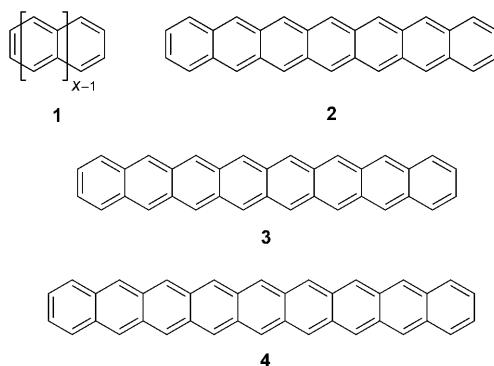


Photochemische Erzeugung von Octacen und Nonacen**

Christina Tönshoff und Holger F. Bettinger*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Chancen, größere Acene **1** als Heptacen (**2**) nachzuweisen, werden allgemein als sehr gering eingeschätzt. So schrieb



Clar, ein Pionier auf dem Gebiet der Acenchemie, in seinem Lehrbuch von 1964, dass eine erfolgreiche Synthese von Octacen fern scheine.^[1] Selbst die Synthese von Heptacen wurde seit den Pionierarbeiten von Clar 1942 kontrovers diskutiert.^[2-5] Sie gelang erst 2006 durch die raffinierte Verwendung einer Polymethylmethacrylat(PMMA)-Matrix bei Raumtemperatur.^[6] Nachfolgende Untersuchungen in festen Edelgasen bei 10 K ermöglichen die Analyse der elektronischen Struktur, Stabilität und Photoionisation von Heptacen.^[7,8]

Die kleineren Acene erfreuen sich erheblichen Interesses, da ihre planare Form und ihre elektronische Struktur sie zu guten Kandidaten für organische elektronische Materialien machen.^[5,9-11] So ist Pentacen (**1**, $x=5$) der beste verfügbare

organische p-Halbleiter, doch die größeren Mitglieder der Acenfamilie könnten sich sogar als noch nützlicher erweisen.^[10] Ihre Untersuchung wird allerdings durch die innerhalb der Acenserie schnell wachsende Reaktivität stark eingeschränkt,^[12] sodass Heptacen bis jetzt die Grenze in der Acenforschung darstellt. Aktuelle Arbeiten zeigen, dass sperrige Substituenten das Heptacengerüst kinetisch stabilisieren und so einen Zugang zu interessanten Verbindungen für Materialanwendungen eröffnen.^[13-15]

Clars entmutigende Aussage bezieht sich sicherlich auf konventionelle Bedingungen bei Raumtemperatur. Durch die Verwendung kryogener Matrixisolationsmethoden konnten wir Clars Vorhersage umgehen und beschreiben hier die Synthese von Octacen (**3**) und Nonacen (**4**). Dabei nutzten wir eine Schutzgruppenstrategie, die auf der photochemisch induzierten Bisdecarbonylierung von α -Diketonbrücken beruht, die mitunter als Strating-Zwanenburg-Reaktion bezeichnet wird.^[16] Diese Reaktion wurde bereits zur Acensynthese eingesetzt,^[16,17] unter anderem von Neckers et al. für die Synthese von Hexacen (**1**, $x=6$) und Heptacen (**2**) in PMMA.^[6,18] In unseren Experimenten wurde die Photobisdecarbonylierung bei 30 K in einer Argonmatrix durchgeführt, die das reaktive Acen stabilisiert.

Die Photovorstufen **5** und **6** der Acene wurden so gewählt, dass sie keine aromatischen Segmente enthielten, die größer waren als Anthracen, um eine ausreichende Stabilität und Löslichkeit zu gewährleisten. Das bekannte 5,6,7,8-Tetramethylenbicyclo[2.2.2]oct-2-en (**7**)^[19] diente als zentraler Baustein für den Aufbau des Oligoacengerüsts durch eine Folge von Diels-Alder-Reaktionen mit anschließender Aromatisierung (Schema 1). Die beiden Stereoisomere von **8** und **9** wurden jeweils als Gemisch durch Dihydroxylierung und Oxidation in die Tetraketone **5** bzw. **6** überführt. Der letzte Reaktionsschritt erwies sich als besonders schwierig, da uns eine Swern-Oxidation zu **5** und **6** nicht gelang. Ebenso waren Versuche mit *o*-Iodoxybenzoësäure in DMSO erfolglos.^[20] Letztendlich zum Erfolg führte die Verwendung von TEMPO/NaOCl.^[21]

Die UV/Vis-Spektren der höheren Oligoacene weisen charakteristische schwache langwellige und intensive kurzwellige Absorptionen auf, die als p- bzw. β -Banden bezeichnet werden.^[1,8,22] Es ist bekannt, dass diese charakteristischen Übergänge mit wachsender Größe des Systems zu größeren Wellenlängen verschoben werden. Daher bilden diese spektroskopischen Signaturen der Oligoacene eine verlässliche Grundlage für die Identifizierung von Octacen und Nonacen.

Die Verbindungen **5** und **6** sublimieren unter den für die Matrixisolationsmethoden benötigten Hochvakuumbedingungen. Verbindung **6** zeigt die typischen UV/Vis-Absorptionen für die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der α -Diketonbrücken im Bereich 500–

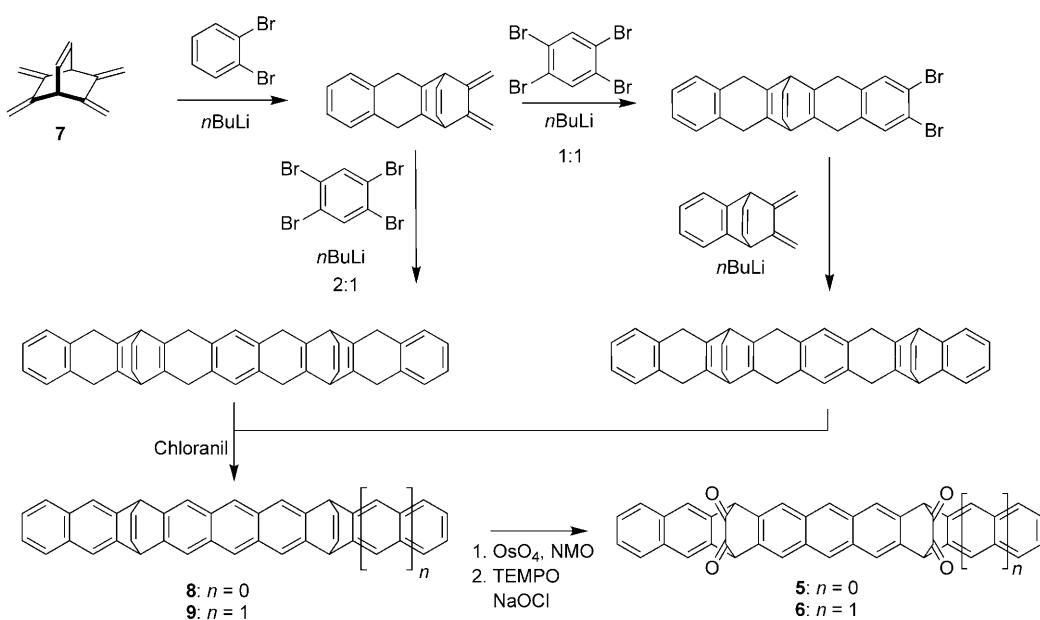
[*] Dr. C. Tönshoff, Prof. H. F. Bettinger

Institut für Organische Chemie
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
und

Lehrstuhl für Organische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: Holger.Bettinger@uni-tuebingen.de
Homepage: www.poc.uni-tuebingen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken W. Sander für seine Unterstützung dieser Arbeit und für hilfreiche Diskussionen sowie D. C. Neckers für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details, spektroskopische Daten und Charakterisierung der neuen Verbindungen sowie größerformatige UV/Vis/NIR-Spektren für die Octacen- und Nonacenbildung in der Matrix) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906355> zu finden.



Scheme 1. Synthese der Photovorstufen **5** und **6** für Octacen (**3**) bzw. Nonacen (**4**). Für Details siehe die Hintergrundinformationen. NMO = *N*-Methylmorpholin-N-oxid, TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl.

350 nm, während die intensiveren β -Banden der Aceneinheiten bei 259 und 277 nm beobachtet werden (Abbildung 1a). Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 360$ nm) nehmen die Banden von **6** ab und neue entstehen, wobei isosbestische Punkte auftreten. Die neue intensive β -Bande bei 321 nm und die schwache p-Bande mit $\lambda_{\max} = 666$ nm sind eindeutig zu energiereich, um mit Nonacen in Verbindung gebracht zu werden.

Da Hexacen selbst in festem Argon β - und p-Banden bei 311 bzw. 655 nm aufweist,^[8] ordnen wir dem Photoproduct Struktur **10** zu, die eine Hexaceneinheit enthält und durch Photoabspaltung einer der beiden α -Diketonbrücken entsteht (Schema 2). Die charakteristische Hexacenabsorption bei 321 nm kann schon nach der Sublimation, noch vor der Bestrahlung als schwaches Signal im Spektrum beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass **6** unter teilweiser Zersetzung zu **10** sublimiert.

Nach längerer Photolyse mit sichtbarem Licht ($\lambda > 360$ nm) können bei 339 und 865 nm zusätzliche schwache

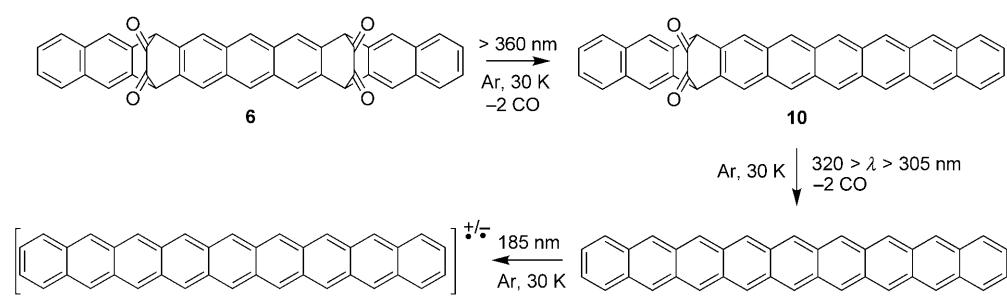
Signale beobachtet werden, und diese nehmen bei weiterer Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 305$ –320 nm) zu (Abbildung 1 b). Zugleich nehmen die Signale von **10** ab und isosbestische Punkte treten auf. Nach längerer Bestrahlung im UV-Bereich sind die Signale von **10** nahezu vollständig verschwunden und eine neue Spezies dominiert das Spektrum. Sie zeigt intensive Absorptionen bei 339 und 418 nm sowie eine schwächere typische p-Bande, die sich bis 865 nm erstreckt. Basiert auf dieser

ausgeprägten bathochromen Verschiebung der typischen Acenübergänge wird die neu gebildete Spezies Nonacen (**4**) zugeordnet, das aus **10** bei Bestrahlung mit kurzwelligerem Licht entsteht (Schema 2).

Das kürzere Tetraketon **5** zeigt eine ähnliche stufenweise Photochemie: Bestrahlung mit langwelligem Licht spaltet vorwiegend eine der Diketonbrücken, während die Bildung von Octacen (**3**) eine anschließende Bestrahlung mit kurzwelligem Licht erfordert (siehe Abbildungen S23–S25 in den Hintergrundinformationen). Die typischen elektronischen Übergänge liegen zwischen den bereits früher für Heptacen gemessenen Werten und den hier für Nonacen erhaltenen (siehe Tabellen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen für die Banden von **3** und **4**).

Die Zuordnung von **3** und **4** wird durch ihre Photoionisation gestützt. Bestrahlung mit $\lambda = 185$ nm erzeugt NIR-Banden, die von Acenradikalionen und -kationen stammen, wie sie auch in unseren früheren Acenstudien auftraten.^[7,8] Die intensive NIR-Absorption bei $\lambda = 1772$ nm (Abbildung 2) entsteht durch

die SOMO-1 → SOMO-Übergänge der Radikalionen von Nonacen. Der entsprechende Übergang für die Octacenradikalionen liegt bei 1476 nm (siehe Abbildung S26 in den Hintergrundinformationen), ebenfalls zwischen den Werten für Heptacen und Nonacen. Ein Vergleich dieser Übergänge für alle von uns untersuchten Acene



Scheme 2. Photochemische Bildung von Nonacen (**4**) aus **6** in festem Argon bei 30 K unter Matrixisolationsbedingungen.

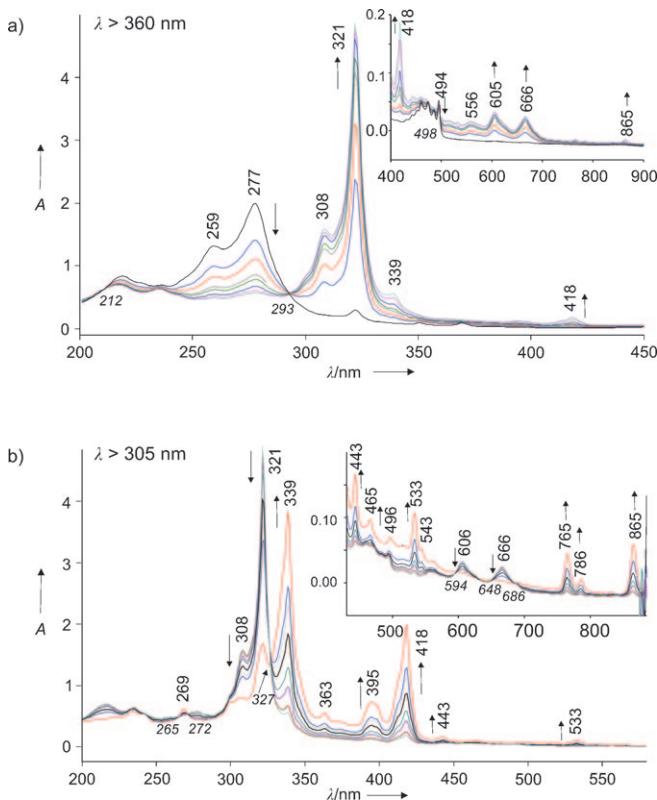


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren der Umwandlung von **6** in **4**. Die Pfeile beschreiben die Veränderung der Bandenintensität unter den jeweiligen Bestrahlungsbedingungen. Die Werte isosbestischer Punkte sind kursiv gedruckt. a) Bestrahlung von **6** mit sichtbarem Licht ($\lambda > 360$). b) Nachfolgende Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 305\text{--}320$ nm) führt zur photolytischen Erzeugung von **4**. Das rote Spektrum wurde nach Bestrahlung über Nacht gemessen und wurde nicht zur Bestimmung der isosbestischen Punkte verwendet, da die optische Qualität der Argonmatrix sich unter diesen Bedingungen verschlechterte, was zu einer Basislinienverschiebung führte.

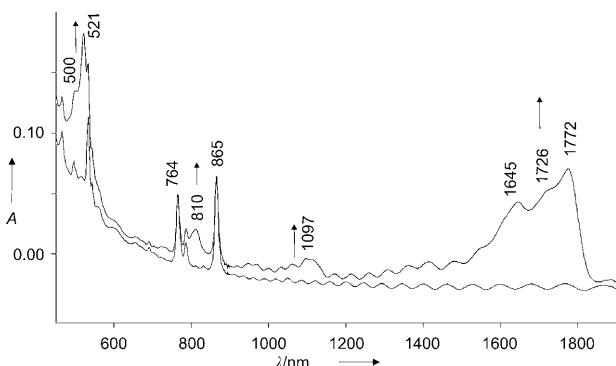


Abbildung 2. Vis/NIR-Spektrum nach Bestrahlung ($\lambda = 185$ nm) der Nonacenprobe, die wie in der Legende zu Abbildung 1 beschrieben erhalten wurde.

($x=5\text{--}9$) zeigt, dass sie sich linear mit der Acenlänge verschieben (Abbildung 3a).

Wie weit ist das längste bekannte Acen in Bezug auf seine photophysikalischen Eigenschaften vom Polymerlimit entfernt? Die längstwelligen Übergänge in den längeren

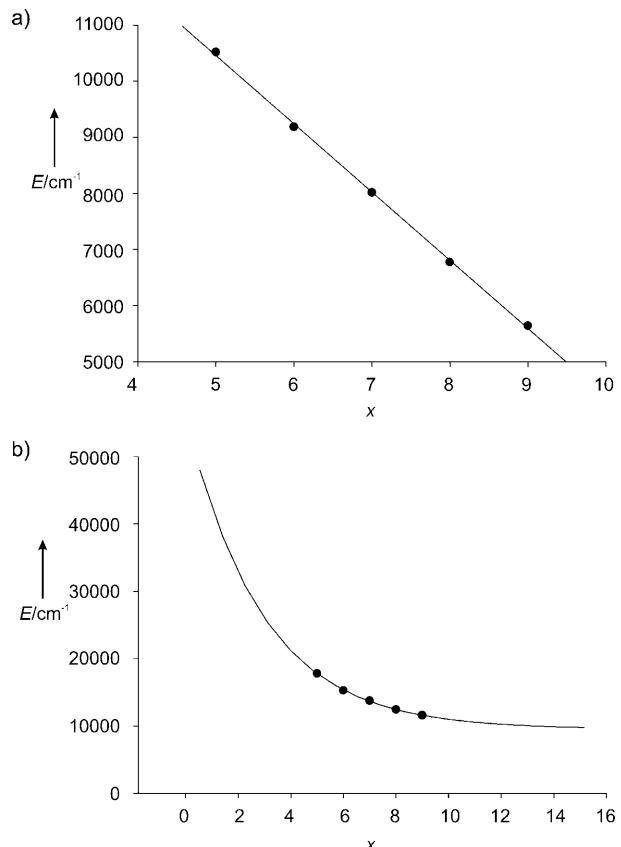


Abbildung 3. a) Lineares Verhalten der Energien der SOMO-1 → SOMO-Übergänge der Acenradikalkationen **1**⁺ ($x=5\text{--}9$) in festem Argon; $R^2=0.9993$. b) Anpassung der Funktion $y=y_0+ae^{-bx}$ an die Energien der p-Übergänge der Acene (Punkte) in festem Argon ergibt $y_0=(9490 \pm 450)$ cm⁻¹. Die Daten für die Oligomere mit $x=5\text{--}7$ wurden Lit. [8] entnommen.

Acenen, die p-Banden, entsprechen den $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregungen, bei denen es sich vorwiegend um HOMO → LUMO-Übergänge handelt. Eine Eigenschaft, die ebenfalls mit dem HOMO-LUMO-Abstand zusammenhängt, ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung. Für diesen Energieunterschied berechnete Werte können gut durch eine Exponentialfunktion der Form $a+be^{-c}$ beschrieben werden.^[23] Die unter identischen Bedingungen gemessenen längstwelligen Übergänge der p-Banden der Acene ($x=5\text{--}9$) lassen sich ebenfalls durch eine solche Funktion beschreiben (Abbildung 3b).^[24] Unter der Annahme, dass kein weiterer optischer Übergang unterhalb der p-Bande liegt, hat die optische Lücke von Polyacenen, die aus der Exponentialfunktion abgeleitet wird, einen Wert von (1054 ± 52) nm oder (1.18 ± 0.06) eV. Dies entspricht einer effektiven Konjugationslänge von $x_{ECL} \approx 24\text{--}25$.

Computerchemische Studien führten zu der Schlussfolgerung, dass Heptacen und größere Acene einen antiferromagnetischen Singulett-Grundzustand aufweisen sollten.^[23,25] Diese Annahme steht im Gegensatz zur Extrapolation der experimentellen Triplettenergien der Oligoacene bis zum Hexacen, die auf einen Triplett-Grundzustand für Nonacen hindeutet.^[22] Die hier beobachtete Regelmäßigkeit der spektroskopischen Daten für Nonacen und seine Radikalionen untermauert die theoretischen Daten. Die zusätzliche

starke Absorption bei 418 nm (377 nm bei Octacen) liegt bei zu kleiner Wellenlänge, um vom Tripletzustand herzurühren,^[26] und könnte tatsächlich mit der elektronischen Struktur des antiferromagnetischen Grundzustands in Einklang sein. Es gibt theoretische Unterstützung für das Auftreten eines zusätzlichen, relativ intensiven Signals bei größeren Wellenlängen als denen der β -Bande von Heptacen.^[27] Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen der höheren Acene sind höchst wünschenswert.

Die hier vorgestellten Ergebnisse belegen, dass die lange nicht fassbaren höheren Acene Octacen (**3**) und Nonacen (**4**) unter geeigneten Bedingungen zugänglich sind und experimentell untersucht werden können. Dies deutet darauf hin, dass diese ausgedehnten π -Systeme realistische Ziele für eine konventionelle Synthese unter Nutzung sorgfältig gewählter Substituenten zur kinetischen Stabilisierung sind.^[28] So wird ein Zugang zu neuen interessanten organischen Materialien für Halbleiteranwendungen eröffnet.

Eingegangen am 11. November 2009

Online veröffentlicht am 29. April 2010

Stichwörter: Acene · Matrixisolation · Organische Materialien · UV/Vis-Spektroskopie

-
- [1] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Band 1, Academic Press, London, **1964**.
 - [2] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, 75, 1330.
 - [3] W. J. Bailey, C.-W. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 992.
 - [4] B. Boggiano, E. Clar, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2681.
 - [5] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4891.
 - [6] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9612.
 - [7] H. F. Bettinger, R. Mondal, D. C. Neckers, *Chem. Commun.* **2007**, 5209.
 - [8] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14281.
 - [9] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028.
 - [10] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452.
 - [11] F. Würthner, R. Schmidt, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 793.
 - [12] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3163.
 - [13] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8028.
 - [14] D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8380.
 - [15] I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3424.
 - [16] J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 125.
 - [17] a) H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6212; b) H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, H. Yamada, T. Okujima, T. Ogawa, N. Ono, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1981; c) H. Yamada, E. Kawamura, S. Sakamoto, Y. Yamashita, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7501; d) A. Masumoto, Y. Yamashita, S. Go, T. Kikuchi, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, 48, 051505; e) S. Katsuta, H. Yamada, T. Okujima, H. Uno, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1397.
 - [18] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2505.
 - [19] R. Gabioud, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1134.
 - [20] M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8019.
 - [21] P. L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2559.
 - [22] a) H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 87, 208; b) N. Nijegorodov, V. Ramachandran, D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta A* **1997**, 53, 1813.
 - [23] J. Hachmann, J. J. Dorando, M. Avilés, G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 134309.
 - [24] Ein nichtlinearer Zusammenhang ergibt sich auch aus theoretischen Untersuchungen: a) C. M. Marian, N. Gilka, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1501; b) S. Grimme, M. Parac, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 292.
 - [25] a) M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7416; b) D. Jiang, S. Dai, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 332; c) Z. Qu, D. Zhang, C. Liu, Y. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7909.
 - [26] So absorbiert der T_1 -Zustand des Hexacens bei 550 nm,^[22a] der des Heptacens bei 580 nm: R. Mondal, A. N. Okhrimenko, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11.
 - [27] P. Sony, A. Shukla, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 155208.
 - [28] Vor kurzem wurde ein persistentes Nonacenderivat beschrieben: I. Kaur, M. Jazdzyk, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1261.