

Jenseits von Heptacen: die längsten charakterisierten Acene**

Sanjo S. Zade* und Michael Bendikov*

Acene · Heptacen · HOMO-LUMO-Abstand ·
Molekulare Elektronik · Nonacen

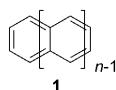
Bei den Acenen (**1**) handelt es sich um polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die aus linear anellierten Benzolringen bestehen.^[1] Die kleinsten Acene – Benzol, Naphthalin und Anthracen – gehören zu den am intensivsten untersuchten organischen Molekülen, während Pentacen dank seiner hohen Ladungsträgerbeweglichkeit große Aufmerksamkeit als aktiver Halbleiter für organische Feldeffekttransistoren (OFETs)^[2] gewidmet wurde.^[3] Da zu erwarten ist,

dass größere konjugierte Systeme für einige Anwendungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik von Vorteil sind, wurde die Synthese von Acenen, die größer als Pentacen sind, im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht.^[3] Die Synthese stabiler größerer Acene ist allerdings aufgrund ihrer sehr geringen Löslichkeit, ihrer geringen Stabilität gegen Licht und Sauerstoff und ihrer Tendenz zur Dimerisierung eine anspruchsvolle Aufgabe. Außerdem sind oft komplizierte mehrstufige Synthesewege erforderlich. Infolgedessen liegen nur sehr wenige erfolgreiche experimentelle Untersuchungen zu größeren Acenen vor. Die Literatur über größere Acene bis 2007 wurde von Anthony in einem Aufsatz behandelt.^[3c] In den letzten Jahren wurden signifikante Fortschritte bei der Synthese größerer Acene erzielt, sodass stabile Heptacen-Derivate erhalten und vollständig charakterisiert werden konnten.^[4–7]

Größere Acene kommen als Bausteine für Kohlenstoffnanoröhren und Graphen in Betracht, und Untersuchungen

[*] Dr. M. Bendikov
Department of Organic Chemistry, Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Fax: (+ 972) 8-934-4142
E-Mail: michael.bendikov@weizmann.ac.il
Homepage: <http://www.weizmann.ac.il/oc/bendikov/>
Dr. S. S. Zade
Department of Chemical Sciences
Indian Institute of Science Education and Research
Kolkata, Mohanpur 741252, West Bengal (Indien)
Fax: (+ 91) 33-2587-3020
E-Mail: sanjiozade@iiserkol.ac.in

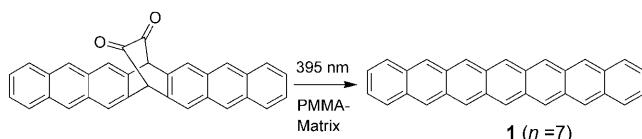
[**] M.B. dankt der MINERVA Foundation, der U.S.–Israel Binational Science Foundation und dem Helen and Martin Kimmel Center for Molecular Design für finanzielle Unterstützung. S.S.Z. dankt dem DST India für die finanzielle Unterstützung. M.B. ist Inhaber eines Recanati Career Development-Lehrstuhls, Mitglied des Lise Meitner–Minerva Center for Computational Quantum Chemistry und Preisträger eines DuPont Young Professor Award.



von größeren Acenen könnten zu einem besseren Verständnis ihrer Eigenschaften beitragen. Die Chiralität von Kohlenstoffnanoröhren kann zum Beispiel beschrieben werden, indem man sie als unterschiedliche Anordnungen von Acen-Ketten betrachtet; ähnliches gilt für die elektronischen Eigenschaften (metallisch oder halbleitend). Obwohl die elektronischen Eigenschaften von größeren Acenen mithilfe quantenmechanischer Methoden ausführlich untersucht wurden,^[3a] sind ihr elektronischer Aufbau, ihre Aromatizität und der HOMO-LUMO-Abstand noch nicht vollständig verstanden. UB3LYP/6-31G(d)-Rechnungen ergaben für die größeren Acene einen diradikalischen Singulett-Grundzustand,^[8] und nach Rechnungen mit spinpolarisierter Dichtefunktionaltheorie (DFT) sagten Jiang und Dai einen antiferromagnetischen Grundzustand für größere Acene ($n > 7$) und Polyacene vorher.^[9] Mit steigender Ringzahl nimmt die Reaktivität der Acene zu, wobei sich der zentrale Ring als der reaktivste erweist.^[10–12] Die Photooxidation durch molekularen Sauerstoff und die Dimerisierung längerer Acene stellen die bedeutendsten Zersetzungswägen dar.^[11]

Schon 1942 wurde eine Synthese von Heptacen (**1**, $n = 7$) beschrieben.^[13a] Spätere Veröffentlichungen stellten diese Synthese aber 1943^[13b] und 1955^[13c] infrage, woraufhin sie 1957 zurückgezogen wurde.^[13d] Dann wurden keine erwähnenswerten Fortschritte erzielt, bis 1986 die Synthese größerer Acene in einer Dissertation beschrieben wurde, die Fang unter der Aufsicht von Chapman angefertigt hatte.^[14] Dort wurde über die Thermolyse des Heptacen-Dimers zu Heptacen berichtet,^[14] es wurde allerdings kein reines Heptacen erhalten, sondern ein Produkt, das stets mit Heptacen-Dimer und Dihydroheptacen verunreinigt war. Die Bildung von Heptacen wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie und anhand des λ_{\max} -Werts für die Absorptionsbande mit der höchsten Wellenlänge bestimmt (968 nm für den sublimierten Film und 752 nm für eine Lösung in 1-Methylnaphthalin bei 220 °C).^[14]

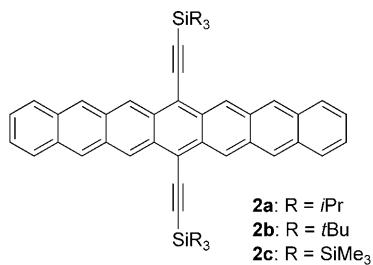
Zwanzig Jahre später erhielten Neckers und Mitarbeiter unsubstituiertes Heptacen in einer Poly(methylmethacrylat)-Matrix (PMMA-Matrix) durch Photodecarbonylierung einer Dion-Vorstufe bei 395 nm (Schema 1).^[4] Der λ_{\max} -Wert (ungefähr 760 nm für den zentralen vibronischen Peak) in der PMMA-Matrix stimmt mit dem von Fang für unsubstituiertes Heptacen beschriebenen überein.^[14] Das reaktive Heptacen war in der PMMA-Matrix nur 4 h stabil. In Lösung wandelt es sich in Gegenwart von Luft sofort in das Sauerstoffaddukt



Schema 1. Synthese von Heptacen in einer Poly(methylmethacrylat)-Matrix.^[4]

um. Weil nichtstabilisiertes Heptacen bei Raumtemperatur sehr instabil ist,^[15] sind Schutzgruppen zur Stabilisierung größerer Acene erforderlich.

Anthony und Mitarbeiter synthetisierten in einer bahnbrechenden Arbeit die 7,16-Silylethynylheptacene **2a–c**.^[5] Der λ_{max} -Wert für **2c** (852 nm in CH_2Cl_2) ist etwa 92 nm höher als derjenige von unsubstituiertem Heptacen.^[4] Die Verbindung **2c**, die sperrige Schutzgruppen aufweist, hat einen HOMO-LUMO-Abstand von 1.36 und 1.30 eV (optisch bzw. elektronisch bestimmt, gemessen ausgehend vom Anstieg) und war ausreichend stabil für chromatographische Reinigung, spektroskopische Charakterisierung und eine Röntgenstrukturanalyse. Die Tris(trimethylsilyl)silyl-ethynyl-Gruppen, deren Durchmesser 40% der Länge

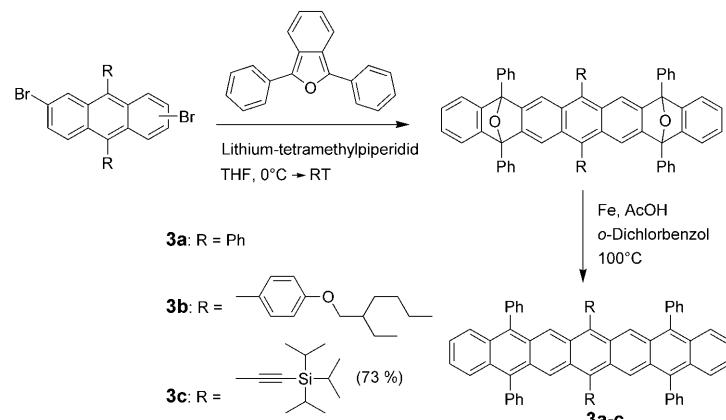


von Heptacen entspricht, wirken überwiegend durch sterische Abschirmung. Das Heptacen **2c** ist gut löslich und im festen Zustand eine Woche stabil, zersetzt sich an der Luft allerdings innerhalb weniger Stunden.^[5] Diese Arbeiten der Gruppe von Anthony^[5] belegen, dass es sich bei Heptacenen um stabile, synthetisierbare Verbindungen handelt, sofern sie durch sperrige Substituenten geschützt sind.

In den letzten Jahren haben die Gruppen von Wudl^[6] und Miller^[7] beachtliche Fortschritte bei der Synthese von Heptacenen erzielt. Die gängigste Synthesemethode für funktionalisierte Acene beruht auf der nucleophilen Addition eines Organometallreagenzes an ein Acen-Chinon mit nachfolgender Reduktion.^[3] Wudl und Mitarbeiter erhielten durch doppelte Diels-Alder-Cycloadditionen zwischen einem „Bisanthracin“ und Dienen mit anschließender Reduktion stabile substituierte Heptacen-Derivate (Schema 2).^[6] Während die Alkoxy-Seitenketten die Löslichkeit signifikant verbesserten, war **3b** zu reaktiv, um isoliert oder vollständig charakterisiert zu werden. Um die Stabilität weiter zu erhöhen, wurden in **3c** die Arylgruppen am zentralen Ring durch Triisopropylethynyl-Gruppen ersetzt. Die Verbindung **3c** ist mehr als 21 Tage stabil gegen Luft und Licht, sofern sie mit Mineralöl bedeckt wird, und kann 41 h in einer entgasten Toluollösung aufbe-

wahrt werden. Die Bildung von Dimeren und Polymeren wird auch nach Umkristallisation innerhalb von drei Wochen nicht beobachtet, was die Effektivität sperriger Substituenten zur Unterdrückung dieser Prozesse belegt.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **3c** (Abbildung 1) zeigt, dass die Moleküle im Festkörper eine Fischgrät-Packung einnehmen, wobei allerdings keine π - π -Wechselwirkungen



Schema 2. Synthese der Heptacen-Derivate **3a–c**.^[6]

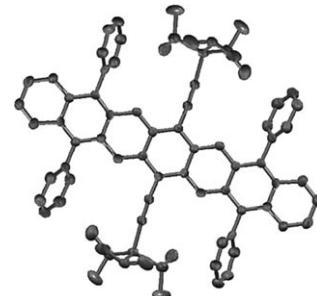
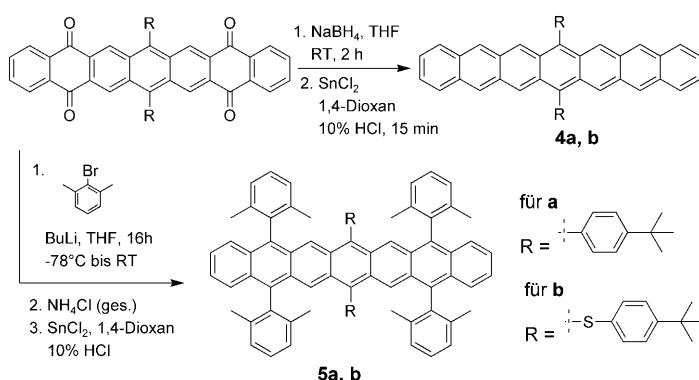


Abbildung 1. Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3c**.^[6] Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

zwischen den Acen-Gerüsten zu beobachten sind. Obwohl Heptacen-Derivate äußerst reaktiv sind, was für einen diradikalischen Singulett-Grundzustand spricht,^[8] kann letzterer nicht spektroskopisch nachgewiesen werden (scharfe Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).^[5,6] Die Veröffentlichungen der Gruppen von Anthony^[5] und Wudl^[6] stützen das empirische Modell zum Aufbau kristalliner Derivate, demzufolge Trialkylsilylethynyl-Gruppen, deren Durchmesser 35–50% der Länge des Acens entspricht, einen signifikanten stabilisierenden Effekt ausüben. Darüber hinaus haben Trialkylsilylethynyl-Gruppen eine Rotverschiebung der NIR-Absorption um etwa 20 nm für **3c** (863 nm in Toluol) im Vergleich zu **3b** zur Folge. Der optisch bestimmte HOMO-LUMO-Abstand von **3c** (1.35 eV, Anstieg bei 917 nm) entspricht sehr gut dem elektrochemisch bestimmten HOMO-LUMO-Abstand (1.38 eV).^[6] Durch die Veröffentlichung der Gruppe von Wudl^[6] werden die verfügbaren Syntheseverfahren für große Acene deutlich erweitert. Außerdem wird eine Substanz be-

schrieben, die ausreichend stabil für elektronische Anwendungen ist.

Weitere bemerkenswerte Fortschritte wurden kürzlich von der Gruppe von Miller erzielt.^[7] Aus Untersuchungen von Substituenteneffekten an einer großen Menge von Pentacen-Derivaten schlossen sie, dass sterische und elektronische Effekte sowie die Position der Substituenten allesamt wichtige Faktoren sind, die die Stabilität gegen Photooxidation und die HOMO-LUMO-Abstände bestimmen.^[16] *Ortho*-alkylierte Phenylgruppen erhöhen die Stabilität gegen Photooxidation besser als Phenylgruppen, da sie eine größere sterische Hinderung bieten: Die *ortho*-Alkylgruppen liegen nämlich direkt über und unter dem π -System des Acens. Thioalkyl- und Thioaryl-Substituenten erhöhen die Stabilität gegenüber Photooxidation stärker als Silylethiinyl-Substituenten.^[16] Unter Verwendung von 2,6-Dimethylphenyl- und Thioaryl-Substituenten synthetisierten Miller et al. langlebige Heptacen-Derivate (Schema 3).^[7] In Übereinstimmung mit



Schema 3. Synthese der Heptacen-Derivate **4a,b** und **5a,b**.^[7]

dem beeindruckenden Substituenteneffekt von Arylthio-Substituenten erwies sich das Heptacen-Derivat **4b** sogar als noch langlebiger als **5a**. Mit **5b** wurde ein besonders langlebiges Heptacen-Derivat erhalten, dessen geringer HOMO-LUMO-Abstand (1.37 eV) mit den Werten für **2** und **3** vergleichbar ist.^[7] Das Heptacen-Derivat **5b** ist in vielen Lösungsmitteln löslich und als Feststoff über Wochen stabil. In Lösung lässt es sich 1–2 Tage lagern, sofern es vor Licht geschützt ist, und einige Stunden, wenn es sowohl Licht als auch Luft unmittelbar ausgesetzt ist. Alle Feststoffe **4a,b** und **5a,b** haben eine dunkelgrüne Farbe. Das Absorptionsmaximum mit der längsten Wellenlänge von **5b** liegt bei 865 nm (in CH_2Cl_2), was vergleichbar ist mit demjenigen von **3c** (863 nm) und **2c** (852 nm; Abbildung 2).^[7] Für große Acene konnten erfolgreich neue Schutzgruppen eingeführt werden, was die Zahl an Optionen erhöht.^[7]

Die vorgestellten experimentellen Studien an Heptacen-Derivaten ebnen den Weg für Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften größerer Acene und bieten einen Einblick in ihre Struktur und Reaktivität. Hinsichtlich der Stabilisierung von Acenen, die größer als Pentacen sind, kommt der Wahl der richtigen Schutzgruppe eine große Bedeutung zu. Diese Verbindungen haben geringe HOMO-LUMO-Abstände von 1.3–1.4 eV. Es ist anzunehmen, dass

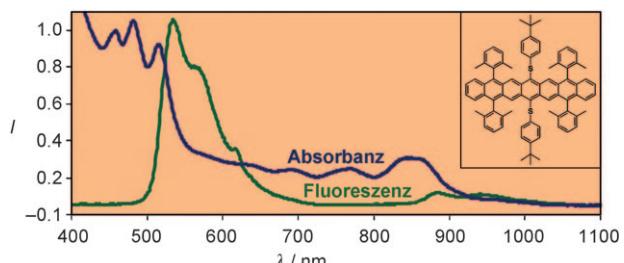
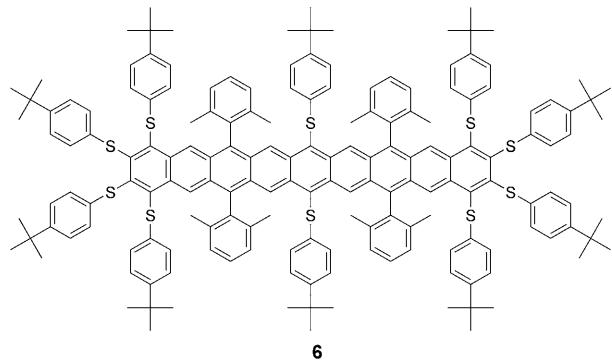


Abbildung 2. Normierte UV/Vis/NIR- (blaue Linie) und Fluoreszenzspektren (grüne Linie) des Heptacen-Derivats **5b** in CH_2Cl_2 .^[7]

die Fortschritte bei der Synthese substituierter Heptacene weitere Forschungen auf dem Gebiet der Acene anregen werden. Außerdem ist zu erwarten, dass zukünftige Bemühungen nicht nur das Verständnis der elektronischen Eigenchaften von größeren Acenen verbessern werden, sondern auch zu ihrer Anwendung in organischen elektronischen Bauteilen führen.

Nach der Annahme dieses Highlights zur Veröffentlichung wurden zwei wichtige Entwicklungen beschrieben, durch die nun auch größere Acene synthetisch zugänglich sind. Millers Gruppe berichtete über ein langlebiges substituiertes Nonacen mit einem sehr kleinen HOMO-LUMO-Abstand.^[17] Dieses Nonacen **6**, das als Feststoff im Dunkeln mindestens sechs Wochen stabil ist, wurde mit $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und UV/Vis/NIR-Spektroskopie sowie mit Laserdesorptions-Massenpektrometrie und Fluoreszenztechniken charakterisiert, allerdings konnte sein Reinheitsgrad nicht bestimmt werden. Der HOMO-LUMO-Abstand von 1.12 eV, der für **6** anhand des Anstiegs der Absorption



mit der längsten Wellenlänge erhalten wurde, entspricht dem kleinsten für Acene experimentell bestimmten Wert. Auf der Grundlage von Rechnungen wurde vorhergesagt, dass es sich bei **6** wegen der speziellen Anordnung seiner stabilisierenden Thio-Substituenten um eine geschlossenschalige Spezies handelt. Die erfolgreiche Synthese eines langlebigen großen Acens mit einem sehr kleinen HOMO-LUMO-Abstand sollte die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet weiter beschleunigen.

Eine sehr wichtige Untersuchung wurde von der Gruppe von Bettinger durchgeführt, die die Synthese und den spek-

troskopischen Nachweis von unsubstituiertem Octacen (**1**, $n=8$) und Nonacen (**1**, $n=9$) in einer Matrix beschrieben.^[18,19] Die Detektion von Octacen und Nonacen mit UV/Vis/NIR-Spektroskopie ermöglichte es, durch Extrapolation der HOMO-LUMO-Abstände der unsubstituierten Acene einen Wert von 1.2 eV für die Bandlücke von Polyacen zu bestimmen. Angesichts der Bemühungen, die zur Synthese von Hexacenen und Heptacenen erforderlich waren, handelt es sich bei den Synthesen von nichtsubstituiertem Nonacen^[18] und einem langlebigem substituiertem Nonacen^[17] um wahre Durchbrüche auf diesem Gebiet, wenngleich die Isolierung dieser Verbindungen in reiner Form eine Herausforderung bleibt.

Eingegangen am 25. Oktober 2009
Online veröffentlicht am 12. Mai 2010

- [1] a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Band 1 und 2, Academic Press, London, **1964**; b) R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley-VCH, New York, **1997**; c) Y. Geerts, G. Klärner, K. Müllen in *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 1–103.
- [2] a) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117; b) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066–1096.
- [3] a) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4945; b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048; c) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [4] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612–9613.
- [5] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029.
- [6] D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8508–8513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380–8385.
- [7] I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3424–3425.
- [8] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
- [9] D. Jiang, S. Dai, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 332–335.
- [10] P. von R. Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643–3646.
- [11] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179–1181.
- [12] A. R. Reddy, G. Fridman-Marueli, M. Bendikov, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 51–61.
- [13] a) E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, *75*, 1330–1338; b) C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim.* **1943**, *10*, 511–512; c) W. J. Bailey, C.-W. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 992–993; d) B. Boggianno, E. Clar, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2681–2689.
- [14] T. Fang, *Heptacene, Octacene, Nonacene, Supercene and Related Polymers*, Dissertation, University of California, Los Angeles, CA, **1986**.
- [15] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281–14289.
- [16] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286.
- [17] I. Kaur, M. Jazdzky, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1261–1263.
- [18] H. F. Bettinger, C. Tönshoff, „Pushing The Limits In Acene Chemistry: Synthesis Of Octacene And Nonacene.“ Vorgestellt auf dem 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13), Luxemburg, 19.–24. Juli **2009**.
- [19] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem.* **2010**, DOI: 10.1002/ange.200906355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, DOI: 10.1002/anie.200906355.