Atom entfernt ist als in **3³⁺**.

Den oben erwähnten Studien ging eine Arbeit von Sagl und Martin voraus:^[10] Im Jahre 1988 analysierten sie die elektronische Struktur des Hexaiodbenzol-Dikations mit NMR-Spektroskopie und Extended-Hückel-Rechnungen. Sagl und Martin gaben Belege für die σ-Aromatizität an, die durch die Überlappung der Iod-p-Orbitale sowie durch die Kohlenstofforbitale, die innerhalb der Molekülebene liegen, ermöglicht wird. Ohne die σ-Aromatizität näher diskutieren, möchte ich an dieser Stelle festhalten, dass die Delokalisation in **1⁺**

als Folge einer cofacialen Überlappung der π-Orbitale in einer torusförmigen, und das bedeutet in einer dreidimensionalen Weise, entsteht, und nicht ausschließlich durch das σ-Gerüst erfolgt. Weitere theoretische Arbeiten sind unabdingbar, um die elektronischen Wechselwirkungen in Hexaarylbenzolen und im Hexaiodbenzol-Dikation genauer zu ergründen.

Zu einem gewissen Ausmaß sind Energietransfer und Elektronentransfer verwandte Prozesse. Vor einigen Jahren berichteten Warman et al.^[11] über den Energietransfer zwischen Carbazol-Chromophoren in Hexakis(carbazolyl)benzol **4**. Ein Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **4** mit Spektren für das analoge monomere N-Phenylcarbazol deutete auf eine ausgeprägte Wechselwirkung der Carbazol-Einheiten hin. Durch zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen zeigten die Autoren, dass der exzimere Zustand in **4**, der anfänglich in zwei benachbarten Carbazol-Einheiten lokalisiert ist, eine schnelle Rotationsdiffusion mit einer Relaxationszeit von 3 ps aufweist. Folglich führt die Anregung während der Lebensdauer des angeregten Zustandes (5 ns) mehr als 1000 Umläufe aus. Auch in Hinblick auf Lochtransferprozesse verdient **4** einige Aufmerksamkeit.

Warman et al. bezeichneten **4** als „Speicherring“. Unbesehen dieses attraktiven Terminus ist das Konzept bemerkenswert, da es auf mögliche neuartige molekulare Eigenschaften torusförmiger energie- und ladungsdelokalisierter Systeme hinweist. Die Zukunft wird zeigen, ob solche Systeme Ladung oder Energie effizienter „speichern“ (d.h.



stabilisieren) als andere Moleküle ähnlicher Größe.

Online veröffentlicht am 5. Oktober 2005

- [1] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971.
- [2] X. Hu, K. Schulten, *Phys. Today* **1997**, *50*, 28.
- [3] Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 53.
- [4] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5133.
- [5] C. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2107.
- [6] C. Lambert, G. Nöll, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3467.
- [7] A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5851.
- [8] R. B. Rathore, L. Carrie, S. A. Abdellahed, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1689.
- [9] R. Rathore, C. L. Burns, M. I. Deselnicu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2887.
- [10] D. J. Sagl, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5827.
- [11] J. J. Piet, H. A. M. Biemans, J. M. Warman, E. W. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 13.