

## Auf dem Weg zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit offenschaligem Singulettgrundzustand

Christoph Lambert\*

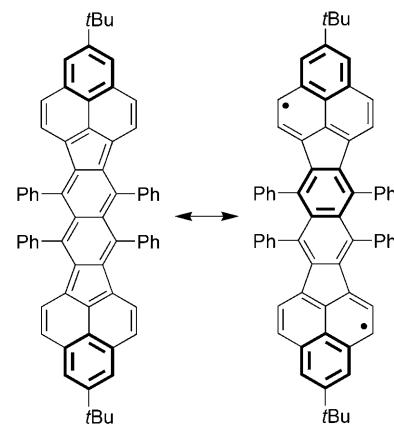
Acene · Arene · Radikale · Polycyclen ·  
Kohlenwasserstoffe

**P**olycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) und andere organische  $\pi$ -Elektronensysteme mit offenschaligem Grundzustand (Singulett- oder Triplettbiradikal) werden schon seit langem untersucht.<sup>[1–7]</sup> Besonderes Interesse gilt ihnen wieder, seitdem Bendikov et al.<sup>[8]</sup> vor wenigen Jahren computerchemische Arbeiten über Oligoacene veröffentlichten. Die Studie dieser Wissenschaften legte nahe, dass längere Acene eine von null verschiedene Bandlücke sowie einen offenschaligen Singulettgrundzustand, gefolgt von einem nur wenige kcal mol<sup>-1</sup> darüber liegenden Triplettzustand, aufweisen. Diese Arbeit sowie einige neuere Publikationen zum gleichen Thema wurden kürzlich von Bettinger zusammengefasst,<sup>[9]</sup> der seinerseits zusammen mit Tonshoff die erste Synthese von Octacen und Nonacen unter Argon-Matrixisolationsbedingungen veröffentlichte.<sup>[10]</sup> Die Ursache für den unerwarteten offenschaligen Charakter der Acene liegt in der nichtdisjunkten Natur ihrer Grenzorbitale begründet. Die chemische Konsequenz hieraus ist die große Reaktivität der längeren Acene. Man könnte dieses Thema leicht als akademische Spielerei abtun, gäbe es da nicht vielversprechende Anwendungen einiger PAHs. Im Falle z.B. des Pentacens regte dessen Verwendung in organischen Feldeffekttransistoren zur Synthese vieler Acenderivate an, mit dem Ziel, bei gleichzeitig hoher Ladungsträgerbeweglichkeit im Festkörper die hohe chemische Reaktivität zu unterdrücken.<sup>[11]</sup> Von Ausschnitten aus Graphiteinzellagen (Graphen) in molekularer Größe erwartet man sich ebenfalls eine wichtige Rolle in der molekularen Elektronik.<sup>[12]</sup>

Nach der eher zufälligen Entdeckung des offenschaligen Singulett-Grundzustandscharakters der höheren Oligoacene gelang Kubo et al.<sup>[13]</sup> und Champagne et al.<sup>[14]</sup> in den letzten Jahren die gezielte Synthese zweier Typen relativ stabiler PAHs mit ausgeprägtem offenschaligem Singulett-Grundzustandscharakter. Eine dieser Strukturen basiert auf dem Bis(phenalenyl)-Biradikal **1**, die andere auf dem Teranthen-Biradikal **2**. Teranthen kann man als molekularen Ausschnitt

des Graphens auffassen, und neuere theoretische Studien lassen darauf schließen, dass etwas größere Graphenausschnitte wirklich eine Singulettbiradikal-Struktur aufweisen.<sup>[15]</sup>

**1** kann mit einer Kekulé-Valenzstrichformel beschrieben werden, die den Singulettcharakter hervorhebt. Der Biradikalcharakter wird erst offensichtlich, wenn man versucht, so viele (aromatische und daher stabilisierende) Clar-Sextette wie möglich zu zeichnen (als fett gezeichnete Linien in Schema 1). Dies ist nur dann möglich, wenn man eine Doppelbindung bricht und zwei Radikalzentren formuliert.

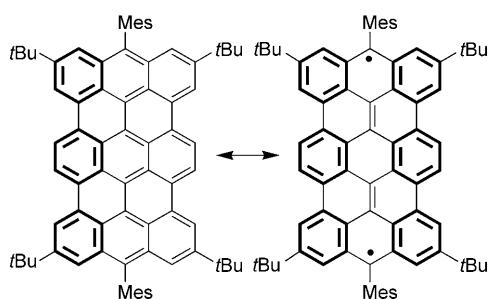


**Schema 1.** Substituiertes Bis(phenalenyl)-Biradikal **1** mit Naphthalinbrücke.

**2** kann man ebenfalls als geschlossenschalige Kekulé-Valenzstrichformel schreiben. Zeichnet man die maximale Zahl an Clar-Sextetten, ergibt sich ein Biradikal, bei dem die Radikalzentren an den Zickzack-Kanten liegen. Das Vorliegen von sechs Clar-Sextetten im Biradikal gegenüber drei solcher Sextette in der nichtradikalischen Form lässt darauf schließen, dass das Biradikal stärker stabilisiert ist als die geschlossenschalige Struktur, ein Beleg für die starke Biradikelnatur von **2** (Schema 2). Kommen wir zu den Fakten: Beide Verbindungen **1** und **2** sind bei Raumtemperatur stabil, sogar kürzere Zeit an der Luft. Beide wurden röntgenkristallographisch charakterisiert und zeigen eine NIR-Absorption bei 865 bzw. 1054 nm. Die NIR-Absorption weist auf

[\*] Prof. Dr. C. Lambert

Institut für Organische Chemie und Wilhelm Conrad Röntgen Research Center for Complex Material Systems (RCCM)  
Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-31-87218  
E-Mail: lambert@chemie.uni-wuerzburg.de



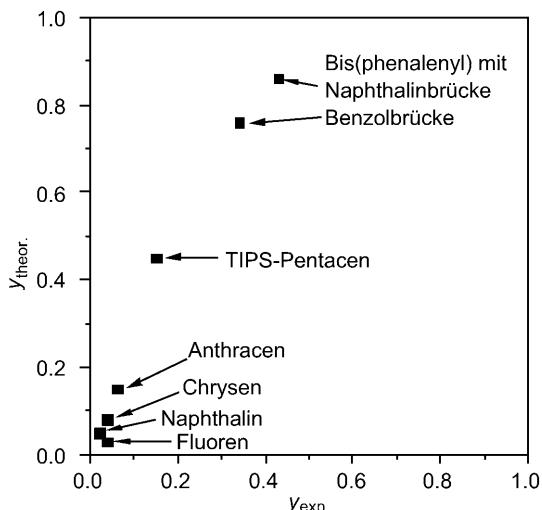
**Schema 2.** Substituiertes Teranthen-Biradikal **2** mit Clar-Sextetten.  
Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

einen kleinen HOMO-LUMO-Abstand hin, was auch durch die elektrochemisch bestimmte Redoxpotentialdifferenz zwischen der ersten Oxidation und der ersten Reduktion (1.04 V für **1** und 1.05 V für **2**) gestützt wird. Während eine kleine Bandlücke eine Voraussetzung für eine Biradikalstruktur ist, so ist sie doch keinesfalls hinreichend. NMR-Spektren zeigen für keine der beiden Verbindungen bei Raumtemperatur Signale für aromatische Protonen, die Spektren werden aber bei ca.  $-100^{\circ}\text{C}$  zunehmend schärfer. Die Ursache für diesen Effekt könnte die thermische Population eines niedrig liegenden Triplettzustandes sein. Dies wird durch SQUID-Messungen (SQUID = supraleitende Quanteninterferenzeinheit) pulverförmiger Proben gestützt, die für beide Substanzen eine Singulett-Triplett-Energiedifferenz von nur 0.16 eV ergaben.

All die oben erwähnten Beobachtungen ließen auf einen Singulettbiradikal-Grundzustand schließen, und Champagne et al.<sup>[14]</sup> versuchten nun, mit CASSCF(2,2)-Rechnungen den Anteil an Biradikalcharakter zu quantifizieren. Der Besetzungsanzahl der natürlichen Orbitale zufolge hat **1** einen Biradikalanteil von 50% (Besetzung des LUMOs) und **2** einen von 42%. Diese Werte sind fraglos beeindruckend, aber kann man ihnen trauen? Kamada et al.<sup>[16]</sup> schlagen eine faszinierend einfache Methode vor, den Biradikalanteil auf der Basis rein experimenteller Daten zu berechnen. Diese Methode basiert auf einem Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Modell. Der Biradikalcharakter  $y$ , der von 1 für ein vollständiges Biradikal bis 0 für eine vollständig geschlossenschalige Verbindung geht, kann gemäß Gleichung (1) beschrieben wer-

$$y = 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{^1E_{1u} - ^3E_{1u}}{^1E_{2g}} \right)^2} \quad (1)$$

den, wobei  $^1E_{1u}$  die Energie des ersten angeregten Singulettzustandes mit u-Symmetrie,  $^1E_{2g}$  der zweite angeregte Singulettzustand mit g-Symmetrie und  $^3E_{1u}$  der energetisch niedrigste Triplettzustand ist, wobei alle Energien relativ zum Singulettgrundzustand mit g-Symmetrie angegeben werden. All diese Größen sind experimentell zugänglich und machen daher den Vergleich experimentell bestimmter  $y$ -Werte mit z.B. dem Wert aus UHF-berechneten Besetzungsanzahlen natürlicher Orbitale möglich. Abbildung 1 zeigt eine entsprechende Korrelation für eine Reihe von PAHs, die einen typischen geschlossenschaligen Grundzustand aufweisen, sowie



**Abbildung 1.** UHF-berechnete  $y$ -Werte gegenüber experimentell abgeschätztem [mithilfe Gl. (1)] Singulettbiradikalanteil für einige Verbindungen.

für Systeme mit Biradikalcharakter wie **1** und ein Triisopropylsilyl(TIPS)-substituiertes Pentacen. Hier ist jedoch Vorsicht geboten! Eine Steigung von ca. 2 weist auf einen systematischen Fehler hin, dessen Ursache [entweder in Gl. (1) oder in den UHF-Rechnungen] unbekannt ist. CI-Rechnungen mit einem größeren aktiven Orbitalraum werden nötig sein, um diese Daten zu erhärteten. Dennoch steht uns mit Gleichung (1) ein einfaches Hilfsmittel zur Verfügung, um den relativen Biradikalcharakter von PAHs abzuschätzen, vorausgesetzt, es sind experimentelle Daten über die Energien angeregter Zustände verfügbar.

Dies bringt mich zum Schluss: Wozu sind diese Singulettbiradikale überhaupt gut? Für **1** fanden Kamada et al.<sup>[17]</sup> einen überraschend großen Zwei-Photonen-Absorptions-(TPA)-Querschnitt ( $\sigma \approx 2000 \text{ GM}$  bei 1610-nm-Bestrahlung mit der Z-Scan-Offenblendenmethode). Dieser Wert ist vergleichbar mit dem ähnlich großen Chromophore, die die typischerweise verwendete Donor- $\pi$ -Akzeptor- $\pi$ -Donor-Anordnung aufweisen. Die bemerkenswert hohe TPA ist offensichtlich eine Folge des Biradikalcharakters von **1**, da geschlossenschalige PAHs von ähnlicher Größe deutlich geringere TPA-Querschnitte ausweisen. Theoretische Studien lassen darauf schließen, dass die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung (eine Größe, die mit dem TPA-Querschnitt zusammenhängt) bei 36% Singulettbiradikalanteil maximal wird.<sup>[18]</sup> Weiterhin haben Messungen an Feldeffekttransistoren, die mit einem Bis(phenalenyl)-Singulettbiradikal gebaut wurden, einen ausgeglichenen ambipolaren Transport von Elektronen und Löchern gezeigt.<sup>[19]</sup> Die Zukunft dieser biradikalischen PAHs liegt eindeutig in materialwissenschaftlichen Anwendungen. Zwar sind die in diesem Highlight erwähnten PAHs schon deutlich stabiler als andere Biradikale, es sind jedoch immer noch Stabilitätsprobleme zu lösen, bevor man ernsthaft die Verwendung in (opto)elektronischen Bauteilen ins Auge fassen kann.

Eingegangen am 26. Oktober 2010  
Online veröffentlicht am 1. Februar 2011

- 
- [1] L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6004.
- [2] J. R. Dias, *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 1225.
- [3] J. Kolc, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7391.
- [4] A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasaji, Y. Morita, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1678.
- [5] J. Casado, S. Patchkovskii, M. Z. Zgierski, L. Hermosilla, C. Sieiro, M. M. Oliva, J. T. L. Navarrete, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1443.
- [6] W. W. Porter, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16559.
- [7] R. Ziessel, C. Stroh, H. Heise, F. H. Kohler, P. Turek, N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12604.
- [8] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416.
- [9] H. F. Bettinger, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 905.
- [10] C. Tonshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125.
- [11] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.
- [12] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315.
- [13] T. Kubo, A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasaji, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 81.
- [14] A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021.
- [15] J. H. Wang, D. Y. Zubarev, M. R. Philpott, S. Vukovic, W. A. Lester, T. A. Cui, Y. Kawazoe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9839.
- [16] K. Kamada, K. Ohta, A. Shimizu, T. Kubo, R. Kishi, H. Takahashi, E. Botek, B. Champagne, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 937.
- [17] K. Kamada, K. Ohta, T. Kubo, A. Shimizu, Y. Morita, K. Nakasaji, R. Kishi, S. Ohta, S. Furukawa, H. Takahashi, M. Nakano, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3544.
- [18] M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek, B. Champagne, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001.
- [19] M. Chikamatsu, T. Mikami, J. Chisaka, Y. Yoshida, R. Azumi, K. Yase, A. Shimizu, T. Kubo, Y. Morita, K. Nakasaji, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 043506.