

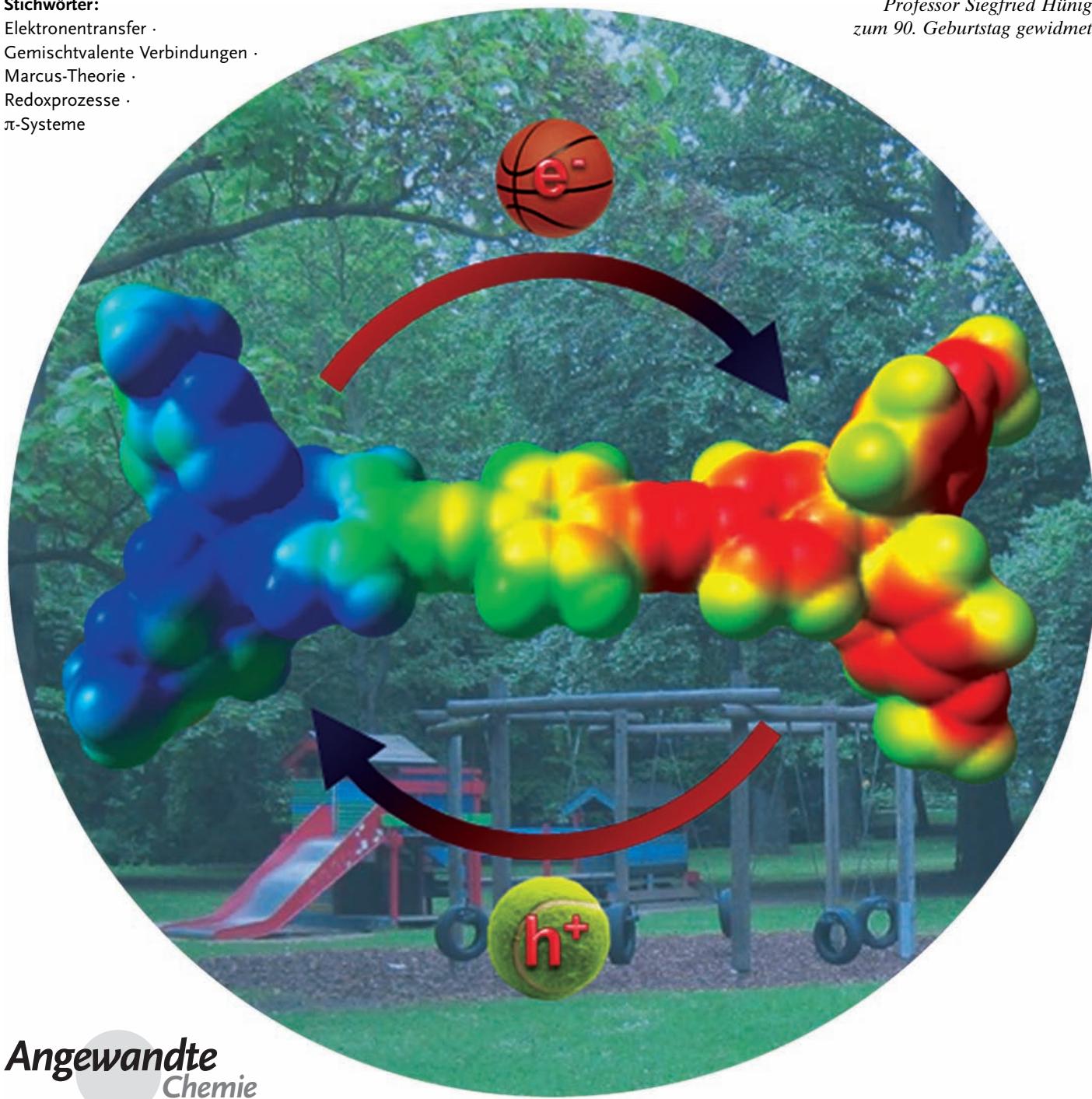
# Organische gemischtvalente Verbindungen: ein Spielplatz für Elektronen und Löcher

Alexander Heckmann und Christoph Lambert\*

Stichwörter:

Elektronentransfer ·  
Gemischtvalente Verbindungen ·  
Marcus-Theorie ·  
Redoxprozesse ·  
 $\pi$ -Systeme

Professor Siegfried Hünig  
zum 90. Geburtstag gewidmet



**Gemischvalente (MV) Verbindungen sind ausgezeichnete Modellsysteme, um grundlegende Elektronentransport(ET)- und Ladungstransfer(CT)-Phänomene zu untersuchen. Diese sind in komplexen biophysikalischen Prozessen wie der Photosynthese, aber auch in artifiziellen elektronischen Bauteilen von großer Bedeutung. So sind organische MV-Verbindungen effiziente Lochtransportmaterialien in organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), Solarzellen und photochromen Fenstern. Die Bedeutung der organischen gemischvalenten Chemie sollte jedoch weniger in ihrer direkten Anwendbarkeit gesehen werden, als vielmehr in dem riesigen Kenntnisschatz über Elektronentransferphänomene, der durch ihr Studium gewonnen wurde. Die große Vielfalt an organischen Redoxzentren und Brückeneinheiten, die zu MV-Verbindungen kombiniert werden können, sowie die stete Weiterentwicklung von ET-Theorien und ET-Untersuchungsmethoden förderten das enorme Interesse an organischen MV-Verbindungen in den letzten Jahrzehnten und zeigen das große Potential dieser Verbindungsklasse auf. Das Ziel dieses Aufsatzes ist es, das letzte Jahrzehnt der organischen gemischvalenten Chemie zusammenzufassen und ihren Einfluss auf moderne funktionelle Materialien hervorzuheben.**

## 1. Einleitung

Was versteht man unter einer „gemischvalenten“ (MV; mixed-valence) Verbindung? Steht „MV-Verbindung“ synonym für „Donor-Akzeptor(D-A)-Verbindung“? Diese Fragen erscheinen zunächst so trivial wie sie grundsätzlicher Natur sind, doch ist es nicht einfach, eine direkte Antwort darauf zu geben, nicht zuletzt, weil keine eindeutige Definition des Begriffs „gemischvalent“ in der Literatur zu finden ist und insbesondere keine klare Abgrenzung zum Begriff „Donor-Akzeptor-Verbindung“. Um dieses Problem zu lösen, ist es zunächst hilfreich, die Ähnlichkeiten beider Substanzklassen zu betrachten: Beide bestehen aus zwei oder mehr Redoxzentren, wobei eines als Elektronendonator und das andere als Elektronenakzeptor fungiert. Sowohl bei MV-Verbindungen als auch bei Donor-Akzeptor-Verbindungen kann ein Elektronen- (ET) oder Ladungstransfer (CT, hier als partieller Elektronentransfer definiert, der zu einer optischen Absorptionsbande führt)<sup>[1]</sup> zwischen Donor- und Akzeptor-Einheit stattfinden. Dieser Ladungstransfer kann durch Anregung in die Ladungstransferbande (CT-Bande) optisch induziert werden. Der einzige Unterschied liegt darin, dass organische MV-Verbindungen immer offenschalig sind, während Donor-Akzeptor-Verbindungen im Grundzustand geschlossenschalig sind. Um die Ähnlichkeiten und Unterschiede zu illustrieren, sind in Schema 1 drei Beispiele für organische MV-Verbindungen **A**,<sup>[2]</sup> **B**<sup>[3]</sup> und **C**<sup>[4]</sup> und zwei typische organische Donor-Akzeptor-Verbindungen **D**<sup>[5]</sup> und **E**<sup>[6]</sup> gezeigt. Alle Verbindungen **A–E** bestehen aus einem Donor (blau) und einem Akzeptor (rot) sowie einer Brückeneinheit (grün), die die Redoxzentren verbindet. Wie zwischen den Redoxzentren und der Brückeneinheit zu un-

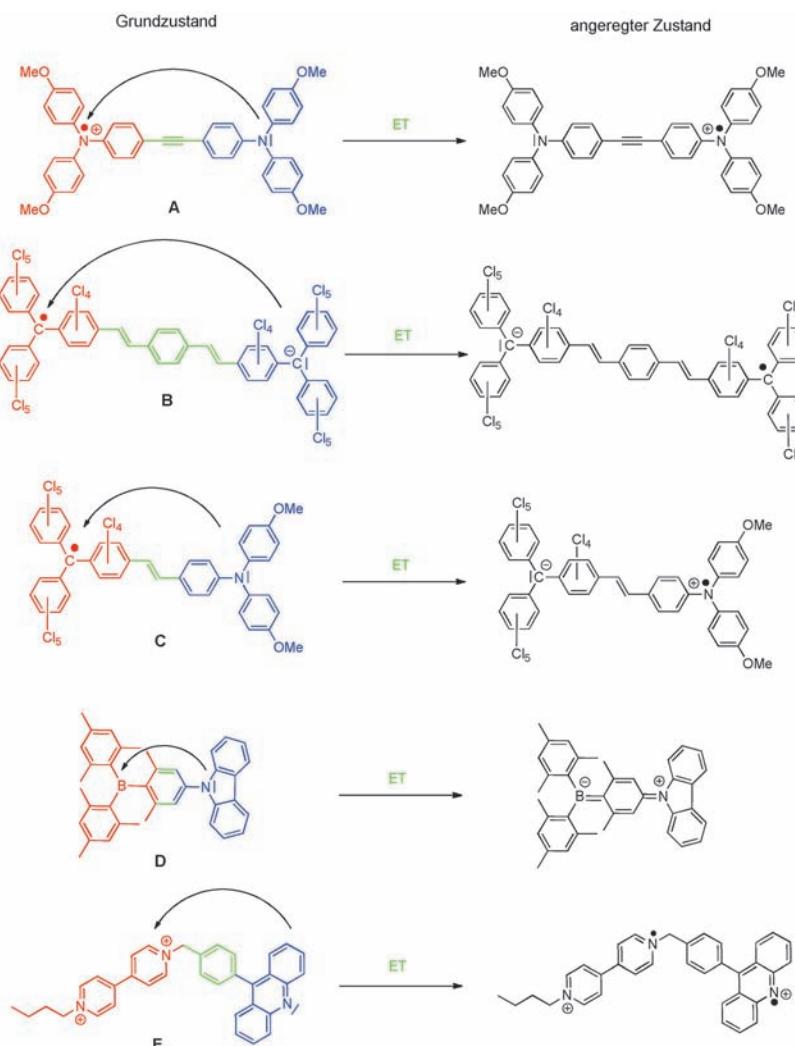
## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	335
2. Grundlegende Aspekte der ET-Theorien	338
3. Organische gemischvalente Verbindungen	350
4. Materialaspekte organischer gemischvalenter Verbindungen und Ausblick auf mögliche Anwendungen	395

terscheiden ist, wird weiter unten erläutert. Bei allen Verbindungen kann ein ET (schwarzer Pfeil) stattfinden, der entweder zu einer anderen Grundzustandsstruktur mit veränderter Ladungs- und Spin-Verteilung führt (bei **A**, **B** und eventuell **C**), oder aber zu einem elektronisch angeregten Zustand (rechte Seite) bei **D** und **E**.

Die MV-Systeme **A**, **B** und **C** sind hierbei sowohl im Grundzustand als auch in jedem angeregten Zustand offenschalig: das Radikalkation **A**, Radikalanion **B** oder das neutrale offenschalige System **C**. Im Unterschied hierzu sind Donor-Akzeptor-Verbindungen neutrale (**D**) oder geladene (**E**) geschlossenschalige Systeme im Grundzustand. Diejenigen elektronisch angeregten Zustände, die durch optische Anregung zugänglich sind, besitzen dann Singulett-Zustände (wobei Konfigurationsmischung, induziert durch z. B. Spin-Bahn-Kopplung mit anderen Zuständen, die Spinmultiplizität verwaschen kann). Es erscheint uns daher sinnvoll, MV-Verbindungen als eine Unterkategorie von Donor-Akzeptor-Verbindungen zu definieren, bei denen der Grundzustand offenschalig ist. Hierbei ist zu beachten, dass man beide Klassen streng nur bezüglich der Spinmultiplizität des Grundzustandes voneinander trennen kann, aber nicht bezüglich der angeregten Zustände, die in beiden Fällen offenschalig sein können. Wir müssen jedoch im Auge behalten, dass diese Definition nur bei rein organischen MV-Verbindungen anwendbar ist. Eine allgemeinere Definition von MV-Verbindungen, die auch jene mit Metallzentren beinhaltet, kann nicht auf dem Vorhandensein ungepaarter Elektronen beruhen, da Übergangsmetallkomplexe High-Spin-Zustände einnehmen können, unbesehen der Tatsache ob sie insgesamt

[\*] Dipl.-Chem. A. Heckmann, Prof. Dr. C. Lambert  
Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
und  
Wilhelm-Conrad-Röntgen Research Center for Complex Material  
Systems (RCCM), Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: christoph.lambert@uni-wuerzburg.de

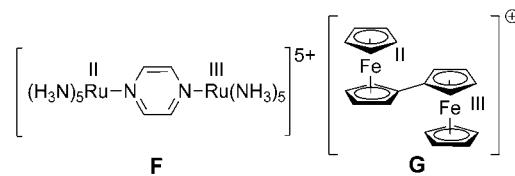


**Schema 1.** Die Beispiele zeigen den grundlegenden Unterschied zwischen organischen MV-Verbindungen **A–C** und organischen Donor-Akzeptor-Verbindungen **D** und **E**. Erstere sind im elektronischen Grundzustand immer offenschalig (linke Seite) während letztere geschlossenschalig sind. Donor-Einheiten sind blau, Akzeptor-Einheiten rot und Brücken-Einheiten grün gezeichnet.

eine gerade oder ungerade Anzahl an Elektronen besitzen bzw. welchen Redoxzustand das Metall besitzt. Diese anorganischen Verbindungen werden als MV-Verbindungen be-

zeichnet, wenn sie zwei oder mehr Metall-Redoxzentren mit unterschiedlichen formalen Oxidationszuständen aufweisen. Die Metalle können sich dann  $\geq 1$  in ihrer Oxidationszahl unterscheiden, wie dies z. B. bei Low-Spin- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ -Komplexen der Fall ist, obwohl diese Komplexe geschlossenschalig sind.<sup>[7]</sup> Eine klare Unterscheidung zwischen anorganischen MV-Verbindungen und anorganischen Donor-Akzeptor-Verbindungen ist daher nicht im gleichen Maße wie oben bei organischen MV-Verbindungen möglich. Während wir nun für organische MV-Verbindungen eine Arbeitsdefinition gefunden haben, verbleibt es noch zu klären, ob diese Unterscheidung zwischen MV- und Donor-Akzeptor-Verbindungen hilfreich ist, um deren physikalische und chemische Eigenschaften besser zu verstehen.

Die Bezeichnung „gemischtaulente Verbindung“ ist eng mit ihrem bekanntesten Vertreter, dem Creutz-Taube-Salz **F** verbunden, über das erstmals 1969 be-



richtet wurde,<sup>[8,9]</sup> wobei allerdings auch frühere Beispiele für MV-Verbindungen bekannt sind. Tatsächlich haben bereits 1958 Klotz et al.<sup>[10]</sup> den Begriff „gemischtaulenter Komplex“ zum ersten Mal benutzt, um  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe zu beschreiben. MV-Festkörperfärbstoffe wie das Preußischblau ( $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ) sind bereits seit 1704 bekannt.<sup>[11]</sup> Im Creutz-Taube-Komplex sind zwei Ruthenium-Zentren mit unterschiedlicher Oxidationsstufe über eine Pyrazin-Brücke verknüpft. Während es offensichtlich erscheint, diesen Komplex zum Studium des ET der „Extra“-Ladung zu nutzen („Extra“ bedeutet in diesem Zusammenhang die Ladungsdifferenz zwischen beiden Metallen), gibt es Anhaltspunkte aus späteren Untersuchungen, dass die Oxidationsstufe der beiden Ruthenium-Zentren gemittelt ist und die „Extra“-



Christoph Lambert promovierte 1993 bei Prof. P. v. R. Schleyer an der Universität Erlangen-Nürnberg. Nach einem Postdoktorat bei R. Snaith an der University of Cambridge (UK) ging er 1994 an die Universität Regensburg, um sich dort 1998 in Organischer Chemie zu habilitieren. 1999 wurde er C3-Professor am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg und hat seit 2010 einen Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie am selben Institut inne. Seine Interessen liegen – neben der Chemie gemischtaulenter Verbindungen – auf allen Gebieten des Elektronentransfers, z. B. an Grenzflächen, in Molekülen, kovalent gebundenen Aggregaten und Polymeren.



Alexander Heckmann studierte Chemie an der Universität Würzburg. 2004 erhielt er sein Diplom und arbeitete bis 2009 in der Arbeitsgruppe von C. Lambert an neutralen gemischtaulanten Verbindungen.

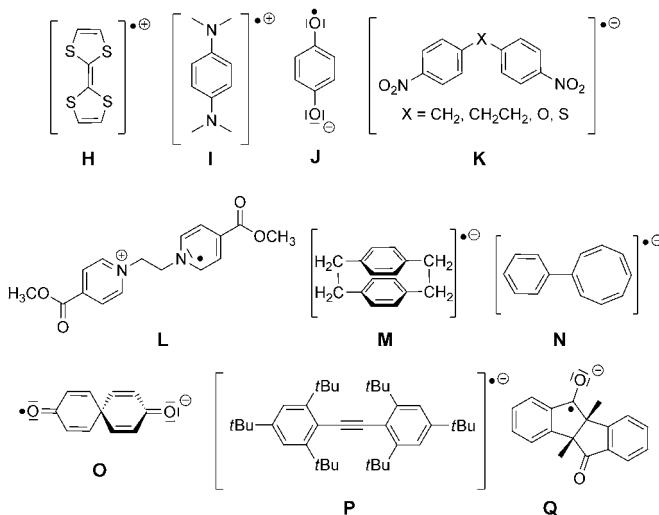
Ladung über die beiden Zentren und die Brücke „fast vollständig“ bzw. völlig delokalisiert ist.<sup>[12–17]</sup> Nahezu zeitgleich synthetisierten Cowan et al. den ersten Komplex einer Serie von metallorganischen MV-Verbindungen **G**, bei der Ferrocen-Redoxzentren direkt über Cyclopentadienyl-Gruppen verknüpft sind.<sup>[18–20]</sup> Das Creutz-Taube-Ion initiierte sowohl die Synthese als auch die physikochemische Untersuchung von tausenden anorganischen MV-Verbindungen sowie die Entwicklung der dazu geeigneten ET-Theorien.<sup>[21–29]</sup> Im Jahre 1990 zeigten Reimers und Hush, dass der Ersatz von Pyrazin durch vinyloge Liganden zu einer Lokalisierung der „Extra“-Ladung an einem Ruthenium-Zentrum in **F** führt.<sup>[30]</sup> Die Frage von „lokaliert“ im Gegensatz zu „delokalisiert“ ist daher eine Angelegenheit von allgemeiner und wichtiger Bedeutung bei MV-Verbindungen. Wie in Abschnitt 2.4 näher dargelegt, kann man MV-Verbindungen bezüglich der Delokalisation/Lokalisation von Ladung in drei Klassen aufteilen:<sup>[31]</sup> Klasse I, bei der die Redoxzentren nicht miteinander interagieren. In der Praxis bezieht sich diese Klasse auf Spezies, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren zu schwach ist, um messbar zu sein. Klasse II besitzt schwach wechselwirkende Redoxzentren, wobei die „Extra“-Ladung auf einem der Redoxzentren lokalisiert ist. Und schließlich Klasse III, bei der die Wechselwirkung so stark ist, dass die Ladung über das ganze System delokalisiert ist. Im strengen Sinn ergibt der Begriff „gemischvalent“ nur für Klasse-II-Systeme einen Sinn. Dies wird umso offensichtlicher, wenn wir uns den organischen MV-Verbindungen zuwenden.

Aufgrund der Definition sind in organischen MV-Verbindungen die Metall-Redoxzentren durch rein organische (Nichtmetall-)Redoxzentren ersetzt. Die ersten Verbindungen die hierzu synthetisiert und mit ihren anorganischen und metallorganischen Analoga verglichen wurden, waren die Radikalkationen vom Tetrathiafulvalen-Typ. In der Literatur wird das 1970 von Wudl et al.<sup>[32–34]</sup> synthetisierte Radikalkation **H** manchmal als die erste rein organische MV-Verbindung angesehen, obwohl in diesem Falle die positive Ladung über das ganze System delokalisiert ist. Allerdings sind viele ältere Beispiele für organische Radikalationen bekannt, die

gemischvalent sein könnten.<sup>[35]</sup> Bereits im Jahre 1879 beschrieb C. Wurtster das *N,N,N',N'-Tetramethyl-para-phenylenendiamin* **I**, das aber auch ein delokalisiertes Radikalkation bildet.<sup>[36–38]</sup> Offensichtlich röhrt die Versuchung, diese Radikalkationen als MV-Systeme zu betrachten, von der Tatsache her, dass wir zwei Gruppierungen identifizieren können (Dithiacyclopentenyliden bzw. Dimethylamin), die in diesen Systemen als Redoxzentren fungieren können. Bei *para*-Chinon-Radikalionen (z.B. **J**) ist es schwieriger, dies zu tun, und die meisten Chemiker werden zögern, die Sauerstoffatome hier als Redoxzentren zu betrachten. Es ist daher offensichtlich, dass es bei kleinen, delokalisierten Systemen, bei denen es willkürlich oder gar unmöglich ist, Redoxzentren zu identifizieren, in vielen Fällen nicht angebracht ist, von MV-Verbindungen zu sprechen. Tatsächlich wird in diesen Fällen manchmal der Begriff „Ladungsresonanz“-Verbindung verwendet, um diese Verbindungen zu bezeichnen.<sup>[39]</sup> Wir überlassen es dem Leser, sich eine eigene Meinung über dieses semantische Problem zu bilden. In diesem Aufsatz werden wir der Einfachheit halber delokalisierte Systeme als Grenzfälle betrachten und als „delokalisierte MV-Verbindungen“ bezeichnen.

Dieses Thema bringt uns nun zum Problem bei MV-Systemen zwischen „Redoxzentren“ und „Brücken“ zu unterscheiden. Während es bei Verbindung **A** naheliegend erscheint, die Triarylamine als „Redoxzentren“ zu bezeichnen und die Dreifachbindung als Brücke, ist dies bei **H**, **I** und **J** schwierig. In der Tat wird eine starke elektronische Kopplung (wie sie in Systemen an der Grenze zwischen Klasse II und Klasse III bzw. reinen Klasse-III-Verbindungen auftritt) zwischen den Redoxzentren und der Brücke diese Unterscheidung unklar machen. Zumindest in Klasse-II-Verbindungen können wir „Redoxzentren“ als diejenige Einheit innerhalb einer MV-Verbindung definieren, die spektroskopische Eigenschaften zeigt, die weitgehend denjenigen der isolierten Redoxzentren in den beiden möglichen Redoxzuständen entsprechen. Hierbei setzen wir voraus, dass Klasse-II-Verbindungen spektroskopische Eigenschaften zeigen (in der Regel elektronische Absorptionen), die sich aus denjenigen der Summe der isolierten Redoxzentren (oxidiert und reduziert) und denjenigen der Brücke sowie denjenigen Eigenschaften, die aus der Wechselwirkung zwischen diesen Bausteinen resultieren, ergeben.

Die frühesten Studien über organische MV-Radikalationen gehen auf die 50er Jahre zurück, als organische Radikalationen und -anionen hauptsächlich mittels Elektronenspinresonanz (ESR) detailliert untersucht wurden. Die Verbindungen, die zu dieser Zeit untersucht wurden, wurden jedoch nicht als MV-Verbindungen bezeichnet, obwohl diese frühen Studien sich bereits auf die Frage von Delokalisation oder Lokalisation von Spindichte konzentrierten und damit auch auf die Frage der Ladungsdelokalisation in diesen Radikalionen. In diesem Zusammenhang erwähnen wir die ESR-Untersuchungen an Bis(*p*-nitrophenyl)-Radikalationen des Typs **K**,<sup>[40]</sup> die Studien über Pyridyl-Radikalkationen (z.B. **L**) von Itoh et al.<sup>[41]</sup> und über Tetraalkylhydrazine von Nelsen et al.<sup>[42]</sup> Weiterhin zeigten ESR-Untersuchungen über die Spindichteverteilung der Radikalationen von Paracyclophanderivaten<sup>[43–45]</sup> (z.B. **M**), Phenylcyclooctatetraen<sup>[46]</sup> **N**,



Spirodienenonen<sup>[47]</sup> (z.B. **O**), Hexa-*tert*-butyldiphenylacetylen<sup>[48]</sup> **P** und *cis*-10,11-Dimethyldiphensuccindan-9,12-dion<sup>[49]</sup> **Q**, dass die Ladung innerhalb der ESR-Zeitskala in z.B. **L**, **O** und **Q** lokalisiert und in z.B. **M** und **P** delokalisiert ist. Der Begriff „MV-Verbindung“, wie er in der anorganischen Chemie 1958 das erste Mal benutzt wurde, wurde für organische Analoga bis in die 80er Jahre hinein nicht verwendet.<sup>[50]</sup> Die erste Periode der organischen MV-Chemie bis zu den 80er Jahren war daher größtenteils durch ESR-Untersuchungen und theoretische Berechnungen der Spindelokalisation geprägt. MV-Verbindungen im Allgemeinen waren immer noch eine typische Domäne der anorganischen Chemie.

In den 90er Jahren änderte sich diese Situation dramatisch, als die spektroskopische Analyse der sogenannten Intervalenz-Ladungstransferbande (intervalence charge transfer, IV-CT) im Rahmen der Marcus-Hush-Theorie auf organische MV-Verbindungen angewendet wurde.<sup>[51,52]</sup> Diese IV-CT-Bande wurde bei den meisten anorganischen MV-Verbindungen beobachtet und einem optisch induzierten Ladungstransfer von einem zum anderen Redoxzentrum zugeordnet. Noel Hushs Analyse dieser Absorptionsbande zur Ermittlung von elektronischen Kopplungen wurde sehr populär und ist es noch immer. In praktischer Hinsicht sind organische MV-Verbindungen für die Analyse dieser charakteristischen IV-CT-Banden besonders geeignet, da diese üblicherweise im nahen Infrarot (NIR) erscheinen und, anders als bei anorganischen MV-Komplexen, nicht mit anderen Übergängen überlappen. Bei anorganischen MV-Systemen sind die IV-CT-Banden oftmals schwach und/oder durch Ligand-Metall-Ladungstransferbanden (LMCT) oder Metall-Ligand-Ladungstransferbanden (MLCT) verdeckt, was die IV-CT-Bandenanalyse schwierig macht.

Einer der wesentlichen Impulse für das wachsende Interesse an organischen MV-Verbindungen wurde vom Wunsch angetrieben, molekulare oder polymere Bauteile zu entwerfen, die auf kleinen  $\pi$ -Systemen bzw. konjugierten Polymeren beruhen. Hinzu kam, dass das große Potential (organischer) MV-Verbindungen erkannt wurde, die Schlüsselschritte in noch komplexeren ET-Reaktionen in der Natur nachzuahmen (z.B. in der Photosynthese).<sup>[24,53–60]</sup> Dies erforderte ein detailliertes Verständnis der ET-Prozesse, was Chemiker dazu ermutigte, viele unterschiedliche organische MV-Systeme zu synthetisieren und deren ET-Verhalten in voller Breite insbesondere durch spektroskopische Methoden zu untersuchen. Dieser Prozess wurde durch die stete Verfeinerung von ET-Theorien unterstützt. Hierbei standen besonders der Einfluss von Art und Länge der Brückenmoleküle (Abstandhalter), Temperaturreffekte, Lösungsmittelleffekte oder der Einfluss von Gegenionen auf die ET-Prozesse im Vordergrund der Untersuchungen.

In diesem Aufsatz beabsichtigen wir, dem Leser einen Überblick über dieses sich rasch ausbreitende und entwickelnde Thema der modernen physikalischen organischen Chemie zu geben. Während es eine Vielzahl an Übersichtsartikeln über anorganische MV-Verbindungen gibt,<sup>[21,27,61,62]</sup> wurden organische MV-Verbindungen bisher nicht übersichtsartig behandelt.<sup>[326]</sup> Wir wollen keinen allumfassenden Überblick über organische MV-Verbindungen geben, son-

dern uns vielmehr auf einige Familien eher prominenterer Vertreter konzentrieren, die es uns erlauben, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in systematischer Weise abzuleiten. Obwohl viele theoretische ET-Modelle im Detail bereits früher in Übersichtartikeln diskutiert wurden,<sup>[17,23,26,28,29,61,63–67]</sup> werden wir die üblichsten und wichtigsten ET-Theorien kurz skizzieren, um den Leser mit den nötigen Grundlagen für ein besseres Verständnis dieses Themas zu versorgen (Abschnitt 2). In Abschnitt 3 geben wir einen Überblick über diejenigen organischen MV-Verbindungen, die gegenwärtig im Brennpunkt des Interesses stehen, und im letzten Kapitel skizzieren wir noch kurz einige mögliche praktische Anwendungen der MV-Verbindungen.

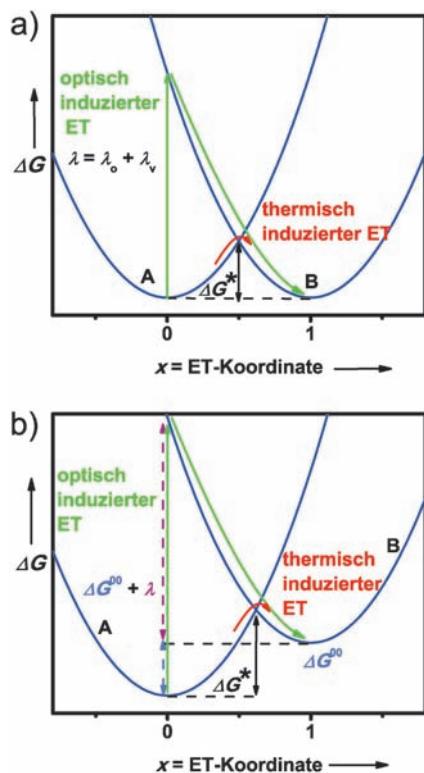
## 2. Grundlegende Aspekte der ET-Theorien

In diesem Abschnitt skizzieren wir knapp die grundlegenden Ideen und Konzepte für eine quantitative Behandlung von ET-Reaktionen in MV-Systemen, um den nichtinformatierten Leser mit dem nötigen theoretischen Rüstzeug zu versehen, das nötig ist, um die Resultate der zahlreichen Studien, die in Abschnitt 3 hervorgehoben werden, zu verstehen.

### 2.1. Marcus-Theorie – ein diabatischer Ansatz

In den 50er Jahren entwickelte R. A. Marcus die erste grundlegende und allgemein akzeptierte quantitative Beschreibung von ET-Reaktionen in Lösung.<sup>[68,69]</sup> Ursprünglich basierte diese Theorie auf Untersuchungen zu Selbstaustauschreaktionen und Kreuzreaktionen<sup>[70]</sup> von Metallionen in Lösung. Das allgemeine Konzept ließ sich jedoch ebenfalls auf intramolekulare ET-Prozesse bei anorganischen und organischen MV-Systemen anwenden.

Im Rahmen der Marcus-Theorie<sup>[24,66,71,72]</sup> kann man die Potentialfläche der Freien Enthalpie eines MV-Systems mit zwei Redoxzentren auf zwei diabatische (formal miteinander nicht wechselwirkende) eindimensionale parabolische (d.h. harmonische) Potentiale entlang der dimensionslosen Reaktionskoordinate  $x$  reduzieren.<sup>[73]</sup> Ein Potential stellt dabei den Edukt- (A) und ein anderes den Produkt-Zustand (B) dar, nachdem der ET stattgefunden hat. In Abbildung 1 sind die zwei möglichen ET-Reaktionspfade gezeigt: Zum einen der thermisch induzierte ET entlang der Reaktionskoordinate  $x$  von einem Energieminimum des Zustandes A zum Energieminimum des Zustandes B mit der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$ , und zum anderen der optisch induzierte ET (d.h. ein Prozess, der durch die Absorption eines Photons direkt zu einem Ladungstransfer führt – im Gegensatz zu „photoinduziert“, bei welchem zuerst ein Zustand durch Photoabsorption präpariert wird, der nachfolgend in einen ladungsseparierten angeregten Zustand relaxiert), welcher über eine vertikale Anregung (entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip) vom Minimum des Eduktzustands A zum Produktpotential des Zustandes B führt. Die Energie, die zu diesem optisch induzierten ET nötig ist, nennt man Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda$ . In der harmonischen Näherung

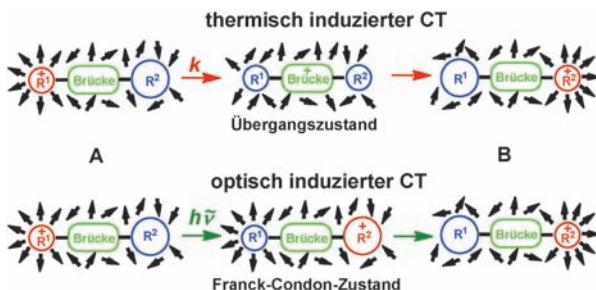


**Abbildung 1.** Diabatische Freie-Enthalpie-Oberfläche (blaue Linien) einer MV-Verbindung mit a) entarteten Zuständen und b) nichtentarteten MV-Zuständen sowie die zwei möglichen ET-Reaktionspfade: optisch induziert (grün) und thermisch induziert (rot).

entspricht das Doppelte der Reorganisationsenergie geteilt durch das Quadrat der Längendimension der Kraftkonstante eines harmonischen Oszillators. Zwei Parameter tragen zu  $\lambda$  bei, die Lösungsmittelreorganisationsenergie  $\lambda_o$ , die sich auf die Reorientierung der Solvensmoleküle nach erfolgtem ET bezieht, und die innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$ , die die Änderungen von Bindungslängen und -winkel der Redoxzentren bei der Änderung der Oxidationsstufe widerspiegelt (siehe auch Abbildung 1). Während bei anorganischen MV-Verbindungen die Änderungen der Molekülgeometrie oftmals mit Metall-Ligand-Bindungen identifiziert werden, ist die Situation bei organischen MV-Verbindungen viel komplexer, da hier die Ladung über mehrere Atomzentren (meist in  $\pi$ -Systemen) delokalisiert ist, anstelle an spezifischen Atomzentren lokalisiert zu sein.

Bezüglich der Redoxzentren können zwei unterschiedliche Typen an MV-Verbindungen unterschieden werden: entartete MV-Verbindungen, bei denen beide Redoxzentren identisch sind und bei denen daher der Eduktzustand und der Produktzustand entartet sind (Abbildung 1 a), und sogenannte nichtentartete MV-Verbindungen, bei denen sich die Redoxzentren unterscheiden und die zwei MV-Zustände deshalb nichtentartet sind (Abbildung 1 b). Wie man in Abbildung 1 b sieht, gibt es bei letzteren zwischen den Zuständen A und B eine Freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G^{00}$ , und die Energie, die man für den optisch induzierten ET benötigt, entspricht der Summe aus der Marcus Reorganisationsenergie  $\lambda$  und  $\Delta G^{00}$ .

Auf molekularem Niveau können thermisch und optisch induzierte Ladungstransferreaktionen (CT) durch ein anschauliches Modell verdeutlicht werden (Schema 2). Vor dem CT-Prozess ist die Ladung am Redoxzentrum  $R^1$  lokalisiert,



**Schema 2.** Reaktionspfade für thermisch und optisch induzierte CT-Reaktionen in einer MV-Verbindung mit zwei identischen Redoxzentren  $R^1$  und  $R^2$ . Die schwarzen Pfeile stellen Solvensdipole dar. Die Größe der Redoxzentren symbolisiert Änderungen in der Geometrie in den beiden unterschiedlichen Redoxzuständen.

und die Solvensdipole sind um dieses Redoxzentrum regelmäßig orientiert, um die Ladung zu stabilisieren (Zustand A). Wegen der schwächeren Wechselwirkungen ist das zweite, neutrale Redoxzentrum von eher regellos orientierten Solvensmolekülen umgeben. Beide Redoxzentren haben eine unterschiedliche Geometrie (Bindungslängen und -winkel), die durch die unterschiedlich großen Kreise symbolisiert wird. Nach erfolgtem CT ist die Ladung auf dem Redoxzentrum  $R^2$  lokalisiert (im Produktzustand B), und die gesamte geometrische und elektronische Struktur ist das Spiegelbild des Eduktzustandes. Der Hauptunterschied zwischen thermisch und optisch induziertem CT bezieht sich auf die Zustände zwischen dem Edukt- und Produktzustand. Beim thermisch induzierten CT ist der Ladungstransfer im MV-System durch thermische Fluktuationen und Stöße mit Solvensmolekülen induziert. Sowohl die Geometrien der Redoxzentren (verbunden mit der inneren Reorganisationsenergie  $\lambda_v$ ) als auch die Orientierung der Solvensmoleküle (verbunden mit  $\lambda_o$ ) ändern sich gleichzeitig entlang der Freie-Enthalpie-Oberfläche und während des Überschreitens des Übergangszustandes mit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$ . Die gesamte Freie Enthalpie des Systems bleibt durch den thermischen Austausch mit dem Solvensbad erhalten. Demgegenüber führt der optisch induzierte CT zu einem (partiellen) Elektronentransfer bevor das Solvens und die Geometrie der Redoxzentren (entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip) auf die neue Situation reagieren können. Es ist daher eine Freie Enthalpie  $\lambda_o + \lambda_v$  ( $+ \Delta G^{00}$  im nichtentarteten Fall) für die optische Anregung nötig, nach der das Molekül und das umgebende Solvens relaxieren (siehe Abbildung 1).

Während die innere Reorganisationsenergie ein intrinsischer Parameter des einzelnen MV-Systems ist und nicht direkt berechnet werden kann, zeigte R. A. Marcus, dass man die Solvensreorganisationsenergie  $\lambda_o$  mittels eines dielektrischen Kontinuumsmodells berechnen kann. In diesem Zusammenhang nimmt man an, dass die Donor- und Akzeptor-Redoxzentren eine sphärische Geometrie mit den Radien  $r_1$

und  $r_2$  sowie einen Abstand  $r_{12}$  haben. Die Lösungsmittelreorganisationsenergie berechnet sich dann aus Gleichung (1), wobei  $n$  der Brechungsindex und  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.<sup>[68,74]</sup>

$$\lambda_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right] \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{D} \right] \quad (1)$$

In der Marcus-Theorie ist die Geschwindigkeitskonstante des ET (CT)<sup>[1]</sup>  $k$  durch eine Arrhenius-artige Gleichung [Gl. (2)] gegeben, wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\Delta G^*$  die freie Aktivierungsenthalpie des thermisch induzierten ET ist. Der Vorfaktor  $A$  hängt von der Kernfrequenz am Übergangszustand ( $\nu_n \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) und vom elektronischen Transmissionskoeffizient  $\kappa_{el}$  ab, der in der klassischen Formulierung als 1 angenommen wird.

$$k = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad A = \nu_n \kappa_{el} \quad (2)$$

Im Rahmen der klassischen Theorie sind die Freie-Enthalpie-Oberflächen  $A$  und  $B$  Parabeln mit identischem  $\lambda$ . Hieraus folgt durch einfache algebraische Analyse, dass  $\Delta G^*$  durch Gleichung (3) berechnet werden kann.

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^{00})^2}{4\lambda} \quad (3)$$

Die Kombination der Gleichungen (2) und (3) liefert dann die bekannte Marcus-Gleichung für den thermisch induzierten ET [Gl. (4)]:

$$k = A \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^{00})^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (4)$$

In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass die klassische Marcus-Theorie eine rein diabatische Theorie darstellt, wobei angenommen wird, dass die elektronische Kopplung  $V$ , die ein Maß für die elektronische Kommunikation zwischen Edukt- und Produktzustand ist, klein gegenüber der thermischen Energie  $k_B T$  ist. Da in MV-Verbindungen eine elektronische Kopplung eine allgemeine Voraussetzung darstellt, ist die Marcus-Theorie wie jede andere diabatische Theorie nur bei MV-Verbindungen mit kleiner elektronischer Wechselwirkung (Kopplung) anwendbar. Trotzdem wird die Marcus-Theorie oft angewendet, um kinetische Probleme in MV-Verbindungen zu behandeln.

Die berühmteste Voraussage, die sich direkt aus der Marcus-Theorie ableiten lässt, ist das Vorhandensein der sogenannten Marcus-invertierten Region,<sup>[75,76]</sup> die bedeutet, dass die Geschwindigkeit einer ET-Reaktion für stark exergone Reaktionen langsamer wird. Während diese Voraussage für Rück-Elektronentransferprozesse nach photoinduziertem (im Gegensatz zu optisch induziertem, siehe oben) Hin-Elektronentransfer oftmals zutrifft, spielt sie normalerweise bei MV-Verbindungen keine Rolle (eine Ausnahme findet sich in Abschnitt 3.5) und wird daher hier auch nicht näher behandelt.

## 2.2. Marcus-Hush-Theorie/Mulliken-Hush-Theorie – ein adiabatischer Ansatz

Die Marcus-Hush-Theorie<sup>[23,77,78]</sup> erweitert die klassische Marcus-Theorie und ermöglicht die Analyse von MV-Systemen, in denen die elektronische Kommunikation zwischen Donor- und Akzeptor-Gruppen (eine notwendige Voraussetzung für einen intramolekularen ET oder CT) groß gegenüber der thermischen Energie  $k_B T$  ist. In diesen Fällen ist eine adiabatische Theorie, die diesen Effekt berücksichtigt, notwendig. Die Größe der Wechselwirkung ist durch die elektronische Kopplung  $V$  gegeben. N. S. Hush formulierte wegweisende Gleichungen, die die Berechnung dieser elektronischen Kopplung durch die Analyse der Absorptionspektren der MV-Verbindungen ermöglicht.<sup>[66,67]</sup> Die Grundlage dieser Methode ist die Beobachtung einer IV-CT-Bande im Absorptionsspektrum der MV-Verbindung. Diese IV-CT-Bande ist eine Folge des optisch induzierten CT vom Donor zum Akzeptor. Die IV-CT-Bande findet sich üblicherweise aber nicht immer als niedrigerenergetischer Übergang im nahen Infrarot (NIR) oder im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums (Abbildung 2).

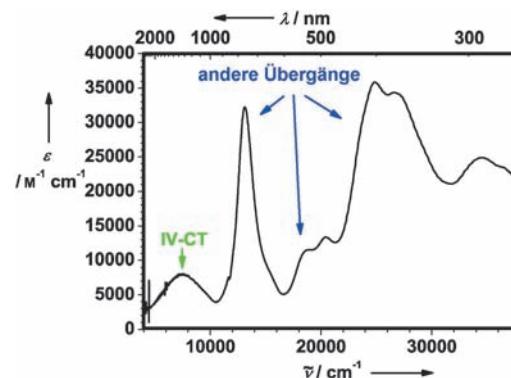
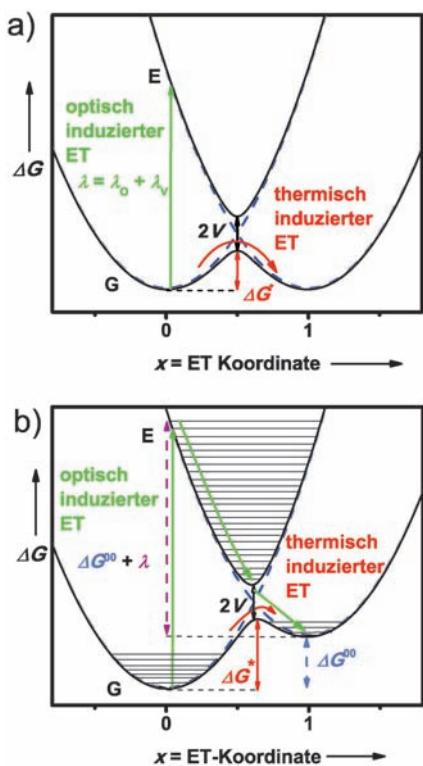


Abbildung 2. Absorptionsspektrum der organischen MV-Verbindung 4+.<sup>[79]</sup> Die IV-CT-Bande ist üblicherweise der niedrigerenergetische Übergang im Absorptionsspektrum.

In Abbildung 3 ist die adiabatische Freie-Enthalpie-Oberfläche (free energy surface; FES; schwarze durchgezogene Linie) einer MV-Verbindung mit entarteten (Abbildung 3a) und nichtentarteten (Abbildung 3b) MV-Zuständen gezeigt. Diese adiabatischen Potentiale können durch Lösen der Säkulargleichungen (5) erhalten werden, in denen zwei diabatische harmonische Potentiale  $V_{11}$  und  $V_{22}$  durch die elektronische Kopplung  $V_{12}$  (im Folgenden häufig einfach  $V$  genannt) miteinander gekoppelt werden. Die Eigenwerte  $\epsilon$  können aus diesen Gleichungen erhalten werden und stellen die eindimensionalen adiabatischen Profile des Grund- und angeregten Zustandes dar. Obwohl in der Praxis in der Regel quadratische (harmonische) Potentiale verwendet werden, muss dies nicht notwendigerweise der Fall sein.<sup>[73,80]</sup>

$$\begin{bmatrix} V_{11} - \epsilon & V_{12} \\ V_{12} & V_{22} - \epsilon \end{bmatrix} = 0 \quad (5)$$

mit  $V_{11} = \lambda x^2$   $V_{22} = \lambda(1-x^2) + \Delta G^{00}$



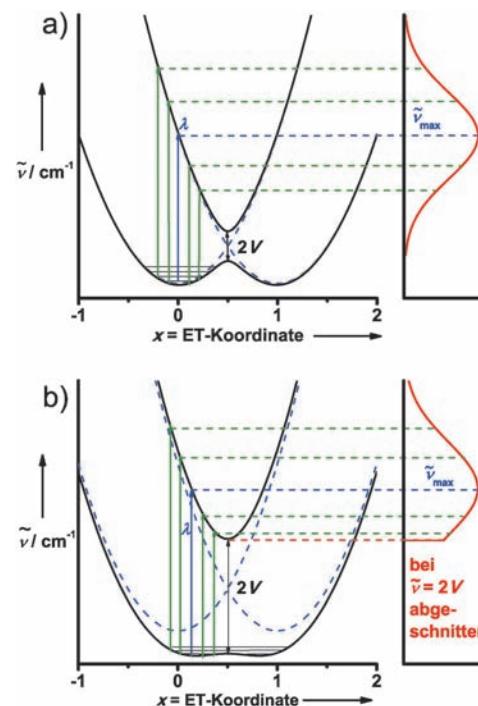
**Abbildung 3.** Adiabatische Freie-Enthalpie-Oberfläche (schwarze durchgezogene Linie) einer MV-Verbindung mit a) entarteten Zuständen und b) nichtentarteten MV-Zuständen für  $0 < V < \lambda/2$  (Robin-Day-Klasse II). Die Differenz der Freien Enthalpien zwischen dem elektronischen Grundzustand (G) und dem angeregten Zustand (E) am Kreuzungspunkt der diabatischen FES (blaue gestrichelte Linie) entspricht  $2V$ .

Aus Abbildung 3 ist leicht ersichtlich, dass die zwei diabatischen FES (blaue gestrichelte Linien) zu zwei adiabatischen FES koppeln, wobei in diesem Fall ( $V < \lambda/2$ ) der adiabatische Grundzustand ein Doppelminimum aufweist. Die Minima der adiabatischen Oberflächen sind durch Resonanzdelokalisation  $V^2/\lambda$  gegenüber den diabatischen Oberflächen stabilisiert. Die Barriere für den thermisch induzierten CT ( $\Delta G^*$ ) ist verglichen mit der Barriere in der diabatischen Näherung deutlich verkleinert. In der harmonischen Näherung geht im Falle entarteter MV-Zustände Gleichung (3) in Gleichung (6) über. Wie in der diabatischen Marcus-Theorie, so ist auch im Falle der Marcus-Hush-Theorie die ET-Barriere eine Folge der gesamten Reorganisationsenergie, jedoch vermindert um die elektronische Kopplung und korrigiert um die Resonanzdelokalisationsenergie  $V^2/\lambda$  des adiabatischen Grundzustandes. Diese Korrektur wird oftmals vernachlässigt, was bei  $V \ll \lambda$  eine gute Näherung ist.

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} - V + \frac{V^2}{\lambda} \quad (6)$$

Entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip geht der optisch induzierte CT von Boltzmann-gewichteten vibronischen Zuständen eines Minimums des elektronischen Grundzustandes G in die vibronischen Niveaus des elektronisch angeregten Zustandes E. Die Relaxation aus dem angeregten

Zustand liefert den Produktzustand, bei dem die Ladung übertragen ist. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu berücksichtigen, dass die Boltzmann-gewichteten vibronischen Zustände eine notwendige Voraussetzung für die Gültigkeit des Marcus-Hush-Ansatzes sind. Diese Bedingung ist nur beim sogenannten Hochtemperaturlimit (HTL) erfüllt, wenn  $\hbar V \ll k_B T$  gilt oder, anschaulich ausgedrückt, wenn die Energiedifferenz der vibronischen Zustände genügend klein ist, um eine Boltzmann-gewichtete Besetzung der vibronischen Zustände bei einer gegebenen Temperatur zu ermöglichen. Ein weiterer bedeutsamer Umstand bezieht sich auf die elektronische Kopplung in Abbildung 4a und b: Die Differenz zwischen dem adiabatischen Grund- und dem angeregten Zustand bei den Kernkoordinaten  $x=0.5$  an der Kreuzung der diabatischen FES entspricht  $2V$ .



**Abbildung 4.** Bildung einer annähernd Gauß-förmigen IV-CT-Bande bei MV-Verbindungen mit einer relativ kleinen elektronischen Kopplung  $V$  (a) und einer asymmetrischen IV-CT-Bande mit einer relativ starken Kopplung (b). Beide Abbildungen spiegeln die Situation einer MV-Verbindung mit entarteten MV-Zuständen mit  $0 < V < \lambda/2$  wider.

Die FES in Abbildung 4a und b entspricht einer Klasse-II-MV-Verbindung (siehe Abschnitt 2.4) mit einer kleinen elektronischen Kopplung  $0 < V < \lambda/2$ . Der Verlauf der FES hängt stark von der Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda$  und der elektronischen Kopplung  $V$  ab. Bevor wir diese Aspekte näher diskutieren, wenden wir uns noch den Faktoren zu, die die Energie und Bandenform der IV-CT-Bande bestimmen. In Abbildung 4a ist auf der rechten Seite für eine MV-Verbindung mit entarteten MV-Zuständen die Bildung einer IV-CT-Bande gezeigt. Lichtenanregung führt von den Boltzmann-gewichteten vibronischen Zuständen des Grundzustandes zum angeregten Zustand, wobei jeder einzelne Übergang zur

IV-CT-Bande beträgt. Aufgrund der Boltzmann-gewichteten Population der vibronischen Zustände des elektronischen Grundzustandes wird die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Übergänge durch eine Gauß-Bandenform der IV-CT-Bande wiedergegeben. Die Gauß-förmige IV-CT-Bande setzt sich daher aus vielen inhomogen verbreiterten vibronischen Übergängen unterschiedlicher Intensität zusammen (siehe auch Abschnitt 2.7). Das Maximum der IV-CT-Bande besitzt die Energie  $\tilde{\nu}_{\max} = \lambda (\lambda + \Delta G^{00}$  bei nichtentarteten MV-Zuständen), was dem Übergang mit der größten Wahrscheinlichkeit ausgehend vom Schwingungsgrundzustand entspricht (blaue Linie in Abbildung 4a und b). Bei MV-Verbindungen mit einer relativ kleinen elektronischen Kopplung  $V$  besitzt die IV-CT-Bande am Hochtemperaturlimit eine nahezu perfekte Gauß-Form mit einer Halbwertsbreite  $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$  [Gl. (7)], die von  $\tilde{\nu}_{\max}$  abhängt.

$$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL}) = \sqrt{16 \ln 2 \cdot k_B T \tilde{\nu}_{\max}} \quad (7)$$

Diese Bandenbreite wird oftmals herangezogen, um IV-CT-Banden zu identifizieren. Tatsächlich findet man aber hierfür sowohl größere als auch kleinere Werte wobei unterschiedliche Gründe dafür verantwortlich sein können. Mit zunehmender elektronischer Kopplung  $V$  wird die IV-CT-Bande immer asymmetrischer. Diese Tatsache ist in Abbildung 4b erklärt, wo die Bildung einer IV-CT-Bande einer MV-Verbindung mit starker Kopplung  $V$  skizziert ist. Die Asymmetrie ist eine Folge des Abschneidens der Bande bei der Energie  $2V$ , was die kleinste mögliche elektronische Übergangsenergie ist.<sup>[79,80]</sup> Tatsächlich ist die IV-CT-Bande nicht einfach bei dieser Energie abgeschnitten, wie das Abbildung 4b suggeriert, vielmehr nimmt sie dort stark und kontinuierlich ab. Eine alternative bzw. ergänzende Erklärung für asymmetrische IV-CT-Banden ist die Ankopplung an symmetrische Schwingungsmoden (siehe Abschnitt 2.5).

Die Erklärung der IV-CT-Banden beruhte soweit auf der Annahme von harmonischen diabatischen Potentialen. Obwohl dies oftmals eine gute Näherung ist, führt die Verwendung von biquadratisch erweiterten Funktionen in einigen Fällen zur besseren Übereinstimmung mit dem Experiment, da dies zu breiteren und leicht asymmetrischen Banden führt.<sup>[80,81]</sup>

Die wichtigste Errungenschaft der Marcus-Hush-Theorie ist nicht nur eine vernünftige halbquantitative Beschreibung der IV-CT-Bandenform, sondern auch die Möglichkeit, die elektronische Kopplung aus der Analyse der IV-CT-Bande zu ermitteln. Hierzu nutzen wir Gleichungen, die aus einer mathematisch strenger Ableitung resultieren, der sogenannten Mulliken-Hush-Theorie [Gl. (8)–(10)],<sup>[66,67,82–85]</sup> die man auch als Verallgemeinerung der Marcus-Hush-Theorie ansehen kann, da sie keine konkreten Annahmen über die Form der diabatischen Potentiale (z.B. harmonisch) oder die Anzahl der einbezogenen Zustände (zwei) macht.

$$V_{12} = \frac{\mu_{ab} \tilde{\nu}_{\max}}{\Delta \mu_{12}} \quad \text{mit} \quad \tilde{\nu}_{\max} = \Delta G^{00} + \lambda \quad (8)$$

$$\mu_{ab}^2 = \frac{3hc\epsilon_0 \ln 10}{2000\pi^2 N} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \frac{\epsilon}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (9)$$

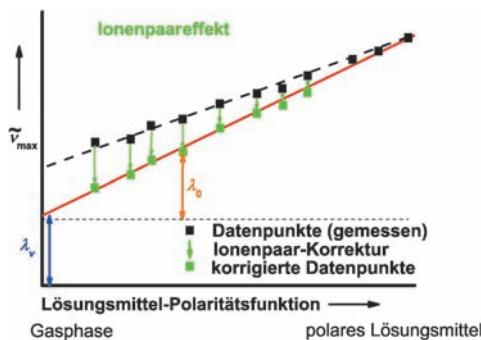
$$\Delta \mu_{12} = \sqrt{\Delta \mu_{ab}^2 + 4\mu_{ab}^2} \quad (10)$$

Unter Verwendung von Gleichung (8) kann die elektronische Kopplung  $V_{12}$  (arabische tiefgestellte Ziffern verweisen auf diabatische Zustände) direkt aus dem Übergangsmoment zwischen den adiabatischen Zuständen  $\mu_{ab}$  (lateinische tiefgestellte Buchstaben verweisen auf adiabatische Zustände), dem Energiemaximum der IV-CT-Bande  $\tilde{\nu}_{\max}$  und aus der Differenz der diabatischen Dipolmomente zwischen dem Grund- und angeregten Zustand  $\Delta \mu_{12}$  errechnet werden. Das Übergangsmoment  $\mu_{ab}$  wiederum kann leicht aus der Integration der (reduzierten) IV-CT-Bande mittels Gleichung (9) berechnet werden, wobei eine Brechungsindexkorrektur ( $n$ ) des Lösungsmittels berücksichtigt wird.<sup>[86,87]</sup> Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung der Dipolmomentdifferenz  $\Delta \mu_{12}$  zwischen den diabatischen Zuständen eine schwierige Aufgabe, da sie nicht direkt zugänglich ist. Die meisten Autoren nähern sie durch die adiabatische Dipolmomentdifferenz, die wiederum geometrisch abgeschätzt wird (z.B.  $\mu = e r$ ), wobei man für  $r$  den Abstand der Metalle in anorganischen MV-Verbindungen nimmt. Dies ist jedoch fehlerbehaftet, da der adiabatische Abstand immer kleiner als der diabatische ist und praktisch niemals den Punkt-Punkt-Abstand der Redoxzentren erreicht. Diese Näherung ist bei organischen MV-Verbindungen sogar noch schlechter, da hier oftmals keine klaren Redoxzentren existieren. Im Rahmen der Mulliken-Hush-Theorie kann die diabatische Dipolmomentdifferenz jedoch mit Gleichung (10) aus den Übergangsmomenten  $\mu_{ab}$  zwischen den adiabatischen Zuständen und der adiabatischen Dipolmomentdifferenz  $\Delta \mu_{ab}$  zwischen dem Grund- und angeregten Zustand berechnet werden. Der letzte Wert kann nicht aus einer Marcus-Hush-Bandenanalyse entnommen werden und muss entweder quantenchemisch berechnet werden, oder er konnte in seltenen Fällen durch elektrooptische Absorptionsmessungen<sup>[4,88–90]</sup> bestimmt werden. Beide Methoden sind jedoch mit größeren Ungenauigkeiten behaftet, sodass in der Praxis die Bestimmung von  $\Delta \mu_{ab}$  die Herausforderung bzw. der Schwachpunkt der Marcus-Hush-Theorie bzw. der Mulliken-Hush-Theorie ist.

### 2.3. Methoden, um $\lambda_o$ und $\lambda_v$ zu trennen

Die Mulliken-Hush-Theorie ermöglicht nicht die getrennte Bestimmung der Marcus-Reorganisationsparameter  $\lambda_o$  und  $\lambda_v$ . Man benutzt daher oft Methoden, die auf Solvatochromie beruhen, um  $\lambda_o$  und  $\lambda_v$  in D-A-Verbindungen getrennt zu bestimmen.<sup>[2,5,91,92]</sup> Diese Studien beruhen auf der Annahme, dass nur  $\lambda_o$  lösungsmittelabhängig und  $\lambda_v$  eine lösungsmittelunabhängige Größe ist. Während man bei ET-Phänomenen oft die Marcus-Gleichung (1) verwendet, um den Lösungsmitteleinfluss auf  $\lambda_o$  abzuschätzen, nimmt man bei Donor-Akzeptor-Verbindungen üblicherweise das Onsager-Modell.<sup>[28,75,93,94]</sup> Beide Modelle behandeln das Solvens als dielektrisches Kontinuum, das hinreichend durch seinen Brechungsindex  $n$  und seine Dielektrizitätskonstante  $D$  charakterisiert ist. Die Temperaturabhängigkeit von  $D$  und  $n$  führt hierbei auch eine Temperaturabhängigkeit in die Elek-

tronentransferphänomene der MV-Verbindungen ein.<sup>[28]</sup> In der Praxis misst man die IV-CT-Bande in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und trägt die Energie dieser Bande am Bandenmaximum (welche der gesamten Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda$  einer entarteten MV-Verbindung in der klassischen harmonischen Näherung entspricht) gegen eine Solvenspolaritätsfunktion (entweder Marcus- oder Onsager-Funktion) auf. Die innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  kann dann durch Extrapolation einer linearen Regression der Datenpunkte in die Gasphase ermittelt werden (Abbildung 5). Speziell bei geladenen Verbindungen nehmen Ionenpaareffekte mit abnehmender Solvenspolarität zu. Die



**Abbildung 5.** Auftragung der IV-CT-Bandenenergie gegen eine Lösungsmittelpolaritätsfunktion, um zwischen inneren ( $\lambda_v$ ) und Lösungsmittelbeiträgen ( $\lambda_i$ ) bzw. Ionenpaareffekten zur gesamten Reorganisationsenergie  $\lambda = \nu_{\max}$  zu unterscheiden.

Werte für die innere Reorganisationsenergie könnten also, sofern sie mit Solvatochromiemethoden bestimmt wurden, zu groß sein. Nelsen et al. führten konzentrationsabhängige Messungen durch, um Ionenpaareffekte von Solvenseffekten zu trennen.<sup>[95]</sup> In Abbildung 5 ist der Effekt der Ionenpaarbildung und der Solvenspolarität auf die Reorganisationsenergie skizziert. In der Praxis kann man Ionenpaarbildung in stark polaren Lösungsmitteln oft vernachlässigen bzw. in weniger polaren Lösungsmitteln als einen Zusatzbeitrag zur inneren Reorganisationsenergie behandeln.<sup>[91]</sup>

Quantenchemische Methoden beziehen sich in der Regel lediglich auf die Gasphase. Dies wird üblicherweise als Nachteil eingestuft, entpuppt sich hier aber als Vorteil, da es die Berechnung der inneren Reorganisationsenergie von kationischen MV-Verbindungen durch eine Methode ermöglicht, die man im Englischen als „neutral in cation geometry“ (NICG) bezeichnet. Hierbei berechnet man  $\lambda_v$  mit Gleichung (11), wobei  $\mathbf{n}^+$  die Energie des Radikalkations in der optimierten neutralen Geometrie ist usw.<sup>[51, 96]</sup>

$$\lambda_v = (\mathbf{n}^+ + \mathbf{c}^0) - (\mathbf{n}^0 + \mathbf{c}^+) \quad (11)$$

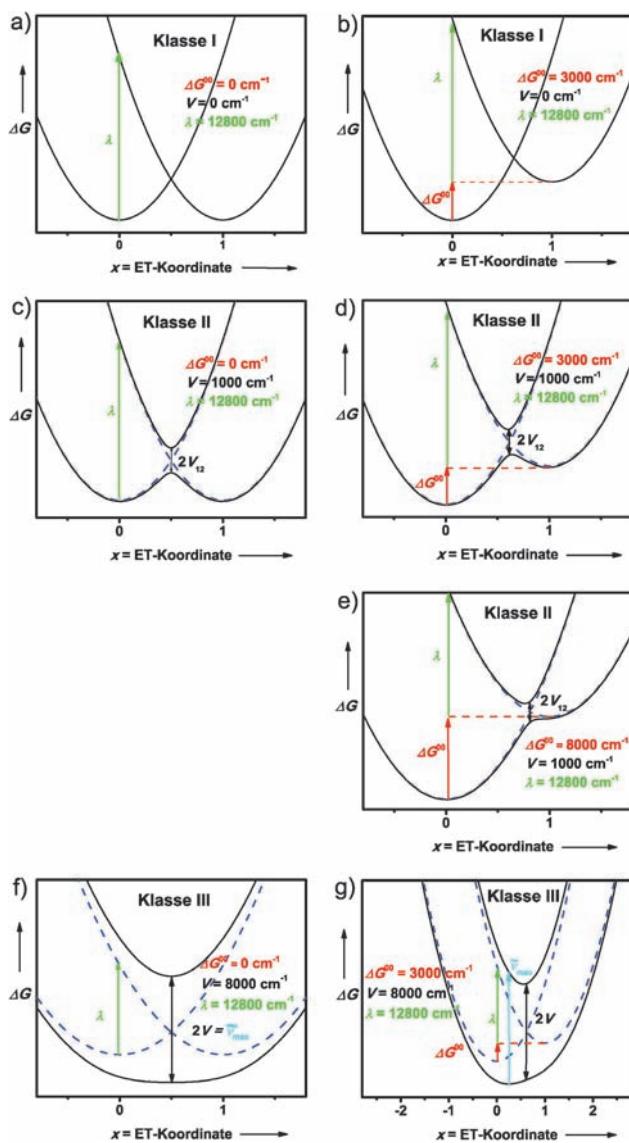
Diese Methode liefert  $\lambda_v$  für Verbindungen, die eindeutig zur Klasse II gehören, d.h. für lokalisierte MV-Systeme. Während die NICG-Methode basierend auf semiempirischen AM1-Rechnungen sich bei kationischen MV-Verbindungen mit zwei Stickstoff-Redoxzentren als sehr nützlich erwiesen hat, scheitert sie bei Radikalanionen, da Koopmans Theorem in diesen Fällen nicht anwendbar ist, weil, anders als bei

Kationen, sich Fehler aufgrund der Elektronenkorrelation und der Elektronenrelaxation nicht gegenseitig aufheben.<sup>[97, 98]</sup> Für delokalisierte Radikalanionen (Klasse III) konnte jedoch der niederenergetischste Übergang erfolgreich durch die „neutral in anion geometry“ (NAG)-Methode mittels Hybrid-Dichtefunktionalrechnungen berechnet werden.<sup>[99, 100]</sup>

Eine weitere Methode, um die beiden Reorganisationsparameter getrennt zu bestimmen, ist die Bandenformanalyse im Rahmen der Bixon-Jortner-Theorie (siehe Abschnitt 2.7.2). Durch deren Anwendung war es uns möglich, für etliche neutrale MV-Verbindungen in einer großen Anzahl an unterschiedlich polaren Lösungsmitteln  $\lambda_v$  und  $\lambda_i$  getrennt zu ermitteln.<sup>[4, 92]</sup>

#### 2.4. Einteilung der MV-Verbindungen – die Robin-Day-Klassen

Wie oben bereits erwähnt, hängt der Verlauf der adiabatischen FES stark von der elektronischen Kopplung  $V_{ab}$ , oder genauer, vom Verhältnis von  $V$  zur Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda$ . In den späten 60er Jahren klassifizierten Robin und Day MV-Verbindungen bzw. allgemein D-A-Systeme.<sup>[31]</sup> Demzufolge können alle D-A-Systeme in drei Klassen eingeteilt werden: D-A-Verbindungen, bei denen keine elektronische Kopplung zwischen Donor- und Akzeptor-Gruppe existiert gehören zu Klasse I. Beide Redoxzentren beeinflussen sich nicht gegenseitig und können als vollständig isolierte Gruppen angesehen werden. Es kann deshalb auch kein ET oder CT in solchen Verbindungen stattfinden, weder optisch noch thermisch induziert. Man kann solche Verbindungen daher eigentlich nicht als MV-Verbindungen betrachten. In Abbildung 6 sind die diabatischen (blaue gestrichelte Linien) und adiabatischen (schwarze durchgezogene Linien) FES für MV-Verbindungen der Robin-Day-Klassen I–III gezeigt. Wie man in Abbildung 6a und b für Klasse-I-Verbindungen sehen kann, existieren nur diabatische FES, da eine elektronische Kopplung fehlt ( $V=0$ ). Die Robin-Day-Klasse II bezieht sich auf alle D-A-Verbindungen, bei denen die elektronische Kopplung kleiner als die Hälfte der Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda$  ist:  $0 < V < \lambda/2$  (Abbildung 6c und d). In diesem Falle sind die diabatischen FES in zwei adiabatische FES aufgespalten, wobei der adiabatische Grundzustand ein Doppelminimum aufweist. Die letzte Tatsache gilt nur bei D-A-Verbindungen mit entarteten MV-Zuständen; in D-A-Verbindungen mit nichtentarteten MV-Zuständen hängt das Vorhandensein des Doppelminimums zusätzlich vom Verhältnis von  $\Delta G^{00}$  zu  $\lambda$  ab. Dies sieht man in Abbildung 6d und e. Ist  $\Delta G^{00}$  in der Größenordnung von  $\lambda$ , verschwindet das Doppelminimum. Im engeren Sinne sollte man nur all jene Systeme als MV-Verbindungen bezeichnen, die zur Klasse II gehören, da nur hier ein Zustand existiert, in dem eine Ladung hauptsächlich an einem Redoxzentrum lokalisiert ist. Diese Ladung kann dann entweder thermisch oder optisch induziert zum anderen Redoxzentrum übertragen werden. Im nichtentarteten Fall von Abbildung 6e ist lediglich eine optische Anregung möglich, die zu einer Ladungsverschiebung im angeregten (Franck-Condon) Zustand führt. D-A-Verbindungen, bei denen  $V > \lambda/2$  gilt, sind Klasse-



**Abbildung 6.** Mit Gleichung (5) berechnete diabatische (blaue gestrichelte Linien) und adiabatische (schwarze durchgezogene Linien) FES von Klasse-I, Klasse-II- und Klasse-III-Systemen mit entarteten (linke Seite; a, c, f) und nichtentarteten (rechte Seite; b, d, e, g) MV-Zuständen. Die Diagramme (d) und (e) zeigen, dass die Ausbildung eines adiabatischen Doppelminimum-Grundzustandes nicht zwingend ist und vom Verhältnis von  $\lambda$  und  $\Delta G^0$  abhängt.

III-Verbindungen. Bei diesen Verbindungen besitzt der adiabatische Grundzustand ein einfaches Minimum, und die Ladung ist vollständig über beide Redoxzentren delokalisiert (Abbildung 6 f und g). Im nichtentarteten Fall sind die Minima des Grund- und angeregten Zustandes etwas entlang der ET-Koordinate gegeneinander verschoben. Bei den entarteten Klasse-III-MV-Verbindungen ist kein CT-Prozess möglich, auch nicht optisch induziert, da die Dipolmomentdifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand verschwindet. Trotzdem werden Absorptionsbanden von Klasse-III-Verbindungen häufig als „IV-CT“-Banden bezeichnet, da sie bei ähnlichen Energien auftauchen und von ähnlichen Zustandswechselwirkungen herrühren. Während es einen

deutlichen Unterschied zwischen der Klasse II und III im entarteten Fall gibt, nämlich Doppel- gegenüber Einfachminimum, ist die Situation im nichtentarteten Fall unklarer (man vergleiche Abbildung 6 e und g). Die Grenze zwischen Klasse II und III ist daher im Brennpunkt vieler Studien an anorganischen und organischen MV-Systemen.<sup>[4,17,79,101-103]</sup>

## 2.5. Die Mulliken-Hush-Theorie und das Zweimodenmodell

Die Marcus-Hush-Theorie beschreibt den ET-Prozess in einer Dimension, die sich auf eine gemittelte asymmetrische Schwingung des gesamten Systems bezieht. Bereits in den späten 70er und in den 80er Jahren entwickelten Hush, Schatz, Piepho, Ondrechen und Zink Modelle, die diese Limitierung auf zwei Dimensionen erweitern und sowohl eine symmetrische als auch eine asymmetrische gemittelte Mode einbeziehen.<sup>[63,104-113]</sup> Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt wurde, ist die größte Schwäche der Einmoden-Marcus-Hush- bzw. Mulliken-Hush-Theorie die Notwendigkeit, die adiabatische Dipolmomentdifferenz  $\Delta\mu_{ab}$  zwischen dem Grund- und angeregten Zustand zu bestimmen oder abzuschätzen, um damit die elektronische Kopplung  $V$  zu ermitteln. Dieses Problem kann zumindest bei stark gekoppelten Systemen mit einer relativ unsymmetrischen IV-CT-Bande (also Verbindungen, die an der Grenze zwischen Klasse II und III sind) umgangen werden, wenn man ein Zweimoden-Modell verwendet. Hierzu ist es nötig, eine zweite symmetrische Koordinate  $y$  einzuführen, die sich auf die gemittelte symmetrische Mode bezieht.<sup>[108,110,114-116]</sup> Diese Koordinate ist orthogonal zur asymmetrischen Koordinate  $x$ . Die diabatischen Potentiale können dann als Potenzreihen formuliert werden, die von beiden Koordinaten abhängen und bei denen man die Diagonalelemente nach dem quadratischen Term abbricht (und zusätzlich gemischte Terme, die von beiden Koordinaten abhängen, vernachlässigt) und die Außendiagonalelemente nach dem linearen Term abbricht. Gleichung (12) zeigt die vibronische Matrix für eine entartete Klasse-II-Verbindung in der Zweimoden-Darstellung, wobei  $\lambda_x$  und  $\lambda_y$  die Marcus-Reorganisationsenergien (quadratische Kopplungskonstanten) und  $l_x$  und  $l_y$  die linearen Kopplungskonstanten der symmetrischen bzw. asymmetrischen Mode sind.

$$\begin{vmatrix} V + l_x x + \lambda_x x^2 + l_y y + \lambda_y y^2 - \varepsilon & V + l_y y \\ V + l_y y & V - l_x x + \lambda_x x^2 + l_y y + \lambda_y y^2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

Die Verschiebung der Oberflächen des Grund- und angeregten Zustandes entlang der  $x$ - und  $y$ -Mode sind durch  $\delta Q_y = l_y/\lambda_y$  bzw.  $\delta Q_x = l_x/2\lambda_x$  gegeben. Der Einfachheit halber werden die linearen ( $l_x = l_y = l$ ) und quadratischen ( $\lambda_x = \lambda_y = \lambda$ ) Kopplungskonstanten als jeweils gleich angenommen, um die Minima beider diabatischen FES bei  $x = \pm 0.5$  festzulegen. Die Diagonalisierung der Matrix liefert zwei adiabatische zweidimensionale FES. Unter der Annahme einer Boltzmann-gewichteten Besetzung der vibronischen Zustände kann dann die experimentelle IV-CT-Bande einer MV-Verbindung durch Variation der Parameter  $V$ ,  $l$  und  $\lambda$  ange-

passt werden.<sup>[63,117]</sup> Der entscheidende Vorteil des Zweimoden-Modells ist die direkte Bestimmung der elektronischen Kopplung  $V$  aus spektroskopischen Daten. Wie oben erwähnt, ist diese Methode jedoch nur bei MV-Systemen mit starker elektronischer Kopplung  $V$  und daher relativ unsymmetrischen IV-VT-Banden praktikabel. Bei schwach gekoppelten Systemen ist die IV-CT-Bande symmetrisch und ihre Form hängt nicht länger von  $V$  ab. Es konnte gezeigt werden, dass die ET-Parameter, die mit einem Zweimoden-Modell bestimmt wurden, genauer sind als solche, die aus einer Einmoden-Analyse stammen, da ein weiterer Freiheitsgrad eingeführt wurde.<sup>[114–116]</sup>

## 2.6. Die verallgemeinerte Mulliken-Hush-Theorie (GMH) und das Dreizustandsmodell

Neben der IV-CT-Bande weisen MV-Systeme oftmals zusätzliche Absorptionsbanden auf, die ebenfalls mit Ladungstransferprozessen einhergehen. Es erscheint daher wünschenswert, diese Übergänge in einem Mehrzustandsmodell mit einzubeziehen. Newton und Cave entwickelten einen Formalismus, mit dem eine beliebige Anzahl an diabatischen Zuständen im Rahmen der Mulliken-Hush-Theorie behandelt werden können. Diese Erweiterung wird häufig als verallgemeinerte Mulliken-Hush-Theorie (GMH, generalized Mulliken-Hush) bezeichnet.<sup>[82,83,118–120]</sup> Dieser Formalismus beruht auf einer unitären Transformation von Energie- und Dipolmomentmatrizen wie dies in den Gleichungen (13) und (14) für ein Dreizustandssystem mit zwei entarteten MV-Zuständen und einem dritten Zustand, bei dem die Ladung auf der Brücke lokalisiert ist, angegeben ist. Diesen dritten Zustand nennen wir im Folgenden „Brückenzustand“. Die adiabatische Dipolmomentmatrix  $\mu_{\text{adiab}}$  enthält die Dipolmomentdifferenzen (Diagonalelemente) und die Übergangsmomente (Außendiagonalelemente) zwischen allen adiabatischen Zuständen. Diese Größen sind im Prinzip alle messbar. Die adiabatische Energiematrix  $\mathbf{H}_{\text{adiab}}$  enthält alle Übergangsenergien zu den angeregten Zuständen (d. h. zwei Absorptionsbanden mit den Energien  $\tilde{\nu}_a$  und  $\tilde{\nu}_b$ ). Die unitäre Transformation mit der Matrix  $\mathbf{C}$  diagonalisiert  $\mu_{\text{adiab}}$ , was dann die diabatischen Dipolmomentdifferenzen zwischen allen Zuständen in  $\mu_{\text{diab}}$  liefert. Dieselbe Transformation angewendet auf  $\mathbf{H}_{\text{adiab}}$  liefert die gewünschten elektronischen Kopplungen  $V$  zwischen allen Zuständen in  $\mathbf{H}_{\text{diab}}$ .

$$\mu_{\text{adiab}} = \begin{pmatrix} \mu_{gg} & \mu_{ga} & \mu_{gb} \\ \mu_{ga} & \mu_{aa} & \mu_{ab} \\ \mu_{gb} & \mu_{ab} & \mu_{bb} \end{pmatrix} \xrightarrow{\mathbf{C}^{-1} \mu_{\text{adiab}} \mathbf{C}} \mu_{\text{diab}} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{33} \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = \begin{pmatrix} H_{11} & V_{12} & V_{13} \\ H_{12} & H_{22} & V_{23} \\ V_{13} & V_{23} & H_{33} \end{pmatrix} \xrightarrow{\mathbf{H}_{\text{diab}} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{H}_{\text{adiab}} \mathbf{C}} \mathbf{H}_{\text{adiab}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\nu}_a & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\nu}_b \end{pmatrix} \quad (14)$$

Für ein Zweizustandsmodell mit diabatischen Zuständen ist die GMH-Theorie zur oben beschriebenen Mulliken-

Hush-Theorie äquivalent, präziser ausgedrückt, das Mulliken-Hush-Zweizustandsmodell ist ein Spezialfall der GMH-Theorie. Während es für ein Mehrzustandssystem möglich ist, alle Matrixelemente mit quantenchemischen Methoden zu bestimmen,<sup>[83,121]</sup> ist dies sogar für ein Dreizustandssystem experimentell fast unmöglich. Gemischte experimentelle/quantenchemische Eingabewerte werden deshalb in der Praxis verwendet.<sup>[122,123]</sup>

Die Notwendigkeit, einige Systeme als Dreizustandssystem zu behandeln, ist offensichtlich, wenn ihre Absorptionspektren mehr als eine Bande aufweisen, die auf einen optisch induzierten Ladungstransfer zurückgeführt werden können. In einigen Fällen können solche Banden einem CT-Prozess von einem Redoxzentrum zur Brückeneinheit zugewiesen werden. Diese Brückenbanden erscheinen dann im Absorptionsspektrum üblicherweise bei höheren Energien als die IV-CT-Banden. In diesem Fall können die elektronischen Kopplungen zwischen dem Grund- und ersten angeregten Zustand ( $V_{12}$ ) und zwischen dem Grund- und zweiten angeregten Zustand (Brückenzustand) ( $V_{13}$ ) sowie die Reorganisationenergien für jeden Übergang durch Anwendung des oben genannten GMH-Dreizustandsmodells aus der Analyse des Absorptionsspektrums extrahiert werden, vorausgesetzt, man berechnet einige Dipolmomente quantenchemisch.<sup>[67,106,107,122–127]</sup> In Abbildung 7 ist die eindimensionale Projektion einer FES eines MV-Systems mit zwei entarteten MV-Zuständen und einem Brückenzustand gezeigt.

Eine detailliertere Analyse zeigt, dass man die FES eines Dreizustandssystems in wenigstens zwei Dimensionen aufspannen sollte, d. h., bei einem System mit zwei entarteten MV-Zuständen und einem Brückenzustand ist eine asym-

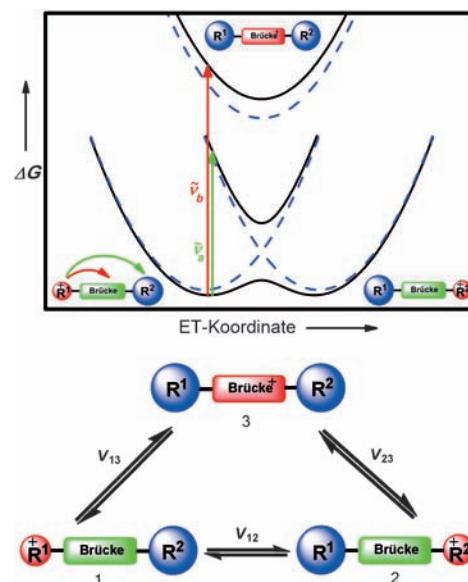
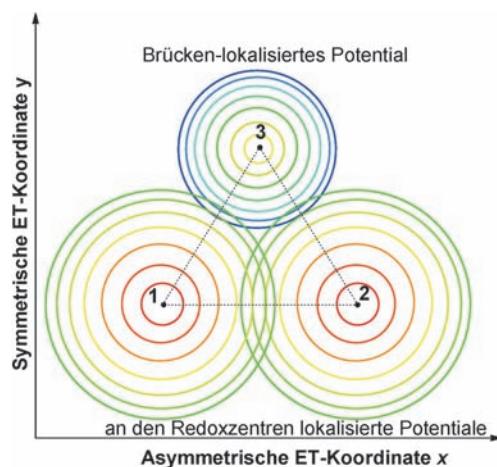


Abbildung 7. Ladungstransferprozesse in einer MV-Verbindung mit zwei entarteten MV-Zuständen und einem Brückenzustand. Die Ladung ist entweder auf einem der beiden identischen Redoxzentren lokalisiert oder auf der Brückeneinheit. Die zwei beobachtbaren optisch induzierten CT-Prozesse sind diejenigen von den Redoxzentren zur Brücke (roter Pfeil) und von einem Redoxzentrum zum anderen (grüner Pfeil) (adiabatische Potentiale durchgezogene schwarze und diabatische Potentiale gestrichelte Linien).

metrische und eine symmetrische gemittelte Mode für eine korrekte Beschreibung nötig. In Abbildung 8 sind die diabatischen Potentiale eines Systems, wie es in Abbildung 7 gezeigt ist, in Form einer Höhenliniendarstellung skizziert.



**Abbildung 8.** Diabatische FES in Höhenliniendarstellung in der x-y-Ebene für eine MV-Verbindung mit zwei entarteten MV-Zuständen und einem Brückenzustand wie in Abbildung 7. Rot bis grün stellen niedrige und grün bis blau hohe Energien dar.

Diese Potentiale können in  $\mathbf{H}_{\text{diab}}$  gekoppelt werden und liefern dann die adiabatischen FES, aus welchen die Spektren entweder durch die oben beschriebene klassische Methode oder durch zeitabhängige Formalismen<sup>[128]</sup> berechnet werden können. Die Parameter, die die adiabatischen FES bestimmen (Reorganisationsenergien der Potentiale, relative Energien des Brückenpotentials zu den anderen Potentialen, elektronische Kopplungen), können dann durch eine Anpassung der berechneten an die experimentellen Spektren ermittelt werden.

In Abbildung 9 sind die adiabatischen FES einer MV-Verbindung mit zwei entarteten MV-Zuständen und einem Brückenzustand gezeigt. Diese adiabatischen Potentiale beziehen sich auf die diabatischen in Abbildung 7. Die Projek-

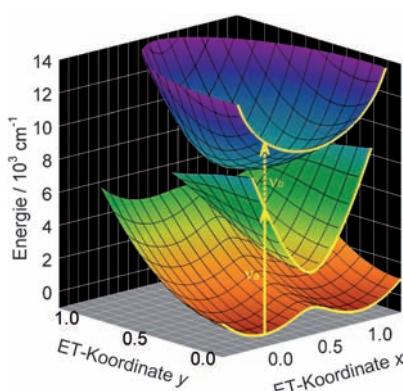
tion der adiabatischen FES auf die x-Koordinate (vgl. Abbildung 7) sind als gelbe Linien gezeichnet. Es ist offensichtlich, dass die Minima dieser Projektion nicht notwendigerweise mit den globalen Minima der zweidimensionalen FES übereinstimmen (man beachte z.B. den zweiten angelegten Zustand, bei dem das globale Minimum zu höheren y-Werten verschoben ist).

Während Mehrzustands- und Mehrmodenanalysen zu einer vollständigeren Beschreibung von MV-Systemen hilfreich sind, ist dieser Zugang alles andere als einfach und auf MV-Systeme begrenzt, deren MV-Zustände eindeutig durch spektroskopische Methoden identifizierbar sind. Trotzdem hat sich das Dreizustandsmodell als effektives Modell für die Analyse von Brückenzuständen und den damit verbundenen Übergängen erwiesen. Weiterhin ist es offensichtlich, dass die ET-Parameter, die durch dieses Modell erhalten werden, genauer sind, als diejenigen aus einer Zweizustandsbeschreibung. Kürzlich konnten wir zeigen, dass die Barrieren für den thermisch induzierten Elektronentransfer bei einigen MV-Verbindungen besser mit experimentellen Werten übereinstimmen als die Barrieren, die aus den Daten einer Zweizustands-Mulliken-Hush-Analyse stammen.<sup>[129]</sup> Dies ist nicht überraschend angesichts der Tatsache, dass optische CT-Prozesse zwischen Donor- und Akzeptorengruppen direkt durch Übergänge in höher angeregte Zustände wie Brückenzustände durch Mechanismen wie vibronische Kopplung, Herzberg-Teller-Kopplung oder Intensitätstransfer beeinflusst werden.<sup>[130-132]</sup>

## 2.7. Quantenchemische Ansätze

### 2.7.1. Das vibronische Kopplungsmodell

Während die oben behandelten adiabatischen Theorien darauf abzielen, FES aus diabatischen Potentialen zu konstruieren, so sind es doch immer noch klassische Methoden, da sie alle Schwingungen des Moleküls sowie des Lösungsmittels als harmonisch und unabhängig von der elektronischen Wellenfunktion behandeln. Das ET-Verhalten von MV-Verbindungen wurde jedoch auch mittels quantenchemischer Methoden untersucht, die über diese klassische Näherung hinausgehen. In diesem Zusammenhang stellt die sogenannte „Theorie der vibronischen Kopplung“ einen Ansatz dar, bei dem die Kernbewegung beim ET explizit mit einbezogen wird. Diese Theorie beruht auf der Annahme, dass bei MV-Systemen die elektronische Kopplung stark von den Kernbewegungen beeinflusst wird und dadurch vibronisch an diese angekoppelt ist. Das am weitesten verbreitete Modell, um diese Effekte zu berücksichtigen, ist das von Piepho, Krausz und Schatz entwickelte, das zwei Normalschwingungsmoden (symmetrisch und asymmetrisch) berücksichtigt.<sup>[63, 104, 108, 109]</sup> Mithilfe dieses vibronischen Kopplungsmodells berechneten Coropceanu et al. die IV-CT-Banden organischer MV-Verbindungen durch numerische Berechnung der Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators, der sowohl kinetische als auch potentielle Energieterme enthält. Die Ergebnisse stimmten ausgezeichnet mit experimentellen Daten überein.<sup>[117, 133, 134]</sup> Zink et al.<sup>[111]</sup> und Engel et al.<sup>[128]</sup> verwendeten einen ähnlichen Hamilton-Operator, berechneten aber die Absorpti-



**Abbildung 9.** Adiabatische FES für ein MV-System mit zwei entarteten MV-Zuständen und einem Brückenzustand. Die gelben Kurven stellen die eindimensionale Projektion auf die x-Koordinate dar. Abdruck mit Genehmigung von Lit. [129].

onsspektren durch einen zeitabhängigen Formalismus. Besonders bei schwach gekoppelten Systemen stimmen die ET-Parameter, die im Rahmen des vibronischen Kopplungsmodells ermittelt wurden, sehr gut mit denen aus der klassischen GMH-Theorie überein.<sup>[128]</sup> Die Theorie der vibronischen Kopplung ist jedoch nicht auf zwei Normalmoden beschränkt; tatsächlich gibt es Ansätze, die mehr Moden mit einbeziehen, bis hin zu allen tatsächlich möglichen Schwingungen eines Moleküls.<sup>[60,110,113]</sup>

### 2.7.2. Das Bixon-Jortner-Modell

Während die vorgenannten Theorien in der Regel adiabatische FES benutzen, um die elektronischen Spektren zu berechnen, gibt es eine im eigentlichen Sinne diabatische Theorie, um die Übergänge zwischen unterschiedlichen Oberflächen zu beschreiben. Diese wurde von Bixon und Jortner 1968 entwickelt.<sup>[135–138]</sup> Bei diesem Modell wird eine hochenergetische Schwingungsmodus  $\tilde{\nu}_v$  eingeführt, die das gewichtete Mittel aller Moden der MV-Verbindung darstellt. Während diese gemittelte Schwingungsmodus quantenchemisch behandelt wird, wird der Einfluss des Solvens – was niederenergetischen Schwingungen entspricht – klassisch in Form eines harmonischen Potentials ähnlich wie in der Marcus-Theorie berücksichtigt. Der hochenergetische Charakter der Schwingungsmodus ist für die Anwendung des Bixon-Jortner-Modells unabdingbar und sollte größer als  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sein. In diesem Fall ist der energetische Abstand der Schwingungszustände groß genug, um sicherzustellen, dass nur der Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes populiert ist und daher alle Übergänge aus diesem niedrigsten Schwingungszustand resultieren. Die Bixon-Jortner-Theorie ist im Wesentlichen ein Goldener-Regel-Ausdruck [Gl. (15)],<sup>[135,139]</sup> bei dem der Franck-Condon-Faktor durch einen einfachen algebraischen Term ersetzt wird, der wiederum vom Huang-Rhys-Faktor  $S$  abhängt, d.h. vom Verhältnis  $\lambda_v$  zu  $\tilde{\nu}_v$ . Die IV-CT-Bande ergibt sich daher als eine Serie vertikaler Übergänge vom Schwingungsgrundzustand des Eduktzustandes in die Schwingungsniveaus des Produktzustandes, deren Intensitäten und energetischer Abstand der Franck-Condon-Progression folgen und die durch Wechselwirkung mit dem Solvens Gauß-verbreitert sind.

$$\begin{aligned} \varepsilon/\tilde{\nu} &= \frac{2000N\pi^2(n^2+2)^2}{3\varepsilon_0\ln 10} \frac{\mu_{ab}^2}{9n} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-S}S^j}{j!} \sqrt{\frac{1}{4\pi\hbar\lambda_o kT}} \\ &\exp\left[-\frac{\hbar c(j\tilde{\nu}_v + \lambda_o - \tilde{\nu} + \Delta G^{00})^2}{4\lambda_o kT}\right] \end{aligned} \quad (15)$$

mit Huang-Rhys-Faktor  $S = \frac{\lambda_v}{\tilde{\nu}_v}$

Obwohl das Bixon-Jortner-Modell eigentlich eine diabatische Theorie ist, wurde sie von Nelsen et al.<sup>[140]</sup> und uns<sup>[4,92]</sup> erfolgreich eingesetzt, um IV-CT-Banden organischer MV-Verbindungen zu simulieren, die in Wirklichkeit adiabatischer Natur sind. Ein wichtiger Vorteil dieses Modells ist die Möglichkeit, Werte für die innere und Solvensreorganisationsenergie aus den Absorptionsspektren getrennt zu er-

mitteln. Darüber hinaus ist die Bixon-Jortner-Theorie auch bei Emissionsspektren anwendbar. In der Praxis ist dieses Modell durch den Wert des Huang-Rhys-Faktors  $S$  limitiert. Dieser Faktor muss klein genug sein, um eine bevorzugt unsymmetrische IV-CT-Bande sicherzustellen, da andernfalls die Bandenanzahl nicht eindeutig ist und die angepassten Parameter voneinander abhängen. Eine weitere Einschränkung der Bixon-Jortner-Theorie ist, dass sie nur für elektro-nisch schwach gekoppelte MV-Verbindungen anwendbar ist, da es sich um einen diabatischen Ansatz handelt. Auf diese Weise ergänzen sich die quantenchemische Bixon-Jortner-Theorie und die klassische Marcus-Hush-Theorie bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf schwach bzw. stark gekoppelte MV-Systeme.

### 2.7.3. Semiempirische, Ab-initio- und Dichtefunktionalansätze

Obwohl die oben erwähnten Ansätze nützlich sind, um die optischen Spektren der MV-Systeme zu analysieren, so geben sie doch keinen Einblick in die elektronische Natur der MV-Verbindungen, d.h. in die ElektronendichteVerteilung und verwandte Eigenschaften wie Dipolmomente etc. Aufgrund der Größe organischer MV-Verbindungen waren in der Vergangenheit quantenchemische Ansätze zur Berechnung dieser Eigenschaften auf semiempirische Methoden wie die AM1-Methode beschränkt. Für stark lokalisierte Bishydrazin-MV-Verbindungen erwies sich die AM1-UHF-Methode als nützlich,<sup>[85,141,142]</sup> scheiterte jedoch bei stark gekoppelten Bis(triarylamin)-Systemen, da die UHF-Methode die Tendenz hat, Ladungen artifiziell zu lokalisieren.<sup>[79]</sup> Um dieses Problem zu überwinden, wurden AM1-CI-Rechnungen, die das COSMO-Modell zur Beschreibung von Solvenseffekten nutzen, erfolgreich auf Triarylamin-MV-Verbindungen angewendet.<sup>[112]</sup> Ab-initio-UHF-Rechnungen leiden unter demselben Problem wie AM1-UHF-Rechnungen. Ab-initio-Rechnungen an organischen MV-Verbindungen jenseits des SCF-Limits sind selten und auf sehr kleine Systeme beschränkt.<sup>[143–145]</sup> Andererseits tendieren Dichtefunktionalmethoden dazu, wegen des Selbstwechselwirkungsfehlers sogar in lokalisierten Klasse-II-Systemen Ladungen zu delokalisieren.<sup>[117,133,146]</sup> Kürzlich umgingen M. Kaupp et al. dieses Problem, indem sie den Anteil an exaktem HF-Austausch in Hybrid-Dichtefunktionalmethoden so anpassten, dass das Grenzverhalten an der Klasse II zu Klasse III bei Bis(triarylamin)-Radikalkationen richtig wiedergegeben wird.<sup>[147,272]</sup>

### 2.8. Einfluss geometrischer Faktoren auf die elektronische Kopplung und die ET-Geschwindigkeitskonstante

In diesem Abschnitt möchten wir dem Leser einen Einblick verschaffen, in welcher Weise insbesondere geometrische Faktoren das ET-Verhalten in MV-Verbindungen beeinflussen. Ein genaues Verständnis dieser Effekte ist eine nützliche Voraussetzung, um die große Vielzahl an organischen MV-Verbindungen mit ähnlicher Struktur, aber doch manchmal ganz unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zu behandeln, wie wir sie in Abschnitt 3 beschreiben werden.

In den Fällen, in denen die elektronische Kopplung  $V$  klein ist und der ET sich im diabatischen Bereich befindet, ist die ET-Geschwindigkeit durch das Quadrat der Kopplung bestimmt, wie das auch in der klassischen Goldenen-Regel-Gleichung [Gl. (16)] am Hochtemperaturlimit zum Ausdruck kommt.<sup>[24,148]</sup>

$$k_{\text{ET}} = 4\pi^2 \hbar c^2 V^2 FC$$

$$\text{mit } FC = \sqrt{\frac{1}{4\pi\hbar c\lambda_o kT}} \exp\left[-\frac{\hbar c(\lambda_o + \lambda_v + \Delta G^{00})^2}{4\lambda_o kT}\right] \quad (16)$$

Im Falle eines adiabatischen ET beeinflusst die elektronische Kopplung die Geschwindigkeit nicht mehr durch den Vorfaktor, sondern durch ihren Einfluss auf die ET-Barriere [siehe Gl. (6)]. Die elektronische Kopplung  $V$  wiederum hängt von der Stärke der Orbitalwechselwirkungen ab, die die elektronische Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren und der (den) Brücke(n) bestimmen. Besonders die Grenzorbitale der Redoxzentren und der Brücke(n) haben einen wichtigen Einfluss auf das ET-Verhalten. Die Veränderung der Molekülorbitalüberlappung durch z.B. den Abstand der Redoxzentren und Brücken oder deren relative Orientierung kontrolliert schlussendlich die ET-Geschwindigkeit.<sup>[149]</sup>

In diesem Zusammenhang müssen zwei unterschiedliche ET-Pfade unterschieden werden: der inkohärente Hüpf-Mechanismus, bei dem die Ladung Schritt für Schritt über Brückeneinheiten zwischen dem abgebenden und dem aufnehmenden Redoxzentrum transferiert wird. In diesem Falle hat die Ladung eine endliche Lebensdauer auf der (den) Brücke(n). Die Alternative ist der kohärente Superaustauschmechanismus,<sup>[149,150]</sup> bei dem die Ladung zu keiner Zeit an der (den) Brückeneinheit(en) lokalisiert ist, sondern durch einen Tunnelprozess, der von virtuellen Zuständen vermittelt wird, vom Donor-Redoxzentrum zum anderen Akzeptor-Redoxzentrum transferiert wird. In Abbildung 10 sind die Grenzorbitale einer kationischen MV-Verbindung und einer anionischen MV-Verbindung sowie die beiden unterschiedlichen ET-Pfade skizziert. Hierbei ist es nützlich, zwischen Lochtransfer (HT; hole transfer) und Elektronentransfer (ET) zu unterscheiden, wobei physikalisch gesehen natürlich nur Elektronen transferiert werden. Der Unterschied zwischen

dem Superaustausch und dem Hüpfmechanismus ist die Beteiligung der Brückenzustände, die beim Hüpfen real und beim Superaustausch virtuell ist, was vom energetischen Abstand des donierenden Zustandes und des Brückenzustandes abhängt. Liegen Brückenzustände energetisch hoch, wird der Superaustausch dominieren, liegen sie energetisch niedrig oder sogar resonant mit dem Donorzustand, dann kann Hüpfen dominieren. Im letzteren Fall kann man jeden einzelnen Schritt (z.B. Donor → Brücke) als Superaustauschprozess auffassen.

Es ist offensichtlich, dass die relative Grenzorbitalenergie der Brückeneinheit im Wesentlichen den bevorzugten ET-Pfad bestimmt: Hochenergetische Brücken-HOMOs bei kationischen MV-Verbindungen fördern einen Loch-Hüpfmechanismus und niederenergetische Brücken-LUMOs bei anionischen MV-Verbindungen fördern einen Elektronen-Hüpfmechanismus. Tatsächlich werden oftmals beide Mechanismen, der Hüpf- und der Superaustauschmechanismus zum ET beitragen. Unabhängig vom ET-Mechanismus ist es von der Abstandsabhängigkeit der Orbitalüberlappung her offenkundig, dass die elektronische Kopplung und daher auch die ET-Geschwindigkeit mit wachsendem Abstand der Redoxzentren und daher auch der Länge des Abstandhalters (Brücke) abnimmt.<sup>[151]</sup> Im Falle eines Hüpfmechanismus erwartet man eine indirekt proportionale (widerstandsähnliche) Abhängigkeit der ET-Geschwindigkeit vom Abstand des Donor- und Akzeptor-Redoxzentrums oder, alternativ, von der Anzahl  $N$  der zwischen den Redoxzentren liegenden Brückeneinheiten [Gl. (17)].

$$k_h \propto \frac{1}{N} \quad (17)$$

Der Superaustauschmechanismus verhält sich hier anders. Folgt man dem Formalismus von McConnell, so ist die Abnahme der ET-Geschwindigkeit durch eine Exponentialfunktion [Gl. (18)] gegeben, wobei  $\beta$  der Abschwächungsfaktor,  $N$  die Anzahl an sich wiederholenden Brückeneinheiten mit der Einheitslänge  $a$  und der relativen Energie  $\Delta E_{\text{DB}}$  zum Donor-Zentrum ist und welche mit  $V_{\text{BB}}$  untereinander gekoppelt sind.<sup>[149]</sup>

$$k_s = k_0 \exp[-\beta Na] \quad \text{mit} \quad \beta = -\left(\frac{2}{a}\right) \ln\left(\frac{V_{\text{BB}}}{\Delta E_{\text{DB}}}\right) \quad (18)$$

Diese exponentielle Abhängigkeit von der Länge basiert auf der exponentiellen Abhängigkeit der Kopplung [Gl. (19)], wie das z.B. bei organischen MV-Systemen mit Triarylamid-Redoxzentren und konjugierten Brücken unterschiedlicher Länge verifiziert wurde (siehe Abbildung 11).<sup>[79,123,141,152]</sup>

$$V_{\text{DA}} = V_0 \exp[-(\beta/2)Na] \quad (19)$$

Es ist bemerkenswert, dass in praktisch allen organischen MV-Verbindungen der Superaustauschmechanismus dominiert, da die Beobachtung einer IV-CT-Bande eine beachtlich große elektronische Kopplung zwischen Donor- und Akzeptor-Redoxzentrum voraussetzt, was den ET adiabatisch macht.

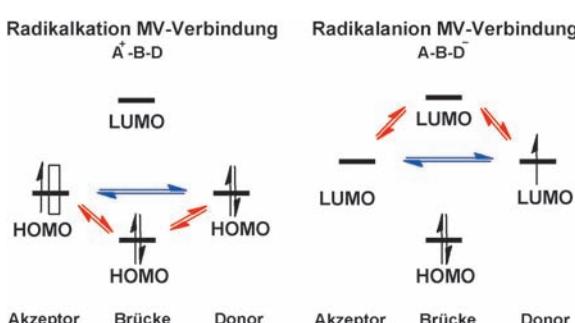


Abbildung 10. Grenzorbitale einer kationischen (linke Seite) und einer anionischen (rechte Seite) MV-Verbindung sowie die beiden ET- bzw. HT-Pfade: Superaustausch (blau) und Hüpfmechanismus (rot). Beim kationischen System ist es hilfreich, den Transfer eines Lochs (□) vom Akzeptor zum Donor zu betrachten und nicht den Transfer eines Elektrons.

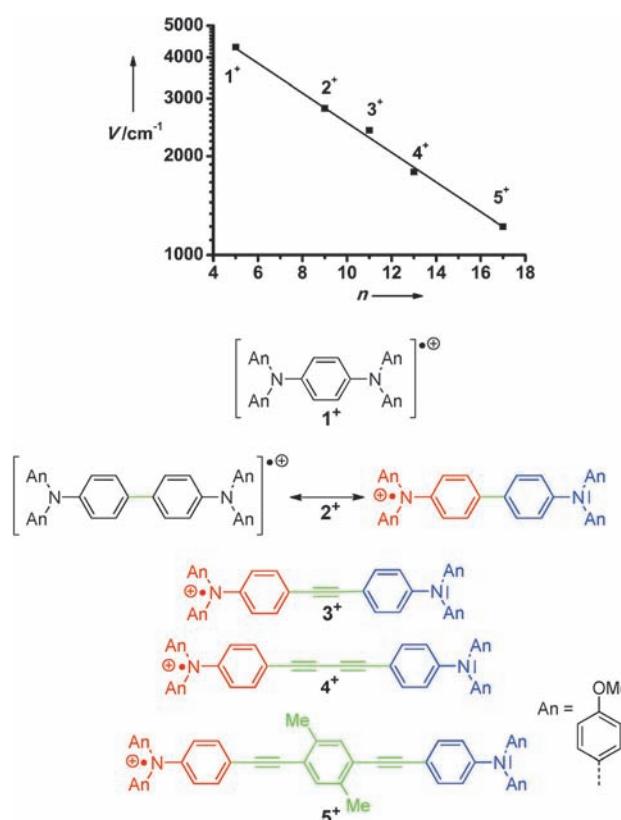
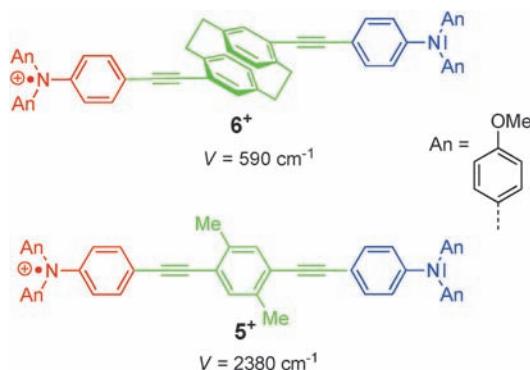


Abbildung 11. Abhängigkeit der elektronischen Kopplung  $V$  von der Zahl der Bindungen  $n$  zwischen den Stickstoff-Redoxzentren. Die Werte stammen aus Lit. [123].

In vielen Studien konnte gezeigt werden, dass ein weiterer wichtiger, die elektronische Kopplung bestimmender Faktor der Bindungstyp zwischen den Redoxzentren ist.<sup>[79,141,153,154]</sup> Zum Beispiel erhöhen ungesättigte Bindungen im Gegensatz zu gesättigten die elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren. Dies kann man leicht an der MV-Verbindung  $5^+$  gegenüber  $6^+$  sehen, bei der der zentrale Benzolring durch ein Cyclophan ersetzt wurde (Schema 3).

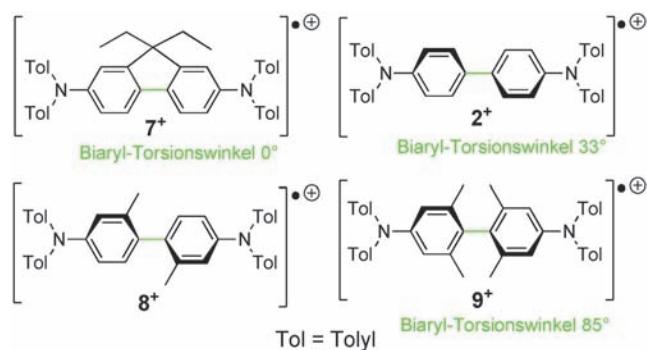
MV-Verbindungen mit gesättigten Brücken weisen daher größere  $\beta$ -Werte auf.<sup>[123]</sup> Zusätzlich hängt  $\beta$  von weiteren spezifischen Eigenschaften des Abstandhalters ab, wie z.B.



Schema 3. Zwei Bis(triarylamino)-Radikalkationen  $5^+$  und  $6^+$ . Die elektronische Kopplung ist in  $6^+$  durch den Paracyclophan-Abstandhalter deutlich vermindert.

der Brückenlänge  $a$ , der Kopplung  $V_{\text{BB}}$  zwischen den Brückeneinheiten (falls der Abstandhalter aus mehreren Brückeneinheiten besteht) und, wie in Abbildung 10 skizziert, von der relativen Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{DB}}$  zwischen dem Abstandhalter und den Redoxzentren [Gl. (18)].

In gleicher Weise hängt die elektronische Kopplung  $V$  zwischen direkt miteinander verbundenen Redoxzentren auch vom Grad der Konjugation entlang des ET-Pfades ab. Dies trifft auch für den Hüpfmechanismus zu, den man als aufeinanderfolgend gekoppelte ET-Superaustauschprozesse auffassen kann. Speziell im Falle von Biphenyl-Abstandhaltern konnte gezeigt werden, dass der Verdrillungswinkel zwischen den Phenylringen und das Auftreten mehrerer Konformere eine entscheidende Rolle bei der Veränderung der elektronischen Kopplung spielen. Dies sieht man z.B. an den Redoxpotentialaufspaltungen in der Tatraarylbenzidin-Serie in Schema 4.<sup>[149,155-157]</sup> In diesem Zusammenhang kann der Einfluss des Verdrillungswinkels auf die Kopplung der Abstandhalter und der Redox-Untereinheiten durch trigonometrische Funktionen modelliert werden.<sup>[30,141]</sup>

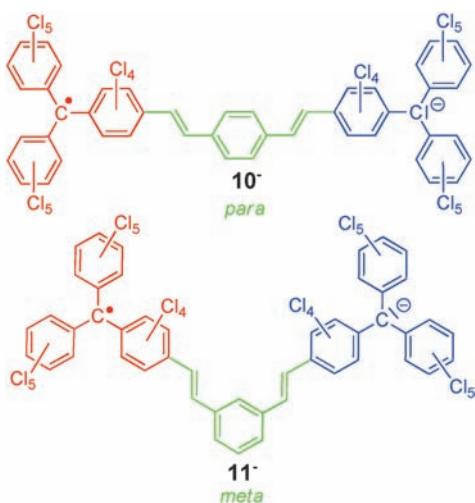


Schema 4. Bis(triarylamino)-Radikalkationen mit unterschiedlichem Verdrillungswinkel der Biphenyl-Brückeneinheiten.

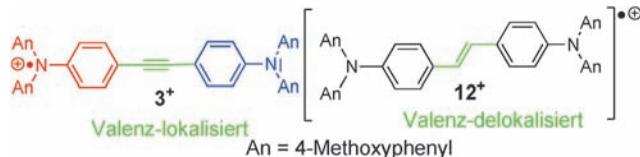
Die topologische Art der Verbrückung selbst übt einen weiteren wichtigen Effekt auf die elektronische Kopplung aus. Ein *meta*-verknüpfter Phenyl-Abstandhalter (nicht-Kekulé-Struktur) ist eine weit weniger effektive Kopplungseinheit als ein Phenyl-Abstandhalter, der *para*-substituiert ist (Kekulé-Struktur).<sup>[3]</sup> So zeigt z.B. die MV-Verbindung  $10^-$  (Schema 5) eine starke IV-CT-Bande, und die ET-Geschwindigkeitskonstante konnte durch temperaturabhängige ESR-Spektroskopie ermittelt werden, während für  $11^-$  (Schema 5) diese Beobachtungen aufgrund der schwachen elektronischen Kopplung nicht möglich waren.

Ein weiteres Beispiel, das die unterschiedlichen Auswirkungen oberflächlich sehr ähnlicher Abstandhalter auf das ET-Verhalten zeigt, ist ein Bis(triarylamino)-Radikalkation, das von Robin-Day-Klasse II zu III wechselt, wenn man den Acetylen-Abstandhalter durch eine Ethylen-Einheit ersetzt, wobei der Abstand zwischen den Redoxzentren in beiden Verbindungen fast gleich ist (Schema 6).<sup>[158]</sup>

All die oben genannten Faktoren beeinflussen die elektronische Kopplung und, wie durch Gleichung (2) zusammen mit Gleichung (6) und (16) deutlich wird, daher auch die ET-Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ET}}$ . Im Folgenden spüren wir

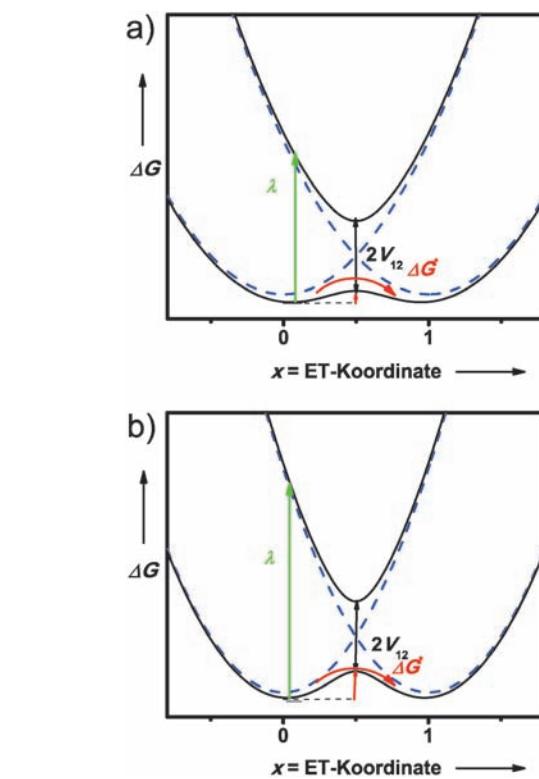


**Schema 5.** MV-Radikal anionen mit *meta*- und *para*-verknüpften Phenyl-Abstandhaltern.



**Schema 6.** Zwei Bis(triarylamino)-Radikalkationen, bei denen die Art des Abstandhalters (Ethylen/Acetylen) die Zugehörigkeit zur Robin-Day-Klasse II oder III bestimmt.

denjenigen Parametern nach, die durch die Beeinflussung der ET-Barriere  $\Delta G^*$  einen direkten Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante haben, die aber die elektronische Kopplung  $V$  unbeeinflusst lassen. Ein Hauptfaktor ist die Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda$ . Wie man aus Abbildung 12 und Gleichung (6) ersehen kann, wächst die ET-Barriere mit größer werdendem  $\lambda$ . Dies bedeutet, dass sowohl die Lösungsmittelpolarität als auch die Struktur der Redoxzentren die ET-Geschwindigkeitskonstante kontrollieren, da diese Faktoren die Lösungsmittel- bzw. innere Reorganisationsenergie bestimmen. Im Allgemeinen besitzen polare Solventien eine hohe Reorganisationsenergie, und der ET ist demzufolge langsamer als in unpolaren Lösungsmitteln. Die Größe der MV-Verbindung hat über den Abstand  $r_{12}$  der Redoxzentren als Maß für den effektiven Ladungstransferabstand ebenfalls Einfluss auf die Lösungsmittelreorganisationsenergie [siehe Gl. (1)]. Ladungstransfer in größeren MV-Verbindungen erfährt also eine größere Lösungsmittelreorganisationsenergie als kleinere Systeme. In gleicher Weise führen relativ große strukturelle Veränderungen der Redoxzentren während des ET wegen der damit verbundenen großen inneren Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  zu relativ langsamem ET-Prozessen. Nelsen et al. belegten diesen Zusammenhang durch die Untersuchung strukturell ähnlicher Bis(hydrazyl)- und Bis(hydrazin)-Radikalkationen<sup>[51]</sup> (siehe Abschnitt 3.1.1). Während diese Redoxzentren im Allgemeinen eine relativ hohe innere Reorganisationsenergie aufweisen, besitzen Triarylamine und perchlorierte Triphenylmethyl-Radikale eine relativ kleine innere Reorganisationsenergie. Bei Triarylaminen ist dies der Tatsache geschuldet, dass die Ladung innerhalb der Aryl-Systeme delokalisiert ist, bei den Hydrazinen ist es eine Folge der Rehybridisierung bei der Beladung sowie der Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare in den neutralen Hydrazinen.



**Abbildung 12.** FES zweier Klasse-II-MV-Systeme (a) und (b) mit entarteten MV-Zuständen und identischer Kopplung  $V$ . Die höhere Reorganisationsenergie in System (b) führt direkt zu einer größeren ET-Barriere  $\Delta G^*$  und demzufolge zu einer niedrigeren ET-Geschwindigkeitskonstanten.

3. Organische gemischtvalente Verbindungen

Nachdem wir im vorangegangenen Abschnitt das Konzept der gemischten Valenz und die wichtigsten theoretischen Modelle vorgestellt haben, die heutzutage zur Beschreibung von Ladungstransferphänomenen in gemischtvalenten Verbindungen verwendet werden, wenden wir uns nun den organischen gemischtvalenten Verbindungen als chemischer Verbindungsklasse zu, die durch ihre chemischen Teilstrukturen charakterisiert werden können. Praktisch bedeutet das, wir klassifizieren die organischen gemischtvalenten Verbindungen gemäß ihrer funktionellen Gruppen, die als Redoxzentren fungieren. Während in anorganischen MV-Systemen eine einfache Einteilung nach der Art des Metallzentrums vorgenommen werden kann, ist diese Art der Klassifizierung für organische MV-Systeme nicht anwendbar, da die Ladung niemals ausschließlich auf einem einzelnen Atom konzentriert, sondern über mehrere Atome delokalisiert ist. Aus diesem Grund ist eine Einteilung nach verschiedenen Redox-

funktionellen Gruppen eher eine topologische Orientierungshilfe als ein Abbild der tatsächlichen Ladungsverteilung. Darüber hinaus werden wir nicht nur einen Überblick über organische MV-Verbindungen geben, sondern auch einen kritischen Rückblick auf die Ergebnisse physikalisch-chemischer Untersuchungen im Zusammenhang mit verschiedenen Arten organischer gemischvalenter Verbindungen werfen. Im Einzelnen werden wir den Einfluss verschiedener Strukturelemente (Redoxzentren, Brückeneinheiten) auf die Elektronentransfereigenschaften diskutieren.

### 3.1. Organische MV-Verbindungen mit Stickstoff-haltigen Redoxzentren

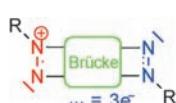
#### 3.1.1. Bis(hydrazyl)- und Bis(hydrazin)-Radikalkationen

Bis(hydrazyl)- und Bis(hydrazin)-Radikalkationensysteme repräsentieren zwei wichtige Klassen organischer MV-Verbindungen, die von S. Nelsen et al. seit gut zwei Jahrzehnten entwickelt und untersucht worden sind. Obwohl diese Systeme nicht die ersten sind, die im Hinblick auf ihre gemischte Valenz untersucht wurden, so sind sie doch die wahrscheinlich am besten untersuchten gemischvalenten Verbindungen. Dutzende Verbindungen wurden ausführlich auf ihr Ladungstransferverhalten mithilfe verschiedener physikalischer und theoretischen Methoden untersucht. Beiden Klassen gemeinsam ist der Vorteil der Reversibilität und Stabilität ihrer Redoxzentren.

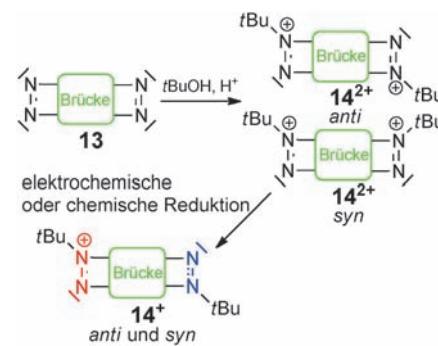
Die Bis(hydrazin)-Systeme selbst können in zwei Klassen unterteilt werden, welche sich in der Art der Brücke, die beide Hydrazine verbindet, und in der Art, wie sie an die Brücke gebunden sind, unterscheiden: 1) Bis(hydrazine) mit gesättigten Brückeneinheiten und 2) Bis(hydrazine) mit aromatischen Brücken. Bevor wir jedoch die Bis(hydrazin)-Systeme im Detail behandeln, wenden wir uns zunächst den strukturell verwandten Bis(hydrazyl)-Radikalkationen zu.

#### 3.1.2. Bis(hydrazyl)-Radikalkationen

Bis(hydrazyl)-Radikalkation-MV-Verbindungen kann man sich aus zwei Redoxzentren aufgebaut vorstellen: einem Diazeniumkation-Redoxzentrum, das als Elektronenakzeptor fungiert, und einem reduzierten Diazeniumkation-Redoxzentrum, das ungeladen ist und den Elektronendonator darstellt. Man nennt diese Art Radikalkationen auch „dystonisch“, weil sich das Radikalzentrum (Donor) und die Ladung (Akzeptor) an unterschiedlichen Teilen des Moleküls befinden.<sup>[159]</sup> Sowohl das ungepaarte „Extra-Elektron“ des Donor-Zentrums als auch die positive Ladung des Akzeptor-Zentrums sind über jeweils beide Stickstoff-Atome delokalisiert. Diese organischen MV-Verbindungen können ausgehend von den entsprechenden Bis(azo)-Verbindungen (wie **13**) über eine Bis(*tert*-butylierung) synthetisiert werden.<sup>[51, 160, 161]</sup> Bei dieser Reaktion entsteht eine Mischung verschiedener Isomere des Bis(diazenium)-Dikations **14<sup>2+</sup>**, die in situ in die entsprechenden Bis(hydrazyl)-Radikalkationen durch elektrochemische Einelektronenreduktion

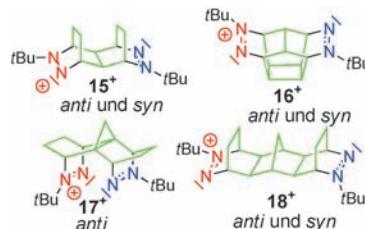


oder chemische Reduktion überführt werden können (Schema 7). In manchen Fällen lassen sich die *syn*- und *anti*-Isomere trennen, aber ihre Eigenschaften im Hinblick auf den Ladungstransfer sind praktisch identisch.<sup>[51, 161, 162]</sup>



Schema 7. Synthese von Bis(hydrazyl)-Radikalkationen ausgehend von Bis(azo)-Verbindungen **13**.

Ein charakteristisches Merkmal dieser Klasse von organischen MV-Verbindungen ist die zweifache Anbindung eines jeden Redoxzentrums an die Brückeneinheit. In Schema 8 ist eine kleine Auswahl an Bis(hydrazyl)-Radikalkationen (**15<sup>+</sup>**–**18<sup>+</sup>**) gezeigt, die sich einzig durch verschiedene Brückeneinheiten unterscheiden.



Schema 8. Bis(hydrazyl)-Radikalkationen **15<sup>+</sup>**–**18<sup>+</sup>**.

Ein wichtiger Anreiz für die Untersuchung dieser Bis(hydrazyl)-Systeme war es, rein organische Analoga zu den bekannten anorganischen Übergangsmetall-MV-Komplexen wie dem Creutz-Taube-Ion (F, Abschnitt 1) zu finden und die Anwendbarkeit der Marcus-Hush-Theorie auf organische gemischvalente Verbindungen zu testen. Ein weiteres Ziel war es, die Resultate optischer Untersuchungen mit denen temperaturabhängiger Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie zu vergleichen. Um durch ESR-Spektroskopie zugänglich zu sein, sollte der Ladungstransfer relativ langsam sein und in einen Bereich von  $10^8$ – $10^9$  s<sup>-1</sup> fallen. Aus diesem Grund sind MV-Systeme mit einer hohen Reorganisierungsenergie, die den Ladungstransfer verlangsamt, besonders interessant.

Wie bereits oben erwähnt können Bis(hydrazyl)-Kationen elektrochemisch *in situ* oder durch chemische Reduktion mit Tetramethylammoniumthiophenolat ( $\text{Me}_4\text{N}^+\text{PhS}^-$ ) als Reduktionsmittel synthetisiert werden.<sup>[51]</sup> Die Redoxpotentiale  $E(\text{Red1})$  und  $E(\text{Red2})$  der reversiblen Reduktionen des Bis(hydrazyl)-Dikations und die Redoxpotentialaufspaltung-

gen dieser Reduktionsprozesse  $\Delta E$  wurden durch Cyclovoltammetrie bestimmt und sind in Tabelle 1 zusammengefasst.<sup>[51,162]</sup> Die Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$  wird oft als qualitatives Maß für die Stärke der elektronischen Kopplung

**Tabelle 1:** Redoxpotentiale der Bis(hydrazyl)-Verbindungen **anti-15<sup>+</sup>–anti-18<sup>+</sup>** in Acetonitril. Alle Potentiale sind gegen eine gesättigte Calomel-Elektrode kalibriert.<sup>[51,140]</sup>

Verbindung	$E(\text{Red1})$ [V]	$E(\text{Red2})$ [V]	$\Delta E$ [V]
<b>anti-15<sup>2+</sup></b>	–0.41	–0.75	0.34
<b>anti-16<sup>2+</sup></b>	–0.40	–0.77	0.39
<b>anti-17<sup>2+</sup></b>	–0.04	–0.76	0.72
<b>anti-18<sup>2+</sup></b>	–0.68	–0.80	0.12

$V$  zwischen den beiden Redoxzentren benutzt. Im Allgemeinen zeigen zwei nicht miteinander wechselwirkende, identische Redoxzentren eine statistische Halbstufenaufspaltung von  $\Delta E = 35.6$  mV bei 25 °C.<sup>[163,164]</sup> Diese Aufspaltung wächst mit steigender elektronischer Kopplung der entarteten MV-Zustände und ist für komplett delokalisierte (Klasse III) MV-Systeme maximal. Anders ausgedrückt kann man sagen, dass mit wachsender elektronischer Kopplung der zweite Redox-Prozess immer mehr vom ersten beeinflusst wird. Es ist jedoch schwer, quantitative Informationen über die elektronische Kopplung aus  $\Delta E$  zu gewinnen, weil diese von der Ionenpaarung mit Gegenionen des Elektrolyten beeinflusst wird und weil  $\Delta E$  an sich die Eigenschaften von  $M$  vs.  $M^+$  und  $M^+$  vs.  $M^{2+}$  widerspiegelt, während sich die elektronische Kopplung in einer MV-Verbindung allein auf die gemischtvalerente Spezies  $M^+$  bezieht.<sup>[79,165,166]</sup> Dennoch werden cyclovoltammetrische Messungen in der MV-Chemie weithin benutzt, um Informationen über die elektronische Kopplung in einem System zu erlangen. Aus den Redoxpotentialen, die in Tabelle 1 dargestellt sind, leiteten Nelsen et al. eine höhere elektronische Kopplung  $V$  für die Verbindungen **15<sup>+</sup>** und **16<sup>+</sup>** ab, bei denen die Redoxzentren durch vier  $\sigma$ -Bindungen getrennt sind, als für Verbindung **18<sup>+</sup>**, bei der sechs  $\sigma$ -Bindungen zwischen den Redoxzentren liegen (Tabelle 2). Dies stimmt mit der allseits bekannten Tatsache überein, dass  $V$  mit wachsendem Abstand zwischen den beiden Redoxzentren abnimmt.<sup>[123,141,167–170]</sup> Die angenommene sehr große Kopplung für **17<sup>+</sup>** konnte experimentell nicht bestätigt werden.

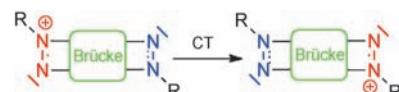
Die Bis(hydrazyl)-Verbindungen **15<sup>+</sup>–17<sup>+</sup>** sind jedoch wenig für ESR-Messungen geeignet, da der Elektronen-

**Tabelle 2:** IV-CT-Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  und elektronische Kopplung  $V$  für Bis(hydrazyl)-Radikalkationen, bestimmt durch Hush-Analyse.

	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $[\text{cm}^{-1}]$ )	$V$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>syn-15<sup>+[a]</sup></b>	1062 (9420)	1295
<b>anti-15<sup>+[a]</sup></b>	1081 (9250)	1085 <sup>[b]</sup>
<b>anti-16<sup>+[a]</sup></b>	1199 (8340)	1190
<b>syn-18<sup>+[c]</sup></b>	763 (13 100)	(580) <sup>[d]</sup>
<b>anti-18<sup>+[c]</sup></b>	763 (13 100)	(560) <sup>[d]</sup>

[a] Siehe Lit. [162]. [b] Nelsen et al. nehmen an, dass die elektronische Kopplung als zu klein bestimmt wurde und dass **syn-15<sup>+</sup>** den selben  $V$ -Wert besitzen. Siehe Lit. [162], Tabelle 3, Fußnote [d]. [c] Siehe Lit. [91]. [d] Lösungsmittel-korrigierte Werte für  $V$  (siehe Lit. [91]).

transferprozess selbst bei Tieftemperaturmessungen viel zu schnell ist. Der Hauptgrund für solch hohe ET-Geschwindigkeiten und der damit verbundenen kleinen ET-Barriere  $\Delta G^*$  ist die bemerkenswert kleine innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  der Bis(hydrazyl)-Verbindungen. Nelsen et al. haben gezeigt, dass zwischen oxidierten und reduzierten Bis(hydrazyl)-Redoxzentren nur sehr kleine strukturelle Unterschiede bestehen: In beiden Formen sind die Stickstoff-Zentren  $\text{sp}^2$ -hybridisiert und haben eine planare Struktur.<sup>[51,96]</sup> Folglich sind die geometrischen Veränderungen und damit auch die Reorganisationsenergie während des ET-Prozesses sehr klein (Schema 9).



**Schema 9.** ET in Bis(hydrazyl)-Radikalkationen: Jedes Stickstoffatom, sowohl am Donor als auch am Akzeptor, ist  $\text{sp}^2$ -hybridisiert und besitzt eine planare Struktur.

Demzufolge ist es unmöglich, die Geschwindigkeitskonstanten für die Bis(hydrazyl)-Radikalkationen **15<sup>+</sup>–17<sup>+</sup>** durch ESR-Spektroskopie zu bestimmen. Andererseits liefert die kleine innere Reorganisationsenergie exzellente Bedingungen für optische Untersuchungen der IV-CT-Banden, weil diese in der NIR-Region ( $\lambda_{\text{max}} = 1050\text{--}1240$  nm in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität) liegen und deshalb nicht mit anderen Übergängen überlappen.<sup>[51]</sup> Eine Marcus-Hush-Bandenanalyse liefert in Übereinstimmung mit qualitativen ESR-spektroskopisch ermittelten ET-Raten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ET}}$  von ungefähr  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[51]</sup>

In Verbindung **18<sup>+</sup>** sind die Hydrazylgruppen durch sechs  $\sigma$ -Bindungen voneinander getrennt, was nach Gleichung (6) die elektronische Kopplung  $V$  (Tabelle 2) im Vergleich zu **15<sup>+</sup>** und **16<sup>+</sup>** verkleinert und die ET-Barriere anhebt. Gleichzeitig steigt die Solvens-Reorganisationsenergie aufgrund des wachsenden effektiven Ladungstransferabstandes [siehe Gl. (1)]. Beide Effekte zusammen verlangsamen den Elektronentransfer soweit, dass er in die ESR-Zeitskala fällt. Die Werte für die elektronische Kopplung  $V$  verschiedener Bis(hydrazin)-Radikalkationen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Darüber hinaus wurden die Bis(hydrazyl)-MV-Systeme detailliert mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht. Dies erlaubt die Identifizierung aktiver Moden, die an der Resonanzanregung beteiligt und die im Fall der MV-Verbindungen mit dem Ladungstransfer assoziiert sind.<sup>[171]</sup> Eine Anregung im NIR-Bereich bei 1064 nm direkt in den IV-CT-Übergang zeigt für Verbindung **15<sup>+</sup>**, dass die gemittelte Schwingungsmodus  $\tilde{\nu}_v = 1100 \text{ cm}^{-1}$  hauptsächlich aus sechs Moden besteht, wobei die N=N-Streckschwingungsmoden die wichtigsten sind. Der hohe Wert für  $\tilde{\nu}_v$  und die kleine innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  ergeben zusammen einen kleinen Huang-Rhys-Faktor  $S$  [siehe Gl. (15)] und erlauben folglich die Analyse der IV-CT-Bande mithilfe der Bixon-Jortner-Theorie. Durch die Anwendung des Goldene-Regel-Ausdrucks im Zuge der Bandenformanalyse auf **syn-18<sup>+</sup>** erhält man die Reorganisationsparameter  $\lambda_o$  und  $\lambda_v$  sowie die elek-

tronische Kopplung  $V$ .<sup>[162]</sup> Die aus der Anwendung der Bixon-Jortner-Theorie erhaltenen Werte hängen jedoch stark von der gemittelten Schwingungsmode  $\tilde{\nu}_v$  ab, die für die Bandenanpassung als konstanter Eingabewert behandelt wurde.

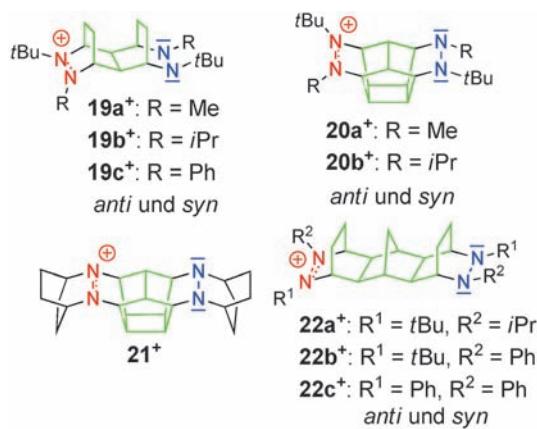
### 3.1.3. Bis(hydrazin)-Radikalkationen

Wie schon oben erwähnt wurde, können die Bis(hydrazin)-Radikalkation-Systeme in zwei Klassen unterteilt werden: Bis(hydrazine) mit aromatischen und Bis(hydrazine) mit gesättigten Brückeneinheiten. Diese Klassifizierung ist durch die Tatsache gerechtfertigt, dass die zwei Typen von Bis(hydrazinen) in verschiedener Weise mit der Brückeneinheit verknüpft sind. Obwohl beide Klassen dieselben Redoxzentren in gleichen Redoxzuständen enthalten, sind Bis(hydrazine) mit aromatischen Brücken nur einfach verknüpft, während solche mit gesättigten Brücken mit beiden Stickstoff-Atomen der jeweiligen Hydrazin-Redoxzentren mit der Brückeneinheit verbunden sind. Folglich sind letztere strukturell näher mit den Bis(hydrazyl)-MV-Systemen verwandt.

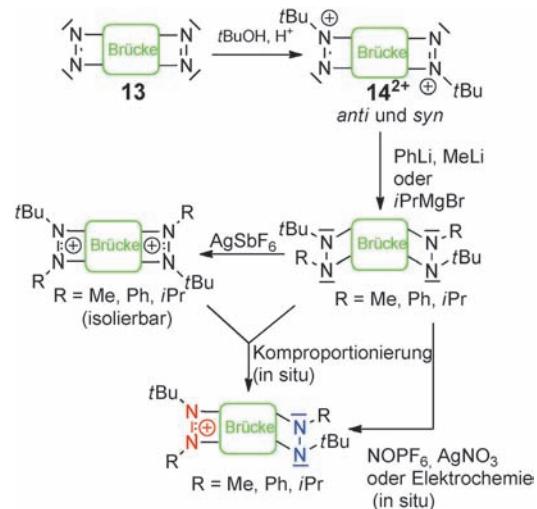
#### 3.1.3.1. Bis(hydrazin)-Radikalkationen mit gesättigten Brückeneinheiten

Bis(hydrazin)-Radikalkation-MV-Systeme bestehen aus zwei Hydrazin-Redoxzentren, wobei das Donor-Zentrum ein neutrales und das Akzeptor-Zentrum ein oxidiertes, positiv geladenes Hydrazin ist. Drei Elektronen und folglich auch die positive Ladung sind über beide  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoff-Atome des Akzeptors delokalisiert. Während die Stickstoff-Atome des Donor-Zentrums eine pyramide Struktur haben ( $sp^3$ ), sind die Stickstoff-Zentren des Akzeptors planar. Im Unterschied zu den Bis(hydrazyl)-MV-Systemen, wo Ladung und Spin auf verschiedenen Hydrazyl-Einheiten lokalisiert sind (dystonische Radikale), teilen sich in den Bis(hydrazin)-Radikalkationen Ladung und Spin dieselben Hydrazin-Einheiten. Obwohl Bis(hydrazin)-MV-Systeme mit gesättigten Brücken strukturell den Bis(hydrazyl)-Radikalkationen sehr ähnlich sind, zeigen sie deutlich unterschiedliches ET-Verhalten.

In Erweiterung der Synthese von Bis(hydrazyl)-MV-Verbindungen werden Bis(hydrazin)-Systeme (Schema 10) ausgehend von den entsprechenden Bis(azo)-Verbindungen **13** hergestellt. Um die Bis(hydrazin)-Systeme **19**, **20**, **22a** und **22b** zu synthetisieren, werden die Bis(azo)-Verbindungen durch eine Bis(*tert*-butylierung) in die Bis(diazenium)-Dikationen **14** umgewandelt.<sup>[51,160,161]</sup> Nach Reaktion mit zwei Äquivalenten der entsprechenden Organolithium-Verbindungen oder Grignard-Reagentien erhält man das Bis(hydrazin) (Schema 11).<sup>[51,161]</sup> Substanz **22c** kann auch aus der entsprechenden Bis(azo)-Spezies erhalten werden, wobei die vier Phenyl-Substituenten schrittweise durch Reaktion mit insgesamt vier Äquivalenten Phenyllithium eingeführt werden können.<sup>[91]</sup> Die Synthese von **21** ist etwas aufwendiger.<sup>[172]</sup> Die entsprechenden monokationischen MV-Verbindungen werden entweder durch chemische Oxidation oder



Schema 10. Bis(hydrazin)-Radikalkationen **19**<sup>+</sup>–**22**<sup>+</sup>.



Schema 11. Synthese und Bildung von Bis(hydrazin)-Radikalkationen mit gesättigten Brücken. Für optische Analysen wird die Erzeugung durch Komproportionierungsreaktion bevorzugt. Zur Synthese der Bis(hydrazin)-Verbindungen **21**<sup>+</sup> und **22c**<sup>+</sup> siehe Text.

elektrochemisch erzeugt. Für optische Analysen hat es sich als günstig erwiesen, die MV-Spezies durch eine Komproportionierungsreaktion äquimolarer Mengen an neutralen Bis(hydrazinen) **19**–**22** und Bis(hydrazin)-Dikationen **19**<sup>2+</sup>–**22**<sup>2+</sup> zu synthetisieren.<sup>[91]</sup> Die Dikationen **19**<sup>2+</sup>–**22**<sup>2+</sup> selbst erhält man direkt durch chemische Oxidation der neutralen Bis(hydrazine) mit  $AgSbF_6$  als isolierbare Salze.<sup>[91,140]</sup> In Schema 11 ist die Synthese der Bis(hydrazin)-MV-Verbindungen mit gesättigten Brücken skizziert.

Cyclovoltammetrische Messungen<sup>[51,140]</sup> zeigten zwei reversible Oxidationsprozesse für die Bis(hydrazine). In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Messungen für einige

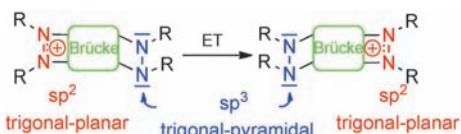
Tabelle 3: Redoxpotentiale von Bis(hydrazinen) in Acetonitril gegen eine gesättigte Calomel-Elektrode.<sup>[51,140]</sup>

	$E(Ox1)$ [V]	$E(Ox2)$ [V]	$\Delta E$ [V]
<i>anti</i> - <b>19a</b>	+0.04	+0.18	0.14
<i>anti</i> - <b>19b</b>	-0.21	+0.04	0.25
<i>anti</i> - <b>20b</b>	-0.06	+0.19	0.25

Bis(hydrazine) aufgelistet. Wie sich aus diesen Daten leicht ablesen lässt, können alle Bis(hydrazine) bei niedrigen Potentialen zu den entsprechenden Radikal-Monokationen oxidiert werden, was die relativ starken Donor-Eigenschaften der Hydrazin-Redoxzentren bestätigt.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Werte für die Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$  zwischen dem ersten und zweiten Oxidationsprozess deutlich kleiner sind als für die entsprechenden Bis(hydrazyl)-Radikalkationen (siehe Tabelle 1), was für sich gesehen eine kleinere elektronische Kopplung  $V$  in den Bis(hydrazin)-MV-Verbindungen impliziert. Wie nachstehend gezeigt wird, ist dies jedoch nicht der Fall und demonstriert wieder einmal die Unzuverlässigkeit der  $\Delta E$ -Werte als quantitatives Maß für die elektronische Kopplung  $V$ . In manchen Fällen verursacht die kleine Redoxpotentialdifferenz  $\Delta E$  zwischen dem ersten und zweiten Oxidationsprozess der Bis(hydrazine) Probleme bei der selektiven Erzeugung der MV-Monokation-Spezies durch chemische Oxidation oder Elektrochemie. Das ist einer der Gründe, warum die Komproportionierungsmethode im Hinblick auf die Synthese der MV-Systeme bevorzugt wird.

Bis(hydrazine) haben sich als geeigneter für die Untersuchung mittels dynamischer ESR-Spektroskopie erwiesen, da deren ET-Geschwindigkeiten im Vergleich zu den entsprechenden Bis(hydrazyl)-Radikalkationen ungefähr zwei Größenordnungen kleiner sind.<sup>[51,80]</sup> Der Hauptgrund für den deutlich langsameren Elektronentransfer der Bis(hydrazine) ist ihre relativ große innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$ . Diese resultiert aus der signifikant unterschiedlichen Hybridisierung und damit auch unterschiedlichen Geometrie der Donor- und Akzeptor-Zentren in den Bis(hydrazin)-Radikalkationen (Schema 12).



**Schema 12.** ET bei Bis(hydrazin)-Radikalkationen: Mit dem ET ist eine relative große Strukturänderung verbunden, was zu einer größeren inneren Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  führt.

Eine weitere Konsequenz der größeren inneren Reorganisationsenergie ist, dass die IV-CT-Banden verglichen mit denen der analogen Bis(hydrazyl)-Systeme zu höheren Energien (blau-)verschoben sind. Das Absorptionsmaximum  $\tilde{\nu}_{\max}$  der IV-CT-Bande von Verbindung **20a<sup>+</sup>** hat z. B. eine Energie von  $18250 \text{ cm}^{-1}$  (548 nm) in Acetonitril, während das Maximum der entsprechenden Bis(hydrazyl)-Verbindung **16<sup>+</sup>** eine viel niedrigere Energie besitzt ( $8340 \text{ cm}^{-1}$ , 1199 nm).<sup>[51]</sup> Die aus den IV-CT-Banden abgeleiteten elektronischen Kopplungen der Bis(hydrazin)- und Bis(hydrazyl)-MV-Verbindungen sind für identische Brücken fast gleich (vgl. Verbindung **18<sup>+</sup>** und **22a<sup>+</sup>–22c<sup>+</sup>** in Tabelle 4). Diese Tatsache zeigt die Zuverlässigkeit der Hush-Theorie zur Analyse der IV-CT-Banden in verschiedenen Spektralbereichen.

Die durch Mulliken-Hush-Analyse und ESR-Messungen bestimmten ET-Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{opt}}$  und  $k_{\text{ESR}}$

**Tabelle 4:** ET-Parameter einiger Bis(hydrazin)-Radikalkationen, die durch Mulliken-Hush-Analyse der optischen Spektren in Acetonitril bestimmt wurden.<sup>[91]</sup> Zum Vergleich sind die Daten des Bis(hydrazyl)-Radikalkations **18<sup>+</sup>**<sup>[91]</sup> auch mit aufgeführt.

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_o$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\mu_{ab}$ [D]	$V_{12}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>
<b>21<sup>+</sup></b>	16 300	2000	14 300	1.95	1490
<i>syn</i> - <b>19b<sup>+</sup></b>	18 000	4900	13 100	1.73	1460
<i>anti</i> - <b>22a<sup>+</sup></b>	21 100	7900	13 100	0.95	640
<i>syn</i> - <b>22a<sup>+</sup></b>	21 100	7900	13 100	0.94	630
<i>anti</i> - <b>22b<sup>+</sup></b>	17 400	7600	9800	1.14	620
<i>syn</i> - <b>22b<sup>+</sup></b>	17 900	8400	9300	1.11	630
<b>22c<sup>+</sup></b>	11 200	4200	7000	1.12	370
<b>18<sup>+</sup></b>	13 100	7600	5600	1.26	560

[a] Mit Gleichung (8) berechnet (Abschnitt 2).

zeigen hervorragende Übereinstimmung (Tabelle 5), vorausgesetzt, dass Brechungsindex-korrigierte elektronische Kopplungen  $V_L$  [z. B. unter Zuhilfenahme der Brechungsin-

**Tabelle 5:** Vergleich der ET-Geschwindigkeitskonstanten, die durch ESR-Messungen ( $k_{\text{ESR}}$ ) und optische Analysen ( $k_{\text{opt}}$ ) der IV-CT Banden bestimmt wurden.<sup>[80]</sup>

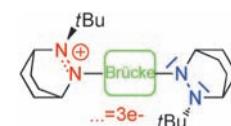
	$k_{\text{ESR}} [\times 10^8 \text{ s}^{-1}]$	$V_L [\text{cm}^{-1}]$ <sup>[a]</sup>	$k_{\text{opt}}/k_{\text{ESR}}$
<b>21<sup>+</sup></b>	1.3	1180	1.1
<b>20b<sup>+</sup></b>	1.3	880	1.6
<i>anti</i> - <b>19b<sup>+</sup></b>	1.1	1060	0.9
<i>syn</i> - <b>19b<sup>+</sup></b>	1.0	1060	0.9

[a]  $V_L$  = Brechungsindex-korrigierte elektronische Kopplung.

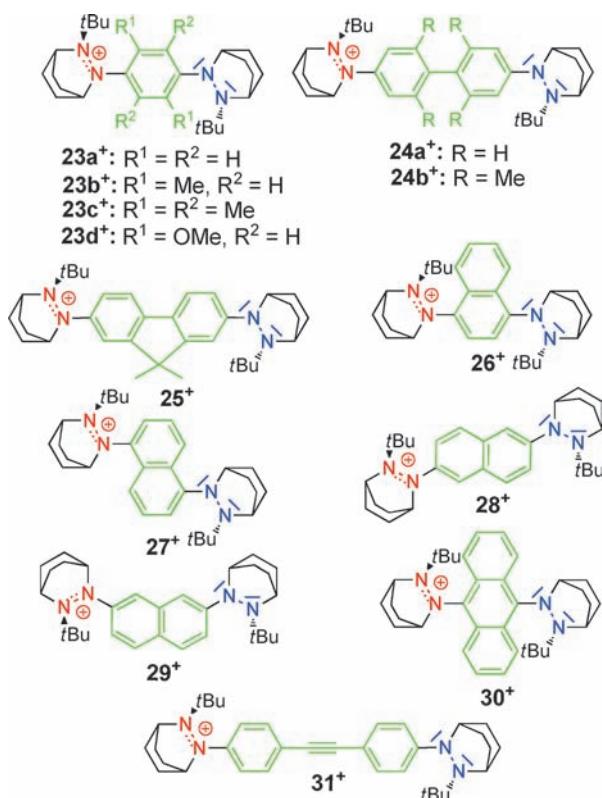
dex-korrigierten Gleichung für die Bestimmung des Übergangsmoments, siehe Gl. (9)] für die semiklassische adiabatische Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den optischen Daten verwendet werden.<sup>[80]</sup>

### 3.1.3.2. Bis(hydrazin)-Radikalkationen mit aromatischen Brückeneinheiten

Der offensichtlichste Unterschied zwischen Bis(hydrazin)-MV-Verbindungen mit aromatischen Brücken und deren Analoga mit gesättigten Brückeneinheiten ist die Art der Verknüpfung zwischen den kationischen (Akzeptor) und den neutralen (Donor) Hydrazin-Redoxzentren mit den Brückeneinheiten. Tatsächlich sind die aromatischen Brücken nur mit einem Stickstoffatom der Hydrazin-Redoxzentren verbunden. Es ist erwähnenswert, dass all diese Systeme **23<sup>+</sup>–31<sup>+</sup>** (Schema 13) aus nahezu identischen bicyclischen Hydrazin-Redoxzentren aufgebaut sind und diese Klasse der organischen MV-Verbindungen deshalb ein gutes Modellsystem für die Untersuchung des Einflusses der Brückeneinheit auf das ET-Verhalten ist.



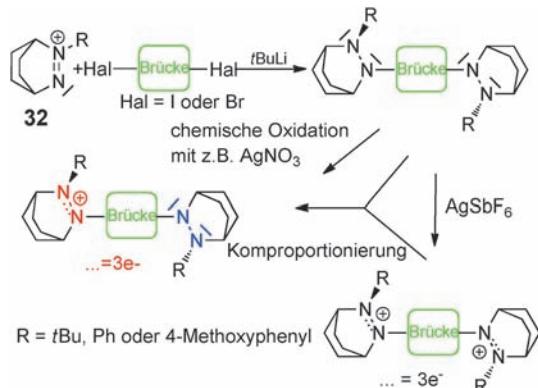
Bis(hydrazine) mit ungesättigten Brücken können auf einfache Weise synthetisiert werden: Der Schlüsselschritt der Synthese ist die Reaktion des Diazoniumiodids **32** mit den entsprechenden Dilithio-Verbindungen der Brückeneinheit-



**Schema 13.** Bis(hydrazinyl)-Radikalkationen  $23^+$ – $31^+$  mit aromatischen Brückeneinheiten.

ten zum neutralen Bis(hydrazinyl)-System. Die Radikalkationen können dann *in situ* durch chemische Oxidation mit Silbernitrat oder durch Komproportionierungsreaktion einer 1:1-Mischung aus neutralen und dikationischen Bis(hydrazinyl)-Verbindungen erzeugt werden (Schema 14).

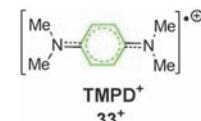
Die elektronische Kupplung der Bis(hydrazinyl)-Radikalkationen mit den aromatischen Brücken ist bedeutend höher als bei ihren gesättigten Analoga oder Bis(hydrazyl)-Verbindungen mit derselben Anzahl an Bindungen zwischen den Redoxzentren. Das ist nicht überraschend, wenn man in Betracht zieht, dass ungesättigte Brücken viel kleinere  $\beta$ -Werte zeigen und damit bessere Mediatoren für Elektronentrans-



**Schema 14.** Synthese und Bildung der Radikalkationen von Bis(hydrazinylen) mit aromatischen Brückeneinheiten.

ferprozesse sind [siehe Gl. (18) und (19) in Abschnitt 2]. Im Allgemeinen ist die elektronische Kopplung  $V$  für MV-Verbindungen mit einfachen Phenyl-Brückeneinheiten so stark, dass sie eigentlich zur Robin-Day-Klasse III gehören, bei der die Ladung über beide Redoxzentren und die Phenyl-Brücke delokalisiert ist. Ein recht bekanntes Beispiel ist das Radikalkation von Tetramethyl-*p*-phenylenediamin (TMPD<sup>+</sup>;  $33^+$ ) (Schema 15).<sup>[115]</sup> Das entsprechende Bis(hydrazinyl)-Radikalkation  $23\text{a}^+$  ist jedoch eindeutig ein Klasse-II-System, bei dem die Ladung auf einem Hydrazin-Redoxzentrum lokalisiert ist. Es gibt hauptsächlich zwei Gründe für dieses Verhalten: 1) Die Konjugation der Redoxzentren ist durch eine Torsion der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome und des  $\pi$ -Systems der Brücke reduziert, und 2) die Hydrazin-Redoxzentren haben signifikant höhere innere Reorganisationsenergien als z. B. die Amin-Redoxzentren in TMPD.

Bis(hydrazinyl)-MV-Verbindungen mit aromatischen Brückeneinheiten sind für die Untersuchung von Brückeneffekten auf das ET-Verhalten geeignete Systeme. Wie man aus Tabelle 6 entnehmen kann, nimmt die elektronische Kopp-



**Schema 15.** Tetramethylphenylenediamin-Radikalkation (TMPD<sup>+</sup>), ein Beispiel für eine typische Klasse-III-Verbindung.

**Tabelle 6:** Daten der IV-CT-Banden sowie aus Hush-Analysen abgeleitete Reorganisierungsenergien und durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten von Bis(hydrazinyl)-MV-Verbindungen mit aromatischen Brückeneinheiten in Acetonitril.

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{o}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{v}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{ET}}$ [s <sup>-1</sup> ]
$23\text{a}^+$	13 200 <sup>[a]</sup>	7650 <sup>[b]</sup>	5600 <sup>[b]</sup>	2510 <sup>[b,c]</sup>	1235 <sup>[b,c]</sup>	zu schnell
$23\text{b}^+$	14 200 <sup>[c]</sup>	6220 <sup>[b]</sup>	8170 <sup>[b]</sup>	1710 <sup>[b]</sup>	1910 <sup>[b]</sup>	$5.2 \times 10^8$ <sup>[b]</sup>
$23\text{c}^+$	14 100 <sup>[a,c]</sup>	5420 <sup>[b]</sup>	8840 <sup>[b]</sup>	1150 <sup>[b,c]</sup>	2060 <sup>[b]</sup>	$8.1 \times 10^8$ <sup>[b]</sup>
$23\text{d}^+$	12 800 <sup>[d]</sup>	–	–	–	–	–
$24\text{a}^+$	15 200 <sup>[a,c]</sup>	–	–	1080 <sup>[c]</sup>	2600 <sup>[c]</sup>	$1.3 \times 10^8$ <sup>[c,e]</sup>
$25^+$	13 550 <sup>[c]</sup>	–	–	1430 <sup>[c]</sup>	2170 <sup>[c]</sup>	$2.4 \times 10^8$ <sup>[c,f]</sup>

[a] Siehe Lit. [91]. [b] Siehe Lit. [81]. [c] Siehe Lit. [174]. [d] Siehe Lit. [175]. [e]  $T = 328.1$  K. [f]  $T = 273.1$  K.

lung  $V$  der gemischvalenten Bis(hydrazinyl)-Radikalkationen mit zunehmender Substitution der Phenyl-Brücke in  $23\text{a}^+$ – $23\text{c}^+$  ab. Ursache für diesen Trend ist die Verdrehung der freien Elektronenpaare am Stickstoff und des  $\pi$ -Systems der Brücke gegeneinander, was zu einer deutlich herabgesetzten elektronischen Kommunikation zwischen den Redoxzentren führt. Dies erlaubt für  $23\text{b}^+$  und  $23\text{c}^+$  die Bestimmung der ET-Geschwindigkeitskonstanten mittels temperaturabhängiger ESR-Messungen. Der ET-Prozess bei  $23\text{a}^+$  ist hierfür auch bei tiefen Temperaturen zu schnell (Tabelle 6).<sup>[81]</sup> Bei den Bis(hydrazinen)  $24\text{a}^+$  und  $24\text{b}^+$  mit Biphenyl-Brückeneinheiten zeigt sich das noch deutlicher. Die elektronische Kopplung zwischen den Redoxzentren nimmt mit zunehmender Brückenzahl ab (Tabelle 6), aber auch die Verdrehung der beiden Phenyl-Ringe gegeneinander hat entscheidenden Einfluss. Bei Verbindung  $24\text{a}^+$  mit einer un-

substituierten Biphenyl-Brücke konnte durch Hush-Analyse einer IV-CT-Bande eine signifikante elektronische Kopplung ermittelt werden, während für die Tetramethyl-substituierte MV-Verbindung **24b**<sup>+</sup> überhaupt keine IV-CT-Bande sichtbar ist.<sup>[91]</sup> Demzufolge deutet alles darauf hin, dass **24b**<sup>+</sup> entweder eine Klasse-I-Verbindung ist oder zumindest eine sehr kleine elektronische Kopplung *V* besitzt. Dieses Verhalten kann nur mit der durch die sterisch anspruchsvollen Methyl-Substituenten verursachten, beinahe orthogonalen Verdrillung der Phenyl-Untereinheiten erklärt werden. Diese Interpretation wird durch die Tatsache gestützt, dass die elektronische Kopplung in Verbindung **25**<sup>+</sup> durch die von der Methylengruppe erzwungene Planarität (Fluoren-Brücke) sogar noch stärker und die Barriere des thermischen Elektronentransfers  $\Delta G^*$  kleiner ist als bei **24a**<sup>+</sup> (Tabelle 6).

Ein anderer Faktor, der direkten Einfluss auf die elektronische Kopplung zwischen den beiden Hydrazin-Redoxzentren hat, ist die Größenausdehnung des  $\pi$ -Systems der Brückeneinheit. Die elektronische Kopplung nimmt durch die größere Verdrillung der freien Elektronenpaare am Stickstoff und des  $\pi$ -Systems der Brückeneinheit ab, wenn man die Phenyl-Brücke in **23a**<sup>+</sup> durch Naphthalin in **26**<sup>+</sup> ersetzt (Tabellen 6 und 7). Dieser Effekt wird bei einem

**Tabelle 7:** Daten der IV-CT-Bandenanalyse sowie aus der Hush-Analyse abgeleitete Parameter und berechnete Geschwindigkeitskonstanten der Bis(hydrazine) **26**<sup>+</sup>–**29**<sup>+</sup>.<sup>[176]</sup>

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>V</i> [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{ET}$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>
<b>26</b> <sup>+</sup>	12 640	1510	1820	$32.3 \times 10^8$
<b>27</b> <sup>+</sup>	13 060	620	2510	$0.9 \times 10^8$
<b>28</b> <sup>+</sup>	13 300	1300	2170	$5.2 \times 10^8$
<b>29</b> <sup>+</sup>	18 560	230	3400	$0.004 \times 10^8$

[a] Berechnet für 25 °C.

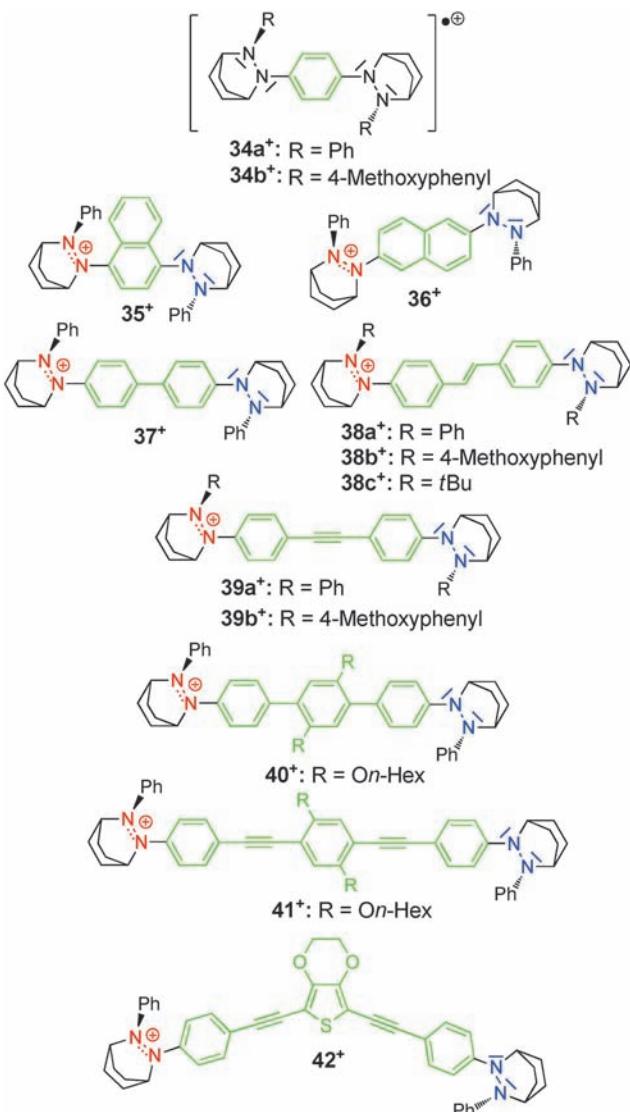
Wechsel zu einer Anthracen-Brückeneinheit wie bei **30**<sup>+</sup> überkompenziert. Die ET-Geschwindigkeit von **30**<sup>+</sup> ist mehr als 100-fach größer als bei **23c**<sup>+</sup>. Auf den ersten Blick erscheint dieses Verhalten überraschend, da **30**<sup>+</sup> vergleichbare Torsionswinkel (66.7° und 53.2°)<sup>[173]</sup> zu **23c**<sup>+</sup> (66.2° und 50.2°)<sup>[81]</sup> aufweist und deshalb einer vergleichbaren sterischen Hinderung durch die Brücken-Untereinheit ausgesetzt sein sollte. Der Haupteffekt eines größeren  $\pi$ -Systems in der Brücke ist die Anhebung der HOMO-Energie der Brücke. Die Brücke nimmt dann möglicherweise als drittes Redoxzentrum aktiv am Hüpfmechanismus des ET-Prozesses teil<sup>[112,122]</sup> (siehe auch Abschnitt 2) oder es findet eine bessere Mischung von Donor- und Akzeptor-Orbitalen aufgrund der besseren energetischen Entsprechung statt. Bedauerlicherweise ist die Hush-Analyse der Verbindung **30**<sup>+</sup> aufwendig und die Interpretation der spektroskopischen Daten nicht eindeutig.

Besonders die Bis(hydrazin)-Radikalkationen mit Naphthalin-Brücken (**26**<sup>+</sup>–**29**<sup>+</sup>) zeigen, dass die elektronische Kopplung *V* nicht nur vom Abstand der beiden Redoxzentren und sterischen Effekten abhängt, sondern auch empfindlich gegenüber elektronischen Effekten ist. Trotz des nahezu identischen Abstandes zwischen den Redoxzentren bei den

Verbindungen **26**<sup>+</sup> und **27**<sup>+</sup> sowie bei **28**<sup>+</sup> und **29**<sup>+</sup> sind die elektronischen Kopplungen und damit die ET-Geschwindigkeitskonstanten sowie die spektroskopisch abgeleiteten ET-Parameter ziemlich unterschiedlich (Tabelle 7). Dieses Verhalten kann hauptsächlich auf die Art des Substitutionsmusters zurückgeführt werden (Kekulé bei **26**<sup>+</sup> und **28**<sup>+</sup> und nicht-Kekulé bei **27**<sup>+</sup> und **29**<sup>+</sup>).<sup>[176]</sup>

Die MV-Verbindungen **23d**<sup>+</sup> und **31**<sup>+</sup>, die Klasse-II-Systeme sind, wurden zur qualitativen Ermittlung der Polaritäten ionischer Flüssigkeiten herangezogen.<sup>[175]</sup> Aufgrund der systematischen Abhängigkeit der IV-CT-Bandenenergie von der Lösungsmittelpolarität können gemischtvalente Klasse-II-Verbindungen zur Charakterisierung von Lösungsmitteln verwendet werden. Eine Hush-Analyse der IV-CT-Banden dieser Verbindungen wurde jedoch bislang nicht publiziert.

Erst kürzlich haben Nelsen et al. eine Reihe von MV-Radikalkationen mit Aryl-substituierten Redoxzentren synthetisiert (**34**<sup>+</sup>–**42**<sup>+</sup>, Schema 16). Der Austausch des *tert*-Butyl- durch einen aromatischen Substituenten führt zu einer



**Schema 16.** Bis(hydrazin)-Radikalkationen **34**<sup>+</sup>–**42**<sup>+</sup> mit aromatischen Brückeneinheiten.

viel größeren elektronischen Kopplung der Redoxzentren aufgrund der kleineren Torsion zwischen den freien Elektronenpaaren am Stickstoff und dem  $\pi$ -System der Brückeneinheiten.<sup>[177]</sup>

Die Vergrößerung der elektronischen Kommunikation zwischen den Redoxzentren ist tatsächlich so groß, dass alle Verbindungen **34<sup>+</sup>–37<sup>+</sup>** an der Grenze zwischen den Robin-Day-Klassen II und III liegen.<sup>[177]</sup> Eine Analyse der IV-CT-Banden in Lösungsmitteln verschiedener Polarität führte dazu, dass die Verbindungen **34a<sup>+</sup>** und **34b<sup>+</sup>** den vollständig delokalisierten Klasse-III-Systemen zugeordnet werden können. Selbst Verbindung **37<sup>+</sup>** ist in Dichlormethan nahe an der Grenze, während das *t*Bu-substituierte Analogon **24a<sup>+</sup>** definitiv eine Klasse-II-Verbindung ist. Nur in sehr polaren Lösungsmitteln mit sehr großen Lösungsmittelreorganisationsenergien  $\lambda_o$  ist die Ladung lokalisiert und **37<sup>+</sup>** eine Klasse-II-Verbindung. Eine Einordnung von **35<sup>+</sup>** und **36<sup>+</sup>** durch IV-CT-Bandenanalyse war für eine fundierte Aussage zu wenig eindeutig.

Dank der aromatischen Hydrazin-Substituenten ist die elektronische Kopplung selbst bei den großen Brückeneinheiten bei **38<sup>+</sup>–42<sup>+</sup>** groß genug, um die Elektronentransferrodynamik mittels ESR zu untersuchen.<sup>[178]</sup> Um ESR-Spektren mit einem Minimum an Hyperfeinwechselwirkungen zu erhalten, wurden die Tolan- und Stilben- und in einigen Fällen die Phenyl-Substituenten an den Hydrazin-Redoxzentren deuteriert. Auf diese Weise konnten die ET-Geschwindigkeitskonstanten von **38<sup>+</sup>–40<sup>+</sup>** gemessen werden (siehe Tabelle 8); die ET-Geschwindigkeit von **41<sup>+</sup>** war hingegen aufgrund der langen Brücke (17 Bindungen) zu langsam, um quantitativ ermittelt werden zu können.

**Tabelle 8:** Durch temperaturabhängige ESR-Spektroskopie gemessene Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ET}$  der entsprechenden deuterierten Verbindungen sowie optische Daten aus der IV-CT-Bandenanalyse.<sup>[178]</sup>

	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [cm <sup>-1</sup> ]	rel. $k_{ET}^{[e]}$
<b>31<sup>+[a]</sup></b>	15 600			
<b>39a<sup>+[b]</sup></b>	12 460	850	12 330	$1 = 6.68 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
<b>38c<sup>+[a]</sup></b>	13 600			
<b>37<sup>+[b]</sup></b>	11 660	1280	11 550	10.8
<b>40<sup>+[c]</sup></b>	11 630	840	11 030	0.64
<b>39b<sup>+[b]</sup></b>	12 840	940	12 570	0.39
<b>38a<sup>+[a]</sup></b>	9700			
<b>38b<sup>+</sup></b>	10 700 <sup>[a]</sup>			6.2 <sup>[b]</sup>
<b>42<sup>+[d]</sup></b>				1.8

[a] In Acetonitril. [b] In Butyronitril. [c] In 1,2-Dichlorethan. [d] In Dichlormethan; keine optische Analyse möglich. [e] Relativ zu **39a<sup>+</sup>**.

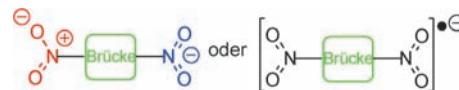
Aus Tabelle 8 kann man ablesen, dass die ET-Geschwindigkeit für Stilben-verbrückte Verbindungen **38b<sup>+</sup>** deutlich höher ist als die der entsprechenden Tolan-verbrückten Systeme **39b<sup>+</sup>**. Auch die IV-CT-Bandenanalyse deutet auf eine bessere elektronische Kommunikation für Stilben- als für Tolan-Brücken hin (der N-N-Abstand zwischen den Redoxzentren ist nahezu gleich). Nelsen et al. interpretieren diesen Effekt über eine drastische Änderung der Lösungsmittel-Reorganisationsenergie  $\lambda_o$ , d.h., die zwei Wasserstoffatome

der Ethylen-Brückeneinheit vermindern die Solvation der Brücke, was direkt zu einer kleineren Lösungsmittel-Reorganisationsenergie führt. Diese Interpretation wird durch die niedrigeren Energien der IV-CT-Banden in Stilben-verbrückten MV-Verbindungen untermauert.<sup>[178]</sup>

Zusammengefasst bilden die Bis(hydrazin)-Verbindungen die Basis für detaillierte Untersuchungen mittels optischer, ESR-spektroskopischer und computergestützter theoretischer Methoden. Im Ergebnis zeigen diese Studien deutlich, dass das Konzept der Mulliken-Hush-Theorie als eine (semi)klassische adiabatische Theorie zumindest eine semi-quantitative wenn nicht sogar quantitative Analyse des ET-Verhaltens organischer MV-Systeme erlaubt.

### 3.1.4. Dinitroaromatische Radikalionen

ET-Prozesse in dinitroaromatischen Radikalionen wurden bereits in den frühen 60er Jahren mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Die Hauptintention dieser Studien



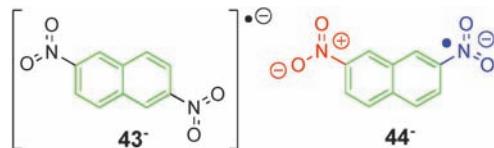
war es herauszufinden, ob die dinitroaromatischen Radikalionen lokalisierte oder delokalisierte Systeme sind, und die Faktoren abzuschätzen, die ihr ET-Verhalten bestimmen. Da diese Studien keine optischen Methoden verwendeten und das Konzept der gemischten Valenz zu dieser Zeit noch weitgehend unbekannt war, richten wir unsere Aufmerksamkeit hier mehr auf die aktuellen Untersuchungen dieser Klasse organischer MV-Verbindungen, die sowohl das Konzept der gemischten Valenz als auch temperaturabhängige ESR-Studien nutzen.

Wie oben schon angedeutet, liegen alle bis jetzt untersuchten dinitroaromatischen MV-Verbindungen nahe an der Grenze zwischen Klasse II und III. Das mag daher röhren, dass stark lokalisierte nitroaromatische Anionen (diejenigen mit einer größeren Brücke) zu instabil für Untersuchungen mit den üblichen Methoden sind. Das Hauptthema gegenwärtiger Untersuchungen ist es, die Faktoren zu bestimmen, die für die Delokalisierung der Ladung (und des Spins) in einem Dinitro-Radikalion über beide Nitrogruppen und die Brückeneinheit verantwortlich sind oder die zu einer Lokalisation der Ladung (oder des Spins) auf einer Nitro-Redoxhälfte führen. Zu diesem Zweck werden vor allem Mulliken-Hush-Analysen der IV-CT-Banden der Verbindungen herangezogen. Eine wichtige Voraussetzung für die Mulliken-Hush-Analyse ist eine genaue Vermessung der Absorptionsspektren, was aufgrund der mäßigen Stabilität der Dinitro-Radikalionen in Lösung nicht immer ganz einfach ist.

Dinitroaromatische Radikalionen werden entweder elektrochemisch oder durch chemische Reduktion aus deren neutralen Vorstufen mit Natrium-Quecksilberamalgam erzeugt. Um Ionenpaareffekte zwischen den Radikalionen und z.B. den Natrium-Kationen zu vermeiden, wird ein

großer Überschuss eines Cryptanden zugegeben, der die kleinen Natrium-Ionen abschirmt.<sup>[179,180]</sup>

Wie in Abschnitt 2.4 bereits beschrieben wurde, bestimmt das Verhältnis der gesamten Reorganisationsenergie  $\lambda$  und der elektronischen Kopplung  $V$  die Zuordnung einer Substanz zu den Robin-Day-Klassen II (lokalisiert,  $\lambda > 2V$ ) oder III (delokalisiert,  $\lambda < 2V$ ). Während  $\lambda$  durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst werden kann, wird die elektronische Kopplung  $V$  zwischen den zwei MV-Zuständen hauptsächlich durch die aromatische Brücke und deren Substitutionsmuster beeinflusst. In Kekulé-substituierten Verbindungen wie  $43^-$  (Schema 17) ist die elektronische Kopplung  $V$  so



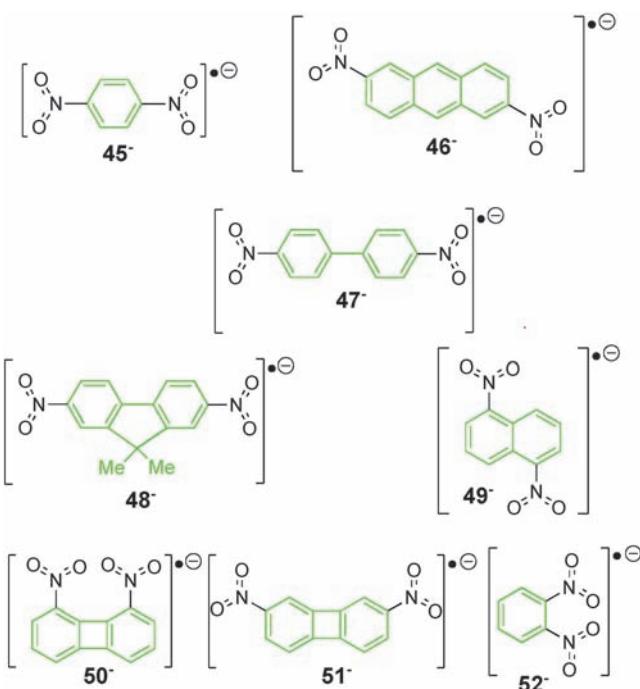
Schema 17. Dinitroaromatische Radikal anionen  $43^-$  und  $44^-$  mit unterschiedlichen Substitutionsmustern.

stark, dass die Ladung auch in polaren Lösungsmitteln wie DMF delokalisiert ist. In nicht-Kekulé-substituierten Verbindungen ist die elektronische Kopplung viel schwächer, was oft dazu führt, dass sie eine lokalisierte Ladungs- (und Spin-) Dichte an einer Nitrogruppe besitzen. Diese Tatsache kann exemplarisch durch den Vergleich der optischen Spektren der Radikal anionen von 2,6-Dinitronaphthalin  $43^-$  und 2,7-Dinitronaphthalin  $44^-$  (Schema 17) gezeigt werden.<sup>[181]</sup> Während  $43^-$  in Dimethylformamid aufgrund einer sehr starken elektronischen Kopplung  $V = 8500 \text{ cm}^{-1}$ , verursacht durch das Kekulé-Substitutionsmuster, ganz klar ein Klasse-III-System mit einer sehr intensiven ( $\varepsilon > 55000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) IV-CT-Bande ist, lässt sich das nicht-Kekulé-substituierte Isomer  $44^-$  mit seiner breiten, sehr viel weniger intensiven IV-CT-Bande ( $\varepsilon = 215 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) im selben Lösungsmittel ganz klar der Klasse II zuordnen. Darüber hinaus ist die IV-CT-Bande von  $43^-$  ziemlich schmal und zeigt eine Schwingungsfeinstruktur, die ein typischer Hinweis für eine Klasse-III-Verbindungen ist.

Analysen einer Serie von optischen Spektren der Dinitro-Radikal anionen  $45^-$ – $52^-$  (Schema 18) mit leicht unterschiedlichen Brückenlängen und unterschiedlichen Substitutionsmustern deuten auf Klasse-III-Verhalten in DMF hin.<sup>[182]</sup>

In Tabelle 9 sind die Banden-Maxima  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  aufgelistet, die nach einem Zweizustands-Marcus-Hush-Modell für Klasse-III-Verbindungen dem Doppelten der elektronischen Kopplung entsprechen ( $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2V$ ). Wie man der Tabelle entnehmen kann, nimmt bei Brücken mit identischem Substitutionsmuster die elektronische Kopplung generell mit wachsendem Abstand zwischen den Redoxzentren ab ( $45^- > 43^- > 46^-$ ). In den Fällen, in denen das Substitutionsmuster nicht identisch ist, ist der Abstand zwischen den Redoxzentren nicht mehr der einzige bestimmende Faktor für die elektronische Kopplung. Zusätzlich zu sterischen bestimmen auch elektronische Effekte die Kopplung über die Brücke (Kekulé-gegenüber nicht-Kekulé-Pfade<sup>[182]</sup>).

Die elektronische Kopplung in der verdrillten<sup>[184]</sup> dinitroaromatischen Verbindung  $47^-$  ist nahezu identisch mit der



Schema 18. Dinitroaromatische Radikal anionen  $45^-$ – $52^-$  mit Klasse-III-Charakter in DMF.

Tabelle 9: Daten der IV-CT-Banden und elektronische Kopplung von Klasse-III-Verbindungen  $43^-$  und  $45^-$ – $52^-$  in DMF.<sup>[182,183]</sup>

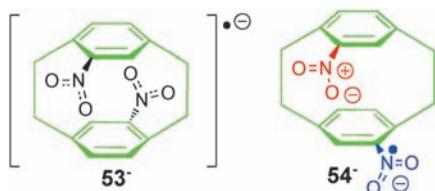
	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [M $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]	$V$ [cm $^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>	Bindungen <sup>[b]</sup>
$43^-$	8500	55 200	4250	7
$45^-$	10820	20 300	5410	5
$46^-$	7380	39 900	3690	9
$47^-$	6900	9920	3450	9
$48^-$	6790	16 470	3400	9
$49^-$	6800	6380	3400	5
$50^-$	6800	— <sup>[c]</sup>	3400	5
$51^-$	7070	— <sup>[c]</sup>	3540	7
$52^-$	9440	— <sup>[c]</sup>	4720	3

[a] Unter der Annahme  $V = \tilde{\nu}_{\text{max}}/2$  für Klasse-III-Verbindungen. [b] Anzahl an Bindungen entlang der kürzesten Verbindung zwischen den zwei Stickstoff-Atomen. [c] Nicht bestimmt.

in der Fluorendiyi-Verbindung  $48^-$ , bei der keine Verdrillung um die Zentrale C-C-Achse vorliegt. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den entsprechenden Hydrazin-Radikal anionen  $24a^+$ ,  $24b^+$  und  $25^+$  und kann auf den Umstand zurückgeführt werden, dass in Radikal anionen die Energie lücke zwischen dem SOMO des Donor-(Nitro-)Teils und dem LUMO der Brückeneinheit klein ist. Diese Orbital-Wechselwirkung bestimmt zum Großteil die elektronische Kommunikation und überkompenziert offenbar den Einfluss der Verdrillung.<sup>[182]</sup> Erst kürzlich wendeten Nelsen et al. ein, dass das Marcus-Hush-Modell für die Untersuchung von Klasse-III-Verbindungen ungeeignet ist. Stattdessen verwendeten diese Autoren neue Ansätze wie die „dianion-in-anion-geometry“-Methode (DAG) und das „neighboring orbital“-Modell, um die IV-CT-Banden in Klasse-III-Dinitro-Radikal anionen zu untersuchen.<sup>[183]</sup> Beide Methoden liefern si-

gnifikant höhere Werte für die elektronische Kopplung  $V$  als das Marcus-Hush-Modell. Aus unserer Sicht gibt es einen grundlegenden Unterschied zwischen diesen Modellen. Während sich das Marcus-Hush-Modell auf diabatische elektronische Zustände bezieht, die auf verschiedene Weisen definiert werden können (z.B. so, dass die Übergangsmomente zwischen den diabatischen Zuständen verschwinden), stützt sich das „neighboring orbital“-Modell auf die Orbitale innerhalb der Ein-Elektronen-Näherung. Aus diesem Grund ergeben diese beiden Modelle nicht zwangsläufig dieselbe Kopplung, und die Kopplungen, die man mit dem jeweiligen Ansatz erhält, sind nur bei Vergleichen innerhalb desselben Modells brauchbar.

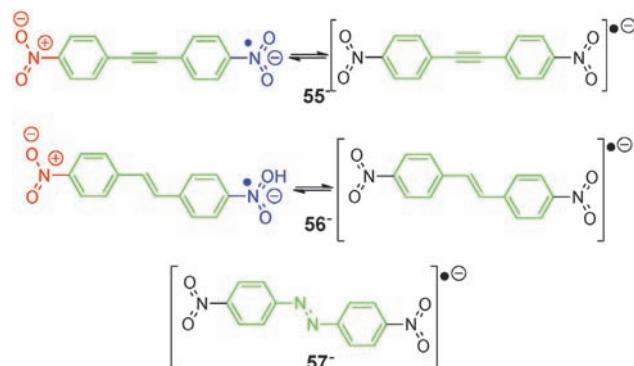
Für dinitroaromatische Radikal anionen, die nahe an der Trennlinie zwischen Klasse II und III liegen, gibt es zwei Möglichkeiten, die Grenze von delokalisierten zu lokalisierten Systemen zu überschreiten: 1) Verminderung von  $V$  z.B. durch Vergrößerung der Brücke Länge durch Verwendung von nicht-Kekulé-Substitutionsmustern oder durch Einführung von Verdrillungen zwischen den Redoxzentren bzw. innerhalb der Brückeneinheit und 2) Vergrößerung von  $\lambda$  durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität. Tatsächlich befindet sich das pseudo-*para*-Dinitro[2.2]paracyclophan-Radikal anion  $53^-$  (Schema 19) so nahe an der Grenze, dass der



**Schema 19.** Isomere Dinitroparacyclophan-Radikal anionen  $53^-$  und  $54^-$ .

Wechsel des Lösungsmittels von DMF zu Acetonitril einen Übergang von Klasse III zu II verursacht. Das pseudo-*ortho*-Isomer  $54^-$  (Schema 19) ist sowohl in Acetonitril als auch in DMF ein lokalisiertes Klasse-II-System und weit von der Grenze entfernt.<sup>[99]</sup> Die starke elektronische Kopplung wurde vor allem bei Verbindung  $53^-$  als Beweis für die Existenz von zwei verschiedenen ET-Wegen in Paracyclophanen angeführt: ein Übertragungsmechanismus über Bindungen und einer durch den Raum. Aufgrund der Tatsache, dass die entsprechenden Dinitrobenzole mit Ethylen-Brücken ein sehr langsames ET-Verhalten zeigen<sup>[40]</sup> dominiert der Übertragungsmechanismus durch den Raum das ET-Verhalten in Paracyclophanen. MO-Rechnungen der Verbindungen  $53^-$  und  $54^-$  haben gezeigt, dass für das pseudo-*para*-Isomer im Vergleich zum *ortho*-Isomer aufgrund besserer Orbitalwechselwirkungen die elektronische Kommunikation durch den Raum stark bevorzugt ist.<sup>[99]</sup>

Schema 20 zeigt drei dinitroaromatische Radikal anionen ( $55^-$ – $57^-$ ), die auch nahe an der Grenze zwischen Klasse II und III liegen. Ungeachtet der Tatsache, dass alle Verbindungen ein Kekulé-Substitutionsmuster mit elf Bindungen zwischen den Nitro-Stickstoffatomen zeigen, ist ihr ET-Verhalten recht verschieden. Während  $55^-$  und  $56^-$  mit Stilben-



**Schema 20.** Dinitroaromatische Radikal anionen  $55^-$ ,  $56^-$  und  $57^-$  mit elf Bindungen zwischen den Nitro-Redoxzentren.

und Tolan-Brückeneinheiten beim Wechsel von mäßig polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF) und Hexamethylphosphortriamid (HMPA) zu sehr polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril und DMF von Klasse III zu Klasse II übergehen, ist Verbindung  $57^-$  mit einer Azo-Brücke in allen untersuchten Lösungsmitteln ein delokalisiertes Klasse-III-System. Dieses Verhalten impliziert eine viel stärkere elektronische Kopplung bei  $57^-$ , was durch die Analyse der Absorptionsspektren der Verbindungen  $55^-$ – $57^-$  in THF gestützt wird, die alle Klasse-III-Charakteristiken zeigen (Tabelle 10).<sup>[185]</sup> Nelsen et al. schrieben dieses Verhalten dem nied-

**Tabelle 10:** Daten der IV-CT-Banden und elektronischen Kopplung von  $55^-$ – $57^-$  in THF (alle Substanzen sind Klasse-III-Verbindungen).<sup>[185]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>
$55^-$	5860	11 700	2930
$56^-$	6530	15 300	3265
$57^-$	9460	22 200	4730

[a] Berechnet durch das Marcus-Hush-Zweizustandsmodell ( $V = \tilde{\nu}_{\max}/2$ ).

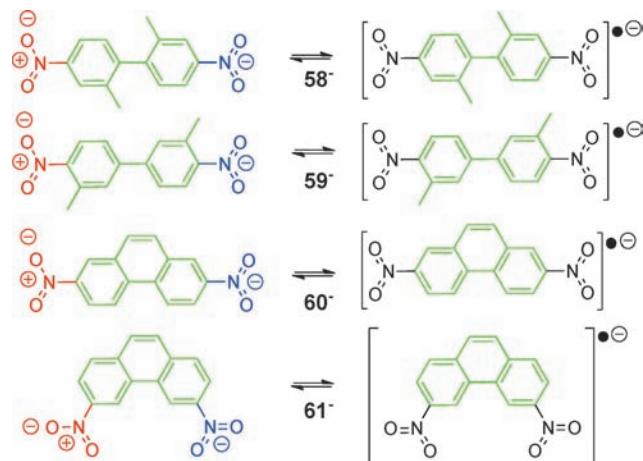
rigeren Reduktionspotential der Azo-Brückeneinheit bei  $57^-$  zu, was wiederum zu einer kleineren Energiedifferenz und damit zu einer erhöhten elektronischen Kommunikation führt. Darüber hinaus ist die elektronische Kopplung der Tolan-verbrückten Verbindung  $55^-$  kleiner als im Stilben-verbrückten  $56^-$ , eine Tatsache, die von Barlow et al. auch in der Analyse der entsprechenden Tolan- und Stilben-verbrückten Bis(triarylamin)-Radikalkationen  $3^+$  und  $12^+$  bestätigt wurde.<sup>[158]</sup> In polareren Lösungsmitteln wie Acetonitril sind sowohl  $55^-$  als auch  $56^-$  Klasse-II-Verbindungen, die das typische solvatochrome Verhalten lokalisierten MV-Verbindungen mit breiten IV-CT-Banden zeigen. Eine einfache Zweizustands-Marcus-Hush-Analyse dieser Banden führt jedoch zu elektronischen Kopplungen, welche für solche Verbindungen viel zu klein erscheinen (Tabelle 11). Nelsen et al. wiesen darauf hin, dass das einfache Marcus-Hush-Modell für die Analyse von MV-Verbindungen an der Klasse-II/III-Grenze wegen der nicht-Gauß-förmigen IV-CT-Banden nicht anwendbar sei.

Der schrittweise Übergang von delokalisiert zu lokalisiert wurde ebenfalls in den dinitroaromatischen Radikal anionen  $58^-$ – $61^-$  beobachtet (Schema 21). Die Absorptionsspektren

**Tabelle 11:** Klasse-II-Marcus-Hush-IV-CT-Bandenanalyse von dinitroaromatischen Radikal-anionen nahe der Klasse-II/III-Grenze in Acetonitril.<sup>[103, 185]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	V [cm <sup>-1</sup> ]
47 <sup>-[a]</sup>	10260	930
48 <sup>-[a]</sup>	9700	1100
55 <sup>-[a,b]</sup>	11300	750
56 <sup>-[a,b]</sup>	9680	545
58 <sup>-[a]</sup>	12800	540
59 <sup>-[a]</sup>	10300	710
60 <sup>-[a]</sup>	9880	900
61 <sup>-[a]</sup>	9730	445

[a] Lit. [103]. [b] Lit. [185].



**Schema 21:** Dinitrobiphenyl- und Dinitrophenanthren-Radikal-anionen nahe der Klasse-II/III-Grenze.

zeigten deutlich, dass diese Verbindungen in nichtpolaren Lösungsmitteln hauptsächlich ladungsdelokalisiert und in polaren eher ladungskonserviert sind. An den Absorptionspektronen zeigt sich aber auch, dass die Frage weniger ist, ob diese Verbindungen in einem bestimmten Lösungsmittel der Klasse II oder III angehören, sondern eher zu welchem molaren Anteil sie dies tun. Das führt daher, dass in nahezu allen Lösungsmitteln Hinweise auf beide Kategorien zu finden sind. Eine Marcus-Hush-Analyse der IV-CT-Banden von Klasse-II-Verbindungen war nur in (stark polarem) Acetonitril möglich, in welchem die Verbindungen keine oder fast keine Klasse-III-Charakteristik zeigten. Die Ergebnisse dieser IV-CT-Bandenanalysen sind in Tabelle 11 dargestellt.

Wie man Tabelle 11 entnehmen kann, zeigen die Werte der elektronischen Kopplung  $V$ , die durch Marcus-Hush-Zweizustandsbandenanalyse bestimmt wurden, die erwarteten Tendenzen. Für die Reihe der Biphenyl-verbrückten Radikal-anionen ( $48^- > 47^- > 59^- > 58^-$ ) nimmt die elektronische Kopplung mit steigender Biaryl-Verdrillung ab. Die Methyl-Substituenten in Verbindung  $59^-$  beeinflussen den Biaryl-Torsionswinkel nicht, aber sie beeinflussen die Elektronenverteilung verglichen mit der nichtmethylierten Verbindung  $47^-$ .<sup>[103]</sup> Bei den Tolan- ( $55^-$ ) und Stilben-verbrückten ( $56^-$ ) Radikal-anionen zeigen die elektronischen Kopplungen für die lokalisierten Systeme in MeCN (Tabelle 11) gegensätzliche Trends im Vergleich zu den delokalisierten

Spezies in THF (Tabelle 10), wenn man beide mithilfe der Zweizustands-Marcus-Hush-Theorie analysiert.

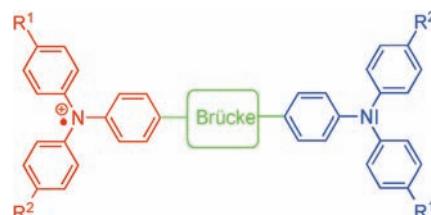
Wie oben bereits erwähnt wurde, ist ein Schwachpunkt der Marcus-Hush-Theorie bei MV-Verbindungen, die nahe der Klasse-II/III-Grenze liegen, die Schwierigkeit, asymmetrische IV-CT-Banden (Cut-off-Effekte) exakt auszuwerten.<sup>[79]</sup> Ein anderer Aspekt, der eine einfache Marcus-Hush-Analyse der Dinitro-Radikal-anionen erschwert, ist die Tatsache, dass die gemessenen Spektren oftmals eine Überlagerung der schmalen CT-Bande (mit Schwingungsfeinstruktur) der delokalisierten Spezies und der breiten IV-CT-Bande der lokalisierten Spezies zeigen. Nelsen et al. haben die IV-CT-Banden einiger lokalisierte Dinitro-Radikal-anionen durch Subtraktion der entsprechenden Klasse-III-Spektren extrahiert. Diese „reinen“ Klasse-II-Spektren zeigen klar den erwarteten Cut-off-Effekt, der normalerweise durch das gleichzeitig gemessene Klasse-III-Spektrum verdeckt wird.<sup>[103]</sup>

Erst kürzlich haben Nelsen et al. Geschwindigkeitskonstanten publiziert, die durch temperaturabhängige ESR-Spektroskopie einiger dinitroaromatischer Radikal-anionen nahe der Klasse-II/III-Grenze bestimmt wurden. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch wegen des ESR-Zeitfensters stark eingeschränkt.<sup>[186]</sup>

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die dinitroaromatischen Radikal-anionen die Klasse organischer MV-Verbindungen für die Untersuchung stark gekoppelter MV-Systeme nahe der Klasse-II/III-Grenze schlechthin sind. Die verfügbaren, detaillierten Studien zu dieser Klasse organischer MV-Verbindungen erlauben einen detaillierten Einblick in diejenigen Effekte, die MV-Verbindungen nahe der Klasse-II/III-Grenze zeigen und veranschaulichen sowohl die Schwierigkeiten und Probleme, die diese Analysen mit sich bringen, als auch die Chancen, ein besseres allgemeines Verständnis des ET-Verhaltens zu erlangen.

### 3.1.5. Bis(triarylamin)-Radikalkationen

Bis(triarylamin)-Radikalkationen sind eine der am intensivsten untersuchten Klasse organischer MV-Verbindungen. Dies liegt vor allem daran, dass Triarylamin-Redoxzen-

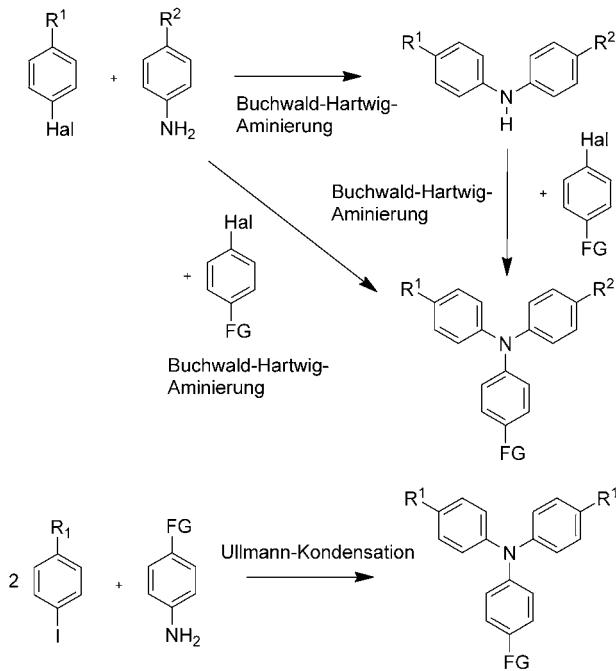


tren ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen, die eine detaillierte optische Untersuchung des ET-Verhaltens erleichtern. Außerdem werden sie weithin als Lochtransportkomponenten in Photoleitern und lichtemittierenden Bauteilen (siehe Abschnitt 4) eingesetzt und sind damit eine der ersten Typen organischer MV-Verbindungen mit möglicher praktischer Anwendung.

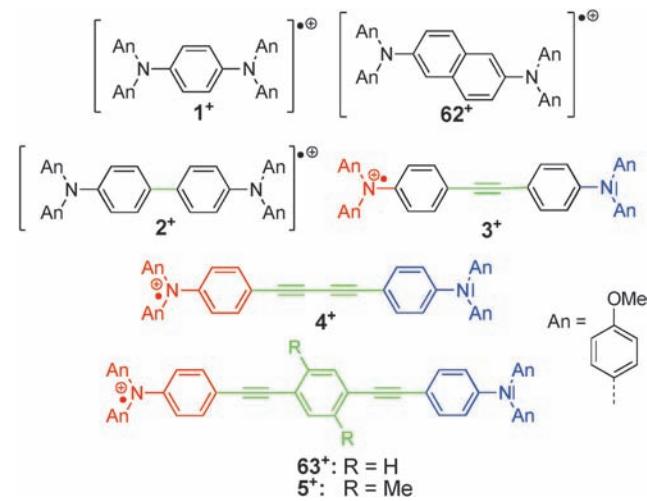
Bis(triarylamin)-Radikalkationen bestehen aus zwei Triarylamin-Redoxzentren, einem neutralen, bei dem die Oxidationszahl am Stickstoff –III ist, und einem radikalkationischen mit der formalen Oxidationszahl –II. Diese MV-Verbindungen lassen sich leicht entweder durch chemische Oxidation oder durch anodische Oxidation ausgehend vom neutralen Bis(triarylamin) erzeugen. Die Triarylamine müssen an allen *para*-Positionen substituiert werden, um die Reversibilität des Oxidationsprozesses sicherzustellen und einen Dimerisationsprozess bei lokализierten Klasse-II-Systemen und der damit verbundenen Irreversibilität zu vermeiden.<sup>[187]</sup> Gut stabilisierte, delokalisierte Klasse-III-Systeme können auch ohne *para*-Schutzgruppen stabil sein.<sup>[114,115,187]</sup> Abgesehen von diesem Schutzgruppeneffekt garantieren die *para*-Substituenten nicht nur Stabilität, sondern erlauben auch die Durchstimmbarkeit des Oxidationspotentials der Triarylamin-Redoxzentren über einen weiten Bereich.<sup>[188,189]</sup> Des Weiteren erwiesen sich die optischen Absorptionseigenschaften der Bis(triarylamine) als vorteilhaft, weil die neutrale Spezies sowie das Radikalkation und -dikation jeweils charakteristische Banden (bei 350 nm für M und 750 nm für  $M^+$ ) zeigen, die normalerweise nur wenig mit den breiten IV-CT-Banden überlappen, die weit in den NIR-Bereich verschoben sind. Bis(triarylamin)-Radikalkationen sind deshalb für die Analyse von IV-CT-Banden mit optischen Methoden gut geeignete Systeme. Die niedrige Energie dieser IV-CT-Banden ist auf die relativ kleine innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  zurückzuführen, die wiederum eine Folge der kleinen strukturellen Änderungen zwischen den neutralen und kationischen Redoxzentren ist.

Ein weiterer Vorteil der Bis(triarylamine) ist die relativ einfache Synthese, was besonders für kommerzielle Anwendungen wichtig ist. Triarylamin-Zentren können leicht durch Pd-katalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung oder Kupferkatalysierte Ullmann-Kondensation<sup>[190]</sup> aus den entsprechenden *para*-substituierten Halogenarenen und Anilin-Derivaten synthetisiert werden (Schema 22). Die große Stabilität der Triarylaminzentren erlaubt weitere Funktionalisierungen und die Anknüpfung von Brückeneinheiten unter verschiedensten Reaktionsbedingungen. Die einfachen Synthesen ermöglichen die Untersuchung von Bis(triarylaminen) mit systematischer Variation der Art und Länge der Brückeneinheit sowie die Analyse der Abstandsabhängigkeit ihres ET-Verhaltens. In unserer Arbeitsgruppe wurde eine Reihe von Bis(triarylamin)-Radikalkationen **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup> und **62**<sup>+</sup>–**63**<sup>+</sup> mit systematisch wachsendem Abstand zwischen den Redoxzentren synthetisiert (Abbildung 11). Alle Radikalkationen wurden durch chemische Oxidation mit  $SbCl_5$  in Dichlormethan<sup>[123]</sup> oder durch Spektroelektrochemie<sup>[79]</sup> erzeugt und zeigen eine breite und intensive Absorptionsbande im nahen Infrarot. Die Bis(triarylamine) mit sehr kleinem N-N-Abstand **1**<sup>+</sup>–**3**<sup>+</sup> und **62**<sup>+</sup> liegen alle sehr nah an der Klasse-II/III-Grenze.

Die systematische Untersuchung der Verbindungen **62**<sup>+</sup> und **1**<sup>+</sup>–**3**<sup>+</sup> (Schema 23) mittels Hybrid-Dichtefunktionalmethoden kombiniert mit einem Lösungsmittelkontinuumsmodell bestätigte den signifikanten Einfluss des Lösungsmittels auf den Grad der Ladungsdelokalisierung bei diesen organischen MV-Verbindungen.<sup>[147]</sup> Genau wie bei den dinitroar-



**Schema 22.** Zwei Syntheserouten für funktionisierte Triarylamin-Zentren mit einer funktionellen Gruppe (FG), an welche Brückeneinheiten gekuppelt werden können. Wenn die zwei *para*-Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  verschieden sind, kann entweder eine schrittweise oder eine Ein-topf-Buchwald-Hartwig-Aminierung angeschlossen werden. Alternativ ist vor allem für identische Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  eine einstufige Cu-katalysierte Ullmann-Kondensation vorteilhafter.



**Schema 23.** Bis(triarylamin)-Radikalkationen **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup>, **62**<sup>+</sup> und **63**<sup>+</sup>. Die zunehmende Länge der Brückeneinheit verursacht einen Übergang von Klasse-III- zu Klasse-II-Charakter.

matischen Radikalanionen (siehe Abschnitt 3.1.4) ist die wahre elektronische Natur der Bis(triarylamin)-MV-Verbindungen nahe der Klasse-II/III-Grenze nicht nur eine Eigenschaft der Verbindung selbst, sondern sie ist auch abhängig von der Lösungsmittelpolarität, die in manchen Fällen sogar der entscheidende Faktor ist. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass Verbindung **1**<sup>+</sup> auch in sehr polaren Lösungsmitteln definitiv eine Klasse-III-Verbindung ist.

Demgegenüber wechseln die Verbindungen **2<sup>+</sup>** und **3<sup>+</sup>** mit steigender Lösungsmittelpolarität ihre Eigenschaften von delokalisiert zu lokalisiert.

Die Form der IV-CT-Banden bei den Verbindungen **1<sup>+</sup>–4<sup>+</sup>** und **62<sup>+</sup>** (Schema 23) bestätigen den Wechsel von Klasse III zu Klasse II. In der Reihe **4<sup>+</sup>–1<sup>+</sup>** nimmt der Abstand zwischen den Redoxzentren (N-N-Abstand) ab, während die Asymmetrie auf der Seite niedriger Energie der IV-CT-Banden zunimmt (gegeben durch das Verhältnis der Halbwertsbreite auf der Hochenergeseite und der Niedrigenergeseite  $\nu_{1/2}(\text{hoch})/\nu_{1/2}(\text{niedrig})$ , siehe Tabelle 12).<sup>[79]</sup> Mit

**Tabelle 12:** IV-CT-Bandenformanalyse, elektronische Kopplung und Redoxpotentiale von **1<sup>+</sup>–5<sup>+</sup>** und **62<sup>+</sup>–63<sup>+</sup>** in Dichlormethan.

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\varepsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$n-1$ <sup>[b]</sup>	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{1/2}(\text{hoch})/\nu_{1/2}(\text{niedrig})$	$\Delta E$ [mV] <sup>[c]</sup>
<b>1<sup>+</sup></b>	9530	22 680	4	4300 <sup>[d]</sup>	1.76	495
<b>62<sup>+</sup></b>	7620	30 110	6	— <sup>[e]</sup>	1.73	365
<b>2<sup>+</sup></b>	6360	28 040	8	2800 <sup>[f]</sup>	1.45	220
<b>3<sup>+</sup></b>	6190	21 850	10	2400 <sup>[g]</sup>	1.20	150
<b>4<sup>+</sup></b>	7550	8050	12	1790 <sup>[h]</sup>	1.00	100
<b>63<sup>+</sup></b>	9490	4570	16	1000 <sup>[i]</sup>	1.00	60
<b>5<sup>+</sup></b>	7500 <sup>[j]</sup>	4660 <sup>[j]</sup>	16	1220 <sup>[k]</sup>	—	50

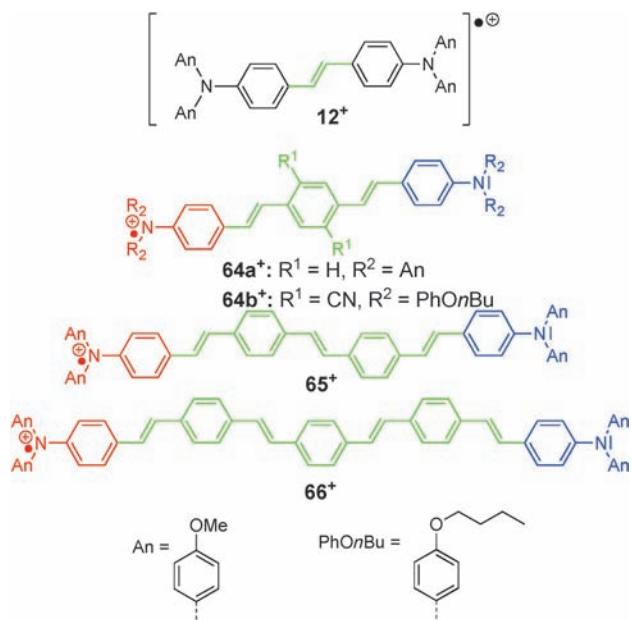
[a] Durch Spektroelektrochemie bestimmt.<sup>[79]</sup> [b]  $n$  = Zahl der Bindungen zwischen beiden Stickstoffzentren. [c]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox1}) - E_{1/2}(\text{Ox2})|$  in Dichlormethan/0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAH), Vorschubgeschwindigkeit = 250 mV s<sup>-1</sup>.<sup>[79]</sup> [d] Bestimmt durch das Mulliken-Hush-Zweimodenmodell.<sup>[116]</sup> [e] Nicht mit derselben Genauigkeit wie bei den anderen Verbindungen bestimmt. [f] Bestimmt durch das Mulliken-Hush-Zweimodenmodell.<sup>[114]</sup> [g] Bestimmt durch vibronische Kopplungstheorie analog zu **1<sup>+</sup>** und **2<sup>+</sup>**.<sup>[123]</sup> [h] Bestimmt durch das Mulliken-Hush-Zweimodenmodell.<sup>[123]</sup> [i] Das Kation wurde durch chemische Oxidation erzeugt.<sup>[123]</sup> [j] Bestimmt durch das GMH-Dreizustandsmodell.<sup>[112]</sup> [k] Bestimmt durch das GMH-Dreizustandsmodell.<sup>[123]</sup>

diesem typischen Cut-off-Effekt geht eine Abnahme der elektronischen Kopplung  $V$  bei zunehmender Brückenlänge einher. Wir haben eine lineare Korrelation von  $\ln V$  und der Anzahl der Bindungen zwischen den Stickstoff-Atomen für die Verbindungen **1<sup>+</sup>–5<sup>+</sup>** (siehe Abbildung 11) mit einem  $\beta$ -Wert von  $0.16 \text{ \AA}^{-1}$  gefunden. Dieser Wert ist selbst für ungesättigte Brückeneinheiten sehr klein und deutet an, dass der Lochtransfer in diesen Systemen durch einen Superaustauschmechanismus vermittelt wird.<sup>[123]</sup> In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Bandenformanalyse für die Verbindungen **1<sup>+</sup>–5<sup>+</sup>** und **62<sup>+</sup>–63<sup>+</sup>** aufgeführt.

Der systematische Anstieg von  $V$  in der Reihe **5<sup>+</sup>–1<sup>+</sup>** (Tabelle 12) spiegelt sich auch in den Redoxpotentialaufspaltungen  $\Delta E$  wider, die durch Cyclovoltammetrie bestimmt wurden.<sup>[79,123]</sup> Selbst wenn die Redoxpotentialaufspaltungen, wie oben eingewendet wurde, kein quantitatives Maß für die elektronische Kopplung sind, zeigt dieses Beispiel eindrucksvoll den Nutzen von  $\Delta E$  als einen semiquantitativen Indikator für  $V$ .

Der kleine  $\beta$ -Wert dieser MV-Bis(triarylamin)-Reihe zeigt, dass selbst bei sehr langen Brücken eine signifikante elektronische Kopplung  $V$  in den Bis(triarylamin)-Radikalkationen vorhanden sein kann. Das Hauptproblem bei der Analyse der IV-CT-Banden von MV-Verbindungen mit sehr

langen Brückeneinheiten ist die Tatsache, dass diese Banden oftmals durch eine zweite CT-Bande überlagert werden, die von einem Lochtransfer vom Akzeptor zur Brückeneinheit herrührt. Barlow et al. haben Bis(triarylamin)-Radikalkationen mit verschiedenen Phenylenvinylen-Brückeneinheiten synthetisiert (**12<sup>+</sup>** und **64<sup>+</sup>–66<sup>+</sup>**, Schema 24), um das ET-Ver-



**Schema 24.** Bis(triarylamin)-Radikalkationen **12<sup>+</sup>** und **64<sup>+</sup>–66<sup>+</sup>** mit Phenylenvinylen-Brückeneinheiten.

halten von Bis(triarylamin)-Radikalkationen mit ultralangen Brückeneinheiten zu untersuchen.<sup>[152,191]</sup> Eine Bandenformanalyse der CT- oder IV-CT-Banden war jedoch nur für **12<sup>+</sup>**, **64a<sup>+</sup>** und **64b<sup>+</sup>** möglich, weil die IV-CT-Banden durch die oben erwähnten „Brücken“-Banden verdeckt sind. Bei **66<sup>+</sup>** sind gar keine IV-CT-Banden sichtbar, was eine extrem kleine elektronische Kopplung anzeigt und darauf hinweist, dass sich die Verbindung **66<sup>+</sup>** nahe der Klass-I/II-Grenze befindet. Diese Interpretation wird durch ESR-Messungen der Dikationen **12<sup>2+</sup>** und **64<sup>2+</sup>–66<sup>2+</sup>** gestützt, die nur eine minimale Spin-Spin-Kopplung zwischen den N-N-Zentren z. B. bei **66<sup>2+</sup>**, aber ein diamagnetisches Verhalten für **12<sup>2+</sup>** zeigen. Die Spanne der elektronischen Kopplung in der Reihe **12<sup>+</sup>, 64<sup>+</sup>–66<sup>+</sup>** reicht also von delokalisierten Klasse-III-Verbindungen bis an die Grenze zwischen Klasse I und II.

Die Ergebnisse der Bandenformanalyse von **12<sup>+</sup>**, **64a<sup>+</sup>** und **64b<sup>+</sup>** sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Es ist erwähnenswert, dass **12<sup>+</sup>** eindeutig eine Klasse-III-Verbindung ist, während das entsprechende Tolan-verbrückte Radikalkation **3<sup>+</sup>** selbst in Dichlormethan eine Klasse-II-Verbindung ist (basierend auf computergestützten Rechnungen wird vermutet, dass **3<sup>+</sup>** in der Gasphase oder in unpolaren Lösungsmitteln eine Klasse-III-Verbindung ist).<sup>[147]</sup> In beiden Radikalkationen trennen die beiden Radikalzentren elf Bindungen, womit **12<sup>+</sup>** das größte Radikalkation mit delokalisierte elektronischer Struktur ist. Dieser Klasse-III-Charakter wird auch durch röntgenkristallographische Daten des Salzes **12<sup>+</sup>**

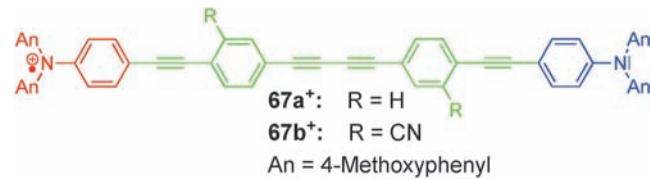
**Tabelle 13:** IV-CT-Bandenformanalysen, elektronische Kopplung und Redoxpotentiale von **12<sup>+</sup>**, **64a<sup>+</sup>** und **64b<sup>+</sup>** in Dichlormethan.<sup>[152, 158, 191]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$n-1$ <sup>[b]</sup>	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{1/2}$ (hoch)/ $\nu_{1/2}$ (niedrig)	$\Delta E$ [mV] <sup>[d]</sup>
<b>12<sup>+</sup></b>	6080	39300	10	2890 <sup>[c]</sup> (3040) <sup>[e]</sup>	1.40	140
<b>64a<sup>+</sup></b>	6130	15510	16	1510 <sup>[c]</sup>	1.00	<sup>[f]</sup>
<b>64b<sup>+</sup></b>	7450	–	16	1220 <sup>[g]</sup>	–	–

[a] Die Radikalkationen wurden durch chemische Oxidation mit Tris(4-bromphenyl)aminium-hexachloroantimonat erzeugt. [b]  $n$  = Zahl der Bindungen zwischen beiden Stickstoffzentren. [c] Bestimmt durch das GMH-Zweizustandsmodell.<sup>[152]</sup> [d]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox1}) - E_{1/2}(\text{Ox2})|$  in Dichlormethan/0.1 M TBAH, Vorschubgeschwindigkeit = 50 mVs<sup>-1</sup>. [e] Elektronische Kopplung, bestimmt durch  $V = \tilde{\nu}_{\max}/2$ . [f] Es wurde keine Redoxpotentialaufspaltung beobachtet. [g] Berechnet mit  $\Delta G^*$  aus ESR-Messungen und  $\lambda$  aus optischen Analysen.<sup>[191]</sup>

[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, eine wesentlich kleinere solvatochrome Verschiebung der CT-Bande von **12<sup>+</sup>** im Vergleich zu **3<sup>+</sup>** und durch die Asymmetrie der CT-Bande bei **12<sup>+</sup>** untermauert (siehe auch Tabelle 13).<sup>[158]</sup> Auch im Fall des 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Radikalkations (siehe Abschnitt 3.2.2) wurde von Kochi et al. eine signifikant größere elektronische Kopplung für Stilben-verbrückte 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Radikalkationen als für Tolan-verbrückte Derivate gefunden.<sup>[192]</sup> Erst kürzlich haben Barlow et al. temperaturabhängige ESR-Messungen der Tolan-verbrückten Verbindungen **3<sup>+</sup>** und **63<sup>+</sup>** und der Stilben-verbrückten Verbindungen **12<sup>+</sup>**, **64a<sup>+</sup>** und **64b<sup>+</sup>** durchgeführt.<sup>[191]</sup> Die Simulation der ESR-Spektren zeigte, dass die Verbindungen **3<sup>+</sup>**, **12<sup>+</sup>** und **64a<sup>+</sup>** einen schnellen Elektronentransfer am oberen Ende der ESR-Zeitskala aufweisen, während die Tolan-verbrückte MV-Verbindung **63<sup>+</sup>** temperaturabhängige ESR-Spektren besitzt, die zu kleineren ET-Geschwindigkeiten führen. Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den optischen Analysen, die eine stärkere elektronische Kopplung bei **64a<sup>+</sup>** ( $V = 1510 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[152]</sup> verglichen mit dem Tolan-verbrückten Derivat **63<sup>+</sup>** ( $V = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigen.<sup>[112, 152]</sup> Außerdem zeigt die MV-Verbindung **64b<sup>+</sup>** mit Dicyano-substituierter Phenyl-Brücke ein temperaturabhängiges ESR-Spektrum und eine kleinere ET-Geschwindigkeit als **64a<sup>+</sup>**, da bei **64b<sup>+</sup>** das Brücken-HOMO energetisch abgesenkt ist, was die elektronische Kopplung zwischen den Triarylamin-Redoxzentren schwächt. Durch den Vergleich optisch- und ESR-abgeleiteter ET-Parameter schätzten Barlow et al. den effektiven ET-Abstand in diesen Bis(triarylamin)-MV-Verbindungen viel kleiner (weniger als die Hälfte bei **63<sup>+</sup>** und **64b<sup>+</sup>**) als den oft verwendeten geometrischen N-N-Abstand.<sup>[191]</sup>

Aus der Untersuchung der Stilben-verbrückten Bis(triarylamin)-Radikalkationen wird deutlich, dass die Vermeidung einer Überlappung der IV-CT- und der Brücken-Banden eine Voraussetzung für die optische Untersuchung von MV-Verbindungen mit sehr langen Brücken ist. Wir haben die Bis(triarylamin)-Radikalkationen **67a<sup>+</sup>** und **67b<sup>+</sup>** (Schema 25) mit  $n = 25$  Bindungen und einem AM1-berechneten Abstand von 28.7 Å zwischen den Redoxzentren synthetisiert. Beide Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Substituenten R an der Brückeneinheit.<sup>[193]</sup>

**Schema 25.** Bis(triarylamin)-Radikalkationen **67a<sup>+</sup>** und **67b<sup>+</sup>**.

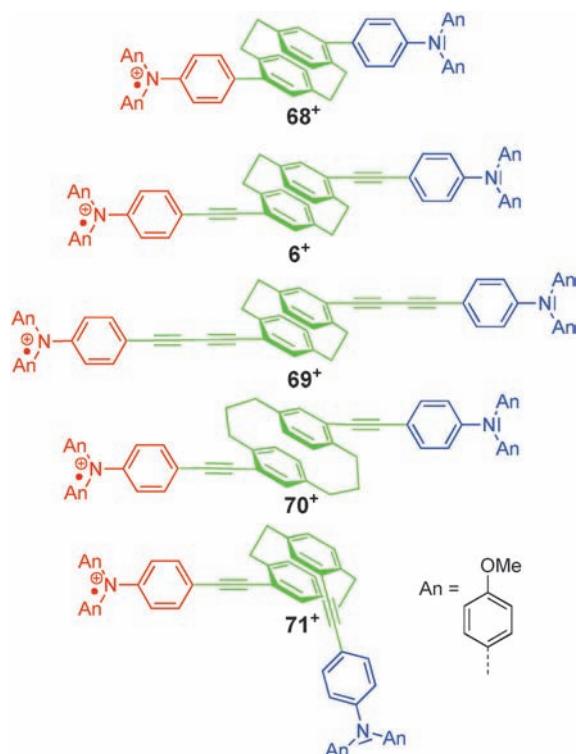
Die Radikal-Monokationen **67a,b<sup>+</sup>** wurden durch chemische Oxidation mit einer SbCl<sub>5</sub>-Lösung in Dichlormethan erzeugt. Während für **67a<sup>+</sup>** offensichtlich wegen der großen Überlappung mit der Brücken-Bande keine IV-CT-Bande beobachtet wurde, konnte bei **67b<sup>+</sup>** eine sehr schwache IV-CT-Bande detektiert werden. Dies röhrt von den elektronenziehenden CN-Substituenten her, die die Energie des Brücken-HOMO erniedrigen und so die Energie der Triarylamin-Brücke-Lochanregung erhöht, die dann im Vergleich zu **67a<sup>+</sup>** blauverschoben ist. Diese Verschiebung legt die IV-CT-Bande frei und ermöglicht eine Mulliken-Hush-Bandenformanalyse. In Tabelle 14 sind die Daten der IV-CT-

**Tabelle 14:** Daten der IV-CT- und Brückenbanden, elektronische Kopplung und Redoxpotentialaufspaltungen von **67a<sup>+</sup>** und **67b<sup>+</sup>** in Dichlormethan.<sup>[193]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ (IV-CT) [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{\max}$ (Brücke) [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [mV]
<b>67a<sup>+</sup></b>	–	–	–	11500	–
<b>67b<sup>+</sup></b>	11790	990	190	14100	55

Banden von **67b<sup>+</sup>** und beide Brücken-Banden aufgeführt. Verbindung **67b<sup>+</sup>** ist bis heute die längste organische MV-Verbindung, für die eine optische Analyse des CT-Verhaltens erfolgreich durchgeführt wurde.

Bis(triarylamin)-MV-Verbindungen mit Paracyclophan-Brücken wurden benutzt, um den Einfluss von cofacialen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auf das ET-Verhalten zu untersuchen. Die Eigenschaft der Brückeneinheit, als Elektronentransfer-Vermittler zu fungieren, wird hauptsächlich durch die Tatsache bestimmt, ob diese ein konjugiertes  $\pi$ -System oder eine gesättigte Brücke ist. Wie wir oben gezeigt haben, führen ungesättigte Brücken zu  $\beta$ -Werten, die viel kleiner als 1 sind, während gesättigte Brückeneinheiten  $\beta$ -Werte nahe 1 haben. Mit den Paracyclophanen kommt ein neuer Aspekt ins Spiel: Es gibt eine schon lange währende Diskussion, ob Paracyclophan-Gruppen sich wie gesättigte Brücken verhalten und demzufolge einen ET über Bindungen aufweisen (entlang der  $\sigma$ -Bindungen, die die beiden Benzolringe verknüpfen) oder ob der ET durch den Raum zwischen den  $\pi$ -Flächen stattfindet oder ob direkte  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der cofacial orientierten Benzolringe ermöglicht werden und sich die Paracyclophan-Gruppen damit eher als ungesättigte Brückeneinheit verhalten. In diesem Zusammenhang haben wir eine Reihe von Bis(triarylamin)-Radikalkationen mit verschiedenen Abständen zwischen den Triarylamin-Redoxzentren synthetisiert (**6<sup>+</sup>** und **68<sup>+</sup>-69<sup>+</sup>**, Schema 26). Zusätzlich wurde das [3.3]Paracyclophan **70<sup>+</sup>** untersucht, um den Einfluss des



**Schema 26.** Bis(triarylamin)-MV-Verbindungen  $6^+$  und  $68^+-71^+$  mit verschiedenen Paracyclophan-Brückeneinheiten.

Abstandes und der Art der Verknüpfung der zentralen Benzolringe auf den Elektronentransfer zu klären. Um den Einfluss der relativen Orientierung zwischen Redoxzentren und Paracyclophan-Brückeneinheit auf den ET zu erforschen, wurde auch das pseudo-*ortho*-substituierte Regioisomer  $71^+$  synthetisiert. Die optischen Spektren der MV-Verbindungen  $6^+$  und  $68^+-71^+$  zeigen eine IV-CT-Bande im NIR-Bereich, die im blauen Bereich teilweise durch eine intensivere Brückenebande verdeckt wird. Beide Banden konnten mit Gauß-Funktionen angepasst werden, und eine Bandenformanalyse wurde nach dem klassischen Marcus-Hush-Zweizustandsmodell und dem GMH-Dreizustandsmodell durchgeführt.<sup>[123]</sup> Die Ergebnisse beider optischer Analysen<sup>[123]</sup> und der temperaturabhängigen ESR-Spektroskopie<sup>[129]</sup> sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Wie man an diesen Daten erkennen kann, nimmt die elektronische Kopplung mit wachsendem Abstand

**Tabelle 15:** Daten der IV-CT-Banden, elektronische Kopplungen aus den optischen Analysen, Barrieren und Geschwindigkeitskonstanten, die aus temperaturabhängigen ESR-Messungen in Dichlormethan für Verbindungen  $6^+$  und  $68^+-71^+$  abgeleitet wurden.<sup>[123, 129]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ]	$V$ [cm $^{-1}$ ] Zweizustands- modell	$V$ [cm $^{-1}$ ] Dreizustands- modell	$\Delta G^*_{\text{ESR}}$ [cm $^{-1}$ ]	$k_{\text{ESR}}$ [10 $^8$ s $^{-1}$ ]
$68^+$	6230	710	970	780	1.4
$6^+$	6600	340	570	1150	0.69
$69^+$	7500	70	220	1500	0.2
$70^+$	8500	320	110 <sup>[a]</sup>	1420	0.9
$71^+$	6280	380	430	—	—

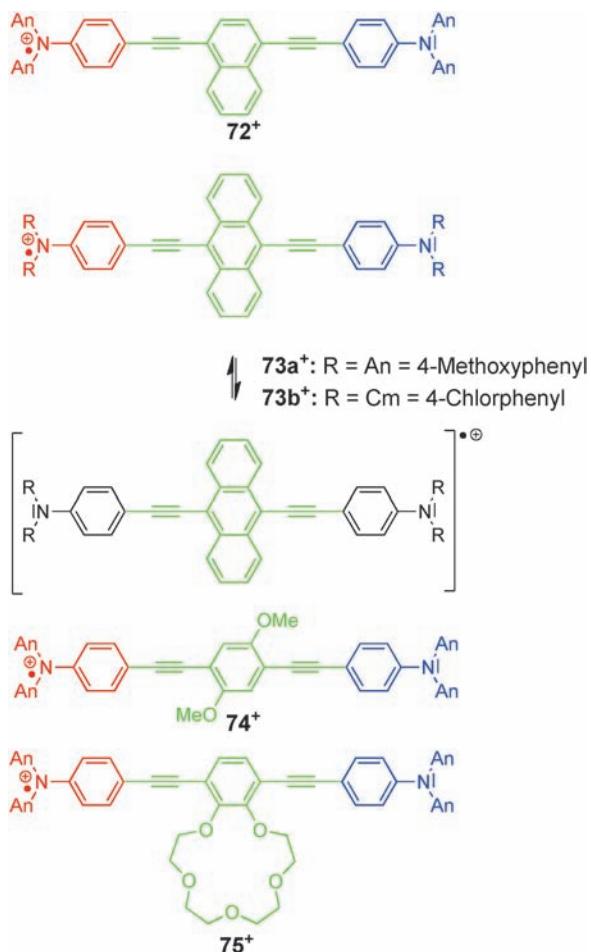
[a] Unsicherer Wert aufgrund starker Bandenüberlappung.<sup>[129]</sup>

zwischen den Triarylamin-Redoxzentren in  $68^+$ ,  $6^+$  und  $69^+$  ab. Wie erwartet, steigt mit wachsendem Abstand auch die thermische ET-Barriere  $\Delta G^*$ , und die Geschwindigkeitskonstante wird kleiner.

Beide Modelle (Zweizustands- und Dreizustandsmodell) zeigen dieselben Trends für die elektronische Kopplung, außerdem wurde eine lineare Beziehung zwischen  $\ln V$  und der Zahl  $n$  der Bindungen zwischen den Redoxzentren in der Reihe  $5^+ > 68^+ > 6^+ > 69^+$  gefunden. Die  $\beta$ -Werte dieser Korrelationen sind  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$  (Dreizustandsmodell) und  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$  (Zweizustandsmodell) und sind beide etwas höher als der  $\beta$ -Wert ( $0.16 \text{ \AA}^{-1}$ ) der Reihe  $2^+-4^+$  und  $63^+$  mit ungesättigten Brückeneinheiten. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die Paracyclophan-Baueinheit eher wie eine ungesättigte als eine gesättigte Brücke verhält. Demzufolge wird in [2.2]Paracyclophanen der ET-Mechanismus durch den Raum ermöglicht, wobei die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Benzolringe eine dominierende Rolle spielen. Der Umstand, dass die ungesättigte Verbindung  $5^+$  gut in die Korrelation der Paracyclophan-Verbindungen passt, stützt diese Interpretation noch zusätzlich. Es ist jedoch erwähnenswert, dass die temperaturabhängigen ESR-Messungen für die Bis(triarylamin)-Radikalkationen  $63^+$  und  $5^+$  eine ET-Geschwindigkeit von  $1.3 \times 10^7$  und  $1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  ergaben, die nur eine Größenordnung größer sind als die für die Paracyclophan-verbrückten MV-Verbindungen  $6^+$  und  $68^+-70^+$  (Tabelle 15).<sup>[129]</sup>

Die optischen Analysen des pseudo-*ortho*-substituierten Paracyclophans  $71^+$  ergaben beinahe dieselben Werte für  $V$ , obwohl die Distanz durch den Raum deutlich kleiner als für das Regioisomer  $6^+$  ist. Aufgrund der Tatsache, dass die Zahl der Bindungen zwischen den Redoxzentren identisch ist, kann man annehmen, dass der ET-Prozess eher über die Bindungen als durch den Raum stattfindet. Hinzu kommt, dass die elektronische Wechselwirkung beim [3.3]Paracyclophan  $70^+$  beinahe dieselbe wie beim entsprechenden [2.2]Paracyclophan  $6^+$  ist, abgesehen vom etwas vergrößerten Benzol-Benzol-Abstand (ca. 3.3 bzw. 3.1 Å). Diese Beobachtung schließt aus, dass die Ethylen- und Propylen-Henkel am ET-Prozess teilnehmen. Es ist überraschend zu sehen, dass die innere Reorganisationsenergie für  $70^+$  bedeutend größer ist als für  $6^+$ , obwohl sich beide Verbindungen nur durch die Henkel unterscheiden, die die beiden Benzolringe der Brückeneinheit miteinander verbinden. Das weist darauf hin, dass Brücken möglicherweise einen bestimmenden Einfluss auf die innere Reorganisationsenergie besitzen, der durch Standard-ET-Theorien nicht vorausgesagt wird.<sup>[129]</sup>

Ein Vergleich der ET-Barrieren  $\Delta G^*$ , die durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestimmt wurden, und den Werten, die mithilfe des Zweizustandsmodells berechnet wurden, zeigt, dass das GMH-Dreizustandsmodell deutlich genauere Werte vorhersagt.<sup>[129]</sup> Deshalb ist das GMH-Dreizustandsmodell die Methode der Wahl für die Untersuchung von MV-Verbindungen, bei denen Brückenzustände eine wichtige Rolle spielen. Weitere Studien konzentrierten sich auf die Art der Brücke in Bis(triarylamin)-MV-Verbindungen, bei welchen der N-N-Abstand konstant gehalten wurde:  $63^+$  und  $72^+-75^+$  (Schema 27).<sup>[112, 122]</sup> Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen zeigen alle zwei charakteristische Banden niedriger Energie, die mit dem

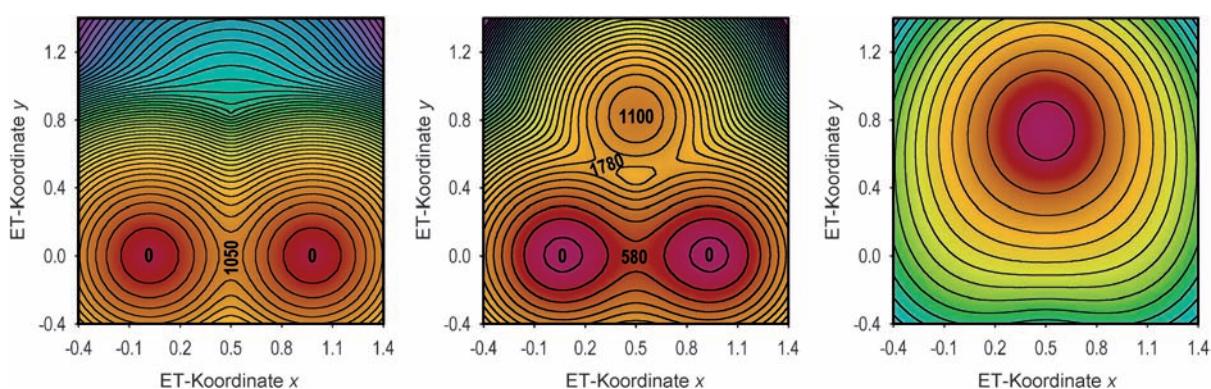


**Schema 27.** Bis(triarylamin)-Radikalkationen  $72^+$ – $75^+$  mit identischem Abstand der Redoxzentren, aber unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Brückeneinheit.

Lochtransfer von einem oxidierten Triarylamin-Redoxzentrum zum anderen (IV-CT-Bande) und zur Brückeneinheit (Brücken-Bande) zusammenhängen. Eine Bandenformanalyse im Zusammenhang mit dem GMH-Dreizustandsmodell ergab die zweidimensionalen FES (mit einer symmetrischen und einer asymmetrischen Mode). In der Reihe  $63^+$ ,  $72^+$  und  $73a^+$  nimmt lediglich die Größe des Brücken- $\pi$ -Systems zu,

was eine zunehmende Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes der Brücke zur Folge hat. Dieser Aspekt hat einen drastischen Einfluss auf das ET-Verhalten der MV-Verbindungen. In Dichlormethan sind die Verbindungen  $63^+$  und  $72^+$  eindeutig Klasse-II-Systeme mit lokalisierten Ladungen auf den Triarylamin-Redoxzentren, während  $73a^+$  ein Klasse-III-System ist, bei dem die positive Ladung über das Anthracen und die benachbarten Acetylengruppen delokalisiert ist. Diese Delokalisierung wird jedoch stark durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst. In Acetonitril zeigt  $73a^+$  eindeutig Klasse-II-Charakter, was durch symmetriebrechende Effekte, ausgelöst durch die steigende Lösungsmittelpolarität, erklärt werden kann.<sup>[112]</sup> Bei Verbindung  $73b^+$ , bei der die Methoxysubstituenten durch stärker elektronenziehende Cl-Substituenten ersetzt wurden, ist der Grundzustand in Dichlormethan ladungsdelokalisiert, und die optische Übergangsenergie in denjenigen Zustand, bei dem die Ladung am Triarylamin-Redoxzentrum lokalisiert ist, ist aufgrund des destabilisierenden Effekts der Chlor-Substituenten auf die positive Ladung erhöht.<sup>[112]</sup> Beim Bis(triarylamin)-Radikalkation  $74^+$  mit der 2,5-Dimethoxyphenyl-Brücke ist nur die HOMO-Energie der Brückeneinheit im Vergleich zu  $63^+$  erhöht. Wie bereits in Abschnitt 2.8 diskutiert wurde, sollte ein Anheben des HOMO einen ET-Transfer über einen Hüpfmechanismus fördern. Dies wurde durch die GMH-Dreizustandsanalyse bestätigt, die eine Grundzustands-FES mit drei Minima ergab (Abbildung 13). Sowohl die relativ hohe Energie des HOMO als auch die hohe Reorganisationsenergie für den ET-Prozess (Triarylamin-lokalisiert zu Brücken-lokalisiert) verursachen das dritte Minimum und sind daher notwendig, um einen ET-Pfad über einen Hüpfmechanismus zu ermöglichen. Es ist bemerkenswert, dass sich nur durch die Veränderung der Art der Brücke das ET-Verhalten in so fundamentaler Weise ändert: ein doppeltes Minimum bei der ladungskontrollierten Verbindung  $63^+$ , ein dreifaches Minimum bei  $74^+$  und schließlich ein einfaches Minimum-Potential für die symmetrisch-delokalisierte Verbindung  $73a^+$  (siehe Abbildung 13).

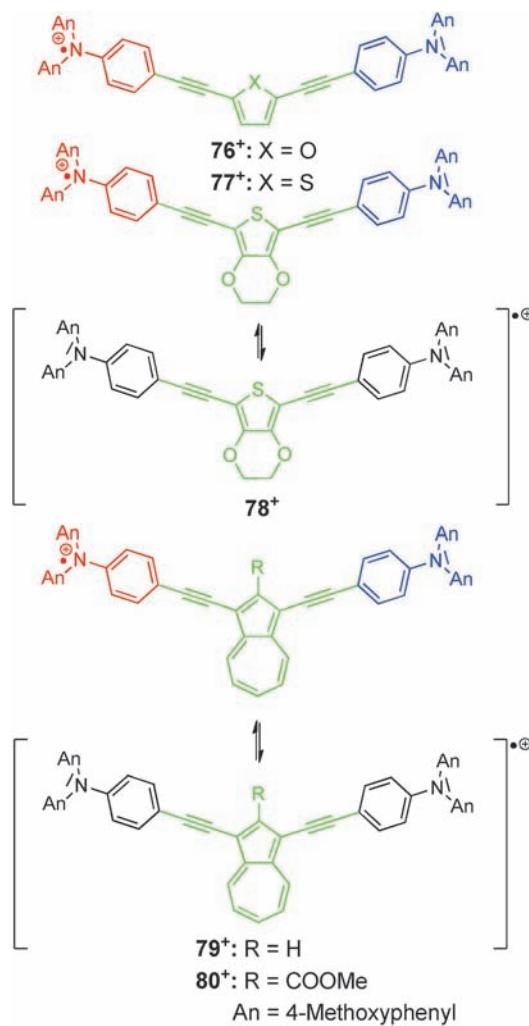
Die Kronenether-substituierte Brücke in  $75^+$  erlaubt es, den Einfluss von Metallionen wie z. B.  $\text{Ca}^{2+}$  auf den ET zu untersuchen, wenn diese durch den Kronenether komplexiert werden. Die Koordination von  $\text{Ca}^{2+}$  führt anscheinend hauptsächlich zu einer elektronischen Beeinflussung des ET.



**Abbildung 13.** Konturdiagramme der Grundzustands-FES für  $63^+$  (links),  $74^+$  (Mitte) und  $73a^+$  (rechts) in Dichlormethan. Abdruck mit Genehmigung von Lit. [112].

Das folgt aus einer Mulliken-Hush-Dreizustandsanalyse, die zu einer merklich kleineren elektronischen Kopplung für **Ca-75<sup>+</sup>** als für das nicht-metallierte **75<sup>+</sup>** führt, während sich die Reorganisationsparameter kaum verändern.<sup>[122]</sup> Diese Ergebnisse gehen mit dem allgemein beobachteten Trend einher, dass in kationischen MV-Systemen mit der Erniedrigung des Brücken-HOMO auch die elektronische Kopplung V abnimmt.<sup>[112, 194]</sup>

Ersetzt man die zentrale Brücke bei **63<sup>+</sup>** durch Thiophen oder Azulen erhält man die Verbindungen **76<sup>+</sup>–80<sup>+</sup>** (Schema 28).<sup>[195]</sup> Während die Verbindungen **76<sup>+</sup>** und **77<sup>+</sup>**



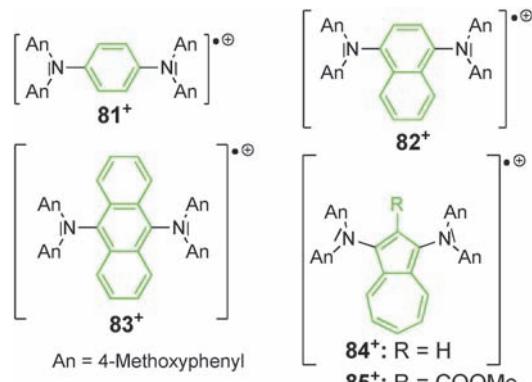
**Schema 28.** Bis(triarylamino)-MV-Systeme **76<sup>+</sup>–80<sup>+</sup>** mit Thiophen- und Azulen-Brückeneinheiten.

Klasse-II-Verbindungen sind, zeigt das Radikalkation **78<sup>+</sup>** mit der noch elektronenreichereren Ethyldioxythiophen-Brücke ähnliches Verhalten wie Verbindung **73a<sup>+</sup>** und ist eindeutig eine Klasse-III-Verbindung mit einer hauptsächlich brückenlokalierten positiven Ladung. In diesem Zusammenhang möchten wir darauf hinweisen, dass in den beiden Verbindungen **73a<sup>+</sup>** und **78<sup>+</sup>** die brückenlokalierte Ladung im Grundzustand eine direkte Folge des Klasse-III-Charakters dieser Verbindungen ist, da die isolierten Anthracen- und

Ethyldioxythiophen-Einheiten für sich gesehen höhere Oxidationspotentiale haben als die isolierten Triarylamin-Zentren. Dementsprechend ist der brückenlokalierte Grundzustand keine Folge einer möglicherweise leichteren Oxidation der Brücke, sondern folgt aus der Delokalisierung der Ladung im Klasse-III-System. In polareren Lösungsmitteln wie Acetonitril findet Symmetriebruch statt, und **78<sup>+</sup>** zeigt Klasse-II-Charakter, wie er auch für das Anthracen-verbrückte Derivat **73a<sup>+</sup>** beobachtet wird.<sup>[123]</sup>

Die 1,3-Azulen-verbrückten Radikalkationen **79<sup>+</sup>** und **80<sup>+</sup>** können mit Verbindung **72<sup>+</sup>** mit 1,4-substituierter Naphthalin-Brücke verglichen werden.<sup>[195]</sup> Obwohl die Azulen-Brücke aufgrund des ungünstigen *meta*-Substitutionsmusters (siehe auch Abschnitt 2.8) zu einer schwächeren Kopplung führen sollte, zeigen die beiden Azulen-verbrückten Verbindungen **79<sup>+</sup>** und **80<sup>+</sup>** eine starke elektronische Kopplung. Augenscheinlich wird das ungünstige Substitutionsmuster durch das im Vergleich zum Naphthalin angehobene HOMO der Azulen-Brücke überkompensiert. Folglich ist das Radikalkation **79<sup>+</sup>** in Dichlormethan eindeutig ein Klasse-III-System. Unglücklicherweise ist es aufgrund der Instabilität in polareren Lösungsmitteln wie Acetonitril nicht möglich, das ET-Verhalten in solchen Lösungsmitteln zu untersuchen. Bei Verbindung **80<sup>+</sup>** erhöht der Ester-Substituent in 2-Position die chemische Stabilität des Radikalkations und ermöglicht so die optische Untersuchung selbst in Acetonitril. Dieser elektronenziehende Substituent erniedrigt die HOMO-Energie im Vergleich zu **79<sup>+</sup>** mit der Konsequenz, dass Dichlormethan nicht mehr unpolär genug ist, um die komplette Delokalisierung der Ladung sicherzustellen. Demzufolge zeigt das optische Spektrum sowohl Hinweise auf einen Klasse-II- als auch einen Klasse-III-Charakter. Dieses Verhalten ähnelt dem, was Nelsen et al. für einige dinitroaromatische Verbindungen beobachteten<sup>[103]</sup> (siehe auch Abschnitt 3.1.4). Folglich induziert der besondere elektronische Charakter des Azulens (sehr elektronenreicher Fünfring) trotz des pseudo-*meta*-Substitutionsmusters eine weit stärkere elektronische Kopplung als die isoelektronische Naphthalin-Brücke.

Die elektronischen Kopplungen für **81<sup>+</sup>–83<sup>+</sup>** (Schema 29) wurden mithilfe optischer Analysen (Zweizustands-Zwei-modenmodell, siehe Abschnitt 2.5), Gasphasen-UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Berechnung der elektronischen Struktur (siehe Tabelle 16) bestimmt.<sup>[116]</sup> Alle



**Schema 29.** Klasse-III-Bis(triarylamino)-Radikalkationen **81<sup>+</sup>–85<sup>+</sup>**.

**Tabelle 16:** Daten der IV-CT-Banden, elektronische Kopplungen und Redoxpotentialdifferenzen von  $81^+$ – $83^+$  in Dichlormethan<sup>[116]</sup>

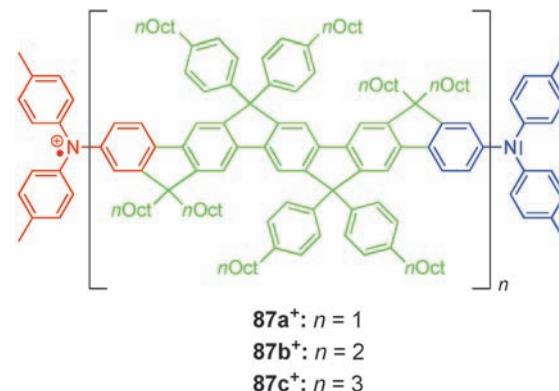
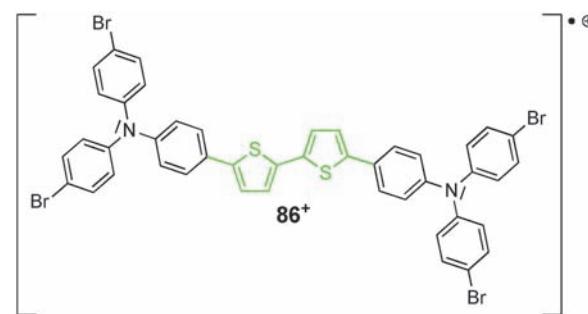
	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>−1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>−1</sup> cm <sup>−1</sup> ]	$V_{\text{opt}}$ [cm <sup>−1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$V_{\text{UPS}}$ [cm <sup>−1</sup> ] <sup>[b]</sup>	$V_{\text{III}}$ [cm <sup>−1</sup> ] <sup>[c]</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>[d]</sup>
$81^+$	9480	22 800	4300	3800	4740	495
$82^+$	8000	19 100	3600	2960	4000	260
$83^+$	5140	18 500	2200	2160	2570	90

[a] Durch das Zweizustands-Zweimodenmodell bestimmt. [b] Bestimmt durch UPS und aus dem ersten und zweiten Ionisationspotential der neutralen Verbindung ( $IP_1$  und  $IP_2$ ) entsprechend  $V_{\text{UPS}} = \Delta IP/2 + L^*$ .  $L^*$  ist ein Korrekturterm, der Relaxationseffekte mit einbezieht und die Bestimmung von  $\Delta IP$  bei der Geometrie der neutralen Verbindung berücksichtigt (siehe auch Lit. [116]). [c] Bestimmt durch  $V_{\text{III}} = \tilde{\nu}_{\max}/2$ . [d]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox}1) - E_{1/2}(\text{Ox}2)|$  in Dichlormethan/0.1 M TBAH, Vorschubgeschwindigkeit = 250 mV s<sup>−1</sup>.

Methoden ergaben einen umgekehrten Trend für die elektronische Kopplung als bei den verwandten Verbindungen  $63^+$ ,  $72^+$  und  $73\mathbf{a}^+$ . Die Verbindungen  $81^+$ – $83^+$  sind allesamt Klasse-III-Systeme oder zumindest an der Grenze von Klasse II und III. Die Tatsache, dass die elektronische Kopplung  $V$  in der Reihenfolge  $81^+ > 82^+ > 83^+$  abnimmt, wird auch durch cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale untermauert (Tabelle 16).<sup>[157]</sup>

Der umgekehrte Trend für die elektronische Kopplung bei  $81^+$ – $83^+$  kann durch die wachsenden sterischen Wechselwirkungen zwischen der ausladenden Brückeneinheit und den Redoxzentren, die zu einem ansteigenden Torsionswinkel zwischen dem Diarylamin und der Brücke führen, erklärt werden. Dies wurde auch durch eine Röntgenstrukturanalyse und Berechnungen der elektronischen Struktur von  $83$  bestätigt.<sup>[116]</sup> Mit der abnehmenden elektronischen Kopplung einhergehend verringern sich gleichzeitig auch die Reorganisationsparameter, was die Verbindungen  $81^+$ – $83^+$  alle zu Klasse-III-Spezies macht. Die entsprechenden Azulenverbrückten Verbindungen  $84^+$  und  $85^+$  (Schema 29) sind auch Klasse-III-Verbindungen und zeigen nahezu dieselbe elektronische Kopplung wie das isoelektronische Radikalkation  $82^+$ .<sup>[196]</sup>

Alle oben diskutierten Beispiele zeigen, dass die Art der Brücke großen Einfluss auf das ET-Verhalten in organischen MV-Verbindungen hat. Deshalb müssen speziell die elektronischen Eigenschaften der Brücke und die sterischen Wechselwirkungen zwischen der Brücke und den Redoxzentren berücksichtigt werden. Ein weiteres Beispiel für die Effektivität von elektronenreichen Brückeneinheiten (hochenergetisches Brücken-HOMO) als elektronische Kupplungseinheiten in Radikalkationen ist  $86^+$  (Schema 30) mit einer Bi-thiophenyl-Brückeneinheit.<sup>[197]</sup> Die Autoren stuften diese Verbindung auf Basis des qualitativen Vergleichs des UV/Vis/NIR-Spektrums in Dichlormethan und quantenchemisch berechneten Übergangsenergien als Klasse-III-System ein. Eine quantitative Untersuchung z. B. durch Bandenformanalyse wurde jedoch nicht durchgeführt.<sup>[197]</sup> Erst kürzlich haben Müllen et al. das ET-Verhalten einer Reihe von Bis(triarylamin)-Radikalkationen mit leiterartigen Oligopentaphenylketten  $87\mathbf{a}^+$ – $87\mathbf{c}^+$  (Schema 30) untersucht.<sup>[198]</sup> Diese Brückeneinheiten erlauben eine planare Anordnung der Phenyl-

**Schema 30.** Bis(triarylamin)-MV-Systeme  $86^+$  und  $87^+$  mit Brückeneinheiten, die optimale Konjugation der Redoxzentren gewährleisten.

len-Brücken und damit eine maximale Überlappung der entsprechenden  $\pi$ -Systeme. Dadurch werden ideale Bedingungen für einen langreichweitigen ET geliefert. Es konnte jedoch nur für  $87\mathbf{a}^+$  eine IV-CT-Bande im UV/Vis/NIR-Spektrum beobachtet werden. Offenbar ist die ET-Distanz bei  $87\mathbf{b}^+$  und  $87\mathbf{c}^+$  auch mit diesen leiterartigen Brückeneinheiten für eine elektronische Kommunikation zu groß, um in Form ihrer IV-CT-Bande beobachtet zu werden. Die bemerkenswert intensive IV-CT-Bande von  $87\mathbf{a}^+$  wurde im Zusammenhang mit dem Marcus-Hush-Zweizustandsmodell analysiert (siehe Tabelle 17).

**Tabelle 17:** Daten der IV-CT-Bande, elektronische Kopplung und Redoxpotentialdifferenz von  $87\mathbf{a}^+$  in Dichlormethan.<sup>[198]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>−1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>−1</sup> cm <sup>−1</sup> ]	$V_{\text{opt.}}$ [cm <sup>−1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>[a]</sup>
$87\mathbf{a}^+$	5280	15 200	550	100

[a]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox}1) - E_{1/2}(\text{Ox}2)|$  in Dichlormethan/0.1 M TBAH (bestimmt durch differentielle Pulsvoltammetrie; DPV).

Das Radikalkation  $87\mathbf{a}^+$  ist eine lokalisierte Klasse-II-MV-Spezies mit 21 Bindungen zwischen den beiden Redoxzentren. Verbindungen wie  $63^+$  (17 Bindungen) oder  $67\mathbf{b}^+$  (25 Bindungen) mit ähnlich langen ET-Distanzen zeigen weitaus weniger intensive IV-CT-Banden. Deshalb ist die elektronische Kopplung wie sie von den „leiterartigen“ Brückeneinheiten bei  $87\mathbf{a}^+$  zwischen den beiden Redoxzentren vermittelt wird, recht groß, was auch durch die relativ große Redoxpotentialaufspaltung bekräftigt wird (Tabelle 17).<sup>[157]</sup>

Obwohl die Pt-verbrückte Bis(triarylamin)-MV-Verbindung **88<sup>+</sup>** (Schema 31), die von Marder et al. synthetisiert wurde,<sup>[199]</sup> streng genommen keine organische MV-Verbindung ist, so ist sie doch insofern interessant, als die metall-



**Schema 31.** Bis(triarylamine) **88<sup>+</sup>** mit einer Pt-verknüpften Brücke und **89<sup>+</sup>** mit einer photochromen Diethinylethen-Brückeneinheit.

haltige Brücke eine elektronische Kopplung in nahezu der gleichen Größenordnung wie eine Phenyl-Brücke erlaubt. Dies wird durch die IV-CT-Bandenanalyse von **88<sup>+</sup>** ( $V = 350 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu **63<sup>+</sup>** ( $V = 440 \text{ cm}^{-1}$ ) gestützt.<sup>[199]</sup>

Die spezielle Eigenschaft der Diethinylethen-Brücke ermöglicht es bei **89<sup>+</sup>** (Schema 31), durch Anregung mit sichtbarem Licht zwischen den *E*- und *Z*-Isomeren hin und her zu schalten.<sup>[200]</sup> Dieser Photochromismus erlaubt es, bei *E*-**89<sup>+</sup>** und *Z*-**89<sup>+</sup>** zwischen verschiedenen elektronischen Kommunikationswegen zu wechseln. Die leicht verminderte elektronische Kopplung im *Z*-Isomer wurde durch elektrochemische Messungen und optische Bandenformanalyse bestimmt (Tabelle 18) und wird der größeren sterischen Hinderung der Methylester-Substituenten im *Z*-Isomer zugeschrieben, die zu einer stärker ausgeprägten Verdrillung des  $\pi$ -Systems bei *Z*-**89<sup>+</sup>** im Vergleich zum *E*-Isomer führt.<sup>[157]</sup> Die Gauß-förmigen, symmetrischen IV-CT-Banden bestätigen beide Isomere als ladungskontrollierte Klasse-II-Verbindungen.

Die durch den Mulliken-Hush-Formalismus bestimmten elektronischen Kopplungen in *E*-**89<sup>+</sup>** und *Z*-**89<sup>+</sup>** sind aufgrund

**Tabelle 18:** Daten der IV-CT-Banden und Redoxpotentialaufspaltungen der *E*/*Z*-Isomere von **89<sup>+</sup>** in Dichlormethan und die mittels Marcus-Hush-Analyse und DFT-Rechnungen bestimmten elektronischen Kopplungen.<sup>[200]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$r(\text{N-N})$ [Å] <sup>[b]</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>[c]</sup>	$V_{\text{Hush}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[d]</sup>	$V_{\text{DFT}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[e]</sup>
<b>E-89<sup>+</sup></b>	6954	6500	17.4	74	534	1524
<b>Z-89<sup>+</sup></b>	6803	2480	10.8	63	529	1286

[a] Ergebnisse einer Bandenentfaltung mit Gauß-Funktionen. [b] Geometrischer Abstand der N-Atome. [c]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox1}) - E_{1/2}(\text{Ox2})|$  in Dichlormethan/0.1 M Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat, Vorschubgeschwindigkeit = 100 mVs<sup>-1</sup>. [d] Unter Verwendung der geometrischen Distanz (über die Bindungen) der Stickstoff-Atome bestimmt. [e]  $V_{\text{DFT}} = (\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{HOMO-1}})/2$  unter Verwendung der DFT-berechneten Orbitalenergien der neutralen Verbindungen.

[e]  $V_{\text{DFT}} = (\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{HOMO-1}})/2$  unter Verwendung der DFT-berechneten Orbitalenergien der neutralen Verbindungen.

des nahezu identischen, in den Rechnungen verwendeten bindungsbezogenen N-N-Abstandes nur leicht verschieden. Aus der deutlich intensiveren IV-CT-Bande des *E*-Isomers hätte man vielleicht gefolgert, dass die elektronische Kopplung größer ist als im *E*-Isomer. Im *Z*-Isomer ist die adiabatische Dipolmomentdifferenz (die mit dem geometrischen N-N-Abstand einhergeht) jedoch ebenfalls kleiner, was das kleinere Übergangsmoment kompensiert und zu ähnlichem  $V$  für beide Isomere führt [siehe Gl. (8)]. Die gleichen Beobachtungen wurden bei den Cyclophanen **6<sup>+</sup>** und **71<sup>+</sup>** gemacht.

Neutrale Bis(triarylamine) mit Biphenyl-Brückeneinheiten (Tetraarylbenzidine) werden weithin als Lochtransportmaterialien in optoelektronischen Bauteilen genutzt. Daher besteht großes Interesse an den Auswirkungen, die die Strukturen der Brücke und der Triarylamin-Redoxzentren auf das ET-Verhalten der entsprechenden geladenen Verbindungen haben. Low et al. untersuchten eine Reihe solcher Tetraarylbenzidine, um den Einfluss der räumlichen Struktur der Brücke und des Redoxzentrums auf die ET-Parameter, im Speziellen auf die elektronische Kopplung  $V$ , zu untersuchen.<sup>[114, 156, 201]</sup> Die Daten der Tabelle 19 zeigen, dass die

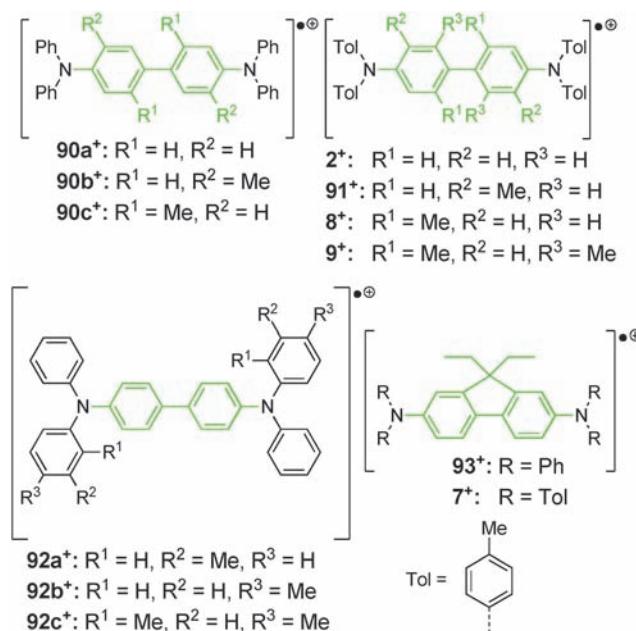
**Tabelle 19:** Redoxpotentiale und Daten der IV-CT-Banden der Radikal-Kationen **2<sup>+</sup>**, **7<sup>+</sup>**–**9<sup>+</sup>** und **90<sup>+</sup>**–**93<sup>+</sup>** in Dichlormethan.<sup>[114, 156, 201]</sup>

	$E(\text{Ox1})$ [mV] <sup>[a]</sup>	$E(\text{Ox2})$ [mV] <sup>[a]</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>[b]</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup>	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup>	$\lambda_{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup>	$V_{\text{Hush}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[d]</sup>
<b>90a<sup>+</sup></b>	390	640	250	7310	27 300	1100	3655
<b>90b<sup>+</sup></b>	340	560	220	— <sup>[e]</sup>	— <sup>[e]</sup>	1100	— <sup>[e]</sup>
<b>90c<sup>+</sup></b>	440	590	150	— <sup>[f]</sup>	— <sup>[f]</sup>	— <sup>[f]</sup>	— <sup>[f]</sup>
<b>2<sup>+</sup></b>	250	550	300	6820	32 600	1000	3410
<b>91<sup>+</sup></b>	350	470	120	5260	47 200	1000	2630
<b>8<sup>+</sup></b>	440	590	150	5350	57 600	1600	2660
<b>9<sup>+</sup></b>	460 <sup>[g]</sup>			— <sup>[h]</sup>	— <sup>[h]</sup>	700	
<b>92a<sup>+</sup></b>	290	510	220	7140	37 800	1100	3570
<b>92b<sup>+</sup></b>	250	510	260	7450	30 680	— <sup>[f]</sup>	3725
<b>92c<sup>+</sup></b>	250	510	260	7800	30 680	1200	3680 <sup>[i]</sup>
<b>93<sup>+</sup></b>	280	650	370	7520	32 200	1500	3760
<b>7<sup>+</sup></b>	120	470	350	7520	36 400	1100	3760

[a] Bestimmt in Dichlormethan/0.1 M Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mVs<sup>-1</sup>. [b]  $\Delta E = E(\text{Ox2}) - E(\text{Ox1})$ .

[c] Diese Größe bezieht sich auf den intermolekularen Lochtransfer und wurde durch BPW1-DFT-Rechnungen mit der NICG-Methode (siehe auch Abschnitt 2.3) bestimmt.<sup>[156]</sup> [d]  $V_{\text{Hush}} = \tilde{\nu}_{\text{max}}/2$  unter der Annahme von Klasse-III-Verhalten. [e] Eine optische Analyse war aufgrund der ungenügenden Stabilität des Radikalkations nicht möglich. [f] Nicht bestimmt. [g] Keine Aufspaltung beobachtet. Simulation des Cyclovoltammograms nicht möglich.<sup>[156]</sup> [h] Es konnte keine CT-Bande beobachtet werden.<sup>[201]</sup> [i] Innerhalb des Mulliken-Hush-Zweizustands-Zweimodellen-Modells wurde die elektronische Kopplung zu  $V = 3300 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.<sup>[114]</sup>

elektronische Kopplung  $V$  stark vom Substitutionsmuster der Biphenyl-Brückeneinheit abhängt [**7<sup>+</sup>** ( $\varphi = 0^\circ$ ) > **2<sup>+</sup>** ( $\varphi = 32.8^\circ$ ) > **8<sup>+</sup>** ( $\varphi = \text{nicht bestimmt}$ ) > **9<sup>+</sup>** ( $\varphi = 85^\circ$ )], da diese größtenteils den Torsionswinkel  $\varphi$  des Biphenyl-Teils bestimmt (Schema 4 und Schema 32).<sup>[156]</sup> Bei **9<sup>+</sup>** konnte keine elektronische Kopplung bestimmt werden, da keine CT-Bande sichtbar ist, was auf eine sehr kleine elektronische Kopplung schließen lässt. Derselbe Trend ist bei den Phenylsubstituierten Bis(triarylaminen) **90a<sup>+</sup>** und **90c<sup>+</sup>** (Schema 32)



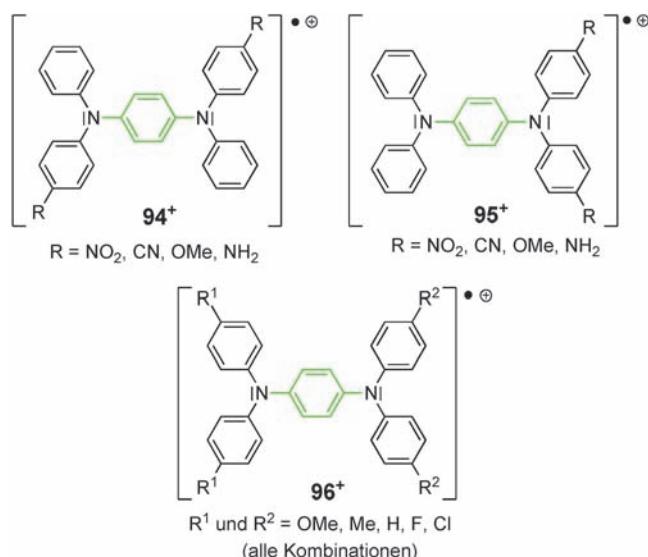
**Schema 32.** Bis(triarylaminium)-Radikalkationen mit Biphenyl-Brücken-einheiten.

zu erkennen. Die Torsion zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem Biphenyl- $\pi$ -System birgt einen weiteren sterischen Effekt, den man durch Vergleich der  $\Delta E$ - und  $V$ -Werte von  $2^+$  und  $91^+$  ersichtlich machen kann (Tabelle 19).

Kenntnisse über die Reorganisationsenergien speziell bei Bis(triarylaminen) sind von großem praktischem Wert, da  $\lambda$  und  $V$  (beide für den intermolekularen Ladungstransfer, z. B. bei  $92\mathbf{a}^+ + 92\mathbf{a} \rightarrow 92\mathbf{a} + 92\mathbf{a}^+$ ) direkt mit der Lochtransportmobilität korrelieren, die eine grundlegende Charakteristik von Lochtransportmaterialien ist, wofür diese Substanzen hauptsächlich eingesetzt werden (in diesem Zusammenhang wird  $92\mathbf{a}$  üblicherweise in der Literatur als TPD bezeichnet).<sup>[202]</sup> Low et al. berechneten die inneren Reorganisationsenergien für den intermolekularen Lochtransfer mithilfe der NICG-Methode (siehe Abschnitt 2.3) und unter Verwendung von DFT-optimierten Geometrien (Tabelle 19).<sup>[156]</sup> Die niedrigste Reorganisationsenergie wurde für Verbindung  $9^+$  berechnet, bei der keine Planarisierung der Biphenyl-Brücke im Laufe der Oxidation stattfindet und daher die geometrischen Änderungen klein sind. Die ersten Oxidationspotentiale dieser Verbindungen sind ebenfalls von großem praktischem Interesse in Hinblick auf die Optimierung der Lochinjektionsprozesse z. B. in OLEDs. Aus Tabelle 19 kann man ersehen, dass die Oxidationspotentiale hauptsächlich durch induktive Effekte der Substituenten an den peripheren Phenylringen beeinflusst werden. Im Allgemeinen erniedrigen elektronenschiebende Methylsubstituenten das Oxidationspotential deutlich ( $2^+, 92\mathbf{a}^+, 92\mathbf{c}^+$  und  $7^+$  vs.  $93^+$ ) (siehe Schema 32). In diesem Zusammenhang ist ein *ortho*- oder *para*-Substitutionsmuster ( $92\mathbf{b}^+, 92\mathbf{c}^+$ ) wirkungsvoller als *meta*-Substitution ( $92\mathbf{a}^+$ ). Neben diesen elektronischen Einflüssen bestimmen auch sterische Effekte das Redoxpotential. Es ist offensichtlich, dass Radikalkatio-

nen mit einem signifikanten Torsionswinkel zwischen dem freien Elektronenpaar und dem Biphenyl- $\pi$ -System ( $91^+$ ) oder mit einem hohen Torsionswinkel innerhalb der Biphenyle ( $8^+$  und  $9^+$ ) höhere erste Oxidationspotentiale haben (Tabelle 19).

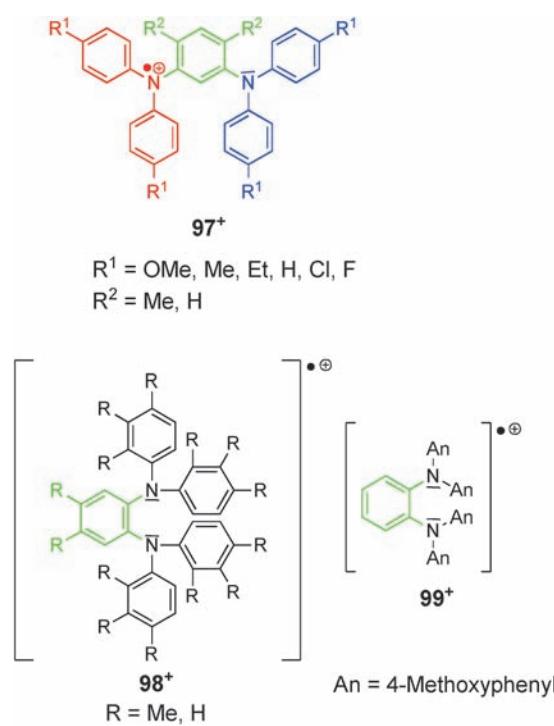
*para*-Phenylendiamin-Radikalkationen mit verschiedenen Substitutionsmustern des Typs  $94^+$ ,  $95^+$  und  $96^+$  (Schema 33) wurden untersucht, um den Einfluss des Donor/



**Schema 33.** *para*-Phenylendiamin-Radikalkationen mit verschiedenen Donor- und Akzeptorsubstituenten R.

Akzeptor-Charakter des Substituenten R auf die Redoxpotentiale dieser Klasse-III-Verbindungen zu erforschen.<sup>[203,204]</sup> Die Potentiale der ersten und zweiten Oxidationsprozesse bei  $94^+$  und  $95^+$  korrelieren direkt mit den Hammett-Parametern der Substituenten. Alle *para*-Phenylendiamine  $94^+$ – $96^+$  sind Klasse-III-Verbindungen. Wie bei den entsprechenden Biphenyl-verbrückten Verbindungen (z. B.  $90^+$ – $93^+$ ) bereits beobachtet wurde, ist die elektronische Kopplung daher nicht sehr abhängig von den elektronischen Eigenschaften der Redoxzentren.

Der Klasse-III-Charakter von *para*-Phenylendiamin-Radikalkationen ist im Hinblick auf die kurze Distanz von nur fünf Bindungen zwischen den Stickstoff-Atomen der Redoxzentren nicht überraschend. Der Abstand ist aber nur ein Faktor, der die elektronische Kopplung bestimmt. Das Substitutionsmuster der Brücke, ein Faktor, den wir bereits im Zusammenhang mit dem unterschiedlichen ET-Verhalten von Kekulé- und nicht-Kekulé-substituierten dinitroaromatischen Radikalionen diskutiert haben, hat einen ähnlich großen Einfluss. Diamine wie das *meta*-Phenylendiamin  $97^+$  (Schema 34) sind durch ihre Eigenschaft, polykationische High-Spin-Zustände zu bilden, interessante Substrukturen.<sup>[205,206]</sup> Die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  in den *para*-Positionen haben zweifachen Einfluss: Erstens garantieren sie die elektrochemische Stabilität, indem sie Dimerisierungen bzw. Polymerisationen verhindern, und zweitens kontrollieren besonders die Substituenten  $R^1$  die Redoxpotentiale in der



**Schema 34.** *meta*- und *ortho*-verbrückte Phenylendiamin-Radikalkationen  $97^+$ – $99^+$ .

selben Weise wie es bei den *para*-substituierten Phenylendiaminen  $94^+$  und  $95^+$  beobachtet wurde. Leider wurden Radikalkationen des Typs  $97^+$  nicht mit optischen Methoden untersucht, weshalb alle Informationen über die elektronische Kopplung in diesen Substanzen aus CV- oder ESR-Messungen herrühren. Diese Studien deuten auf eine wesentlich kleinere elektronische Kommunikation bei den *meta*-substituierten Bis(phenylenediamin)-Radikalkationen hin, die von einer deutlich verkleinerten Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E \approx 150$ – $190$  mV<sup>[205]</sup> im Vergleich zu  $\Delta E \approx 420$  mV für *para*-Phenylenediamine abgeleitet wurde.<sup>[203]</sup>

ESR-Studien der Dikationen  $97^{2+}$  zeigen, dass der Grundzustand eine Triplett-Spinmultiplizität aufweist, was ebenfalls ein Anhaltspunkt für die durch die *meta*-Anbindung an die Brücke verursachte Verkleinerung der Kopplung ist. Ganz im Gegensatz dazu weisen *ortho*-substituierte Phenylendiamine  $98^+$  (Schema 34) sehr große Redoxpotentialaufspaltungen  $\Delta E = 500$ – $530$  mV auf, die sogar größer sind als die der entsprechenden *para*-substituierten Derivate.<sup>[207]</sup> Plater et al. schlugen vor, dass die enge Nachbarschaft der Redoxzentren in *ortho*-Phenylenediaminen die Hauptursache für die sehr großen Potentialaufspaltungen ist, weil eine zweite Oxidation aufgrund der Coulomb-Abstoßung ungünstig wäre. Erst kürzlich untersuchten Nöll et al. die Absorptionsspektren des *ortho*-Phenylenediamins  $99^+$  (Schema 34).<sup>[208]</sup> Diese Autoren fanden eine mäßig intensive, asymmetrische CT-Bande bei ca.  $4250\text{ cm}^{-1}$  ( $\varepsilon = 2080\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in Dichlormethan mit einem vernachlässigbaren solvatochromen Verhalten, was typisch für Klasse-III-Systeme ist. Die Redoxpotentialaufspaltung in Dichlormethan  $\Delta E = 405$  mV ist deutlich kleiner als die Werte, die für andere *ortho*-substituierte Derivate  $98^+$  gefunden wurde und

auch etwas kleiner als für das *para*-substituierte Analogon  $1^+$ . Nöll et al. argumentierten, dass die sterische Hinderung der Dianisyl-Moleküle zu einer ungünstigen Konformation führt, die eine effektive Konjugation der freien Elektronenpaare am Stickstoff mit dem Brücken- $\pi$ -System unmöglich macht. Aus diesem Grund schlagen diese Autoren vor, dass bei  $99^+$  sowohl die Wechselwirkungen über die Bindungen als auch durch den Raum zur elektronischen Kommunikation beitragen.<sup>[208]</sup>

Die meisten der oben diskutierten Bis(phenylenediamin)-Radikalkationen haben entartete MV-Zustände (eine Ausnahme bilden die Verbindung  $95^+$  und einige Verbindungen des Typs  $96^+$ , die aber alle delokalisierte Klasse-III-Verbindungen sind). In der Bis(phenylenediamin)-MV-Reihe  $100^+$ – $102^+$  (Schema 35) wurde die Nichtentartung Schritt für Schritt durch den Ersatz der Methoxysubstituenten R in  $3^+$  durch weniger elektronenschiebende Methylsubstituenten und schließlich elektronenziehende Cyanogruppen eingeführt.<sup>[194]</sup>



**Schema 35.** Bis(phenylenediamin)-MV-Verbindungen mit nichtentarteten Redoxzentren  $100^+$ – $102^+$ .

Die MV-Verbindungen  $100^+$ – $102^+$  wurden optisch im Zusammenhang mit der GMH-Theorie sowie elektrochemisch untersucht.<sup>[194]</sup> Die Ergebnisse dieser Studien sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$  nimmt mit wachsender Akzeptorstärke von R stetig zu. Gleichzeitig verschiebt sich das Energiemaximum der IV-CT-Banden mit steigender Akzeptorstärke von R zu höheren Energien, weil  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  der Summe der gesamten Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda$  und der Freie-Enthalpie-Differenz der diabatischen Zustände  $\Delta G^{00}$  entspricht, die qualitativ mit  $\Delta E$  korreliert (siehe Abbildung 6d,e). Die elektronische Kopp-

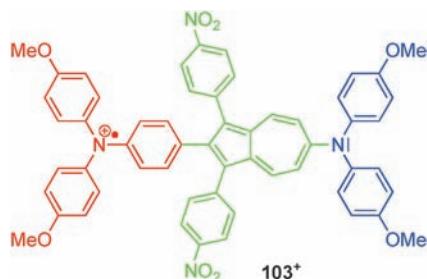
**Tabelle 20:** Redoxpotentialaufspaltungen, Daten der IV-CT-Banden und Daten der Freien Enthalpie (bestimmt durch optische Bandenformanalyse) der Verbindung  $3^+$  und der nichtentarteten MV-Verbindungen  $100^+$ – $102^+$  in Dichlormethan.<sup>[194]</sup>

	$\Delta E$ [mV] <sup>[a]</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [M $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]	V [cm $^{-1}$ ]	$\Delta G^{00}$ [cm $^{-1}$ ]	$\Delta G^*$ [cm $^{-1}$ ]
$3^+$	150	6190	21 900	1120	0	550
$100^+$	220	6490	15 000	950	400	910
$101^+$	370	8260	14 100	1060	2000	1870
$102^+$	540	10560	8900	940	4200	0 <sup>[b]</sup>

[a]  $\Delta E = E(\text{Ox}2) - E(\text{Ox}1)$ , bestimmt durch Cyclovoltammetrie in Dichlormethan/0.2 M TBAH. [b] Kein Doppelminimum im elektronischen Grundzustand, ähnliche Situation wie in Abbildung 6e beschrieben (Abschnitt 2.4).

lung  $V$  ist für alle Substanzen nahezu identisch, vorausgesetzt sie haben alle identische, effektive ET-Abstände  $r$ . Diese Annahme ist vernünftig, weil der ET-Pfad in allen Verbindungen gleich ist und weil semiempirische UHF-AM1-Rechnungen an Modellverbindungen nur einen geringen Einfluss der Substituenten R auf die adiabatische Dipolmomentdifferenz zeigen.<sup>[194]</sup> Die Annahme identischer elektronischer Kopplungen wird auch durch die lineare Beziehung von  $\Delta G^{00}$ - und  $\Delta E$ -Werten, wie sie für  $3^+$  und  $100^+-102^+$  gefunden wurde, unterstützt. Ein genauerer Blick auf den Verlauf von  $\Delta G^{00}$  und  $\Delta G^*$  in dieser Serie zeigt, dass es einen Wechsel zwischen allen drei möglichen FES-Situationen gibt, die eine Klasse-II-Verbindung einnehmen kann und die bereits in Abschnitt 2.4 detailliert behandelt wurden (siehe Abbildung 6c–e). In diesem Zusammenhang betonen wir, dass der Grundzustand bei  $102^+$  kein Doppelminimum mehr besitzt. Ganz allgemein belegt die optische Analyse der Verbindungen  $3^+$  und  $100^+-102^+$  eindrucksvoll die Aussagekraft und Anwendungsmöglichkeit des Mulliken-Hush-Modells für nichtentartete MV-Verbindungen.

Ein anderes Beispiel für eine organische MV-Verbindung mit nichtentarteten MV-Zuständen ist die Verbindung  $103^+$ , bei der die Asymmetrie durch die asymmetrisch 2,6-disubstituierte Azulen-Brückeneinheit bedingt ist. Die starke IV-CT-Bande in der NIR-Region ( $\tilde{\nu}_{\max} = 7420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 16500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  im Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/0.2 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAH)) wurde mittels GMH-Theorie analysiert, die eine elektronische Kopplung von  $1140 \text{ cm}^{-1}$  ergab.<sup>[209]</sup> Diese Kopplung ist mit derjenigen vergleichbar, die für das Tolan-verbrückte Bis(triarylamin)-Radikalkation  $3^+$  unter ähnlichen Bedingungen ( $V = 1200 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[79]</sup> gefunden wurde. Da die Zahl der Bindungen zwischen den Stickstoff-Redoxzentren bei  $103^+$  (Schema 36) und  $3^+$  (Schema 35) gleich ist ( $n = 11$ ), belegen diese Ergebnisse, dass die Azulen-Brücke bei  $103^+$  ebenfalls als starker elektronischer Koppler fungiert, vergleichbar mit der Tolan-Brückeneinheit.

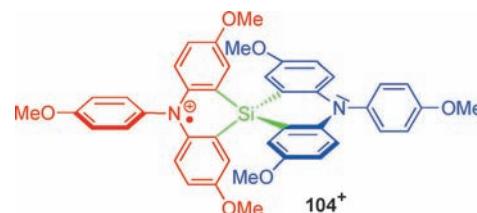


Schema 36. Bis(triarylamin)-Radikalkation  $103^+$  mit Azulen-Brückeneinheit.

Die große elektronische Kopplung bei  $103^+$  wurde auch durch cyclovoltammetrische Messungen bestätigt, die einen  $\Delta E$ -Wert von 265 mV in Dichlormethan (0.2 M TBAH-Lösung) ergaben.<sup>[157,209]</sup> Weil die Reorganisationsenergie  $\lambda$  unbekannt ist, konnte die thermische ET-Barriere  $\Delta G^*$  nicht durch GMH-Analyse bestimmt werden. Unter der Annahme

gleicher Reorganisationsenergie wie bei  $3^+$  wurde für  $103^+$  ein  $\Delta G^*$ -Wert von  $1200 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt.<sup>[209]</sup>

Wir beschließen dieses Kapitel mit der faszinierenden organischen MV-Verbindung  $104^+$  (Schema 37), die zwei Triarylamin-Redoxzentren und eine außergewöhnliche spirokonfigurierte Silicium-Brückeneinheit enthält.<sup>[210,211]</sup>



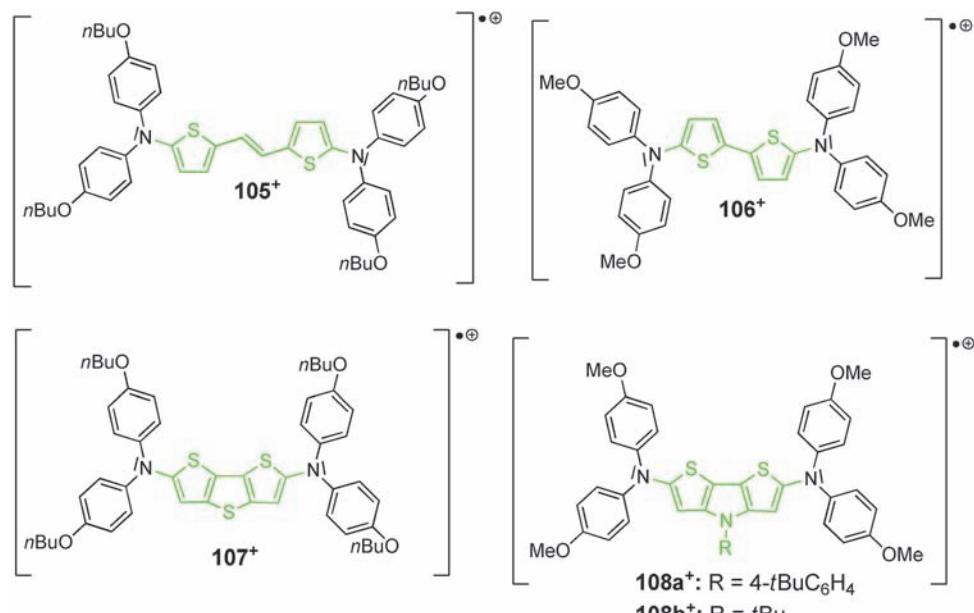
Schema 37. Bis(triarylamin)-Radikalkation  $104^+$  mit einer spirokonfigurierten Silicium-Brückeneinheit.

Trotz der rechtwinkligen Anordnung von Donor- und Akzeptor-Triarylamin bei  $104^+$  ergaben temperaturabhängige ESR-Messungen einen intramolekularen Spintransfer und damit einen Elektronentransfer mit einer Geschwindigkeit von  $4.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  bei 293 K in *n*-Butyronitril.<sup>[211]</sup> Cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril weisen mit einer Redoxpotentialaufspaltung von  $\Delta E = 160 \text{ mV}$  zwischen dem ersten und zweiten Oxidationsprozess auch auf eine signifikante Kopplung zwischen den MV-Zuständen hin.<sup>[210]</sup> Die spektrale Beobachtung der chemischen Oxidation von  $104^+$  bis hin zu einer Wellenlänge von 2000 nm zeigte hingegen keine IV-CT-Bande für das Monokation.<sup>[211]</sup> Die Gründe für das Fehlen eines mit einem CT-Prozess verbundenen optischen Übergangs könnten eine für die Beobachtung zu schwache optische Bande oder eine weiter als 2000 nm in die NIR-Region verschobene IV-CT-Bande sein. Letzteres wird durch die Tatsache gestützt, dass die Marcus-Reorganisationsenergie, die innerhalb des schwach koppelnden Klasse-II-Limits  $\tilde{\nu}_{\max}$  entspricht, aufgrund der starren Struktur dieser Spiroverbindung außergewöhnlich klein ist.

### 3.1.6. MV-Verbindungen mit Diarylamin-Redoxzentren und Thiophen-Brücken

Bis(diarylamin)-Radikalkationen mit Thiophen-Brückeneinheiten sind sehr nah mit den Bis(triarylamin)-MV-Systemen verwandt. Etliche solcher Radikalkationen ( $105^+-108^+$ , Schema 38) wurden von Barlow et al. synthetisiert und durch optische und ESR-spektroskopische Methoden auf ihr ET-Verhalten untersucht.<sup>[212]</sup>

Alle Verbindungen  $105^+-108^+$  sind stark delokalisierte Klasse-III-Systeme, deren elektronische Kopplungen mindestens 50 % höher sind als die der entsprechenden Bis(triarylamin)-Radikalkationen. Das Radikalkation  $108\text{a}^+$  zeigt z.B. die stärkste elektronische Kopplung, über die bisher berichtet wurde (siehe Tabelle 21).<sup>[212]</sup> Diese extrem hohen elektronischen Kommunikationen zwischen den Redoxzentren können auf die hochliegenden HOMOs dieser Brückeneinheiten zurückgeführt werden, die eine Delokalisierung der Ladung auf der Brücke und weniger auf den peripheren Phenyl-Einheiten hervorruft. ESR-Messungen stüt-



Schema 38. Bis(diarylamino)-Radikalkationen mit auf Thiophen basierenden Brückeneinheiten **105<sup>+</sup>–108<sup>+</sup>**.

Tabelle 21: Daten der IV-CT-Banden und elektronische Kopplungen von **105<sup>+</sup>–108<sup>+</sup>** in Dichlormethan.<sup>[212]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>
<b>105<sup>+</sup></b>	8750	9480	4375
<b>106<sup>+</sup></b>	10100	10020	5050
<b>107<sup>+</sup></b>	10500	10300	5250
<b>108a<sup>+[b]</sup></b>	12500	11600	6270

[a]  $V = \tilde{\nu}_{\max}/2$  unter der Annahme von Klasse-III-Charakter. [b] Verbindung **108b<sup>+</sup>** zeigt nahezu identische Werte.

zen ebenfalls die Annahme, dass diese MV-Verbindungen der Klasse III angehören und nicht als Brücken-oxidierte Spezies angesehen werden sollten, da die Stickstoff-Atome eindeutig die größte Spindichte in diesen Radikalkationen aufweisen.<sup>[212]</sup>

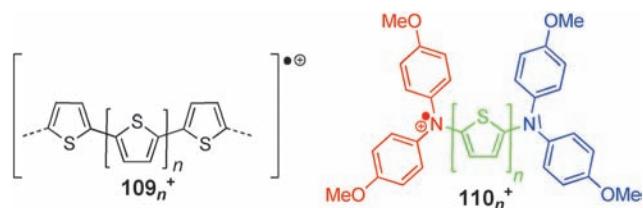
Mit den ausgezeichneten elektronischen Kopplungseigenschaften der Thiophen-Einheiten sind Oligo- und Polythiophene vielversprechende Kandidaten für elektronische Bauteile. Deshalb ist ein grundlegendes Verständnis der CT-Eigenschaften in dotierten (kationischen) Polythiophenen unerlässlich. In diesem Zusammenhang benutzten Lacroix et al. den „gemischtvalenten Ansatz“ und untersuchten das

ET-Verhalten solcher Oligomere und Polymere im Vergleich zum CT-Verhalten von Oligothiophenen des Typs **109<sub>n</sub><sup>+</sup>** (Schema 39) und den entsprechenden Bis(dianisylamin)-Radikalkationen mit verschiedenen Oligothiophenen als Brückeneinheiten (**110<sub>n</sub><sup>+</sup>**, Schema 39).<sup>[213]</sup>

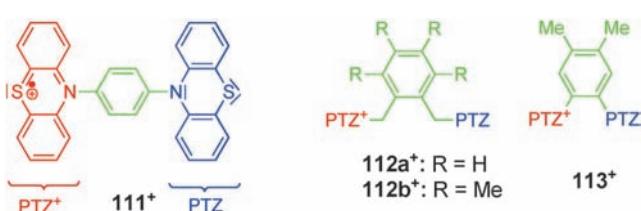
AM1-UHF-Rechnungen der Geometrie und Ladungsverteilung bei Radikalkationen **110<sub>n</sub><sup>+</sup>** zeigen deutlich, dass für kleine Brückeneinheiten (**110<sub>1</sub><sup>+</sup>** und **110<sub>2</sub><sup>+</sup>**) die Ladung symmetrisch delokalisiert ist und diese Verbindungen der Robin-Day-Klasse III zugeordnet werden können. Mit wachsender Brückenlänge ist die Ladung nicht länger symmetrisch verteilt und ab  $n > 4$  eindeutig auf den Redoxzentren lokalisiert, sodass diese Systeme Klasse-II-MV-Verbindungen sind. Ein ähnliches Verhalten findet man für die Thiophen-Oligomere **109<sub>n</sub><sup>+</sup>**, wobei die kleinen Oligomere ( $n < 13$ ) eine symmetrische Ladungsverteilung am Zentrum des Moleküls zeigen, während die Ladung bei größeren Oligomeren ( $n > 14$ ) eindeutig nahe an einem Ende der Oligomerkette lokalisiert ist.<sup>[213]</sup> Für weitere Interpretationen dieser Ergebnisse müssen jedoch zwei Umstände berücksichtigt werden: Erstens neigt die UHF-Methode dazu, Ladungslokalisierung überzubewerten, und zweitens sind Bipolarone (zweifach geladen, spingekoppelt) oder Bipolaron-Paare (zweifach geladen, nicht spingekoppelt) die Ladungsträger in Polythiophenmaterialien und nicht einzelne Ladungen (Polaronen).<sup>[214]</sup>

### 3.1.7. MV-Verbindungen mit Phenothiazin- und Dihydrodimethylphenazin-Redoxzentren

Triarylamin- und Diarylamin-Redoxzentren sind die gebräufigsten und meistuntersuchten organischen MV-Verbindungen, die aromatische Stickstoff-Redoxzentren enthalten. Während die geometrischen Veränderungen bei der Oxidation an diesen Redoxzentren klein sind, was zu einer kleinen inneren Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  führt, ist die Situation für MV-Verbindungen mit Phenothiazin- und Dihydrodimethylphenazin-Redoxzentren grundsätzlich anders. Kochi et al. untersuchten den ET-Prozess an einer Reihe von Bis(phenothiazin)-Radikalkationen (**111<sup>+</sup>–113<sup>+</sup>**, Schema 40). Die

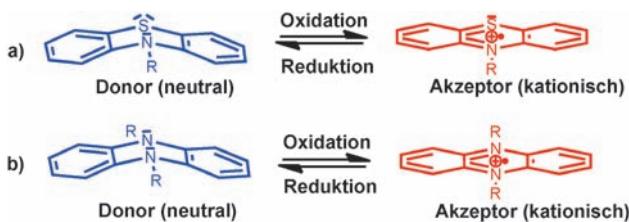


Schema 39. Positiv geladene Polythiophene **109<sub>n</sub><sup>+</sup>** und Bis(diarylamino)-Radikalkationen **110<sub>n</sub><sup>+</sup>** mit verschiedenen Oligothiophenen als Brückeneinheiten.



Schema 40. Bis(phenothiazin)-Radikalkationen **111<sup>+</sup>–113<sup>+</sup>**.

Strukturen der neutralen und oxidierten Phenothiazin-Redoxzentren in den MV-Verbindungen **111<sup>+</sup>** und **112a<sup>+</sup>** konnten durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden.<sup>[215]</sup> Die relativ hohen Reorganisationsenergien beim ET in diesen Verbindungen können auf die Planarisierung des Phenothiazin-Redoxzentrums bei der Oxidation (Schema 41) zurückgeführt werden.



Schema 41. Planarisierung bei Oxidation von a) Phenothiazin- und b) Dihydrodimethylphenazin-Redoxzentren.

Obwohl optische Analysen, ESR-Messungen und kristallographische Daten Argumente sowohl für Klasse II als auch für Klasse III liefern, ordneten Kochi et al. die MV-Verbindungen **111<sup>+</sup>–113<sup>+</sup>** der Robin-Day-Klasse II zu. Einige Ergebnisse dieser Studien sind in Tabelle 22 zusammenge-

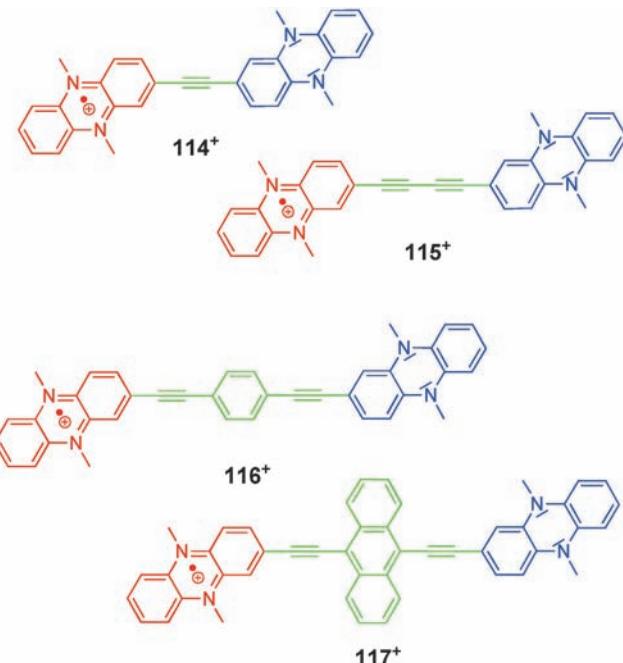
Tabelle 22: Daten der IV-CT-Banden, durch Mulliken-Hush-Analyse bestimmte elektronische Kopplung, ET-Geschwindigkeitskonstanten aus temperaturabhängigen ESR-Messungen und Redoxpotentiale von **111<sup>+</sup>–113<sup>+</sup>** in Dichlormethan.<sup>[215]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[b]</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>[c]</sup>	$k_{ET}$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[d]</sup>
<b>111<sup>+</sup></b>	10 300	860	400	0.17	$2.0 \times 10^7$
<b>112a<sup>+</sup></b>	10 600	360	530	0.14	$2.0 \times 10^7$
<b>113<sup>+</sup></b>	5600	2500	1280	0.34	$> 10^9$ <sup>[e]</sup>

[a] Im Zusammenhang mit dem Zweizustandsmodell und der Annahme eines Klasse-II-Charakters entspricht  $\tilde{\nu}_{\max} \approx \lambda$ . [b] Durch das Mulliken-Hush-Zweizustands-Einmodenmodell berechnet. [c]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox}1) - E_{1/2}(\text{Ox}2)|$  in Dichlormethan. [d] Durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestimmte ET-Geschwindigkeitskonstanten. [e] Auf der ESR-Zeitskala delokalisiert.

fasst. Besonders für Verbindung **113<sup>+</sup>** ist diese Zuordnung zweifelhaft. Ein Argument der Autoren für eine Lokalisierung der Ladung ist die Solvatochromie der IV-CT-Bande, während die große Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$ , die schmale Bandenform und die dynamische ESR-Spektroskopie für eine Delokalisierung bei **113<sup>+</sup>** sprechen.<sup>[215]</sup> Nichtsdestotrotz ist es durch den Vergleich der Bis(phenothiazin)-Radikalkationen mit ähnlich verbrückten Bis(triarylamin)-Radikalkationen wie **1<sup>+</sup>** offensichtlich, dass die hohe Reorganisationsenergie der vorher genannten MV-Verbindungen zu einer Klasse-II-Ladungsverteilung führen sollte.

Bis(dihydrodimethylphenazin)-Radikalkationen **114<sup>+</sup>–117<sup>+</sup>** (Schema 42) sind eng mit den Bis(phenothiazin)-Radikalkationen verwandt.<sup>[216]</sup> Wie in Schema 41 gezeigt, ist die prägenste Eigenschaft dieser Klasse von MV-Verbindungen ihre große Reorganisationsenergie, die zu einem gewissen Grad von der Planarisierung des Phenazin-Teils bei der



Schema 42. Bis(dihydrodimethylphenazin)-Radikalkationen mit verschiedenen ungesättigten Brücken **114<sup>+</sup>–117<sup>+</sup>**.

Oxidation herröhrt, aber, wie Kristallstrukturanalysen und Dichtefunktionalrechnungen zeigen, hauptsächlich durch C-C- und C-N-Bindungsänderungen verursacht wird.<sup>[216]</sup> Die optische Bandenformanalyse von **114<sup>+</sup>–117<sup>+</sup>** zeigt eine Verringerung der elektronischen Kommunikation mit steigender Brückenzahl, wobei die Werte für  $V$  im selben Bereich liegen wie für analoge Bis(triarylamin)-Radikalkationen mit identischen Brückeneinheiten (**3<sup>+</sup>**, **4<sup>+</sup>**, **63<sup>+</sup>** und **73a<sup>+</sup>**). Unglücklicherweise war für **116<sup>+</sup>** aufgrund starker Überlappung der IV-CT-Bande mit höherenergetischen Übergängen eine optische Analyse nicht möglich. Es ist erwähnenswert, dass die Auftragung von  $\ln V$  gegen die Zahl der Bindungen in der Brückeneinheit  $n-1$  eine lineare Beziehung mit einem fast identischen  $\beta$ -Wert (0.17) wie bei den entsprechenden Bis(triarylamin)-MV-Verbindungen (0.16) ergibt. Ungeachtet der ähnlichen elektronischen Kopplungen sind Bis(dihydrodimethylphenazin)-Radikalkationen aufgrund ihrer hohen Reorganisationsenergie Klasse-II-Verbindungen und besitzen damit höhere thermische ET-Barrieren  $\Delta G^*$  als die Triarylamin-Analoga. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die elektronische Kopplung  $V$  durch die Art der Brücke beherrscht wird, aber der Aspekt von lokalisiert/delokalisiert sowohl von der Brücke (welche primär  $V$  beeinflusst) als auch den Redoxzentren (die hauptsächlich  $\lambda$  beeinflussen) abhängt. In Tabelle 23 sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Studien an den MV-Verbindungen **114<sup>+</sup>–117<sup>+</sup>** aufgeführt.

### 3.1.8. MV-Verbindungen mit Dialkylamin-Redoxzentren

MV-Verbindungen mit Dialkylamin-Redoxzentren wurden aufgrund der Instabilität der Dialkyline bei der Oxidation weit weniger intensiv untersucht als ihre aromatischen Analoga. Das Hauptanliegen bei dieser Reihe von or-

**Tabelle 23:** Aus Mulliken-Hush-Analysen der IV-CT-Banden der Bis(dihydrophenazin)-Radikalkationen **114<sup>+</sup>**, **115<sup>+</sup>** und **117<sup>+</sup>** und des Bis(triarylamin)-Radikalkations **3<sup>+</sup>** (mit derselben Brücke wie bei **114<sup>+</sup>**) in Benzonitril abgeleitete Elektronentransferparameter.<sup>[216]</sup>

	$\lambda$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\varepsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>[b]</sup>
<b>114<sup>+</sup></b>	8500	4960	910	870	92
<b>115<sup>+</sup></b>	9200	3130	1310	600	82
<b>117<sup>+</sup></b>	8700	2240	1880	310	59
<b>3<sup>+</sup></b>	6600	10100	740	980	— <sup>[c]</sup>

[a] Bestimmt durch das Mulliken-Hush-Zweizustandsmodell mit biquadratischer Erweiterung der diabatischen Potentiale;  $\tilde{\nu}_{\max}$  ist nahezu  $\lambda$ .  
[b]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox}1) - E_{1/2}(\text{Ox}2)|$  in Benzonitril/0.2 M Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat, Vorschubgeschwindigkeit = 50 mVs<sup>-1</sup>. [c] Nicht in Benzonitril bestimmt.

ganischen MV-Verbindungen ist der Vergleich ihres ET-Verhaltens mit dem der Bis(triarylamin)-Radikalkationen mit dem Ziel, den Einfluss der Redoxzentren auf den ET zu ermitteln. Brédas et al. zeigten, dass die elektronischen Kopplungen in den Bis(dimethylamin)-Radikalkationen **33<sup>+</sup>**, **118<sup>+</sup>** und **119<sup>+</sup>** (Schema 43) ungefähr 30–70 % größer sind als die in



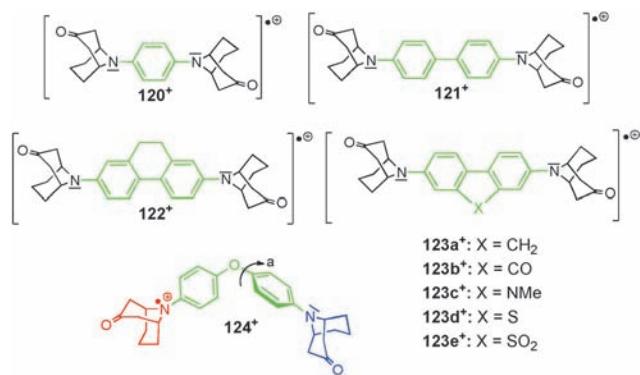
**Schema 43.** Dialkylamin-Radikalkationen **33<sup>+</sup>**, **118<sup>+</sup>** und **119<sup>+</sup>** mit ungesättigten Brücken.

den entsprechenden Bis(dianisylamin)-Radikalkationen **1<sup>+</sup>**–**3<sup>+</sup>**.<sup>[217]</sup> Diese vergrößerte Kopplung röhrt von der verminderten Delokalisierung von Ladung und Spin in die peripheren Methylgruppen bei den Bis(dimethylamin)-MV-Verbindungen her. Somit sind vermutlich die diabatischen ET-Abstände kleiner, was unmittelbar zu einer vergrößerten elektronischen Kopplung [siehe Gl. (8) und (10)] verglichen mit der von **1<sup>+</sup>**–**3<sup>+</sup>** führt, in welchen die Ladung zusätzlich über die peripheren Anisylsubstituenten delokalisiert werden kann. Die vergrößerte elektronische Kopplung bei den Bis(dimethylamin)-Radikalkationen **33<sup>+</sup>**, **118<sup>+</sup>** und **119<sup>+</sup>** verglichen mit den Bis(dianisyl)-Derivaten wird ebenfalls durch größere  $\Delta E$ -Werte abgebildet.<sup>[217]</sup>

Eine zweite ausgeprägte Eigenschaft der Bis(dimethylamin)-MV-Verbindungen ist das Auftreten einer signifikanten Schwingungsfeinstruktur der CT-Bande, wenn die Anisylsubstituenten durch Alkylgruppen (hier Methyl) ersetzt werden. Ein Vergleich von CT-Banden mit unterschiedlicher Schwingungsfeinstruktur bei verschiedenen MV-Systemen ist in Abbildung 14 (Abschnitt 3.4) gezeigt. Brédas et al. schließen vor, dass bei den Triarylamin-MV-Systemen zusätzliche niedrigfrequente Moden an den ET-Prozess gekoppelt sind und somit die Schwingungsfeinstruktur nicht aufgelöst werden kann.<sup>[217]</sup> Besonders für die Bis(triarylamine) konnte

gezeigt werden, dass symmetrische Moden zu Linienverbreiterungseffekten führen und in die quantitative Analyse der CT-Banden (zusätzlich zu den üblicherweise benutzten asymmetrischen Schwingungen) mit einzogen werden müssen.<sup>[117, 134, 217, 218]</sup>

Wie oben bereits angedeutet wurde, ist ein Problem bei der Untersuchung der Bis(dialkylamin)-Radikalkationen die Instabilität dieser Verbindungen aufgrund der  $\alpha$ -H-Abstraktion. Dieses Problem kann durch das Schützen der Amin-Redoxzentren mit Bicyclo[3.3.1]nonan-3-on-Substituenten umgangen werden, welche gemäß der Bredtschen Regel kinetisch stabil sind.<sup>[219]</sup> Nelsen und Zink et al. untersuchten die Schwingungsfeinstruktur der CT-Banden einer Reihe Bicyclo[3.3.1]nonan-3-on-geschützter Bis(dialkylamin)-Radikalkationen (**120<sup>+</sup>**–**123<sup>+</sup>**, Schema 44) Raman-Spektroskop-



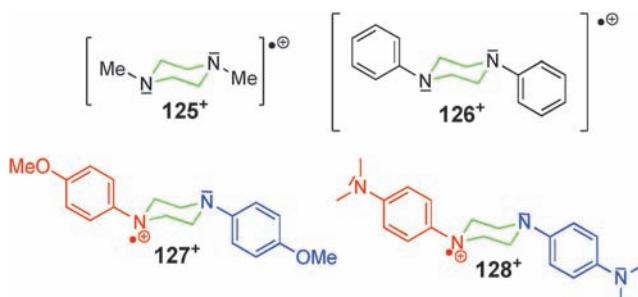
**Schema 44.** Dialkylamin-Radikalkationen, die durch Bicyclo[3.3.1]nonan-3-on-Substituenten geschützt sind (**120<sup>+</sup>**–**124<sup>+</sup>**).

pie von **120<sup>+</sup>** verdeutlicht die Wichtigkeit von symmetrischen Schwingungsmoden, die auch an den Intervalenz-Übergang gekoppelt sind. Sowohl die Resonanz-Raman-Intensitäten der Moden als auch das elektronische Spektrum konnten durch zeitabhängige quantenchemische Ansätze erfolgreich berechnet werden.<sup>[220]</sup> Für die CT-Banden von **121<sup>+</sup>**–**123<sup>+</sup>** wurde eine gute Übereinstimmung der experimentellen (optischen) Daten mit  $\tilde{\nu}_{\max}$  gefunden, das durch die NICG-Methode (siehe Abschnitt 2.3) berechnet wurde.<sup>[221]</sup>

Obwohl alle Bis(dialkylamin)-Radikalkationen **121<sup>+</sup>**–**123<sup>+</sup>** eindeutig delokalisierte Klasse-III-MV-Verbindungen mit ziemlich intensiven schwingungsaufgelösten CT-Banden sind, ist Verbindung **124<sup>+</sup>** (Schema 44) mit einer Diphenyl-ether-Brückeneinheit eine schwach gekoppelte, lokalisierte Klasse-II-Verbindung mit einer schwachen, aber breiten und symmetrischen IV-CT-Bande bei  $\tilde{\nu}_{\max} = 10600 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\varepsilon = 720 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[222]</sup> (zum Vergleich: Alle CT-Banden der delokalisierten Radikalkationen **121<sup>+</sup>**–**123<sup>+</sup>** haben Extinktionskoeffizienten von mindestens  $\varepsilon > 40000 \text{ cm}^{-1}$  bei vergleichbaren Energien).<sup>[221]</sup> Die Entkopplung bei **124<sup>+</sup>** kommt hauptsächlich von einer Verdrillung um die C-O-Bindung zwischen dem neutralen Dialkylanilin-Teil und den freien Elektronenpaaren am Sauerstoff. Man erhält durch eine Mulliken-Hush-Analyse der optischen Daten zusammen mit AM1-berechneten Dipolmomenten eine elektronische Kopplung von  $V = 810 \text{ cm}^{-1}$  in Dichlormethan.<sup>[222]</sup> Aufgrund der Tatsache, dass AM1-Rechnungen einen Torsionswinkel

von  $\alpha = 82^\circ$  bei der optimierten Struktur voraussagen und unter der Annahme der üblichen  $\cos\alpha$ -Abhängigkeit von  $V$  ist die experimentell bestimmte elektronische Kopplung überraschend groß. Dies kann durch den niederfrequenten Charakter der Torsionsmode und einer relativ flachen Energiefläche für die Torsion erklärt werden. Dies erlaubt dem System, den Torsionswinkel für die ET-Prozesse sehr leicht zu verkleinern und damit die elektronische Kopplung aufgrund der Cosinus-Beziehung drastisch zu vergrößern (z.B.  $\cos 82^\circ = 0.14$ ;  $\cos 70^\circ = 0.34$ ).<sup>[222]</sup>

Piperazin-verbrückte Diamin-Radikalkationen können auch als Bis(dialkylanilin)-MV-Verbindungen aufgefasst werden, wenngleich sie durch Alkylgruppen verbrückt sind. In der Reihe  $125^+ - 128^+$  (Schema 45) kann ein Wechsel von



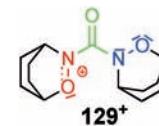
Schema 45. Diamin-Radikalkationen mit Piperazin-Brücken  $125^+ - 128^+$ .

Klasse III ( $125^+$  und  $126^+$ ) nach Klasse II ( $127^+$  und  $128^+$ ) in Acetonitril beobachtet werden.<sup>[223,224]</sup> Brouwer et al. zeigten durch Resonanz-Raman-Spektroskopie und Ab-initio-Rechnungen, dass die Piperazin-Brückeneinheit sowohl im neutralen als auch im oxidierten Zustand eine symmetrische Sesselkonformation aufweist, während die Stickstoff-Atome in neutraler Form stark pyramidal, aber im Kation nahezu planar koordiniert sind.<sup>[225]</sup> Daher ist der Elektronentransfer mit einer großen Reorganisationsenergie verbunden. Die Art der Substituenten an der Piperazin-Brückeneinheit bestimmt den lokalisierten/delokalisierten Charakter der Radikalkationen: Elektronenschiebende, aromatische Substituenten wie Dimethylanilin oder Anisol am Piperazin-Stickstoffatom stabilisieren die positive Ladung und führen zu einer Lokalisierung an einem Redoxzentrum. Daher gibt es einen Übergang von Klasse III zu II, wenn man elektronenschiebende Substituenten wie OMe ( $127^+$ ) oder NMe<sub>2</sub> ( $128^+$ ) in die Phenylringe von  $126^+$  einführt.

Leider wurde das ET-Verhalten von  $125^+ - 128^+$  nicht im Detail erforscht, und basierend auf Untersuchungen der Absorptionsspektren waren nur eher qualitative Einschätzungen möglich. Ein typischer optischer Übergang für dialkylsubstituierte Radikalkationen bei ca. 500 nm im UV/Vis-Spektrum diente als Hauptkriterium für die Klassifikation der Verbindungen zu lokalisiert oder delokalisiert.<sup>[224]</sup> Von der Absorptionsbande abgesehen untermauern temperaturabhängige ESR-Messungen in Dichlormethan zumindest die Einordnung von  $128^+$  als lokalisierte Klasse-II-MV-Verbindung.<sup>[223]</sup>

Eine Carbonylgruppe wirkt aufgrund ihrer kreuzkonjugierten Natur als entkoppelnde Brücke im Bis(hydroxylamin)-Radikalkation  $129^+$  (Schema 46).<sup>[223,226]</sup> Obwohl der Abstand zwischen den Redoxzentren sehr klein ist, haben Nelsen et al. Kriterien gefunden, um  $129^+$  als lokalisierte Klasse-II-MV-Verbindung einzustufen. Zwei Gründe können dazu beitragen: Erstens sagen zahlreiche Untersuchungen an Radikalkationen von Harnstoff-Derivaten<sup>[227]</sup> sowie semiempirische MO-Rechnungen voraus, dass die neutrale Hydroxylamin-Carbonyl-Konjugation sehr stark ist, während das oxidierte Hydroxylamin die gesamte Spindichte trägt und um ca. 90° aus der Ebene herausgedreht ist, was zu einer schwachen Resonanzwechselwirkung führt. Zweitens implizieren solvatochrome Untersuchungen der IV-CT-Bande von  $129^+$  aufgrund der enormen Umstrukturierung während des Ladungstransfers eine relative hohe innere Reorganisationsenergie.<sup>[226]</sup> Außerdem wurde der lokalisierte Charakter von  $129^+$  experimentell durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestätigt.<sup>[226]</sup>

amin)-Radikalkation  $129^+$  (Schema 46).<sup>[223,226]</sup> Obwohl der Abstand zwischen den Redoxzentren sehr klein ist, haben Nelsen et al. Kriterien gefunden, um  $129^+$  als lokalisierte Klasse-II-MV-Verbindung einzustufen. Zwei Gründe können dazu beitragen: Erstens sagen zahlreiche Untersuchungen an Radikalkationen von Harnstoff-Derivaten<sup>[227]</sup> sowie semiempirische MO-Rechnungen voraus, dass die neutrale Hydroxylamin-Carbonyl-Konjugation sehr stark ist, während das oxidierte Hydroxylamin die gesamte Spindichte trägt und um ca. 90° aus der Ebene herausgedreht ist, was zu einer schwachen Resonanzwechselwirkung führt. Zweitens implizieren solvatochrome Untersuchungen der IV-CT-Bande von  $129^+$  aufgrund der enormen Umstrukturierung während des Ladungstransfers eine relative hohe innere Reorganisationsenergie.<sup>[226]</sup> Außerdem wurde der lokalisierte Charakter von  $129^+$  experimentell durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestätigt.<sup>[226]</sup>

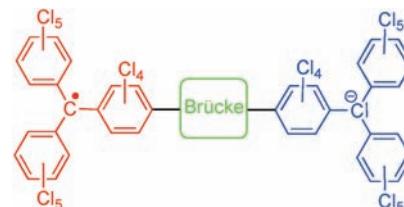


Schema 46. Bis(hydroxylamin)-Radikalkation  $129^+$  mit einer Carbonyl-Brückeneinheit.

### 3.2. Organische MV-Verbindungen mit Kohlenstoff-basierten Redoxzentren

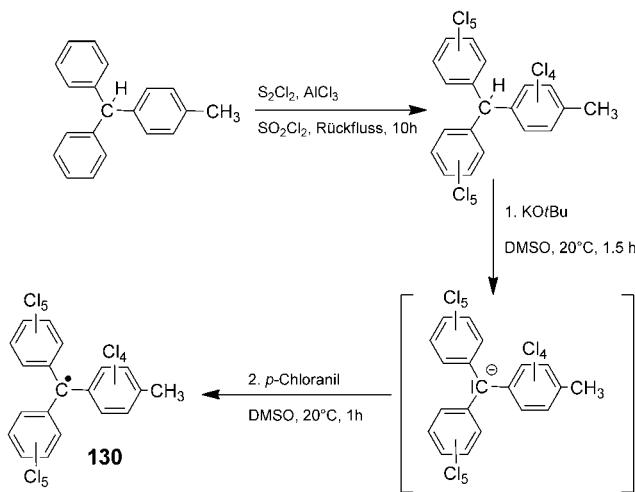
#### 3.2.1. Bis(perchlortriphenylmethyl)-Radikalanionen

Der offensichtliche Charakter organischer MV-Verbindungen limitiert die Wahl des Redoxzentrums auf eine kleine Anzahl von Atomgruppen, die stabile Radikale bilden



können. Auch wenn in dieser Hinsicht Stickstoff das wichtigste Element ist, gibt es einige andere Nichtmetalle, die relativ stabile Radikalspezies ausbilden können. Zu diesen zählen organische Redoxzentren, bei denen die Ladung oder der Spin hauptsächlich an Kohlenstoffzentren lokalisiert ist, wobei allerdings einige „Tricks“ zur Stabilisierung der Radikale in diesen Fällen benutzt werden müssen. Einer dieser „Tricks“ ist die Einführung von Substituenten, die diese Kohlenstoff-Radikalzentren beständig machen. Beeindruckende Beispiele sind perchlorierte Triphenylmethyl-Radikale (PCTM), die gegenüber vielen chemischen Reaktionen und Reaktionsbedingungen inert sind.<sup>[228–231]</sup> Die Inertheit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit mit einer geschätzten Lebensdauer von 100 Jahren führt von sechs *ortho*-Chlor-substituenten her, die das Radikalzentrum perfekt abschirmen. Darüber hinaus ist der Überlapp des  $\pi$ -Orbitals der perchlorierten Phenylringe mit dem zentralen Kohlenstoff-p-Orbital aufgrund großer Torsionswinkel vermindert, was dazu

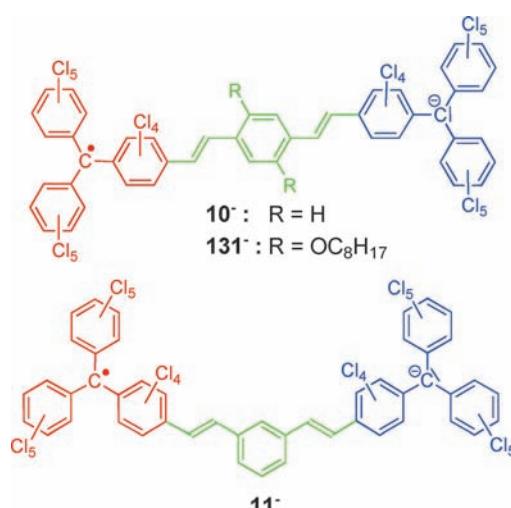
führt, dass die meiste Spindichte am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Seit Ballester et al. in den 60er Jahren ein einfaches und regioselektives Chlorierungsreagens entwickelt haben, werden PCTM-Radikale häufig als Redoxzentren in MV-Verbindungen oder anderen Donor-Akzeptor-Verbindungen verwendet. PCTM-Radikale sind ideale Verbindungen für das Design von Polyyradikalen und High-Spin-Systemen mit interessanten magnetischen Eigenschaften. Der Schlüsselschritt der Synthese von PCTM-Radikalen ist die Perchlorierung mit dem BMC-Reagens<sup>[92,232]</sup> welches selektiv ungesättigte Kohlenstoffatome chloriert. Anschließend wird das *in situ* gebildete Anion durch Oxidation mit Iod oder *p*-Chloranil radikalisiert (Schema 47). Das PCTM-Radikal



**Schema 47:** Schlüsselschritte der Synthese des PCTM-Radikals **130**: selektive Perchlorierung aller ungesättigten Kohlenstoff-H-Atome mit dem BMC-Reagens und Bildung des Radikals durch Deprotonierung des  $\alpha$ -H-Atoms mit  $\text{KO}t\text{Bu}$  in DMSO und anschließender Oxidation des *in situ* erzeugten Carbanions mit *p*-Chloranil.

**130** kann am Methylsubstituenten weiter funktionalisiert werden und ist ein Beispiel für einen wichtigen Baustein in der Synthese von Bis(PCTM)-Radikal anionen. Wegen Problemen bei der Charakterisierung von Radikalen mittels NMR-Spektroskopie wird die Radikalierung meist erst im letzten Schritt durchgeführt.

Veciana et al. synthetisierten drei Bis(PCTM)-Radikal anionen (**10**<sup>−</sup>, **11**<sup>−</sup> und **131**<sup>−</sup>, Schema 48) und untersuchten das ET-Verhalten dieser MV-Verbindungen durch optische Analyse ihrer IV-CT-Banden sowie durch ESR-Experimente mit Fokus auf den Einfluss der Topologie (*para* vs. *meta*).<sup>[3,233,234]</sup> Die Radikal anionen wurden für die optischen Untersuchungen durch Spektroelektrochemie in Dichlormethan/0.1M TBAH erzeugt. Bei den MV-Verbindungen **10**<sup>−</sup> und **131**<sup>−</sup> kann eine schwache IV-CT-Bande in der NIR-Region des Absorptionsspektrums beobachtet werden, während für die *meta*-substituierte (nicht-Kekulé) MV-Spezies **11**<sup>−</sup> eine solche fehlt, was ein klares Anzeichen für eine sehr schwache elektronische Kopplung ist. Gestützt wird diese Interpretation durch temperaturabhängige ESR-Messungen, die keinen Hinweis für eine elektronische Kopplung bei **11**<sup>−</sup> geben, während bei **10**<sup>−</sup> ( $V=121 \text{ cm}^{-1}$ ) und **131**<sup>−</sup> ( $V=100 \text{ cm}^{-1}$ )



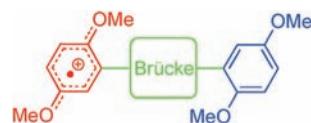
**Schema 48:** Bis(PCTM)-Radikal anionen **10**<sup>−</sup>, **11**<sup>−</sup> und **131**<sup>−</sup>.

schwache elektronische Kopplungen gefunden werden konnten. Das Anbringen elektronenliefernder Octyloxy-Substituenten hatte nur wenig Einfluss auf die elektronische Kopplung. Die steht im Gegensatz zum Verhalten des Triarylamino-Radikalkations **63**<sup>+</sup>, bei dem Methyl-Donorgruppen, die an der Brücke angebracht wurden, die elektronische Kopplung durch Anhebung der Brücken-HOMO-Energie verstärkten. Diesen Unterschied kann man verstehen, wenn man annimmt, dass der ET beim Radikal anion **131**<sup>−</sup> durch das Brücken-LUMO vermittelt wird, das in geringerem Maß durch Donor-Substituenten beeinflusst wird als das HOMO. Erst kürzlich wurde eine Reihe von Bis(perchlor triphenylmethyl)-Radikalen mit unterschiedlich langen Oligo(phenylenevinyl)-Brücken mittels temperaturabhängiger ESR-Spektroskopie untersucht. Aus dieser Studie wurde auf einen Übergang von Superaustausch zum Hopping für längere Brücken geschlossen.<sup>[235]</sup>

PCTM-Radikale werden auch als Akzeptor-Zentren in neutralen organischen MV-Verbindungen eingesetzt. Aufgrund der ungewöhnlichen Charakteristika dieser Klasse von Verbindungen wird dieses Thema separat in Abschnitt 3.5 behandelt.

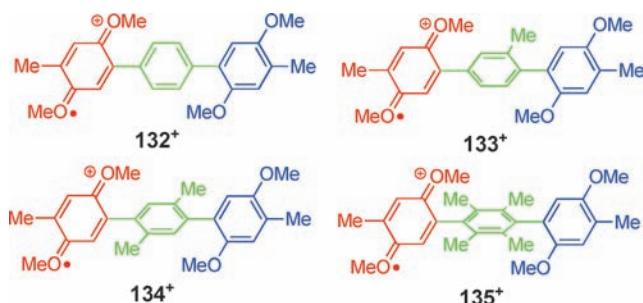
### 3.2.2. Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen

Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen sind die am meisten untersuchten organischen MV-Verbindungen mit



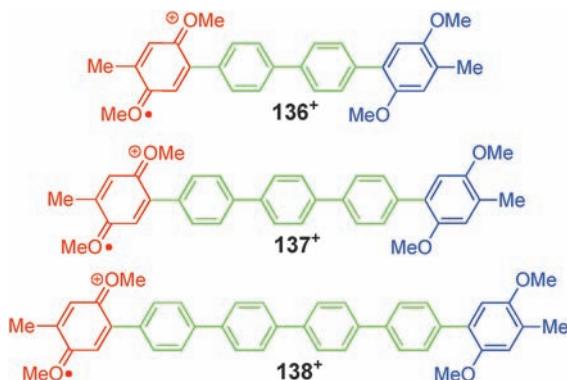
Kohlenstoff-Redoxzentren. 1,4-Dimethoxybenzol wird hier aufgrund der Tatsache, dass das ganze Redoxzentrum vom ladungsdelokalisierten Kohlenstoffringssystem beherrscht wird, als „Kohlenstoff-Redoxzentrum“ klassifiziert. Die Oxidation der 1,4-Dimethoxybenzol-Redoxzentren ist auf-

grund des Übergangs von einer benzoiden zu einer chinoiden Struktur mit großen Veränderungen der Bindungslängen verbunden. Für diese Klasse von MV-Verbindungen wird daher eine relativ große innere Reorganisationsenergie erwartet. Kochi et al. haben viele Bis(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-Radikalkationen wie **132<sup>+</sup>–144<sup>+</sup>** (Schema 49–Schema 52) synthetisiert und deren ET-Verhalten durch optische, elektrochemische und temperaturabhängige ESR-Messungen untersucht.<sup>[192]</sup>



**Schema 49.** Bis(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-Radikalkationen **132<sup>+</sup>–135<sup>+</sup>** mit unterschiedlich substituierten Phenyl-Brückeneinheiten.

In den MV-Radikalkationen **132<sup>+</sup>–135<sup>+</sup>** (Schema 49) ist der Abstand zwischen den Redoxzentren identisch. Der Einfluss der Brückkonformation wurde durch eine schrittweise Erhöhung des Diederwinkels zwischen dem



**Schema 50.** Bis(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-Radikalkationen **136<sup>+</sup>–138<sup>+</sup>** mit wachsender Phenyl-Brückenzänge.

Donor- und dem Brücken- $\pi$ -System durch Einführen einer zunehmenden Zahl an Methylsubstituenten getestet. Wie aus der Mulliken-Hush-Analyse der entsprechenden IV-CT-Banden folgt, geht die verminderte Konjugation der Donor-, Akzeptor- und Brücken-Systeme bei **132<sup>+</sup>–135<sup>+</sup>** mit einer abnehmenden elektronischen Kopplung  $V$  einher (Tabelle 24).<sup>[192]</sup> Mit abnehmender Kopplung steigen die Reorganisationsenergien in der Reihe **132<sup>+</sup> < 133<sup>+</sup> < 134<sup>+</sup> < 135<sup>+</sup>**. Das ist ein interessanter Aspekt, wo doch in dieser Serie von Verbindungen der Abstand zwischen den Redoxzentren konstant gehalten wurde und damit auch die Lösungsmittelreorganisationsenergie konstant sein sollte [siehe Gl. (1)]. Daraus könnte man folgern, dass die innere Reorganisa-

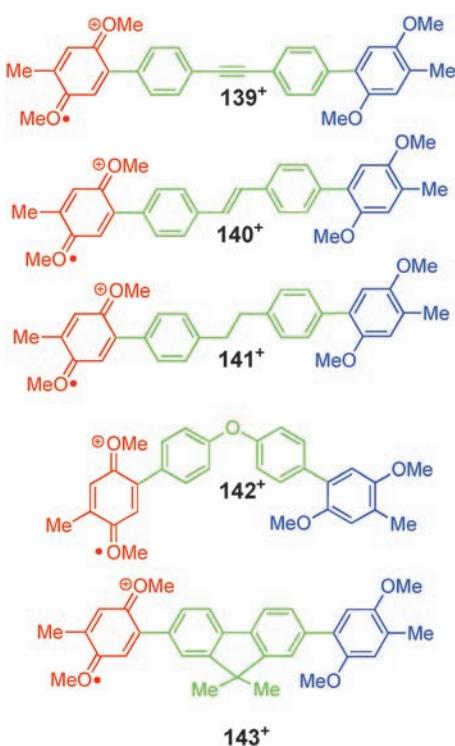
**Tabelle 24:** Daten der IV-CT-Banden, durch Mulliken-Hush-Analyse bestimmte Werte für die elektronische Kopplung, ET-Geschwindigkeitskonstanten (durch ESR bestimmt,  $k_{ET}(\text{ESR})$ , sowie berechnet mittels aus Mulliken-Hush-Rechnungen abgeleiteten elektronischen Kopplungen,  $k_{ET}(\text{MH})$ ) und Redoxpotentialdifferenzen.<sup>[192,236,237]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\varepsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{ET}(\text{MH})$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$k_{ET}(\text{ESR})$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>[b]</sup>
<b>132<sup>+</sup></b>	6370	3900	760	$1 \times 10^{10}$	$> 10^{10}$	110
<b>133<sup>+</sup></b>	7870	780	377	$4 \times 10^8$	$10^8$ – $10^9$	90
<b>134<sup>+</sup></b>	8000	490	325	$3 \times 10^8$	$10^8$	— <sup>[c]</sup>
<b>135<sup>+</sup></b>	8260	220	170	$9 \times 10^7$	$10^8$	— <sup>[c]</sup>
<b>136<sup>+</sup></b>	6800	4200	430	$2 \times 10^9$	$3 \times 10^9$	— <sup>[c]</sup>
<b>137<sup>+</sup></b>	6710	1900	217	$8 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	— <sup>[c]</sup>
<b>138<sup>+</sup></b>	— <sup>[d]</sup>	— <sup>[d]</sup>	— <sup>[d]</sup>	— <sup>[d]</sup>	$3 \times 10^7$	— <sup>[c]</sup>
<b>139<sup>+</sup></b>	7040	2600	327	$9 \times 10^8$	$10^8$	— <sup>[c]</sup>
<b>140<sup>+</sup></b>	5290	17200	618	$2 \times 10^{10}$	$10^8$ – $10^9$	— <sup>[c]</sup>
<b>141<sup>+</sup></b>	— <sup>[d]</sup>	— <sup>[d]</sup>	— <sup>[d]</sup>	— <sup>[d]</sup>	$5 \times 10^7$	— <sup>[c]</sup>
<b>142<sup>+</sup></b>	7520	2300	270	$4 \times 10^8$	$10^8$ – $10^9$	— <sup>[c]</sup>
<b>143<sup>+</sup></b>	5620	10700	630	$2 \times 10^{10}$	$10^8$ – $10^9$	65
<b>144<sup>+</sup></b>	4660	4800	2330 <sup>[e]</sup>	— <sup>[f]</sup>	—	290
<b>145<sup>+</sup></b>	6700	1200	400	— <sup>[f]</sup>	$> 10^8$	— <sup>[c]</sup>

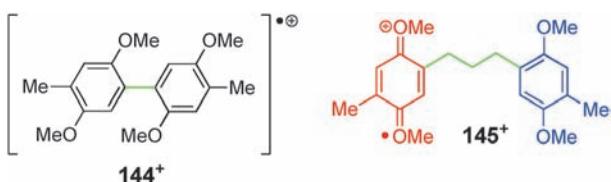
[a] Die Radikalkationen wurden durch chemische Oxidation mit OMNSbCl<sub>6</sub><sup>[238]</sup> in Dichlormethan erzeugt.<sup>[192]</sup> (OMN = 2,3,8,9-Tetrahydro-1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyltetracen). [b]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox1}) - E_{1/2}(\text{Ox2})|$  in Dichlormethan/0.1 M TBAH.<sup>[192,236]</sup> [c] Es wurde keine Redoxpotentialaufspaltung beobachtet.<sup>[192,236,237]</sup> [d] Aufgrund von überlappenden Banden war keine Bandenanalyse möglich.<sup>[192]</sup> [e] Bestimmt durch  $V = \tilde{\nu}_{\text{max}}/2$ . [f] Nicht berechnet.

tionsenergie möglicherweise aufgrund eines unterschiedlichen Diederwinkels zwischen Dimethoxybenzol und der Brücke im geladenen und neutralen Zustand steigt. Diese Klasse von Verbindungen ist einer der wenigen Fälle, in denen die ET-Geschwindigkeitskonstanten sowohl durch temperaturabhängige ESR-Messungen als auch durch optische Analysen der IV-CT-Banden bestimmt wurden.<sup>[192]</sup> Wie man Tabelle 24 entnehmen kann, zeigen die mit beiden Methoden abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten qualitative Übereinstimmung und verlaufen bei **132<sup>+</sup>–135<sup>+</sup>** parallel der elektronischen Kopplung.

Die Abstandsabhängigkeit bei Bis(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-Radikalkationen wurde anhand der Reihe **132<sup>+</sup>–136<sup>+</sup>–138<sup>+</sup>** (Schema 50) untersucht, wobei die Brücke schrittweise um eine Phenyl-Einheit erweitert wurde.<sup>[192]</sup> Leider ist eine optische Analyse der IV-CT-Bande von **138<sup>+</sup>** mit vier Phenyl-Brückeneinheiten aufgrund der starken Bandenüberlappung nicht möglich. Die elektronische Kopplung nimmt mit steigender Brückenzänge zu, und folglich sinkt die Geschwindigkeitskonstante im selben Maß (siehe Tabelle 24). Alle Phenyl-verbrückten MV-Verbindungen haben wesentlich kleinere Reorganisationsenergien als ihre Analoga mit Tolyl- (**133<sup>+</sup>**), Xylyl- (**134<sup>+</sup>**) und Duryl- (**135<sup>+</sup>**) Brückeneinheiten, weil **132<sup>+</sup>–136<sup>+</sup>–138<sup>+</sup>** viel leichter planare Konformationen bilden. In den MV-Radikalkationen **139<sup>+</sup>–143<sup>+</sup>** (Schema 51) wurde die Art der Verknüpfung der Brückeneinheiten variiert, um den Einfluss auf den ET zu testen. Alle Verbindungen **139<sup>+</sup>–143<sup>+</sup>** sind Klasse-II-MV-Verbindungen und zeigen IV-CT-Banden in der NIR-Region. Uglücklicherweise ist diese Bande bei **141<sup>+</sup>** durch einen höherenergetischen Übergang verdeckt, was eine Bandenanalyse unmöglich macht. Wie man an den optischen Daten



Schema 51. Bis(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-Radikalkationen 139<sup>+</sup>–143<sup>+</sup> mit verschiedenen Brückeneinheiten.

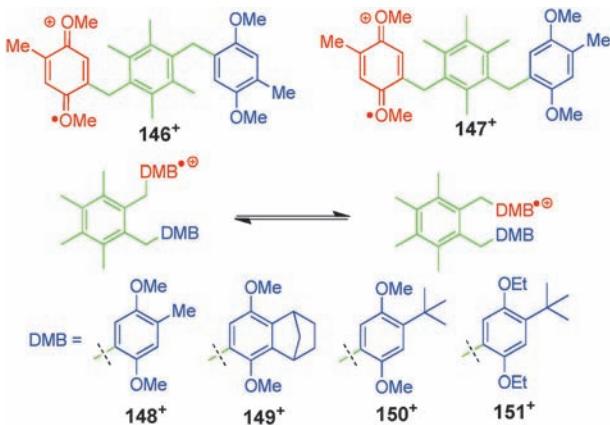


in Tabelle 24 sehen kann, hängt die Reorganisationsenergie  $\lambda$  ( $=\tilde{\nu}_{\max}$ ) stark von der Art der Brücke ab. Im Einzelnen findet man für die Stilben-verbrückte MV-Verbindung 140<sup>+</sup> eine signifikant kleinere Reorganisationsenergie als für die Tolan-verbrückte (139<sup>+</sup>), und die elektronische Kopplung bei 140<sup>+</sup> ist fast doppelt so hoch wie bei 139<sup>+</sup>. Diese Resultate stimmen mit den Ergebnissen der Mulliken-Hush-Analyse von Barlow et al.<sup>[152,158]</sup> für die entsprechenden Bis(triarylamin)-Radikalkationen 3<sup>+</sup> und 12<sup>+</sup> (siehe Abschnitt 3.1.5) überein. Dementsprechend ist die durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestimmte ET-Geschwindigkeit bei 140<sup>+</sup> deutlich größer, als bei 139<sup>+</sup> (Tabelle 24).

Zudem ist die IV-CT-Bande von 143<sup>+</sup> im Vergleich zu 136<sup>+</sup> wegen der Fluoren-Brücke, die eine Planarisierung der Biphenyl-Brückeneinheit erzwingt und so zu einer abnehmenden inneren Reorganisationsenergie von 143<sup>+</sup> führt, zu niedrigerer Energie hin verschoben. Wie man an den Ergebnissen der Mulliken-Hush-Analyse in Tabelle 24 sehen kann, ist die elektronische Kopplung für 143<sup>+</sup> viel größer als für das entsprechende Biphenyl-verbrückte Radikalkation 136<sup>+</sup>. Die Beobachtung von zwei getrennten Oxidationskur-

ven in cyclovoltammetrischen Experimenten ( $\Delta E = 65$  mV) ist ein weiterer Hinweis für eine stärkere Kopplung bei 143<sup>+</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt die Diphenylether-verbrückte MV-Verbindung 142<sup>+</sup> eine IV-CT-Bande, die zu höherer Energie hin verschoben ist (= höhere Gesamtorganisationsenergie  $\lambda$ ) sowie eine recht kleine elektronische Kopplung  $V$ . Beide Effekte sind wahrscheinlich auf eine Verdrillung um die Sauerstoff-Phenyl-Bindung auf der reduzierten Redox-Seite zurückzuführen, ähnlich wie bei den entsprechenden Bis(dialkylaminophenylether)-Radikalkationen 124<sup>+</sup> (Abschnitt 3.1.8). Auch wenn eine optische Analyse von 141<sup>+</sup> nicht möglich war, ist die durch ESR-Messungen bestimmte ET-Geschwindigkeitskonstante relativ klein, woraus man eine kleine elektronische Kopplung ableiten kann.

Kochi et al. nutzten die Röntgenkristallographie, um den Grad der Lokalisierung bzw. Delokalisierung der positive Ladung in einer Reihe von Bis(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-Radikalkationen (132<sup>+</sup>, 136<sup>+</sup> und 143<sup>+</sup>–145<sup>+</sup>, Schema 49–Schema 52) abzuschätzen.<sup>[236,237]</sup> Infolge der großen inneren



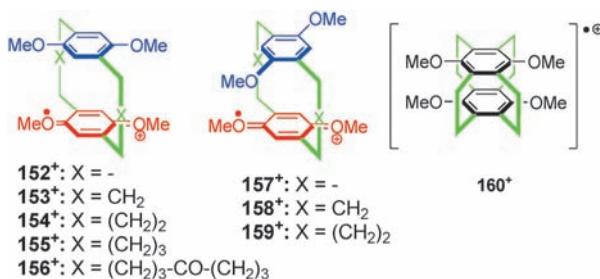
Schema 53. Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen 146<sup>+</sup>–151<sup>+</sup> mit ortho-, meta- und para-verknüpften Phenyl-Brücken.

Reorganisationsenergie sind 1,4-Dimethoxybenzol-Redoxzentren perfekte Kandidaten für diese analytische Methode, weil sie bei Oxidation starke strukturelle Änderungen ihrer Bindungslänge erfahren. Die strukturellen Parameter für die neutrale benzoide und die radikalkationische chinoide Struktur des Redoxzentrums wurden durch Röntgenkristallographie geeigneter Modellverbindungen bestimmt. Unter der Annahme, dass die Veränderung der Bindungslängen und -winkel linear mit dem Anteil der positive Ladung korreliert, kann die Ladungsverteilung in den MV-Systemen aus Strukturparametern berechnet werden. Dieses Prozedere führt eindeutig zu einer Delokalisierung der Ladung bei 144<sup>+</sup> mit 50%iger Ladungsverteilung auf jedem Redoxzentrum. Dieser Klasse-III-Charakter könnte auch durch die große Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E = 290$  mV<sup>[157]</sup> und durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestätigt werden. Außerdem zeigt das Radikalkation 144<sup>+</sup> eine für delokalisierte Systeme typische nicht-Gauß-förmige CT-Bande bei niedriger Energie.<sup>[237]</sup>

Während die Röntgenkristallographie einen Klasse-III-Charakter für 144<sup>+</sup> voraussagt, weist sie den Verbindungen

**136<sup>+</sup>** und **145<sup>+</sup>** Klasse II zu, bei welchen ein Redoxzentrum die gesamte Ladung trägt und das andere neutral bleibt.<sup>[237]</sup> Diese Einordnung wird auch durch optische, ESR- und cyclovoltammetrische Daten gestützt (Tabelle 24). Der vergleichsweise hohe Wert für die elektronische Kopplung bei **145<sup>+</sup>** mit einer gesättigten Propylen-Brücke ist wahrscheinlich auf Beiträge von Konformeren zurückzuführen, bei denen ein signifikanter ET durch den Raum durch eine Face-to-face-Anordnung der aromatischen Redoxzentren ermöglicht wird. Diese Vermutung wurde jedoch nicht experimentell untermauert. Für die Verbindungen **132<sup>+</sup>** und **143<sup>+</sup>** ergaben röntgenkristallographische Daten eindeutig eine asymmetrische Ladungsverteilung. Gemäß dieser Analysen zeigt **132<sup>+</sup>** eine Ladungsverteilung von 20%:80% für beide Redoxzentren.<sup>[237]</sup> Deshalb kann man **132<sup>+</sup>** als Klasse-II/III-Grenzverbindung bezeichnen. Auch für **143<sup>+</sup>** zeigen die röntgenkristallographischen Daten deutlich eine asymmetrische Ladungsverteilung, eine quantitative Analyse ergab jedoch eine nicht nur an den Redoxzentren (20%:35%), sondern auch auf der Fluoren-Brücke lokalisierte Ladung (45%).<sup>[236]</sup> Deshalb liegt **143<sup>+</sup>** sehr nah an der Klasse II/III, und man kann einen sehr kleinen effektiven ET-Abstand vermuten.

Da 1,4-Dimethoxybenzol-Redoxzentren planare  $\pi$ -Systeme besitzen, sind sie geeignete Kandidaten, um intramolekulare Wechselwirkungen durch den Raum zu untersuchen, vorausgesetzt es ist eine Konformation mit cofacialer Anordnung der Redoxzentren möglich. In diesem Zusammenhang haben Kochi et al. den ET-Prozess einer Reihe von Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen untersucht (**146<sup>+</sup>–151<sup>+</sup>**, Schema 53).<sup>[239]</sup> Während die MV-Verbindungen



**Schema 54.** Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Paracyclophan-MV-Verbindungen **152<sup>+</sup>–160<sup>+</sup>**, die durch ESR/ENDOR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht wurden.

**146<sup>+</sup>** und **147<sup>+</sup>** über eine starre Brücke miteinander verbunden sind, welche eine Face-to-face-Anordnung der Redoxzentren verhindert, ist eine solche Konformation bei den *ortho*-verbrückten Radikalkationen **148<sup>+</sup>–151<sup>+</sup>** möglich. Der *tert*-Butyl-Substituent bei **150<sup>+</sup>** und **151<sup>+</sup>** und der bicyclische Substituent bei **149<sup>+</sup>** erhöhen die sterische Hinderung der Redoxzentren und behindern dadurch gute  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und folglich auch den ET durch den Raum.

Die Absorptionsspektren aller MV-Verbindungen mit einer *ortho*-substituierten Brückeneinheit (**148<sup>+</sup>–151<sup>+</sup>**) zeigen eine IV-CT-Bande in der NIR-Region, während für die *para*- und *meta*-verbrückten Verbindungen **146<sup>+</sup>** und **147<sup>+</sup>** keine solche Bande beobachtet werden kann (Tabelle 25). Daher kann man annehmen, dass die elektronische Kopplung bei

**Tabelle 25:** Daten der IV-CT-Banden, durch Mulliken-Hush-Analyse bestimmte Werte für die elektronische Kopplung, ET-Geschwindigkeitskonstanten (bestimmt durch ESR,  $k_{ET}(\text{ESR})$ , sowie berechnet mittels aus Mulliken-Hush-Rechnungen abgeleiteten elektronischen Kopplungen,  $k_{ET}(\text{MH})$ ) und Redoxpotentialaufspaltungen der Radikalkationen **148<sup>+</sup>–151<sup>+</sup>**.<sup>[239]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	V [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{ET}(\text{MH})$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{ET}(\text{ESR})$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [mV] <sup>[f]</sup>
<b>148<sup>+</sup></b>	6250	1100	760	$4 \times 10^9$ <sup>[c]</sup>	$> 10^9$ <sup>[c]</sup>	160
<b>149<sup>+</sup></b>	8930	320	400	$2 \times 10^7$ <sup>[d]</sup>	$4 \times 10^7$ <sup>[d]</sup>	— <sup>[g]</sup>
<b>150<sup>+</sup></b>	10950 <sup>[a]</sup>	360	— <sup>[b]</sup>	— <sup>[b]</sup>	— <sup>[e]</sup>	80
<b>151<sup>+</sup></b>	10720 <sup>[a]</sup>	170	— <sup>[b]</sup>	— <sup>[b]</sup>	— <sup>[e]</sup>	90

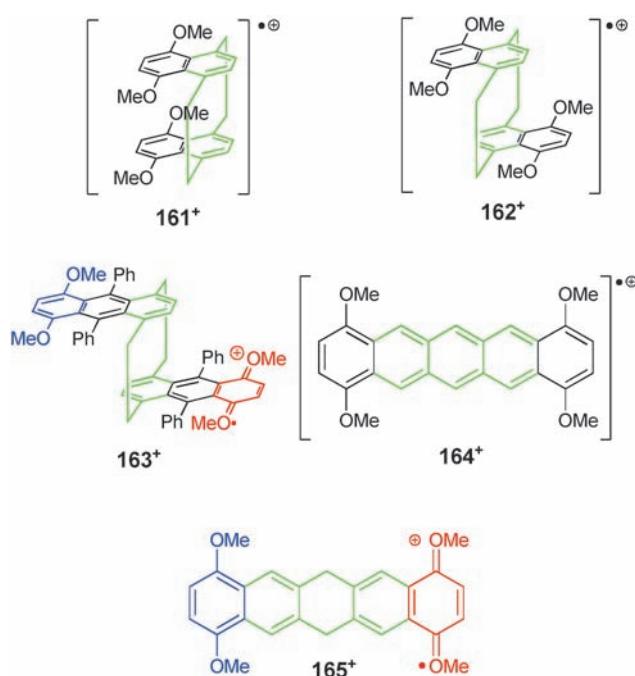
[a] Absorptionsbande mit der niedrigsten Energie. Es ist unklar, ob diese Bande eine IV-CT-Bande oder eine Brückenbande ist.<sup>[239]</sup> [b] Nicht bestimmt (siehe [a]). [c]  $T = +30^\circ\text{C}$ . [d]  $T = -20^\circ\text{C}$ . [e] Nicht bestimmt. [f]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox}1) - E_{1/2}(\text{Ox}2)|$  in Dichlormethan/0.2 M Tetrabutylammonium-hexachlorophosphat. Vorschubgeschwindigkeit: 2000 mV s<sup>-1</sup>.<sup>[239]</sup> [g] Es wurde keine Redoxpotentialaufspaltung beobachtet.

**146<sup>+</sup>** und **147<sup>+</sup>** bestehenfalls sehr klein ist und man diese Verbindungen der Klasse I bzw. dem Grenzbereich zwischen I und II zuordnen kann. Diese Ergebnisse werden durch temperaturabhängige ESR-Messungen bestätigt, bei denen kein linienverbreiternder Effekt beobachtet werden konnte und der ET-Prozess, falls er überhaupt stattfindet, zu langsam ist, um messbar zu sein. Zusätzlich zeigen **146<sup>+</sup>** und **147<sup>+</sup>** keine Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$ . Das Fehlen der elektronischen Kopplung bei diesen Verbindungen kann durch die beiden gesättigten Methylen-Brückeneinheiten erklärt werden, die die elektronische Kommunikation stark schwächen. Ganz im Gegensatz dazu zeigen die *ortho*-verbrückten Radikalkationen **148<sup>+</sup>–151<sup>+</sup>** eine deutliche elektronische Kopplung, die nicht durch eine bindungsvermittelte Wechselwirkung, sondern eher durch eine Wechselwirkung der Redoxzentren durch den Raum ( $\pi$ - $\pi$ ) verursacht wird. Die Mulliken-Hush-Analyse der IV-CT-Bande von **148<sup>+</sup>** in Dichlormethan ergibt eine elektronische Kopplung von 760 cm<sup>-1</sup>.<sup>[239]</sup> Dieser Wert ist mit dem von **132<sup>+</sup>** vergleichbar, welches eine MV-Verbindung nahe an der Klasse-II/III-Grenze ist. Ein anderer Hinweis für eine Wechselwirkung durch den Raum als Ursache für eine solch große elektronische Kommunikation ist die verminderte elektronische Kopplung bei **149<sup>+</sup>–151<sup>+</sup>**, wo große bicyclische oder *tert*-Butyl-Substituenten die Face-to-face-Wechselwirkung der Redoxzentren hemmen. Temperaturabhängige ESR-Messungen von **148<sup>+</sup>** und **149<sup>+</sup>** bestätigen ebenfalls diese Beobachtungen, da der ET bei **148<sup>+</sup>** zu langsam ist, um auf der ESR-Zeitskala bis hinunter zu  $-90^\circ\text{C}$  aufgelöst zu werden. Andererseits zeigen die ESR-Spektren von **149<sup>+</sup>** linienverbreiternde Effekte, und Simulationen der Spektren ergaben eine signifikant kleinere ET-Geschwindigkeit als für **148<sup>+</sup>** (siehe Tabelle 25). Zusätzlich bestätigen das Fehlen einer Redoxpotentialaufspaltung bei **149<sup>+</sup>** und die viel kleineren  $\Delta E$ -Werte von **150<sup>+</sup>** und **151<sup>+</sup>** im Vergleich zu **148<sup>+</sup>** einen ET durch den Raum (Tabelle 25).

Kochi et al. charakterisierten kristalline Salze von **148<sup>+</sup>** mit  $\text{SbCl}_6^-$  und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen mithilfe der Röntgenkristallographie.<sup>[239]</sup> Während für **148<sup>+</sup>-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** eine symmetrische

Delokalisierung der Ladung über beide Redoxzentren (50%:50%) gefunden wurde, ist die Ladung bei **148<sup>+</sup>**–PF<sub>6</sub><sup>–</sup> asymmetrisch verteilt (90%:10%). Auch wenn beide Gegenionen relativ groß sind, zeigen diese Ergebnisse deren ausgeprägten Einfluss auf die (elektronische) Struktur von MV-Salzen. Trotz allem weisen röntgenkristallographische Daten darauf hin, dass **148<sup>+</sup>** an der Klasse-II/III-Grenze liegt, wohingegen die symmetrische Bandenform der IV-CT-Bande für einen Klasse-II-Charakter spricht. Eine Klasse-II-Behandlung im Zusammenhang mit einer Mulliken-Hush-Analyse ergab jedoch ET-Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ET}}(\text{MH})$ , die mit den  $k_{\text{ET}}(\text{ESR})$ -Werten, die durch ESR-Spektroskopie ermittelt wurden, in guter Übereinstimmung sind (Tabelle 25).

[*n,n*]Paracyclophane sind ideale Modellverbindungen, um die direkten Wechselwirkungen durch den Raum zu untersuchen. Informationen, die durch die Untersuchung solcher Cylophane erhalten werden, sind auch für das Verständnis des intermolekularen Ladungstransfers zwischen  $\pi$ -Systemen in festphasigen organischen Materialien hilfreich, wie sie z. B. in Feldeffekttransistoren eingesetzt werden. Neugebauer et al. untersuchten das ET-Verhalten einer Reihe von Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen **152<sup>+</sup>**–**160<sup>+</sup>** (Schema 54)



**Schema 55.** Methoxy-substituierte Naphthalinophan- (**161<sup>+</sup>** und **162<sup>+</sup>**), Anthracenophan- (**163<sup>+</sup>**) und Pentacen-Radikalkationen (**164<sup>+</sup>** und **165<sup>+</sup>**).

durch ESR/ENDOR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie.<sup>[240]</sup> Der größte Vorteil dieser Systeme ist ihre erhöhte Beständigkeit der entsprechenden Radikalkationen und die geringere Anfälligkeit für Ionenpaareffekte im Vergleich zu den Radikalionen unsubstituierter Paracyclophane.<sup>[45,241]</sup>

Leider wurden die MV-Systeme **152<sup>+</sup>**–**160<sup>+</sup>** nicht mittels optischer Methoden untersucht, und ESR/ENDOR-Messungen ergaben lediglich qualitative Information über die elek-

tronische Kopplung oder über Geschwindigkeitskonstanten. Diese Untersuchungen zeigten, dass bei den [2.2]-, [3.3]- und [2.2.2.2]Paracyclophan-Radikalkationen **152<sup>+</sup>**, **153<sup>+</sup>**, **157<sup>+</sup>**, **158<sup>+</sup>** und **160<sup>+</sup>** mit relativ kurzen interplanaren Abständen die elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren sehr stark ist und eine Delokalisierung von Spin und Ladung über beide 1,4-Dimethoxybenzol-Systeme besteht. Die große Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$  bestätigt diese Ergebnisse (Tabelle 26). Demgegenüber ist die Ladung bei niedrigen

**Tabelle 26:** Redoxpotentialaufspaltungen und interplanare Abstände, die durch Röntgenkristallstrukturuntersuchungen der Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen **152<sup>+</sup>**–**160<sup>+</sup>** bestimmt wurden.<sup>[240]</sup>

	$\Delta E$ [mV] <sup>[a]</sup>	Interplanarer Abstand $d$ [ $\text{\AA}$ ] <sup>[c]</sup>
<b>152<sup>+</sup></b>	350	3.07
<b>153<sup>+</sup></b>	340	3.32
<b>154<sup>+</sup></b>	210	4.01
<b>155<sup>+</sup></b>	80	5.11
<b>156<sup>+</sup></b>	– <sup>[b]</sup>	7.38
<b>157<sup>+</sup></b>	290	3.05
<b>158<sup>+</sup></b>	360	3.25
<b>159<sup>+</sup></b>	210	–
<b>160<sup>+</sup></b>	200	–

[a]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox1}) - E_{1/2}(\text{Ox2})|$  in Acetonitril/0.1 M TBAH, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mVs<sup>–1</sup>.<sup>[240]</sup> [b] Es wurden keine Redoxpotentialaufspaltungen beobachtet. [c] Interplanare Abstände, die aus Röntgenkristallstrukturuntersuchungen analoger Verbindungen abgeleitet wurden (siehe Lit. [240], zit. Lit.).

Temperaturen (220 K) bei den Verbindungen **155<sup>+</sup>** und **156<sup>+</sup>** mit großen interplanaren Abständen ( $> 5 \text{ \AA}$ ) auf einem Redoxzentrum lokalisiert. Bei höheren Temperaturen (300 K) gibt es jedoch eine elektronische Kommunikation. Für die [4.4]Paracyclophan-Radikalkationen **154<sup>+</sup>** und **159<sup>+</sup>** hat man ein dazwischenliegendes ET-Verhalten gefunden, bei welchem der ET-Prozess über einen weiten Temperaturbereich schnell ist. Obwohl für diese Verbindungen eine große elektronische Kopplung angenommen werden kann, sind sie vermutlich wegen der für Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Systeme üblicherweise großen Reorganisationsenergie lokalisierte Klasse-II-Systeme.

Zusätzlich zu den Paracyclophan-Radikalkationen wurden auch Methoxy-substituierte [2.2]Naphthalinophan-Radikalkationen **161<sup>+</sup>** und **162<sup>+</sup>** (Schema 55) und die entsprechenden Anthracenophan-Radikalkationen **163<sup>+</sup>** mittels ESR/ENDOR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht.<sup>[242]</sup> Diese Messungen ergaben einen sehr schnellen Elektronentransferprozess in den beiden isomeren Naphthalinophan-Radikalkationen **161<sup>+</sup>** und **162<sup>+</sup>**. Die Messungen zeigten auch, dass das ungepaarte Elektron auf der ESR-Zeitskala über beide Redoxzentren delokalisiert ist. Die großen elektronischen Kommunikationen werden auch durch die großen Redoxpotentialaufspaltungen  $\Delta E$  (Tabelle 27) gestützt. Es ist bemerkenswert, dass die geschätzte elektronische Kopplung bei **162<sup>+</sup>** ungefähr den gleichen Wert besitzt wie bei **161<sup>+</sup>**, obwohl der Abstand der Redoxzentren bei **162<sup>+</sup>** viel größer ist. Daher ist bei diesen Systemen der ET-geschwindigkeitsbestimmende Effekt eher die direkte  $\pi$ - $\pi$ -

**Tabelle 27:** Redoxpotentialaufspaltungen der Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen **161<sup>+</sup>–165<sup>+</sup>**.<sup>[242]</sup>

	$\Delta E$ [mV] <sup>[a]</sup>
<b>161<sup>+</sup></b>	390
<b>162<sup>+</sup></b>	270
<b>163<sup>+</sup></b>	100
<b>164<sup>+</sup></b>	410
<b>165<sup>+</sup></b>	90

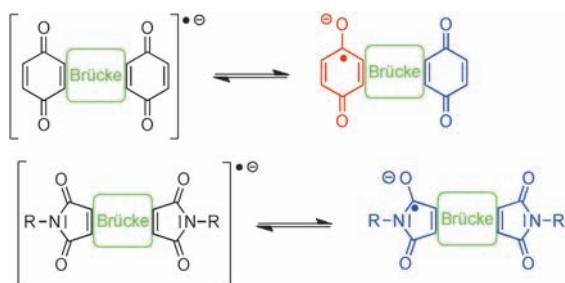
[a]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Ox}1) - E_{1/2}(\text{Ox}2)|$  in Dichlormethan/0.1 M TBAH. Vorschubgeschwindigkeit: 100 mVs<sup>-1</sup>.<sup>[242]</sup>

Wechselwirkung im Paracyclophan-Teil und nicht die Wechselwirkung der Methyloxy-substituierten Redoxzentren. Der ET-Prozess beim Anthracenophan **163<sup>+</sup>** ist, wie durch die kleinere Redoxpotentialaufspaltung bereits angedeutet, langsam genug, um mittels ESR-Spektroskopie auch bei Temperaturen bis zu 360 K gemessen werden zu können. Aus diesem Grund kann die Verbindung als lokalisiertes Klasse-II-MV-System eingestuft werden.

In MV-Verbindungen, bei welchen keine Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme durch den Raum möglich sind, ist das Vorhandensein eines konjugierten ungesättigten Brückensystems für eine deutliche elektronische Kopplung essentiell. Demzufolge ergab die ESR-Untersuchung von Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen eine große Kopplung für **164<sup>+</sup>** (Schema 55) mit einem Pentacen-Grundgerüst (delokalisiertes System auf der ESR-Zeitskala) und eine sehr kleine Kopplung für **165<sup>+</sup>** (Schema 55) mit gesättigten Brückenabschnitten.<sup>[242]</sup>

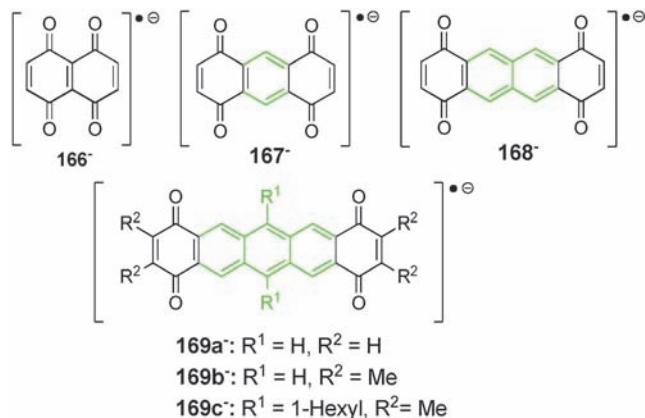
### 3.2.3. MV-Verbindungen mit Chinon- und Imid-Redoxzentren

Chinone sind mit Sicherheit eine wichtige Klasse organischer Redox-Systeme, die sowohl in der Synthese als Oxidationsmittel als auch in der Natur als Redox-Coenzyme weit



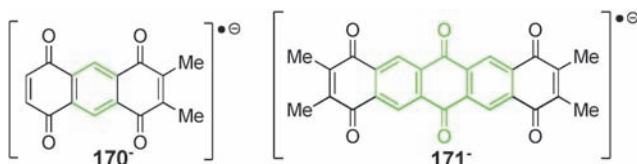
verbreitet sind. Hier widmen wir uns organischen MV-Verbindungen, die aus zwei Chinon-Redoxzentren bestehen, von denen eines zu einem Semichinon reduziert wurde. Während die Spindichte in diesen Radikalanionen hauptsächlich an den Sauerstoffatomen lokalisiert ist,<sup>[243]</sup> ist die negative Ladung über das gesamte System delokalisiert.<sup>[244]</sup> Eine große Anzahl solcher Dichinone wurde synthetisiert, deren Radikalanionen vorwiegend durch elektrochemische Methoden erzeugt wurden, aber leider wurde das ET-Verhalten in den meisten Fällen nicht detailliert untersucht. Speziell die IV-CT-Banden dieser MV-Systeme wurden nicht im Zusammenhang mit

einem Bandenform-Modell (z. B. Mulliken-Hush) diskutiert, und daher wurden auch keine quantitativen elektronischen Kopplungen oder andere ET-Parameter bestimmt.



**Schema 56.** Klasse-III-Dichinon-Radikalanionen **166<sup>-</sup>–169<sup>-</sup>**, bei denen die Redoxzentren direkt an Benzol-, Naphthalin- oder Anthracen-Brücken anelliert sind.

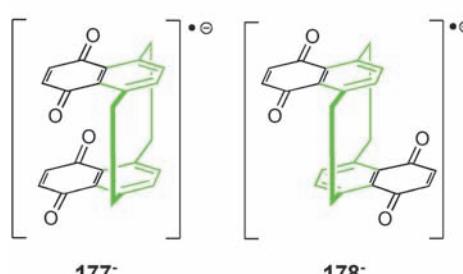
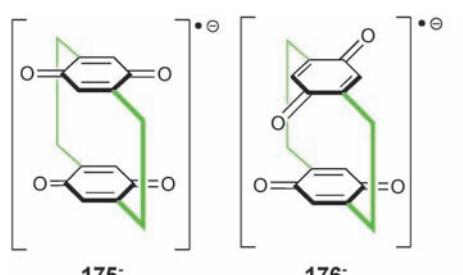
Wie im Fall der strukturell verwandten 1,4-Dimethoxybenzol-Radikalkationen ist die wichtigste Frage die Zuordnung der Dichinon-Radikalanionen zu den Klasse-II- oder Klasse-III-MV-Systemen. Dieser Aspekt wurde für die Dichinone **166<sup>-</sup>–169<sup>-</sup>** (Schema 56) ausgiebig untersucht.<sup>[241, 245–248]</sup> Die Radikalanionen wurden elektrochemisch in DMF/Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat erzeugt. Die Verbindungen **166<sup>-</sup>–168<sup>-</sup>** und **169a<sup>-</sup>** zeigen signifikante CT-Banden in der NIR-Region, aber die Form und Intensität dieser Banden sind unterschiedlich. Während bei **166<sup>-</sup>** und **167<sup>-</sup>** scharfe CT-Banden mit Schwingungsfeinstruktur beobachtet werden können, sind die CT-Banden von **168<sup>-</sup>** und **169a<sup>-</sup>** extrem breit. Des Weiteren spricht die IR-spektroskopische Analyse von **168<sup>-</sup>** für eine Lokalisierung der Ladung auf einer Chinon-Redoxhälfte.<sup>[245]</sup> Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass **166<sup>-</sup>** und **167<sup>-</sup>** delokalisierte Klasse-III-Verbindungen und die Dichinon-Radikalanionen **168<sup>-</sup>** und **169a<sup>-</sup>** lokalisierte Klasse-II-Spezies sind.<sup>[245]</sup> Temperaturabhängige ESR-Messungen haben diese Ergebnisse bestätigt, aber auch deutlich gezeigt, dass die ET-Geschwindigkeit bei **169a<sup>-</sup>** stark vom Gegenion des Leitsalzes abhängt: Der ET ist viel schneller für Li<sup>+</sup>-Gegenionen als für sperrige Teraalkylammonium-Kationen.<sup>[248]</sup> Durch temperaturabhängige ESR-Messungen haben Neugebauer et al. gezeigt, dass das zusätzliche Elektronen bei **169b<sup>-</sup>** und **169c<sup>-</sup>** über das gesamte Pentacentron-System delokalisiert ist, wenn die Radikalanionen mit Kalium in Anwesenheit eines geeigneten Cryptanden erzeugt werden, der die Ionenpaarung zwischen dem dann abgeschirmten Kation und dem Chinon-Radikalanion verhindert.<sup>[241]</sup> Aus diesen Experimenten kann man schließen, dass Ionenpaareffekte in Dichinon-Radikalanionen eine viel wichtigere Rolle spielen als bei den entsprechenden kationischen Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen. Es wurde eine große Anzahl weiterer Dichinon-Radikalanionen synthetisiert und untersucht, unter ihnen asymmetrische Systeme wie **170<sup>-</sup>** (Schema 57)<sup>[246]</sup> und Radik-



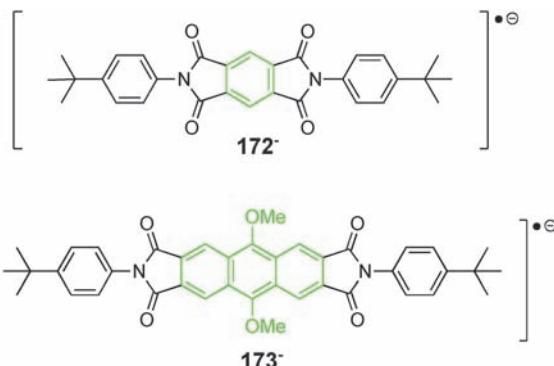
**Schema 57.** Dichinon-Radikal anion **170<sup>-</sup>** mit nicht-entarteten Redoxzentren und Radikal anion **171<sup>-</sup>** mit drei Chinon-Redoxzentren.

kalanionen mit drei linear miteinander verbundenen Chinon-Redoxzentren wie **171<sup>-</sup>** (Schema 57).<sup>[247]</sup> In diesen Systemen müssen auch CT-Prozesse zwischen den peripheren Chinon-Hälften und der Brücke (zentraler Chinon-Teil) in Betracht gezogen werden. Leider wurde, wie schon oben erwähnt, keine detaillierte Analyse des ET-Verhaltens an diesen Systemen durchgeführt.

Diimid-Radikal anionen wie **172<sup>-</sup>** und **173<sup>-</sup>** (Schema 58) sind strukturell und elektronisch mit den Dichinonen verwandt und wurden auch mittels ESR-Spektroskopie unter-



**Schema 59.** Dichinon-Radikal anionen mit [2.2]Paracyclophan-Brücken-einheiten.



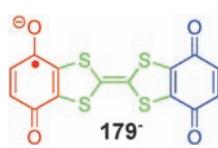
**Schema 58.** Diimid-Radikal anionen **172<sup>-</sup>** und **173<sup>-</sup>**, die zweifach an eine Benzol- bzw. eine Anthracen-Brückeneinheit gebunden sind.

sucht.<sup>[247,248]</sup> Es scheint, dass Diimid-Radikal anionen nicht dazu neigen, die Ladung im selben Maß wie die entsprechenden Dichinon-Radikal anionen durch Ionenpaarung zu stabilisieren.<sup>[249]</sup> Offenbar ist es wesentlich ungünstiger, eine negative Ladung auf einem Imid als auf einem Chinon-Redoxzentrum zu lokalisieren. Daher zeigen die Diimid-MV-Verbindungen unter den gleichen Reaktionsbedingungen schnelleren ET als die verwandten Dichinon-MV-Systeme.

Dichinon-Radikal anionen werden zur Untersuchung von ET-Prozessen durch den Raum analog zu den entsprechenden MV-Systemen **152<sup>+</sup>-163<sup>+</sup>** benutzt, die 1,4-Dimethoxybenzol-Redoxzentren besitzen (siehe Abschnitt 3.2.2). Temperatur-abhängige ESR-Messungen haben gezeigt, dass das ungepaarte Elektron bei den Radikal anionen **175<sup>-</sup>-178<sup>-</sup>** (Schema 59) über beide Redoxzentren delokalisiert ist.<sup>[241]</sup> In diesen Fällen wurden die Radikal anionen in situ durch chemische Reduktion mit Kalium in Anwesenheit von [2.2.2]Cryptand erzeugt und damit Ionenpaareffekte unterdrückt. Cyclovoltammetrische Messungen der Redoxpotentialaufspaltungen  $\Delta E$  weisen darauf hin, dass die elektronische Kopplung in den Paracyclophan-Radikal anionen **175<sup>-</sup>** und **176<sup>-</sup>** merklich größer ist als in den Naphthalinophan-

Radikal anionen **177<sup>-</sup>** und **178<sup>-</sup>** (Tabelle 28) ist. Die Radikal anionen **175<sup>-</sup>** und **177<sup>-</sup>** zeigen große Unterschiede in Bezug auf ihre Redoxaufspaltungen. Dies steht jedoch im Gegensatz zu den Trends, die für die entsprechenden Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen **152<sup>+</sup>** und **161<sup>+</sup>** (siehe Tabelle 26 und 27) beobachtet wurden, welche ähnliche Aufspaltungen zeigen. Diese Resultate beweisen, dass die elektronische Kopplung in den Dichinon-Radikal anionen **177<sup>-</sup>** und **178<sup>-</sup>** zum großen Teil von der direkten Wechselwirkung der zwei Cyclophan-Benzol-Einheiten der Brücke beeinflusst wird. Das wird auch durch die Tatsache untermauert, dass sich die Redoxaufspaltungen von **177<sup>-</sup>** und **178<sup>-</sup>** nicht wesentlich unterscheiden, obwohl der direkte Abstand (durch den Raum) zwischen den Chinon-Redoxzentren bei **177<sup>-</sup>** viel kleiner ist als bei **178<sup>-</sup>**.<sup>[157]</sup> Demgegenüber ist der  $\Delta E$ -Wert in den entsprechenden Bis(1,4-dimethoxybenzol)-Radikalkationen für das *anti*-Isomer **162<sup>+</sup>** 120 mV kleiner als für das *syn*-Isomer **161<sup>+</sup>** (Tabelle 27). Dieses Verhalten kann mit dem durch die Boot-Konformation verursachten, vergrößerten Abstand zwischen den Chinon-Redoxzentren beim Naphthalinophan **177<sup>-</sup>** im Vergleich zum Paracyclophan **175<sup>-</sup>** erklärt werden. Kristallographische Studien haben gezeigt, dass der interplanare Abstand der Chinone bei **177<sup>-</sup>** um ca.

0.4 Å größer ist als zwischen den Phenylringen und dass somit die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Phenylringe dominiert, welche für die beiden Isomere **177**<sup>-</sup> und **178**<sup>-</sup> gleich sein sollte.<sup>[241]</sup>



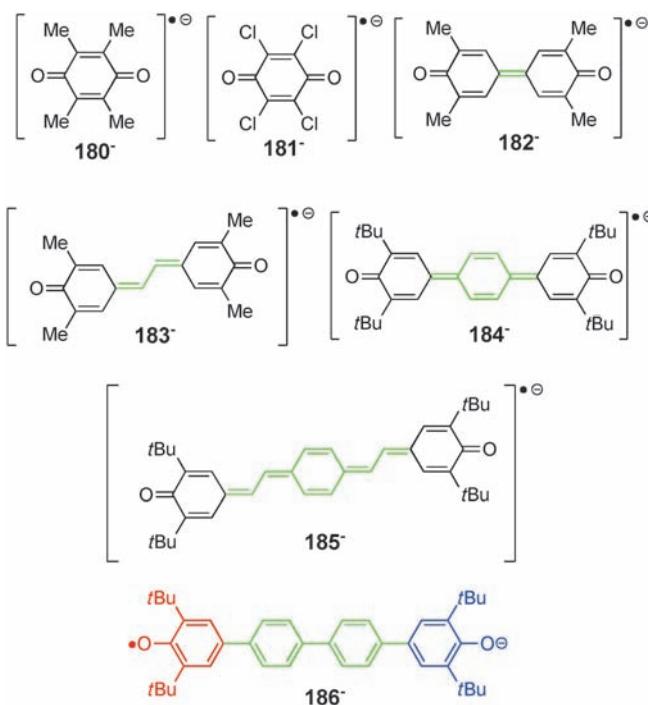
**Schema 60.** Dichinon-Radikal anion **179<sup>-</sup>** mit einer Tetraethiafulvalen-(TTF)-Brücke.

Kürzlich wurde der ET-Prozess in dem Dichinon-Radikal anion **179<sup>-</sup>** (Schema 60) mit Tetrathiafulvalen-(TTF)-Brücke untersucht.<sup>[250]</sup> Die ET-Geschwindigkeitskonstante konnte durch temperaturabhängige ESR-Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt werden. In Dichlormethan bei 300 K ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ET} = 2.58 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , und die Messungen ergaben eine Lokalisierung der Ladung auf einem Chinon-Redoxzentrum. Die kleine Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E = 80 \text{ mV}$  zwischen der ersten und zweiten Reduktion impliziert auch eine relative schwache elektronische Kommunikation im Vergleich zu den oben diskutierten Chinon-Radikal anionen. Bedauerlicherweise wurde aufgrund der Unlöslichkeit der durch Spektroelektrochemie oder chemische Reduktion mit Kupfer erzeugten geladenen Spezies keine quantitative optische Untersuchung an dieser Substanz durchgeführt.<sup>[250]</sup>

An diesem Punkt betonen wir, dass besonders im Fall der Dichinon-Radikal anionen die Zuordnung zu den verschiedenen Robin-Day-Klassen sehr schwierig und oft nicht eindeutig ist. Dies liegt an der Tatsache, dass eine Zuordnung nur innerhalb des Zeitbereichs einer gegebenen analytischen Methode gemacht werden kann. Des Weiteren ist vor allem bei Radikal anionen die Ionenpaarung, die zu einer Lokalisierung der Ladung führen kann, ein Problem. Die Verbindung **179<sup>-</sup>** wurde z. B. als lokalisiertes System eingestuft, **171<sup>-</sup>** hingegen als delokalisiertes System, obwohl der Abstand zwischen den Redoxzentren größer ist als bei **179<sup>-</sup>**. In diesen Fällen darf man nicht außer Acht lassen, dass die Einstufung von **171<sup>-</sup>** auf Messungen basiert, bei welchen Ionenpaarung durch die Zugabe von Cryptanden unterdrückt worden ist, während die Untersuchungen, die auf einen Klasse-II-Charakter für **179<sup>-</sup>** schließen lassen, keine möglichen Ionenpaareffekte miteinbeziehen.

Während alle bis jetzt diskutierten Dichinon-Radikal anionen als MV-Verbindungen angesehen werden können, bei denen die Ladung hauptsächlich an den Kohlenstoff-Atomen lokalisiert ist, untersuchten Nelsen et al. eine Reihe von vinylogen dystonischen Chinon-Radikal anionen **180<sup>-</sup>–186<sup>-</sup>** (Schema 61), bei welchen Spin und Ladung formell auf unterschiedlichen Sauerstoffatomen des vinylogen Chinon-Redoxsystems lokalisiert sind.<sup>[251]</sup> Auf diese Weise können die Verbindungen **180<sup>-</sup>–186<sup>-</sup>** als MV-Systeme mit Sauerstoff-Redoxzentren angesehen werden. Weil man jedoch berechtigterweise annehmen kann, dass Ladung und Spin auch signifikant am Kohlenstoff lokalisiert sind, werden wir diese Substanzen in diesem Abschnitt hier behandeln.

Aufgrund der Instabilität der Chinone sowohl im neutralen als auch im reduzierten Oxidationszustand wurden *ortho*-Substituenten bei **180<sup>-</sup>–186<sup>-</sup>** eingeführt. Die entsprechenden Radikal anionen wurden durch chemische Reduktion mit Na-



**Schema 61.** Vinylogen dystonische Chinon-Radikal anionen **180<sup>-</sup>–186<sup>-</sup>**.

Hg-Amalgam in Dimethylformamid in Anwesenheit von [2.2.2]Cryptand (um Ionenpaareffekte zu verhindern) erzeugt. Wenn man berücksichtigt, dass die  $\pi$ -Systeme iso-elektronisch zu den Paraphenylendiamin- oder Benzidin-Radikalkationen wie **120<sup>+</sup>** und **121<sup>+</sup>** sind, ist es angemessen, das ET-Verhalten beider Reihen zu vergleichen. Sämtliche Radikal anionen **182<sup>-</sup>–185<sup>-</sup>** zeigen ziemlich starke CT-Banden im NIR mit auffälligen Schwingungsfeinstrukturen. Ein Vergleich dieser Banden belegt klar die Ähnlichkeit mit den entsprechenden Paraphenylendiamin- und Benzidin-Radikalkationen **120<sup>+</sup>** und **121<sup>+</sup>**.<sup>[251]</sup> Bei den Verbindungen **180<sup>-</sup>** und **181<sup>-</sup>** mit nur fünf Bindungen zwischen den ladungs- und spintragenden Sauerstoffatomen sind die CT-Banden wegen der sehr starken elektronischen Kopplung in derart kleinen Systemen in Richtung des sichtbaren Lichts blauverschoben (Tabelle 29). Es erscheint ungewöhnlich, die Verbindungen **180<sup>-</sup>** und **181<sup>-</sup>** als Klasse-III-MV-Systeme zu sehen, weil das

**Tabelle 29:** Zahl der Bindungen  $n$ , die die Sauerstoffatome voneinander trennen, Absorptionsmaxima der CT-Banden und elektronische Kopplungen  $V = \tilde{\nu}_{max}/2$  für die Chinon-Radikal anionen **180<sup>-</sup>–186<sup>-</sup>** in Dimethylformamid.<sup>[251]</sup>

	$n$	$\tilde{\nu}_{max} [\text{cm}^{-1}]$	$V [\text{cm}^{-1}]$
<b>180<sup>-</sup></b>	5	(22 700) <sup>[a]</sup>	(11 350) <sup>[a]</sup>
<b>181<sup>-</sup></b>	5	(22 200) <sup>[a]</sup>	(11 100) <sup>[a]</sup>
<b>182<sup>-</sup></b>	9	11 630	5820
<b>183<sup>-</sup></b>	11	9710	4860
<b>184<sup>-</sup></b>	13	6570	3290
<b>185<sup>-</sup></b>	17	4960	2480
<b>186<sup>-</sup></b>	17	6200	— <sup>[b]</sup>

[a] Es ist unklar, ob man diese Übergänge als CT-Banden definieren und die Werte der elektronischen Kopplung daraus ablesen kann (siehe Lit. [251]). [b] Nicht bestimmt.

Konzept der gemischten Valenz für Systeme, bei denen selbst eine formale Trennung der Redoxteile unmöglich ist, seine Bedeutung verliert. Nichtsdestotrotz ergibt die Auftragung von  $\ln V$  gegen die Zahl der Bindungen  $n$  zwischen den Chinon-Sauerstoffatomen der Verbindungen **180**<sup>−</sup>–**185**<sup>−</sup> eine lineare Korrelation mit einem  $\beta$ -Wert von 0.30.<sup>[251]</sup> Dies zeigt, dass die elektronischen Eigenschaften von **180**<sup>−</sup>–**185**<sup>−</sup> gut innerhalb eines theoretischen Konzepts beschrieben werden können. Ganz im Gegensatz zu **180**<sup>−</sup>–**185**<sup>−</sup> zeigt die CT-Bande von **186**<sup>−</sup> keine Schwingungsfeinstruktur, sondern ist breit und symmetrisch. Diese Tatsache, zusammen mit dem Vorhandensein einer signifikanten Solvatochromie, belegt, dass **186**<sup>−</sup> eine Klasse-II-MV-Verbindung ist. Leider wurde die elektronische Kopplung für **186**<sup>−</sup> nicht durch eine Bandenformanalyse bestimmt, aber DFT-Rechnungen sagen ebenfalls eine kleinere elektronische Kopplung für **186**<sup>−</sup> als für das Stilben-verbrückte Analogon **185**<sup>−</sup> voraus.<sup>[251]</sup> Der Grund für die verminderte Kopplung bei **186**<sup>−</sup> im Vergleich zu **185**<sup>−</sup> könnte die „Biphenyl-Verdrillung“ in **186**<sup>−</sup> sein, die verglichen mit der stärker planaren Distilben-Brücke bei **185**<sup>−</sup> zu einer Entkopplung führt.

### 3.2.4. Verschiedene organische MV-Verbindungen, die Kohlenstoff-Redoxzentren enthalten

Es gibt einige organische MV-Verbindungen, bei welchen das ungepaarte Elektron formell vorwiegend an Kohlenstoffatomen lokalisiert ist, die aber nicht zu einer der oben diskutierten Hauptklassen gehören. Eine dieser Verbindungen ist das Bis(indanon)-Radikalanion **187**<sup>−</sup> (Schema 62), das von Mazur et al.<sup>[49,252,253]</sup> und Hosoi et al.<sup>[254]</sup> untersucht wurde. Das ET-Verhalten dieser MV-Verbindung wurde durch temperaturabhängige ESR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie untersucht. Das ungewöhnliche IR-Spektrum, das keine charakteristischen Absorptionen zeigt, die unmittelbar den Schwingungen von Monoketylen oder Monoketonen zugeordnet werden können, wurde durch vibronische Modelle untersucht, die eine elektronische Kopplung von  $V = 450 \text{ cm}^{-1}$  in Dimethylsulfoxid und Acetonitril ergaben.<sup>[252,253]</sup> Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die vibronische Kopplung für das unerwartete Spektrum verantwortlich ist. Temperaturabhängige ESR-Messungen belegen ganz klar einen Klasse-II-Charakter, wobei die ET-Geschwindigkeit stark von Gegenion und Lösungsmittel beeinflusst wird.<sup>[49,254]</sup>

Verbindung **187**<sup>−</sup> zeigt eine IV-CT-Bande in der NIR-Region, welche nach Mulliken-Hush-Analyse eine elektronische Kopplung von ungefähr  $1000 \text{ cm}^{-1}$  in Acetonitril oder Dimethylformamid ergab. Diese Kopplung ist deutlich höher als die aus der IR-Spektrenanalyse erhaltene. Außerdem konnten die Parameter der inneren ( $\lambda_v$ ) und der Lösungsmittelreorganisation ( $\lambda_o$ ) unabhängig durch Berechnung von  $\lambda_v$  aus den Schwingungskraftkonstanten ermittelt werden, die wiederum aus den entsprechenden Schwingungsspektren erhalten wurden.<sup>[253]</sup> Wie man an den gesammelten Daten in



**Schema 62.** Klasse-II-MV-Verbindung **187**<sup>−</sup>, die aus zwei Indanon-Redoxzentren besteht.

**Tabelle 30:** Optische Daten der IV-CT-Banden, elektronische Kopplung (bestimmt durch Mulliken-Hush-Analyse), innere Reorganisationsenergie (berechnet aus Kraftkonstanten, die aus IR-Spektren gewonnen wurden) und ET-Geschwindigkeiten (bestimmt durch temperaturabhängige ESR-Spektroskopie) von **187**<sup>−</sup> in verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>[254]</sup>

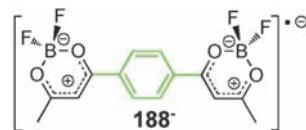
Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{\max} = \lambda$ [cm <sup>−1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>−1</sup> cm <sup>−1</sup> ]	$\lambda_o$ [cm <sup>−1</sup> ]	$\lambda_v$ [cm <sup>−1</sup> ]	$V$ [cm <sup>−1</sup> ]	$k_{\text{ESR}}$ [s <sup>−1</sup> ]
Acetonitril <sup>[a]</sup>	5900	4030	5200	700	1060	$> 10^{10}$ <sup>[b]</sup>
DMF <sup>[c]</sup>	5700	4000	5000	700	1010	$1.5 \times 10^{10}$ <sup>[b]</sup>
THF <sup>[c]</sup>	5500	4000	4800	700	990	$8.0 \times 10^8$ <sup>[b]</sup>

[a] Das Radikalanion wurde durch elektrochemische Reduktion mit 0.1 M Tetramethylammonium-tetrafluorophosphat als Leitsalz erzeugt.<sup>[254]</sup>

[b] Geschwindigkeitskonstanten bei 253 K.<sup>[254]</sup> [c] Das Radikalanion wurde durch chemische Reduktion mit Natrium-Amalgam in Anwesenheit von [2.2.2]Cryptand erzeugt.<sup>[254]</sup>

Tabelle 30 sehen kann, wird die Reorganisationsenergie vom Lösungsmittelteil dominiert. Das Verhältnis von elektronischer Kopplung und der gesamten Reorganisationsenergie klassifiziert **187**<sup>−</sup> ebenfalls als Klasse-II-Verbindung.

Vor kurzem wurde der ET-Prozess im Bis(dioxaborin)-Radikalanion **188**<sup>−</sup> (Schema 63) untersucht.<sup>[255]</sup> Dieses Radikalanion wurde durch chemische Reduktion mit Cobaltocen erzeugt. Im Absorptionsspektrum beobachtet man eine CT-



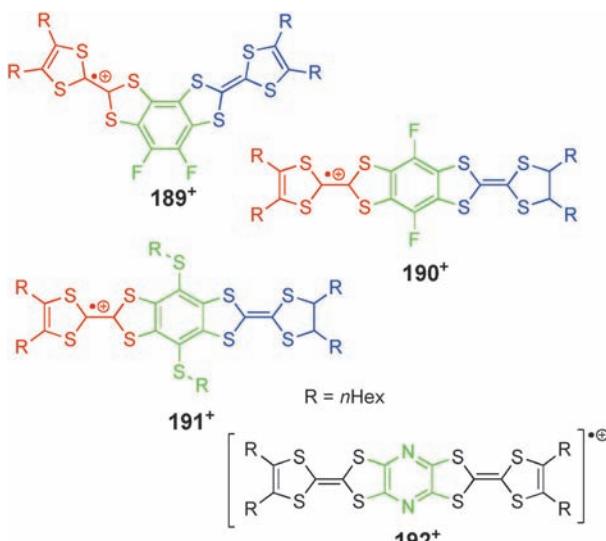
**Schema 63.** Bis(dioxaborin)-Radikalanion **188**<sup>−</sup>.

Banden ( $\tilde{\nu}_{\max} = 10870 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\epsilon = \text{ca. } 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; in Acetonitril) mit gut aufgelöster Schwingungsfeinstruktur. Diese Tatsache in Kombination mit dem schwachen solvatochromen Verhalten der CT-Bande und der relativ großer Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E = 210 \text{ mV}$  zwischen dem ersten und dem zweiten reversiblen Reduktionsprozess deklariert **188**<sup>−</sup> als delokalisierte Klasse-III-Verbindung mit einer elektronischen Kopplung von  $V = \tilde{\nu}_{\max}/2 = 5440 \text{ cm}^{-1}$  in Acetonitril.<sup>[255]</sup> Sowohl ZINDO- als auch DFT-Rechnungen bestätigten den Klasse-III-Charakter, was darauf schließen lässt, dass die negative Ladung symmetrisch über die Dioxaborin-Redoxzentren verteilt ist. Während DFT üblicherweise die Ladungsdelokalisierung überbewertet, ist die berechnete IV-CT-Bandenenergie in vernünftiger Übereinstimmung mit dem Experiment. Zusätzlich konnte die CT-Bande mit einem vibronischen Modell simuliert werden, bei dem nur totalsymmetrische Banden berücksichtigt wurden.<sup>[255]</sup> Die Moden, die zur Schwingungsstruktur der CT-Bande beitragen, konnten bestimmt werden, und die gesamte Marcus-Reorganisationsenergie  $\lambda = 1450 \text{ cm}^{-1}$  wurde berechnet.<sup>[255]</sup> Die relativ kleine Reorganisationsenergie kommt wahrscheinlich durch die sehr kleinen geometrischen Veränderungen während des Ladungstransfers zustande, was von den DFT-Rechnungen vorausgesagt wurde.<sup>[255]</sup>

### 3.3. Organische MV-Verbindungen mit schwefelhaltigen Redoxzentren

Organische MV-Verbindungen mit schwefelhaltigen Redoxzentren sind weit weniger bekannt als ihre Stickstoff- und Kohlenstoff-Analoga. Die wichtigsten unter ihnen sind MV-Verbindungen mit Terathiafulvalen(TTF)-Redoxzentren. Leider ist die Zahl der Verbindungen, für die das ET-Verhalten im Detail untersucht wurde, klein, obwohl es eine Fülle von Verbindungen gibt, die eine signifikante elektronische Kopplung zeigen. In diesem Aufsatz beschränken wir uns auf Verbindungen, für die das ET-Verhalten einigermaßen gut untersucht wurde.

TTFs sind gebräuchliche Donorzentren in der organischen Chemie und können leicht zu den entsprechenden Radikalkationen oxidiert werden, bei denen Ladung und Spin über das gesamte TTF-System delokalisiert sind. Lahil et al. synthetisierten eine Reihe von Bis(TTF)-Radikalkationen (**189<sup>+</sup>–192<sup>+</sup>**, Schema 64), bei denen TTF-Redoxzentren über



**Schema 64.** Bis(tetrathiafulvalen)-Radikalkationen **189<sup>+</sup>–192<sup>+</sup>**, die über verschiedene aromatische Brücken miteinander verbunden sind.

diverse aromatische Brückeneinheiten miteinander verbunden sind.<sup>[256]</sup> Wie erwartet hängt die elektronische Kopplung  $V$  stark von der verbindenden Brücke ab. Deshalb ist das Radikalkation **189<sup>+</sup>** eine Klasse-I-Verbindung mit zwei nicht miteinander wechselwirkenden Redoxzentren und keiner beobachtbaren IV-CT-Bande im Absorptionspektrum. Diese Abwesenheit elektronischer Kommunikation begründet sich mit der *meta*-Verknüpfung wie beim Bis(PCTM)-Radikalanion **11<sup>–</sup>** (siehe Abschnitt 3.2.1). Im Unterschied dazu zeigen alle *para*-verbrückten Bis(TTF)-Radikalanionen **190<sup>+</sup>–192<sup>+</sup>** intensive Absorptionsbanden im NIR in Dichlormethan, die einem CT-Prozess von einer TTF-Einheit zur anderen zugeschrieben werden kann. Lahil et al. stuften diese Radikalkationen als lokalisierte Klasse-II-MV-Verbindungen ein. Für **190<sup>+</sup>** und **191<sup>+</sup>** scheint diese Einordnung aufgrund der breiten und symmetrischen Bandenform der IV-CT-Banden plausibel, die für lokalisierte MV-Verbindungen

typisch ist. Die Klassifizierung von **192<sup>+</sup>** als Klasse-II-Verbindung ist jedoch zweifelhaft, da die IV-CT-Bande stark asymmetrisch ist und eine rudimentäre Schwingungsfeinstruktur aufweist.<sup>[101,256]</sup> Des Weiteren ist der Extinktionskoeffizient der CT-Bande um den Faktor 2.5 im Vergleich zu **190<sup>+</sup>** und **191<sup>+</sup>** (siehe Tabelle 31) vergrößert. Nimmt man für

**Tabelle 31:** Optische Parameter der IV-CT-Banden der Verbindungen **190<sup>+</sup>–192<sup>+</sup>**, die durch Spektroelektrochemie in Dichlormethan/0.1 M TBAH erzeugt wurden, und durch Mulliken-Hush-Analyse bestimmte elektronische Kopplungen.<sup>[101,256]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>–1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>–1</sup> cm <sup>–1</sup> ]	$V$ [cm <sup>–1</sup> ]
<b>190<sup>+</sup></b>	6000	4600	1000 <sup>[a]</sup>
<b>192<sup>+</sup></b>	5750	4300	800 <sup>[a]</sup>
<b>192<sup>+</sup></b>	4000	12 000	2000 <sup>[b]</sup>

[a] Bestimmt unter der Annahme einer Klasse-II-Verbindung. [b] Bestimmt unter der Annahme einer Klasse-III-Verbindung ( $V = \tilde{\nu}_{\max}/2$ ).

**192<sup>+</sup>** Klasse-II-Verhalten an, ergibt die Bandenanalyse eine ähnliche Kopplung wie bei **190<sup>+</sup>**. Nelsen analysierte die Daten von Verbindung **192<sup>+</sup>** nochmals und fand Hinweise für eine Klasse-III-Einteilung.<sup>[101]</sup> Dabei wurde unter Annahme eines delokalisierten Systems eine deutlich höhere elektronische Kopplung  $V = 2000$  cm<sup>–1</sup> für **192<sup>+</sup>** berechnet (Tabelle 31).

Der Ursache, warum die elektronische Kopplung bei **192<sup>+</sup>** weit größer ist als bei **190<sup>+</sup>** und **191<sup>+</sup>**, ist noch immer unklar. Die Substitution der relativ elektronenreichen Brückenteile bei **190<sup>+</sup>** und **191<sup>+</sup>** durch die elektronenziehende Pyrazin-Brückeneinheit sollte das Brücken-HOMO stabilisieren. Damit erwartet man, wie in Abschnitt 2.8 beschrieben, eine verminderte elektronische Kopplung für diese kationischen Systeme.

Es gibt eine Reihe von Bis(TTF)-Systemen, die mit **192<sup>+</sup>** eng verwandt sind und bei welchen die Stickstoffatome durch andere Heteroatome wie S<sup>[257]</sup>, Te<sup>[258,259]</sup> oder PPh<sup>[260]</sup> ersetzt wurden. Die meisten dieser Systeme wurden nicht im Zusammenhang mit ihrer gemischten Valenz untersucht. Geoffroy et al. studierten jedoch den MV-Charakter der Radikalkationen **193<sup>+</sup>** und **194<sup>+</sup>** (Schema 65) mittels ESR-



**Schema 65.** TTF-Redoxzentren, die in den entarteten MV-Verbindungen **193<sup>+</sup>** und **194<sup>+</sup>** und als Akzeptor-Redoxzentrum in einer nicht-entarteten MV-Verbindung mit einem Triaryl-Donorzentrum (**195<sup>+</sup>**) eingesetzt werden.

Spektroskopie.<sup>[261]</sup> Dabei fanden sie für beide Verbindungen eine symmetrische Delokalisierung von Ladung und Spin über beide TTF-Redoxzentren. Dieser Klasse-III-Charakter wurde auch durch DFT-Rechnungen und Röntgenkristallstrukturanalysen bestätigt.

In unserer Arbeitsgruppe wurde eine Reihe von MV-Verbindungen synthetisiert, bei denen TTF-Redoxzentren mit Triarylamin-Redoxzentren wie bei **195<sup>+</sup>** (Schema 65) verbunden sind.<sup>[262]</sup> Das Radikalikation **195<sup>+</sup>** ist eine nicht-entartete MV-Verbindung; aus diesem Grund ist eine Bandenformanalyse nicht unproblematisch. Elektrochemische Messungen haben deutlich gezeigt, dass in diesen Verbindungen das oxidierte TTF-Redoxzentrum als Elektronen-Akzeptor und das Triarylamin als Elektronen-Donor fungiert. Allerdings zeigen die Absorptionsspektren von Verbindungen wie **195<sup>+</sup>** intensive Absorptionen in der NIR-Region, die sich aber aufgrund der Überlappung der CT-Bande mit anderen Banden wie den typischen lokalen NIR-Übergängen des TTF<sup>+</sup>-Systems nicht eindeutig zuordnen und quantitativ analysieren lassen. IV-CT-artige Banden wurden auch in einigen teilweise oxidierten  $\pi$ -gestapelten Dimeren substituierter TTFs gefunden, die dann  $[(TTF)_2]^+$  bilden. Diese TTF-Redoxzentren sind hingegen nicht kovalent miteinander verbunden und demzufolge keine MV-Verbindungen im hier verwendeten Sinn.<sup>[263,264]</sup>

Auch wenn die meisten MV-Verbindungen mit schwefelhaltigen Redoxzentren TTF enthalten, gibt es eine Reihe von MV-Verbindungen mit anionischen Pentakis(thiophenyl)benzol-Redoxzentren (**196<sup>-</sup>**–**198<sup>-</sup>**, Schema 66).<sup>[265]</sup> Der Grad der elektronischen Kommunikation zwischen den Redoxzentren hängt stark von der Art der Brückeneinheit ab. Für Verbindung **196<sup>-</sup>** wurde keine elektronische Kopplung zwischen den Redoxzentren gefunden, weshalb sie als Klasse-I-Verbindung eingestuft werden kann. Diese Zuordnung basiert auf der fehlenden IV-CT-Bande und auf der Tatsache, dass kein Redoxpotentialunterschied zwischen dem ersten

und zweiten Reduktionsprozess beobachtet werden konnte.<sup>[265]</sup> Demgegenüber zeigt das Diacetylen-verbrückte Radikalion **198<sup>-</sup>** eine intensive und asymmetrische Absorptionsbande in der NIR-Region (Tabelle 32). Diese

**Tabelle 32:** Optische Daten des Übergangs mit der niedrigsten Energie in den Absorptionsspektren in DMF und Redoxpotentialaufspaltungen aus cyclovoltammetrischen Messungen in DMF für die Radikalionen **197<sup>-</sup>**–**198<sup>-</sup>**.<sup>[265]</sup>

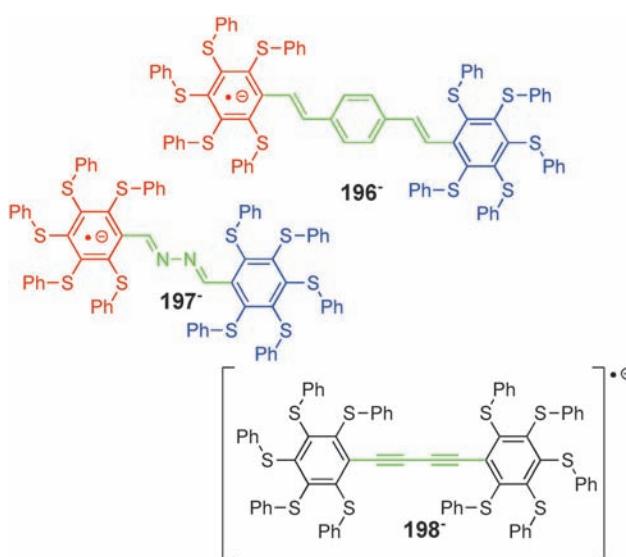
	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [mV] <sup>[c]</sup>
<b>197<sup>-</sup></b>	8000 <sup>[a]</sup>	— <sup>[b]</sup>	— <sup>[d]</sup>
<b>198<sup>-</sup></b>	7630	19500	260

[a] Keinem IV-CT-Prozess zugeordnet (siehe Text und Lit. [265]). [b] Nicht bestimmt. [c]  $\Delta E = |E_{1/2}(\text{Red1}) - E_{1/2}(\text{Red2})|$  in DMF/0.1 M TBAH, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s<sup>-1</sup>. [d] Keine Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$  beobachtet.

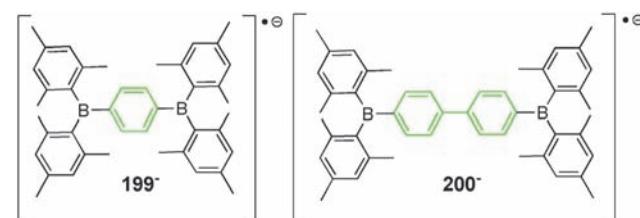
asymmetrische Linienform in Kombination mit angedeuteter Schwingungsfeinstruktur untermauert die Einstufung dieses Radikalions als delokalisiertes Klasse-III-System, und die relativ große Redoxpotentialaufspaltung  $\Delta E$  deutet ebenfalls auf eine starke elektronische Kommunikation der Redoxzentren hin (Tabelle 32). Die Situation für Verbindung **197<sup>-</sup>** mit Azo-Brückeneinheit ist unklar. Bei elektrochemischer Erzeugung des Radikalions erscheint eine Bande bei 1250 nm im NIR. Gemäß den Autoren ist diese Bande nicht mit einem IV-CT-Prozess verbunden, sondern eher mit einem Übergang zwischen dem Redoxzentrum und der Brückeneinheit.<sup>[265]</sup> Daher könnte **197<sup>-</sup>** auch als Klasse-I-Verbindung mit zwei nicht miteinander wechselwirkenden Redoxzentren eingestuft werden. Die elektrochemische Reduktion von **197<sup>-</sup>** ist jedoch nicht vollständig reversibel, und der beobachtete Übergang könnte auch durch Nebenprodukte verursacht werden.

### 3.4. Organische MV-Verbindungen mit Bor-Redoxzentren

Es gibt aufgrund der schlechten Langzeitstabilität bei der Reduktion nur wenige MV-Verbindungen, die Bor-Redoxzentren enthalten.<sup>[266]</sup> Es muss mindestens ein sperriger Substituent eingeführt werden, um eine ausreichende Stabilität der Bor-Redoxzentren bei elektrochemischen Untersuchungen zu erreichen. Bei den Verbindungen **199<sup>-</sup>** und **200<sup>-</sup>** (Schema 67) ist die Stabilität durch zwei sperrige Mesityl-Substituenten sichergestellt. Die Absorptionsspektren beider

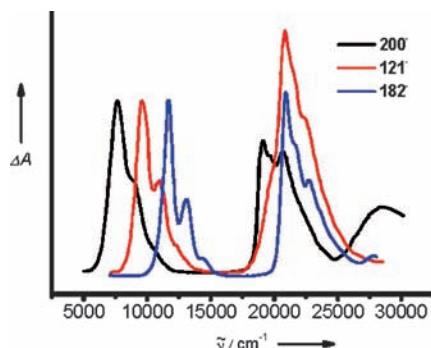


**Schema 66.** Anionische organische MV-Verbindungen mit Pentakis(thiophenyl)benzol-Redoxzentren, die miteinander über verschiedene Brücken verknüpft sind (**196<sup>-</sup>**–**198<sup>-</sup>**).



**Schema 67.** Klasse-III-Radikalionen **199<sup>-</sup>** und **200<sup>-</sup>** mit Dimesitylborationzentren.

Radikal anionen zeigen eine intensive CT-Bande im NIR mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur (Abbildung 14), was diese Verbindungen als Klasse-III-Systeme einstuft.<sup>[267]</sup> Ein Vergleich der Absorptionsspektren des Bis(triarylbor)-Radikal-



**Abbildung 14.** Normalisierte Absorptionsspektren des Bis(triarylbor)-Radikal anions **200**<sup>-</sup> (schwarze Linie) in DMF/0.1 M Terabutylammonium-perchlorat (das Radikal anion wurde durch Spektroelektrochemie erzeugt),<sup>[267]</sup> des Bis(dialkylamin)-Radikalkations **121**<sup>+</sup> (rote Linie) in Acetonitril (erzeugt durch chemische Oxidation mit Tri(*p*-bromphenyl)aminium-hexachlorantimonat<sup>[221]</sup> und des Chinon-Radikal anions **182**<sup>-</sup> (blaue Linie) in DMF (das Radikal anion wurde durch chemische Reduktion mit Na-Hg-Amalgam in Anwesenheit eines Überschusses von [2.2.2]Cryptand erzeugt).<sup>[251]</sup>

Radikal anions **200**<sup>-</sup> mit dem Bis(dialkylamin)-Radikalkation **121**<sup>+</sup> und dem Chinon-Radikal anion **182**<sup>-</sup> zeigt auffällige Ähnlichkeiten in Intensität, Bandenform und Energie der NIR-Banden (Abbildung 14). Diese Ähnlichkeit ist ein eindrucksvoller Beweis für die Tatsache, dass die niedrenergetischsten Übergänge in diesen Verbindungen hauptsächlich durch die Art des  $\pi$ -Systems zwischen den Redoxzentren bestimmt werden, während Ladung und Art der Redoxzentren an sich weit weniger wichtig sind – ein klarer Hinweis auf Klasse-III-Verhalten.

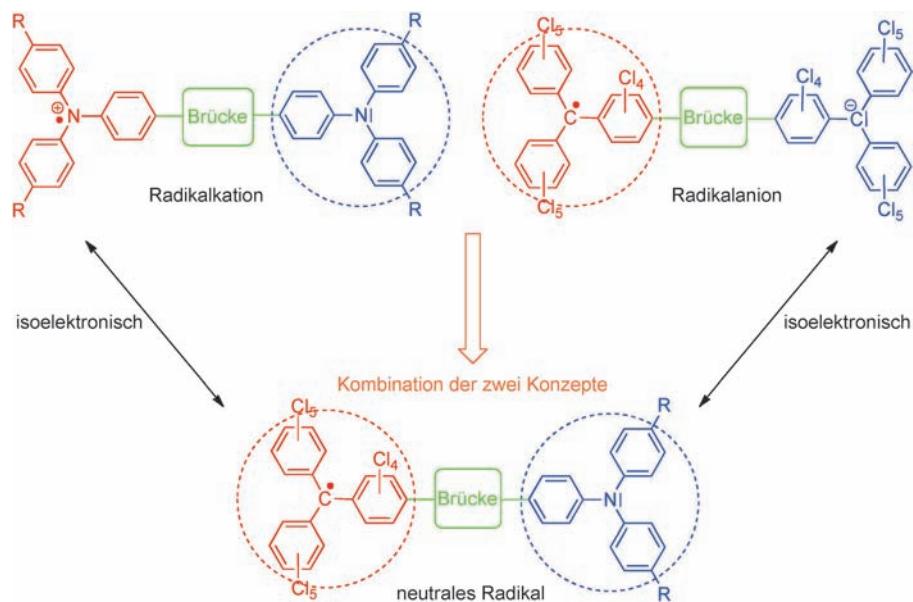
### 3.5. Neutrale organische MV-Verbindungen

Alle MV-Verbindungen, die bisher diskutiert wurden, sind entweder Radikalkationen oder Radikal anionen. Mit dieser Ladung sind einige Nachteile sowohl bei der Erzeugung als auch bei der (optischen) Untersuchung des ET-Verhaltens dieser MV-Verbindungen verbunden. Zum Beispiel müssen die meisten geladenen MV-Verbindungen *in situ* durch chemische Oxidation, chemische Reduktion oder durch elektrochemische Methoden erzeugt werden. Hinzu kommt, dass viele Verbindungen aufgrund des geladenen Charakters im Vergleich zu den ungeladenen ziemlich instabil sind. Diese Tatsachen begrenzen die Anzahl der Lösungsmittel, in welchen diese Systeme erzeugt und untersucht werden können.

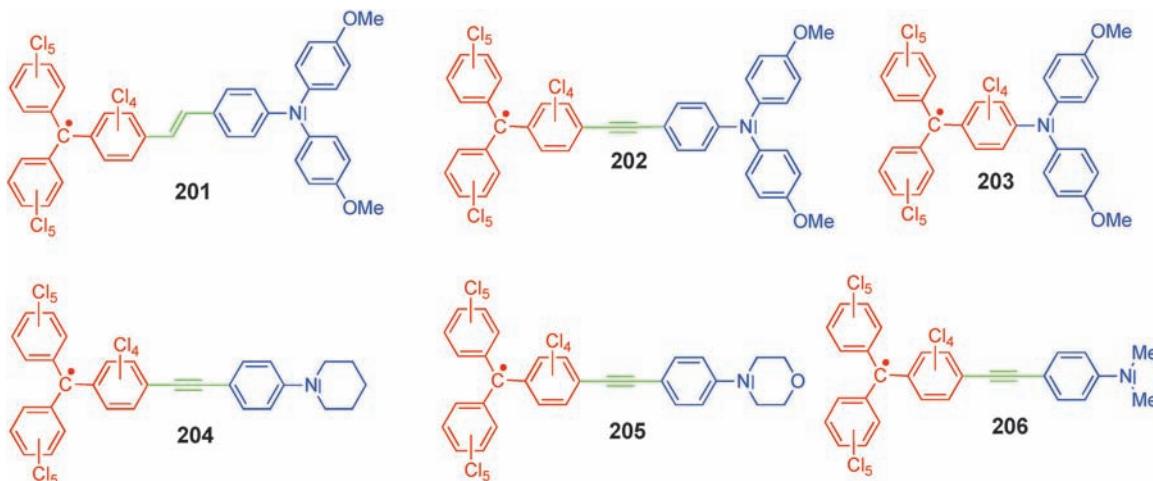
Speziell der Einsatz von unpolaren Lösungsmitteln ist oftmals wegen der Unlöslichkeit der geladenen MV-Spezies nicht möglich. Weiterhin verkomplizieren Ionenpaareffekte die quantitative Untersuchung des ET-Verhaltens aufgrund deren Einflusses speziell auf die Lösungsmittelreorganisationsenergie.

Vor kurzem wurde eine Reihe ausschließlich organischer MV-Verbindungen – einer neuen Klasse von organischen Verbindungen bei denen die oben beschriebenen Nachteile größtenteils vermieden werden können – synthetisiert und untersucht.<sup>[4,92]</sup> Die Grundidee für die Herstellung dieser Reihe neutraler MV-Verbindungen war, die Konzepte der Bis(triarylamin)-Radikalkationen und der perchlorierten Bis(triaryl methyl)-Radikal anionen zu kombinieren (Schema 68). Um die MV-Eigenschaften der neutralen Verbindungen zu verstehen, ist es hilfreich sich klar zu machen, dass die neutralen Triaryl methyl-Radikalzentren und die neutralen Triaryl amine-Redoxzentren isoelektronisch zu den entsprechenden Donor- und Akzeptor-Zentren der geladenen MV-Systeme sind (Schema 68). Diese MV-Systeme sind wegen der unterschiedlichen Redoxzentren alle nichtentartet.

In unserer Arbeitsgruppe haben wir eine Reihe von neutralen organischen MV-Verbindungen synthetisiert, die perchlorierte Triphenylmethyl-Radikal-Akzeptorzentren und Triaryl amine- (201–203) oder Dialkylamin-Donorzentren (204–206) aufweisen (Schema 69). All diese MV-Verbindungen sind in einer großen Anzahl von Lösungsmitteln verschiedener Polarität ausreichend löslich, angefangen bei sehr polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder 2-Propanol bis hin zu sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Cyclohexan. Aus diesem Grund haben wir die Absorptionsspektren der neutralen MV-Verbindungen 201–206 in Lösungsmitteln verschiedener Polarität gemessen. Man konnte für alle Substanzen in sämtlichen Lösungsmitteln eine intensive



**Schema 68.** Durch Kombination der Konzepte kationischer und anionischer MV-Systeme können neutrale organische MV-Systeme gebildet werden. Diese neutralen organischen MV-Verbindungen bestehen aus ungeladenen Redoxzentren, die zu den entsprechenden geladenen Redoxzentren bei Radikalkation- und Radikal anionensystemen isoelektronisch sind.



**Schema 69.** Neutrale organische MV-Verbindungen 201–206 mit PCTM-Radikal-Akzeptorzentren und verschiedenen Stickstoff-Donorzentren.

IV-CT-Bande in der NIR-Region beobachteten. Diese IV-CT-Banden zeigen ein schwaches, aber nicht systematisches solvatochromes Verhalten. Während die Banden in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril breit und symmetrisch sind, wie man es für Klasse-II-Verbindungen erwarten würde, beobachtet man in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan schmalere Banden mit Hinweisen auf eine Schwingungsfeinstruktur. Um dieses solvatochrome Verhalten deutlicher zu machen, wurde eine Bandenformanalyse mithilfe der Bixon-Jortner-Theorie durchgeführt (Abschnitt 2.7.2). Anpassungen der IV-CT-Banden nach den kleinsten Fehlerquadraden ergeben alle vier ET-Parameter (Lösungsmittelreorganisationsenergie  $\lambda_o$ , innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$ , Differenz der diabatischen Freien Enthalpie des Grundzustands und des angeregten Zustands  $\Delta G^{00}$  und die Energie der gemittelten Schwingungsmoden  $\tilde{\nu}_v$ ) in einer großen Anzahl an Lösungsmitteln. Eine Auftragung dieser Parameter gegen eine Lösungsmittelpolaritätsfunktion deckt den Grund für das schwache und unsystematische Lösungsmittelverhalten auf: Wie erwartet sind die innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  und die Energie der gemittelten Schwingungsmoden  $\tilde{\nu}_v$  nahezu lösungsmittelunabhängig. Die Lösungsmittelreorganisationsenergie  $\lambda_o$  und die Freie-Enthalpie-Differenz  $\Delta G^{00}$  zeigen jedoch linear solvatochromes Verhalten. Die Lösungsmittelreorganisationsenergie nimmt mit wachsender Lösungsmittelpolarität zu, aber gleichzeitig nimmt  $\Delta G^{00}$  in dieselbe Richtung ab. Diese gegensätzlichen Trends kompensieren sich nahezu gegenseitig, was zu dem beobachteten schwachen und unsystematischen solvatochromen Verhalten führt. In Tabelle 33 sind die optischen Daten und die Werte für alle vier mittels Bixon-Jortner-Bandenformanalyse bestimmten ET-Parameter für die Verbindungen 201–206 in zwei ausgesuchten Lösungsmitteln (*n*-Hexan und Acetonitril) aufgeführt.

Wie in Abschnitt 2 detailliert beschrieben wurde, ist das Hauptproblem bei der Bestimmung der elektronischen Kopplung  $V$  aus optischen Daten die Notwendigkeit, die diabatische Dipolmomentdifferenz  $\Delta\mu_{12}$ , die nicht über die Mulliken-Hush-Analyse zugänglich ist, zu kennen. Wir entwickelten eine neue Methodik, die die Berechnung von  $\Delta\mu_{12}$

**Tabelle 33:** Optische Daten der IV-CT-Banden der MV-Verbindungen 201–206 in *n*-Hexan und Acetonitril und die Ergebnisse der Bandenformanalyse dieser Banden im Zusammenhang mit der Bixon-Jortner-Theorie (Freie-Enthalpie-Differenz des Grund- und angeregten Zustands  $\Delta G^{00}$ , Lösungsmittelreorganisationsenergie  $\lambda_o$ , innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  und Energie der gemittelten Schwingungsmoden  $\tilde{\nu}_v$ ).<sup>[92]</sup>

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^{00}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_o$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_v$ [cm <sup>-1</sup> ]
201	<i>n</i> -Hexan	12 400	4750	10 250	1000	1250
	Acetonitril	12 200	3400	7250	4150	1350
202	<i>n</i> -Hexan	12 650	8150	10 900	1050	650
	Acetonitril	12 450	5400	7900	4200	650
203	<i>n</i> -Hexan	12 050	5050	9650	1650	800
	Aceton	11 800	3400	7450	3450	900
204	<i>n</i> -Hexan	13 550	5300	11 550	1250	1050
	Acetonitril	12 750	4550	7900	4400	800
205	<i>n</i> -Hexan	14 200	3800	12 350	1050	1200
	Acetonitril	13 400	4050	9500	3450	1050
206	<i>n</i> -Hexan	13 400	4600	11 900	800	950
	Acetonitril	12 650	3700	8400	3700	900

auf Basis der optischen Daten, die aus den Bixon-Jortner-Anpassung der IV-CT-Banden erhalten werden, und durch die Lippert-Mataga-Gleichung (20) ermöglicht<sup>[92,268,269]</sup> (wobei  $\Delta\mu_{ab}$  die adiabatische Dipolmomentdifferenz,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $h$  die Planck-Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $a_0$  der Radius der Verbindung und  $D$  und  $n$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bzw. der Brechungsindex sind).

$$2(\lambda_v + \lambda_o) = \frac{(\Delta\mu_{ab})^2}{2\pi\varepsilon_0 h c a_0^3} (f(D) - f(n^2)) \quad (20)$$

mit  $f(D) = \frac{D-1}{2D+1}$  und  $f(n^2) = \frac{n^2-1}{2n^2+1}$

Die Auftragung der doppelten Gesamtorganisationsenergie  $2(\lambda_v + \lambda_o)$ , abgeleitet aus den Bixon-Jortner-Anpassung der IV-CT-Banden in unterschiedlichen Lösungsmitteln, gegen den Onsager-Lösungsmittelparameter ( $f(D) - f(n^2)$ ) [siehe Gl. (20)] ergibt eine lineare Beziehung. Aus der Steigung der Geraden kann die adiabatische Dipolmomentdiffe-

renz  $\Delta\mu_{ab}$  berechnet werden, wenn man eine sphärische Chromophorgeometrie mit Radius  $a_0$  annimmt.<sup>[92]</sup> Die diabatische Dipolmomentdifferenz  $\Delta\mu_{12}$  kann aus Gleichung (10) berechnet werden. Die diabatischen und adiabatischen Dipolmomentdifferenzen sind zusammen mit den elektronischen Kopplungen [Gl. (8)] für die neutralen MV-Verbindungen **201–206** in Tabelle 34 aufgeführt. Durch elek-

**Tabelle 34:** Diabatische ( $\Delta\mu_{12}$ ) und adiabatische ( $\Delta\mu_{ab}$ ) Dipolmomentdifferenzen und durch ausschließlich optische Untersuchung der IV-CT-Banden in Acetonitril bestimmte elektronische Kopplungen  $V$ .<sup>[92]</sup>

	$\Delta\mu_{ab}$ [D]	$\Delta\mu_{12}$ [D]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>201</b>	17.6	19.0	2310
<b>202</b>	17.9	19.7	2590
<b>203</b>	15.4	16.8	2340
<b>204</b>	15.4	17.3	2870
<b>205</b>	14.3	15.8	2880
<b>206</b>	14.6	16.2	2730

tro-optische Absorptionsmessungen (EOAM) wurde die Verlässlichkeit dieser neuen Solvatochromiemethode zur Bestimmung der Dipolmomente überprüft. Für **201** wurde durch EOAM eine adiabatische Dipolmomentdifferenz von  $\Delta\mu_{ab} = 19 \pm 1$  D bestimmt,<sup>[4, 92]</sup> was exzellent mit dem durch die Solvatochromiemethode bestimmten Wert ( $\Delta\mu_{ab} = 17.6$  D) übereinstimmt.

Die Verbindungen **207–213**<sup>[270]</sup> sind mit den oben genannten neutralen MV-Verbindungen eng verwandt (Schema 70). Die besondere Eigenschaft dieser Reihe ist, dass diese Verbindungen alle aus direkt miteinander verbundenen Triarylamin-Donorzentren und PCTM-Akzeptorzentrten aufgebaut sind, die folglich eine identische Biphenyleinheit teilen. Sie unterscheiden sich lediglich anhand der *para*-Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  des Triarylamin-Donors, welcher beinahe allein  $\Delta G^{00}$  (siehe Abbildung 4b) in diesen nichtentarteten MV-Verbindungen beeinflusst, während alle anderen Parameter – die Reorganisationsparameter  $\lambda_o$  und  $\lambda_v$  genauso wie die gemittelte Schwingungsmodus – konstant gehalten werden. In dieser Reihe wurde die Donorstärke des Triarylamins Schritt für Schritt durch die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  von **207** nach **213** verringert. Diese Tendenz wurde zusätzlich durch die Oxidationspotentiale dieser Substanzen untermauert, die mittels Cyclovoltammetrie gemessen wurden.<sup>[270]</sup> Infolge des konstanten Redoxpotentials der PCTM-Akzeptoreinheit

steigt  $\Delta E$  bei **207–213** stetig mit wachsender Akzeptorstärke der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  (Tabelle 35).

Die MV-Verbindungen **207–213** zeigen in verschiedenen Lösungsmitteln IV-CT-Banden in der NIR/Vis-Region. Im Unterschied zu den Verbindungen **201–206** mit ungesättigten Brücken war eine Bixon-Jortner-Bandenformanalyse der IV-CT-Banden nur in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan möglich. In polareren Lösungsmitteln beschränkten zwei Effekte die Bandenformanalyse: Erstens sind die IV-CT-Banden viel zu stark blauverschoben und überlappen daher teilweise mit anderen Übergängen, und zweitens sind die Banden zu symmetrisch und eine Anpassung ergibt kein eindeutiges Ergebnis. Die Symmetrie der Banden ist eine Folge des viel größeren Huang-Rhys-Faktors  $S$  [siehe Gl. (15)] bei den Verbindungen **207–213** aufgrund der durch das Fehlen einer ungesättigten Brücke hervorgerufenen kleineren gemittelten Schwingungsmodus. In unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan induziert die kleine Lösungsmittelreorganisationsenergie eine Asymmetrie der Banden, und die ET-Parameter konnten zumindest für die Substanzen

**Tabelle 35:** Redoxpotentialaufspaltungen  $\Delta E$  bestimmt durch Cyclovoltammetrie,<sup>[271]</sup> Maxima der IV-CT-Absorptionsbanden,  $\tilde{\nu}_{max}$  (abs), und Emissionsbanden,  $\tilde{\nu}_{max}$  (em), sowie durch Bixon-Jortner-Anpassung der Absorptions- (abs) und Emissionsbanden (em) in Cyclohexan bestimmte ET-Parameter.<sup>[270]</sup>

	$\Delta E$ [mV] <sup>[a]</sup>	$\tilde{\nu}_{max}$ (abs) [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{max}$ (em) [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^{00}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_o$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_v$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>207</b>	950	12 700	— <sup>[c]</sup>	10 600 (abs)	1600 (abs)	900 (abs)	1250 (abs)
<b>208</b>	1120	13 150	11 300	11 900 (abs)	1000 (abs)	850 (abs)	1200 (abs)
				12 100 (em)	800 (em)	800 (em)	1150 (em)
<b>209</b>	1270	14 400	12 250	12 600 (abs)	1400 (abs)	950 (abs)	1250 (abs)
				13 550 (em)	1350 (em)	600 (em)	1350 (em)
<b>210</b>	1390	15 500	13 100	14 300 (em)	1100 (em)	800 (em)	1250 (em)
<b>211</b>	1480	17 400	13 800	14 800 (em)	1000 (em)	850 (em)	1350 (em)
<b>212</b>	1600	— <sup>[b]</sup>	14 350	15 500 (em)	1150 (em)	1000 (em)	1450 (em)
<b>213</b>	1640	— <sup>[b]</sup>	14 750	15 750 (em)	1050 (em)	800 (em)	1350 (em)

[a]  $\Delta E = E_{1/2}(\text{Ox1}) - E_{1/2}(\text{Red1})$  in Dichlormethan/0.1 M TBAH, Vorschubgeschwindigkeit = 100 mV s<sup>-1</sup>. [b] Aufgrund zu starker Überlappung mit energetisch höher liegenden Banden nicht bestimmt. [c] Aufgrund einer zu großen Rotverschiebung des Maximums nicht bestimmt.

**207–209** bestimmt werden (Tabelle 35).<sup>[270]</sup> Darüber hinaus beobachteten wir für alle Substanzen eine unerwartet intensive Fluoreszenz in unpolaren Lösungsmitteln. Die Emissionsspektren wurden alle einer Bixon-Jortner-Analyse unterworfen. Die Ergebnisse der Anpassungen und die optischen Daten der Absorptions- und Emissionsbanden sind in Tabelle 35 gezeigt.

Wie man anhand der Daten in Tabelle 35 erkennen kann, nehmen die Energiemaxima sowohl der IV-CT-Absorptionsbanden als auch der Emissionsbanden mit steigender Akzeptorstärke der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  zu. Die Ergebnisse der Bixon-Jortner-Analyse der Absorptions- und Emissionsbanden stimmen gut überein und zeigen, dass die Freie-Enthalpie-Differenz des Grund- und angeregten Zustands  $\Delta G^{00}$  stetig mit abnehmender Stärke des Triarylamin-Donorzentrum ansteigt, während die anderen Parameter unverändert bleiben. Diese Ergebnisse sind ein experimenteller Beleg, dass die gemittelte Schwingungsmodus hauptsächlich durch



**Schema 70.** Neutrale organische MV-Verbindungen **207–213**.

Schwingungen entlang der ET-Richtung bestimmt wird. Die Lösungsmittelreorganisationsenergie ist konstant, und man kann aus diesen Daten ablesen, dass auch die innere Reorganisationsenergie nicht signifikant von den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  beeinflusst wird. Die Auftragung der vier ET-Parameter in Cyclohexan ist in Abbildung 15 gezeigt.

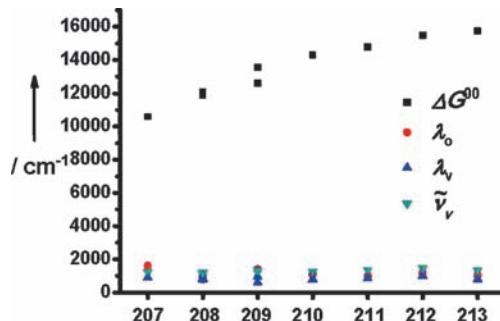
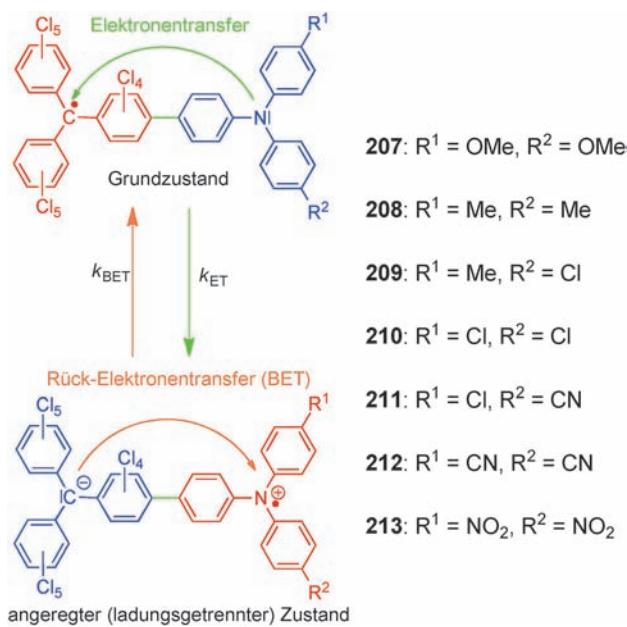


Abbildung 15. Auftragung von  $\Delta G^0$ ,  $\lambda_o$ ,  $\lambda_v$  und  $\tilde{\nu}_v$  aus den Bixon-Jortner-Anpassungen der MV-Verbindungen 207–213 in Cyclohexan mit abnehmender Stärke des Triarylamin-Donorzentrums.

Das ET-Verhalten von 207–213 wurde auch durch Messungen der transienten Absorption in Cyclohexan charakterisiert. Die transienten Spektren sind eine Überlagerung der Spektren der reduzierten und der oxidierten Spezies der MV-Verbindungen, wie sie mittels Spektroelektrochemie gemessen wurden.<sup>[270]</sup> Der Grund- und der erste angeregte (ladungsseparierte) Zustand der neutralen MV-Verbindungen 207–213 ist in Schema 71 dargestellt. Der charakteristische Radikalanionen-Übergang und die bekannte Triarylamin-Radikalkationen-Bande können beide mit identischen Lebensdauern in den transienten Spektren beobachtet werden, was definitiv für den zwitterionischen Charakter des ersten



Schema 71. Grundzustand und erster angeregter Zustand der neutralen organischen MV-Verbindungen 207–213.

angeregten Zustands (siehe Schema 71) spricht. Zusätzlich ergaben EOAM für die Verbindungen 207–211 große adiabatische Dipolmomentdifferenzen  $\Delta\mu_{ab}$  (Tabelle 36).<sup>[272]</sup> Aus diesen Daten und den entsprechenden Übergangsmomenten

Tabelle 36: Aus den Absorptions- (abs) oder Emissionsspektren (em)<sup>[270]</sup> extrahierte Übergangsmomente  $\mu_{ab}$  durch EAOM bestimmte adiabatische Dipolmomentdifferenzen  $\Delta\mu_{ab}$ , durch Gleichung (10) berechnete diabatische Dipolmomentdifferenzen  $\Delta\mu_{12}$  und durch Gleichung (8) bestimmte elektronische Kopplungen  $V$  der neutralen MV-Verbindungen 207–211.<sup>[272]</sup>

	$\mu_{ab}$ (abs/em) [D]	$\Delta\mu_{ab}$ (EAOM) [D]	$\Delta\mu_{12}$ [D]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]
207	1.21 (abs)	30.7	30.8	500
208	1.23 (abs)	28.4	28.5	570
209	1.31 (abs)	28.5	28.6	660
210	1.16 (em)	28.8	28.9	620
211	1.17 (em)	26.5	26.6	770

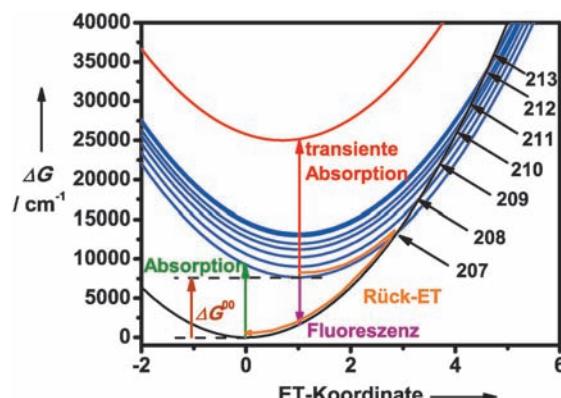
$\mu_{ab}$  aus den Absorptions- und Emissionsspektren wurden die adiabatischen Dipolmomente  $\Delta\mu_{12}$  mithilfe von Gleichung (10) sowie die elektronische Kopplung  $V$  durch Gleichung (8) berechnet. Es ist bemerkenswert, dass die elektronische Kopplung  $V$  mit wachsender Akzeptorstärke der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  des Triarylamin-Donorzentrums leicht ansteigt, ein Effekt, der womöglich eine Folge des abnehmenden effektiven diabatischen Abstands  $r$  (Tabelle 36) ist. Wie oben erwähnt (Abschnitt 3.1.8) sind ähnliche Effekte für die größeren elektronischen Kopplungen in Bis(dialkylamin)-Radikalkationen im Vergleich zu den entsprechenden Bis(triarylamin)-MV-Verbindungen verantwortlich. Die elektronischen Kopplungen der Verbindungen 207–211 sind aufgrund einer Verdrillung um die Biphenyl-Brückeneinheit bei 207–211 deutlich kleiner als die der entsprechenden neutralen MV-Verbindungen mit Ethenyl- (201) und Ethinyl-Brücken (202 und 204–206).

Der Rückelektronentransfer (back electron transfer; BET) nach optischer Anregung der MV-Verbindungen 207–213 liegt in der so genannten Marcus-invertierten Region (siehe auch Abschnitt 2.1), was bedeutet, dass  $k_{BET}$  mit ansteigender Exergonie ( $\Delta G^0$ , Tabelle 37) abnimmt. Ferner ergaben Fluoreszenzmessungen der MV-Verbindungen 207–213 Quantenausbeuten von bis zu 37 % (Tabelle 35 und 37). Diese Beobachtung ist sehr interessant, da Quantenausbeu-

Tabelle 37: Fluoreszenzlebenszeiten  $\tau_{fl}$ , Quantenausbeuten  $\Phi_f$  und Geschwindigkeitskonstanten für strahlungsgenossenen Rückelektronentransfer  $k_{BET}$  der MV-Verbindungen 207–213 in Cyclohexan.<sup>[270]</sup>

	$\tau_{fl}$ [ns]	$\Phi_f$	$k_{BET}$ [ $\times 10^7$ s <sup>-1</sup> ]
207	0.29		340
208	4.8	0.03	20
209	12	0.15	6.9
210	20	0.33	3.4
211	20	0.37	3.1
212	20	0.35	3.2
213	23		2.9

ten in dieser Größenordnung für offenschalige Verbindungen extrem bemerkenswert sind, da diese im Allgemeinen bei Raumtemperatur nicht fluoreszieren.<sup>[270]</sup> Die Quantenausbeute hängt stark von den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  ab und folglich auch von der Stärke des Triarylamin-Donorzentrums, weil mit wachsendem  $\Delta G^{00}$  die Quantenausbeute der Fluoreszenz steigt. Dieses Verhalten kann durch zwei konkurrierende Deaktivierungsmechanismen erklärt werden: Fluoreszenz und strahlungloser BET. Abbildung 16 zeigt, dass mit

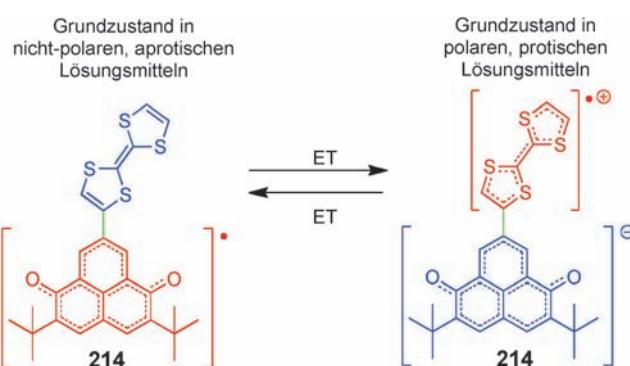


**Abbildung 16.** Diabatische FES des Grundzustands (schwarz) und ersten angeregten Zustands (blau) der MV-Verbindungen **207–213**. Die Barriere für Rückelektronentransfer (BET) ist durch den Kreuzungspunkt der Grund- und angeregten Zustandspotentiale gegeben, wie durch die Pfeile für die verschiedenen MV-Systeme angezeigt wird.

steigendem  $\Delta G^{00}$  die Aktivierungsenergie (Kreuzungspunkt des Potentials von Grund- und angeregtem Zustand) für eine strahlungslose Deaktivierung steigt und als eine direkte Folge davon die Lebenszeit des angeregten Zustands zunimmt. Deshalb wird die Deaktivierung durch Fluoreszenz immer wahrscheinlicher. Auf diese Weise sind die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten eine direkte Folge der Marcus-invertierten Region.

Die ET-Dynamik von Verbindung **207** wurde in verschiedenen polaren Lösungsmitteln durch zeitaufgelöste transiente Spektroskopie im Femtosekundenbereich untersucht.<sup>[273]</sup> Diese Studien ergaben eine dreifach höhere BET-Geschwindigkeitskonstante in Benzonitril als in Hexan. Die mit steigender Lösungsmittelpolarität höheren Geschwindigkeiten kann man durch eine effektivere Stabilisierung des stark polaren angeregten Zustands im Vergleich zum Grundzustand erklären.

Eine der wenigen detailliert untersuchten neutralen MV-Verbindungen besteht aus einem TTF-Donorzentrum, das direkt mit einem 2,5-di-*tert*-Butyl-6-oxophenalenoxy(6OP)-Radikalakzeptor verknüpft ist (Schema 72).<sup>[274]</sup> Allerdings ist diese Zuordnung nur in unpolaren und aprotischen Lösungsmitteln wie Toluol und Dichlormethan gültig, weil dann der elektronische Grundzustand aus diesen Redoxzuständen besteht. Durch ENDOR-Messungen in protischen Lösungsmitteln wie Trifluorethanol konnte eindeutig gezeigt werden, dass der Grundzustand einen zwitterionischen Charakter mit einem TTF-Radikalkation-Akzeptor und einem 6OP-Anion-Donorzentrum besitzt, wie in Schema 72 dargestellt ist. Das



**Schema 72.** Neutrale organische MV-Verbindung **214**.

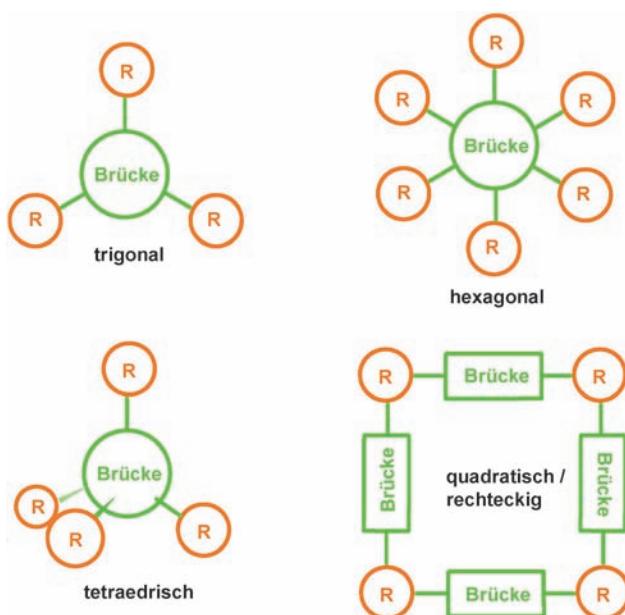
neutrale Radikal **214** zeigt eine breite IV-CT-Bande bei 1315 nm in Dichlormethan, die bei Zugabe von kleinen Mengen des protischen Lösungsmittels Trifluorethanol aufgrund der Stabilisierung des zwitterionischen Grundzustandes verschwindet. Diese Stabilisierung wurde weiterhin durch Redoxpotentiale bestätigt, die in Benzonitril mit wechselnden Trifluorethanol-Konzentrationen gemessen wurden. Während das Potential der ersten Oxidation gegen Ferrocen bei  $-0.01$  V bleibt, nimmt das erste Reduktionspotential kontinuierlich von  $-0.29$  V in reinem Benzonitril bis zu  $-0.11$  V in einer 4:1-Mischung von Benzonitril/Trifluorethanol ab. Deshalb besitzt **214** im Grundzustand ein asymmetrisches Doppelminimumpotential, dessen Gleichgewicht durch die Lösungsmittelpolarität verschoben werden kann. Einige andere, verwandte Phenalenyl-basierte MV-Systeme werden in Abschnitt 4.2 behandelt.

### 3.6. Mehrdimensionale MV-Systeme

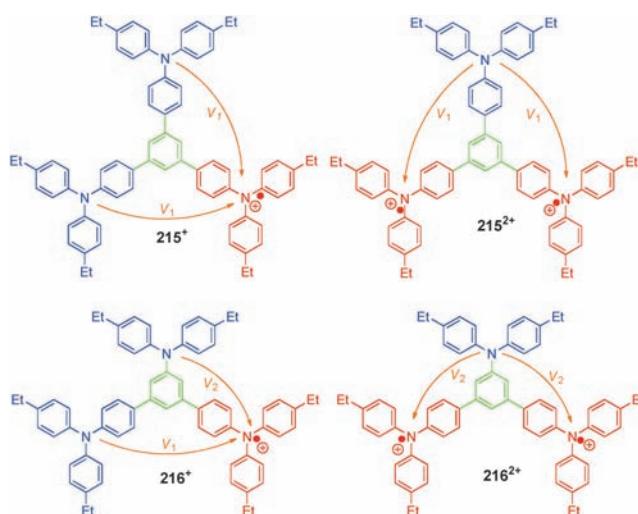
In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich die Aufmerksamkeit auch auf mehrdimensionale MV-Systeme gerichtet. Speziell die Anwendung der GMH-Theorie (siehe Abschnitt 2.6) bei MV-Systemen mit einer beliebigen Anzahl an Redoxzuständen hat die Untersuchung des ET-Verhaltens dieser Klasse von MV-Verbindungen erst ermöglicht. In den meisten Fällen nehmen die MV-Verbindungen im neutralen Zustand symmetrische Topologien an, bei welchen die Redoxzentren in trigonaler, hexagonaler, tetraedrischer oder quadratischer Form angeordnet sind. Wir diskutieren die speziellen Eigenschaften von mehrdimensionalen MV-Systemen im Hinblick auf die in Schema 73 dargestellten geometrischen Topologien, weil mehrdimensionale MV-Systeme aufgrund der vielen beteiligten Redoxzentren üblicherweise mehr als einen gemischvalenten Oxidationszustand besitzen.

#### 3.6.1. Mehrdimensionale MV-Systeme mit trigonaler Topologie

Zu den ersten untersuchten mehrdimensionalen MV-Systemen zählen die Radikalkationen der Triarylamine **215** und **216** (Schema 74).<sup>[52,275]</sup> Beide Systeme haben sowohl im einfach als auch im zweifach oxidierten Redoxzustand MV-Charakter. Das symmetrische Tris(triarylamin) **215** zeigt eine reversible Oxidation, während im Cyclovoltammogramm des



**Schema 73.** Die vier wichtigsten geometrischen Strukturen von mehrdimensionalen organischen MV-Systemen. Die Redoxzentren R sind äquivalent, sodass jedes MV-System unterschiedliche, mehrfach geladene entartete Redoxzustände annehmen kann.



**Schema 74.** Monokationische und dikanionische MV-Verbindungen  $215^+$ ,  $215^{2+}$ ,  $216^+$  und  $216^{2+}$ , die von Bonvoisin et al. untersucht wurden.<sup>[52,275]</sup>

asymmetrischen Analogons **216** zwei reversible Oxidationen im Verhältnis 2:1 beobachtet werden. Die Tatsache, dass keine Redoxpotentialaufspaltung für identische Redoxzentren gemessen werden konnte, impliziert eine sehr schwache elektronische Kopplung zwischen den MV-Zuständen. Bei **216** werden die Triarylamin-Redoxzentren in der Peripherie bei niedrigerem Potential oxidiert als das zentrale Triarylamin, was zu einem dikanionischen Zustand führt.

Wenn die Verbindungen **215** und **216** elektrochemisch oxidiert werden, erscheint bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  eine schwache,

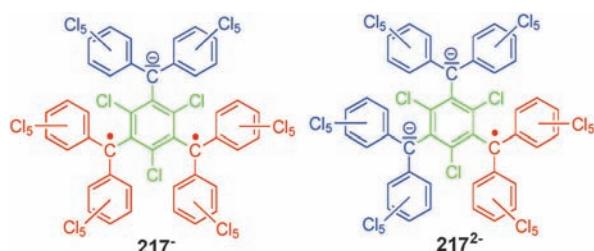
breite Bande im NIR, die in den Absorptionsspektren des Trikations wieder verschwindet. Aufgrund der nahe beieinander liegenden Redoxpotentiale sind die gemessenen Spektren bei jedem elektrischen Potential eine Überlagerung der Spektren der neutralen, mono-, di- und trikationischen Spezies zu jeweils unterschiedlichen Anteilen. Aus diesem Grund ist die Analyse der Spektren – wie bei allen mehrdimensionalen MV-Systemen – nicht einfach. Bonvoisin et al. haben eine generelle Anwendungsmethode beschrieben, um die Komproportionierungskonstanten des Gleichgewichts und dadurch die korrigierten Absorptionsspektren der Verbindungen in jedem Oxidationszustand zu erhalten.<sup>[52]</sup> Auf diese Weise war eine Mulliken-Hush-Analyse der monokationischen und dikanionischen MV-Verbindungen **215<sup>+</sup>**, **215<sup>2+</sup>** und **216<sup>2+</sup>** möglich. Die optischen Daten und die elektronischen Kopplungen, die durch dieses Verfahren ermittelt wurden, sind in Tabelle 38 aufgeführt.

**Tabelle 38:** Daten der korrigierten IV-CT-Banden von Mono- und Dikanionen von **215** und **216** in Dichlormethan und elektronische Kopplungen  $V_1$  und  $V_2$  aus einer modifizierten Mulliken-Hush-Analyse für MV-Verbindungen mit trigonal geometrischer Topologie.<sup>[52,275]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$V_2$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>215<sup>+</sup></b>	6935	797	205	–
<b>215<sup>2+</sup></b>	7734	675	227	–
<b>216<sup>+</sup></b>	5310	1483	230	387
<b>216<sup>2+</sup></b>	6135	1908	–	387

Bei **216<sup>+</sup>** war es eine besondere Herausforderung, die elektronischen Kopplungen  $V_1$  und  $V_2$  aus dem Absorptionsspektrum zu ermitteln. Aufgrund der Asymmetrie dieser MV-Verbindung gibt es zwei verschiedene ET-Pfade und daher auch eine IV-CT-Bande, die von zwei verschiedenen ETs herrührt.<sup>[275]</sup>

Veciana et al. untersuchten das symmetrische trigonale Tris(PCTM)-Radikalanion-System **217** (Schema 75) mit MV-Charakter im einfach und doppelt reduzierten Redoxzustand **217<sup>-</sup>** und **217<sup>2-</sup>**.<sup>[276–278]</sup> Während der spektroelektrochemischen Reduktion des Triradikals **217** in Dichlormethan wurde eine breite Absorptionsbande in der NIR-Region beobachtet, die wieder verschwand, als das Trianion erzeugt wurde. Die korrigierten Absorptionsspektren der MV-Verbindungen **217<sup>-</sup>** und **217<sup>2-</sup>** wurden mithilfe der Komproportionierungs-



**Schema 75.** Anionische MV-Zustände des trigonalen Tris(PCTM)-Radikals **217**.

konstanten ausgewertet, die wiederum aus den Reduktionspotentialen berechnet wurden.<sup>[276]</sup> Die optischen Daten dieser IV-CT-Banden sind in Tabelle 39 aufgeführt, zusammen mit den durch ähnliche Methoden wie bei **216<sup>+</sup>** erhaltenen elek-

**Tabelle 39:** Optische Daten der IV-CT-Banden der MV-Spezies **217<sup>-</sup>** und **217<sup>2-</sup>**, die durch Spektroelektrochemie in Dichlormethan erzeugt wurden, sowie elektronische Kopplung  $V$ <sup>[277, 278]</sup>

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>217<sup>-</sup></b>	3470	2460	320
<b>217<sup>2-</sup></b>	3450	3600	392

tronischen Kopplungen. Die relativ niedrigen IV-CT-Bandenenergien weisen auf eine kleine innere Reorganisationsenergie der PCTM-Redoxzentren hin. Wie man an den Werten für die elektronische Kopplung erkennen kann, ist die elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren im Hinblick auf die *meta*-Verknüpfung der Brücke relativ groß. Umso erstaunlicher ist die Beobachtung eines High-Spin-Triplett-Grundzustandes bei **217<sup>-</sup>**. Aus diesem Grund ist dieses Monoanion einer der wenigen Fälle, bei dem ET-Prozesse mit High-Spin-Zuständen innerhalb eines Moleküls verbunden sind. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand und damit auch der magnetischen Austauschwechselwirkung  $J$  mit der elektronischen Kopplung  $V$  in **217<sup>-</sup>** korreliert.<sup>[279-283]</sup>

Es gibt einige weitere Systeme mit trigonaler Konfiguration der Redoxzentren, die über eine zentrale Brückeneinheit miteinander verbunden sind. In diesen Systemen wurden die ET-Prozesse jedoch nicht quantitativ ausgewertet. Unter diesen sind die Tris(diarylaminobenzole),<sup>[206, 207, 284]</sup> Tris(diarylaminothiophenyl)benzole<sup>[285]</sup> und Tris(triarylamo)truxenone.<sup>[286]</sup>

Das trigonale System **218** mit über eine zentrale Triphenylamin-Brücke verbundenen Tricyanovinyl-Redoxzentren wurde im Hinblick auf das gemischvalente Verhalten der radikal anionischen Spezies **218<sup>-</sup>** und **218<sup>2-</sup>** untersucht (Schema 76). Diese Radikal anionen wurden durch Spektroelektrochemie in Acetonitril erzeugt.<sup>[287]</sup>

Überaschenderweise wurde für die einfach geladene Anionenspezies **218<sup>-</sup>** keine IV-CT-Bande im Absorptionspektrum beobachtet, während das Dianion **218<sup>2-</sup>** eine breite

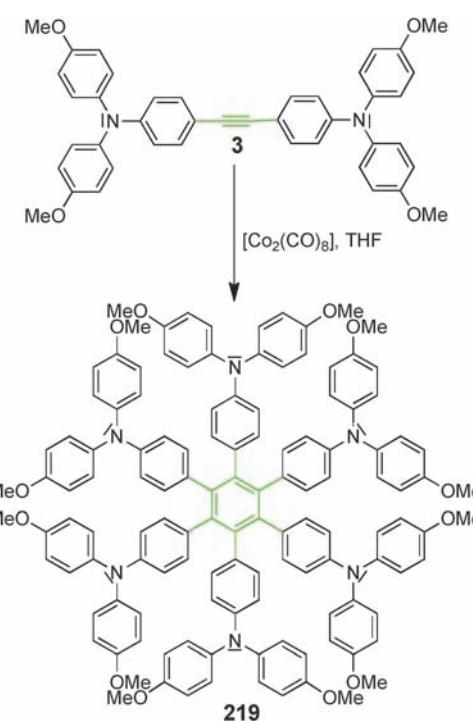


**Schema 76.** MV-Zustände des Tris(tricyanovinyl)triphenylamins **218**.

Bande im NIR bei etwa 8400 cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon = 420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt, die bei weiterer Reduktion zum Trianion **218<sup>3-</sup>** wieder verschwindet. Die Hush-Analyse der IV-CT-Bande (der effektive ET-Abstand der Redoxzentren wurde durch die AM1-Methode berechnet und als die Distanz zwischen den ersten Vinyl-C-Atomen angenommen) ergab eine elektronische Kopplung  $V = 160 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[287]</sup>

### 3.6.2. Mehrdimensionale MV-Systeme mit hexagonaler Topologie

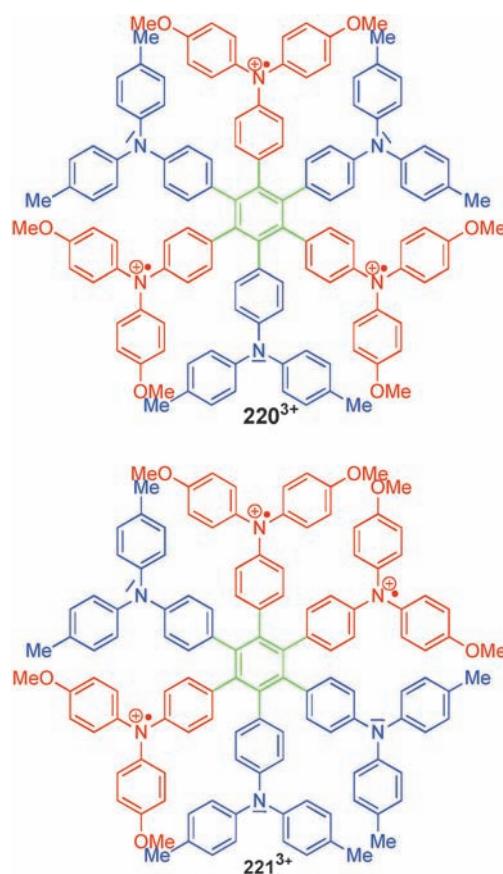
Alle gut untersuchten hexagonalen MV-Systeme leiten sich nicht zuletzt wegen der einfachen Synthese solcher Systeme durch Trimerisierung der entsprechenden Tolan-Monomere (Schema 77) von der Hexaphenylbenzol-Leitstruktur



**Schema 77.** Synthese von hexagonalen Dendrimeren (z. B. **219**) aus Tolalen (z. B. **3**) durch eine Cobalt-katalysierte Trimerisierung.

ab. Einige der ersten hexagonalen organischen Systeme, die im Zusammenhang mit gemischter Valenz untersucht wurden, sind solche mit Dianisylamin- und Ditolylamin-Donorzentren (**219-221**, Schema 77, Schema 78).<sup>[2, 288]</sup>

Im Prinzip sind alle kationischen Zustände **219<sup>+</sup>** bis **219<sup>5+</sup>** des hexagonalen Systems **219** mit Dianisylamin-Redoxzentren MV-Verbindungen, aber aufgrund der sehr eng beieinander liegenden Oxidationspotentiale (**219** zeigt sechs nicht-aufgelöste anodische Prozesse im Cyclovoltammogramm) ist es nahezu unmöglich, eine Spezies in einer signifikant höheren Konzentration zu erzeugen als eine andere. Aus diesem Grund konnte die beobachtete IV-CT-Bande nicht quantitativ analysiert werden, um die elektronische Kopplung zu bestimmen. Daher wurde eine hexagonale MV-Verbindung (**220**) synthetisiert, bei welcher drei Triarylamine Methylgruppen und die anderen drei Methoxygruppen besitzen, was



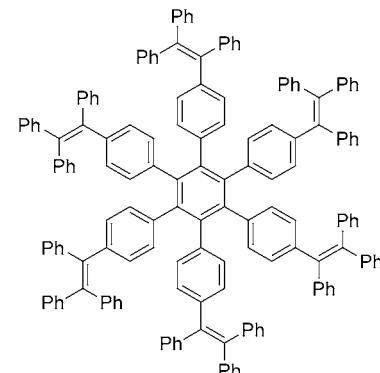
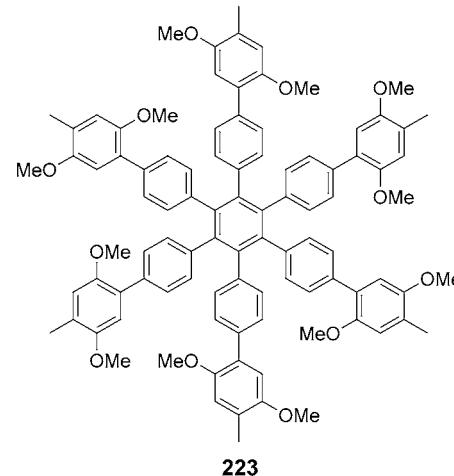
**Schema 78.** Trikationische pseudo-hexagonale MV-Verbindungen.<sup>[2,288]</sup>

dazu führt, dass diese zwei Arten an Triarylaminen leicht unterschiedliche Redoxpotentiale aufweisen. Auch dieses Hexaarylbenzol wurde durch Trimerisierung eines geeigneten Tolan-Derivats synthetisiert. Aufgrund dieses Trimerisierungsmechanismus werden zwei Isomere gebildet, eines, bei dem die Methoxy-substituierten Triarylamine in Position 1, 2 und 5 (**220**) des zentralen Benzolrings sind und eines, bei welchem sie an den Positionen 1, 2 und 4 (**221**) sind. Dies macht diese Systeme – streng genommen – bestenfalls trigonal in ihrer Topologie. Die unterschiedlichen Redoxpotentiale der Triarylamine erlauben es, z. B. **220** fast ausschließlich zum gemischtvalenten Trikation **220<sup>3+</sup>** zu oxidieren. Die Spektroelektrochemie dieses MV-Zustandes zeigt eine typische IV-CT-Bande und eine elektronische Kopplung von  $530\text{ cm}^{-1}$  für **220<sup>3+</sup>**. Die interessante Frage ist bei **220<sup>3+</sup>** nun, ob alle drei positiven Ladungen entweder optisch oder thermisch auf die neutralen Redoxzentren in konzertierter Weise übertragen werden können. Die Simulation der FES und semiempirische AM1-Cl-Rechnungen legen jedoch nahe, dass keiner der Prozesse erlaubt ist und eine schrittweise Übertragung der drei Ladung bevorzugt wird.<sup>[288]</sup>

Kochi et al.<sup>[289,290]</sup> untersuchten eine Reihe von Hexakis(4-aminophenyl)benzol-Derivaten, die sich von **220** ableiten. Die Autoren zeigten in einer sehr detaillierten Studie, dass im Fall des Hexakis(4-dialkylaminophenyl)benzol-Radikal-Kations **222<sup>+</sup>** die thermische Barriere für das Loch-Hüpfen so niedrig liegt, dass sogar bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Ringdelokalisierung der Ladung innerhalb der sechs an das zentrale Benzol ge-

bundenen Phenylringe erreicht wird.<sup>[291]</sup> Ein Grund dafür ist die viel stärkere elektronische Kopplung ( $V=1600\text{ cm}^{-1}$ ) bei **222<sup>+</sup>** als z. B. bei **220<sup>3+</sup>**. Die Verbindung **222<sup>+</sup>** kann jedoch immer noch als ein Klasse-II-System angesehen werden.

Rathore et al.<sup>[292,293]</sup> synthetisierten ebenfalls Hexaarylbenzol-Systeme, allerdings mit 2,5-Dimethoxy-4-methyl- (**223**) oder Triphenylvinyl-Redoxzentren (**224**, Schema 79).

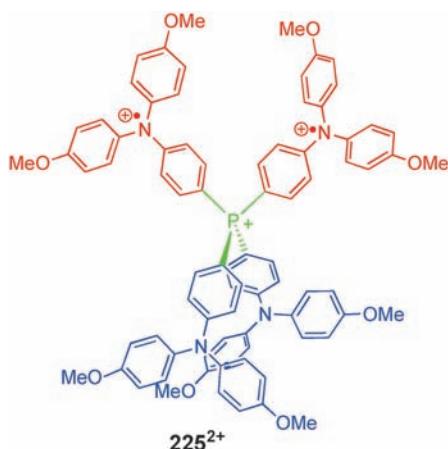


**Schema 79.** Hexagonale MV-Verbindungen mit 2,5-Dimethoxy-4-methyl-Redoxzentren und Triphenylvinyl-Redoxzentren, deren oxidierte Spezies IV-CT-Banden zeigen.

Für beide Spezies wurden bei schrittweiser Oxidation IV-CT-Banden beobachtet, aber für die verschiedenen MV-Zustände in keinem Fall quantitative Auswertungen der elektronischen Kopplungen etc. durchgeführt.

### 3.6.3. Mehrdimensionale MV-Systeme mit tetraedrischer und quadratischer Topologie

Das einzige MV-System mit tetraedrischer Struktur, das quantitativ untersucht wurde, ist das Tetrakis(dianisylamino-phenyl)phosphonium-Kation **225** (Schema 80).<sup>[294]</sup> Auch bei dieser Verbindung wurden bei Oxidation der Triarylamine IV-CT-Banden gefunden. Die Verbindung **225** kann drei MV-Redoxzustände einnehmen (**225<sup>+</sup>**, **225<sup>2+</sup>** und **225<sup>3+</sup>**). Eine



Schema 8o. MV-Verbindung mit tetraedrischer Topologie.

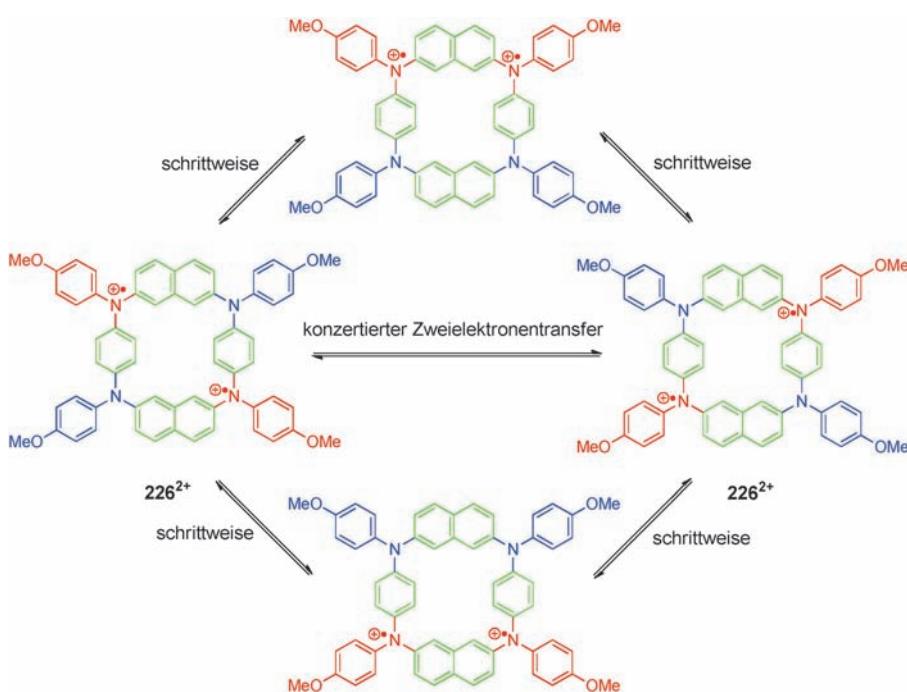
gemittelte elektronische Kopplung zwischen den MV-Zuständen von  $V=260\text{ cm}^{-1}$  wurde aus den IV-CT-Banden ermittelt. Auch hier führte die Simulation der FES zu der Annahme, dass die Übertragung der zwei Ladungen bei  $225^{2+}$  eher schrittweise als konzertiert abläuft. Das wirft die Frage auf, ob es überhaupt konzertierte Elektronentransferprozesse bei MV-Systemen gibt. Eine theoretische Studie<sup>[295]</sup> hat gezeigt, dass dies von den relativen Energien der beteiligten MV-Zustände, der Reorganisationsenergie und der elektronischen Kopplung abhängt. Es gibt in der Tat denkbare Fälle, bei welchen ein thermisch aktivierter, konzertierter Zweielektronentransfer bevorzugt sein könnte. Diese Systeme haben quadratische (rechteckige) Topologie wie  $226^{2+}$  und andere ähnliche Cyclophane.<sup>[296–299]</sup> Bei diesen Systemen würden zwei Elektronen in einem einzigen Schritt aus einem

Zustand, bei dem sich die Ladungen in gegenüberliegenden Ecken befinden, in einen symmetrieäquivalenten Zustand übergehen, ohne einen Zwischenzustand einzunehmen, bei welchem die Ladungen nebeneinander liegen (Schema 81). Der Grund liegt in der Abstoßung der Ladungen in letzterem Fall, die zu einer höheren Energie in diesen Zuständen führt, selbst im Vergleich zu demjenigen Zustand, bei dem die positiven Ladungen über jeweils eine Phenylendiamin-Einheit delokalisiert sind. In der Tat hängt die Bildung einer FES, die einen konzertierten Zweielektronenübergang ermöglicht, von einer feinen Balance der Zustandsenergien ab, die für Verbindung  $226^{2+}$  möglicherweise nicht gegeben ist. Diese Verbindung soll daher eher als topologisches Beispiel dienen. Während dieses Problems theoretisch untersucht wurde, gab es bisher keine Bemühungen, dieses Postulat zu beweisen oder zu quantifizieren, auch wenn bei einigen quadratischen MV-Systemen IV-CT-Banden beobachtet wurden.<sup>[296,299]</sup>

#### 4. Materialaspekte organischer gemischvalenter Verbindungen und Ausblick auf mögliche Anwendungen

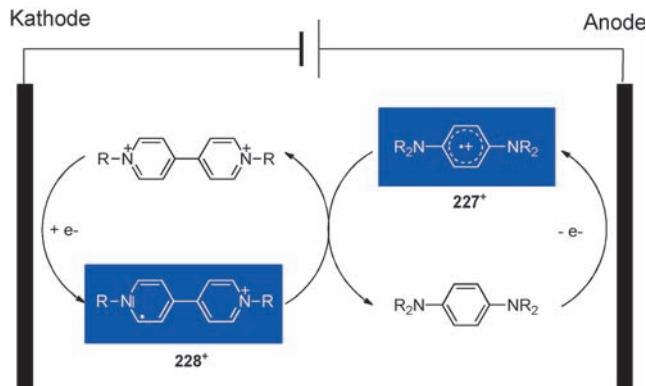
Wir beschließen diesen Aufsatz mit einigen Beispielen organischer MV-Verbindungen, die von praktischem Nutzen sein könnten (oder sind). Alle möglichen Anwendungen von MV-Verbindungen beziehen sich auf Feststoffe oder Filme organischer MV-Verbindungen. Die Materialaspekte sind grundsätzlich entweder auf ihre optischen oder auf ihre Ladungstransport-eigenschaften beschränkt. Erstgenannte sind üblicherweise mit der NIR-Absorption der IV-CT-Bande verbunden, letztere mit dem Ladungstransport im elektrischen Feld.

Der Gebrauch von MV-Verbindungen als Farbstoffe ist historisch gesehen die erste Anwendung dieser Verbindungen. In diesem Zusammenhang ist Preußischblau das bekannteste Beispiel, es sind jedoch auch andere anorganische MV-Verbindungen bekannt, die als Farbstoffe dienen. Derivate von Wursters Blau (Radikalkalktion von  $N,N,N',N'$ -Tetraalkylphenylen-diamin,  $227$ ) kann man wegen ihrer intensiv blauen Farbe als äquivalente organische Verbindungen zum Preußischblau erachten. Auch wenn es nicht als Farbstoff eingesetzt wird, kann es in Kombination mit  $N,N'$ -Dialkyl-4,4'-bipyridylum-Ionen (Viologen-Dikation,  $228^{2+}$ ) für elektrochrome Fenster oder Spiegel eingesetzt werden. Solche Bauteile werden entwickelt, um Gebäude mit großen Fensterfronten oder Autos an sonnigen Tagen vor Überhitzung zu schützen. Elektrochrome Rückspiegel



Schema 81. MV-Verbindung mit quadratischer (rechteckiger) Topologie, die möglicherweise einen konzertierten Zweielektronen-Übertragungsweg zeigt.

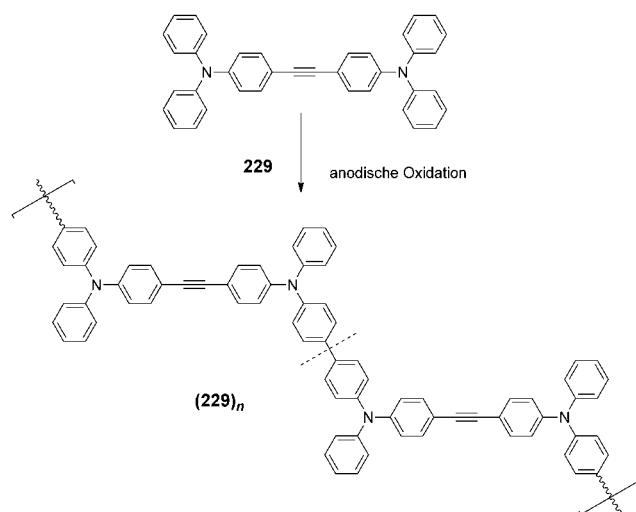
werden aktuell eingesetzt, um Autofahrer in der Nacht vor blendenden Scheinwerfern zu schützen.<sup>[300–302]</sup> Die Verbindungen **227** und **228<sup>2+</sup>** bilden als Lösung zwischen zwei Elektroden (beide Elektroden sollten bei elektrochromen Fenstern transparent sein, eine transparent und die andere verspiegelt für die Anwendung in schaltbaren Spiegeln) ein elektrochromes Elektrolyt-System, das zwischen farblos (keine angelegte Spannung) und dunkelblau (bei angelegter Spannung) geschalten werden kann. Abbildung 17 zeigt die Redoxzyklen, die bei Anlegen einer Spannung zwischen den



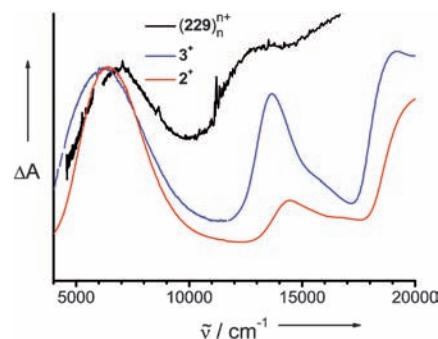
**Abbildung 17.** Prinzip eines elektrochromen Bauteils, das auf dem Violegen-Dikation **228<sup>2+</sup>** und *N,N,N',N'-Tetraalkylphenylen-diamin* **227<sup>2+</sup>** basiert. Bei Ladungsfluss bilden sich das bläuliche Violegen-Radikal-kation und *N,N,N',N'-Tetraalkylphenylen-diamin*-Radikalkation, die in Lösung rekombinieren, um Überelektrolyse zu verhindern.

Elektroden durchlaufen werden. Während sowohl **228<sup>2+</sup>** als auch **227** farblos sind, ergibt die Oxidation von **227** an der Anode und gleichzeitige Reduktion von **228<sup>2+</sup>** an der Kathode die beiden dunkelbläulichen Verbindungen **227<sup>+</sup>** und **228<sup>+</sup>**. Beide Radikalkationen können als Klasse-III-Verbindungen angesehen werden, bei denen die Farbigkeit aus der Ladungsresonanz bei einem Einfachminimum-System resultiert, wie in Abbildung 6 f gezeigt ist (Abschnitt 2.4). Rückdiffusion von den Elektroden in die Elektrolytlösung führt zur Ladungsrekombination zwischen **227<sup>+</sup>** und **228<sup>+</sup>**. Daher ist ein konstanter Ladungsfluss nötig, um den farbigen Zustand aufrechtzuerhalten. Auf der anderen Seite bewahrt die Ladungsrekombination in der Lösung das System vor Überspannung, die sonst die Zelle zerstören würde. In Autorückspiegeln, die von der Firma Gentex in den 80er Jahren entwickelt wurden, kommt ein solches System zum Einsatz.<sup>[303]</sup>

Während die beiden oben genannten MV-Systeme **227<sup>+</sup>** und **228<sup>+</sup>** Absorptionsbanden um 600 nm zeigen, können auf Triarylaminen basierende MV-Systeme leicht so geplant werden, dass ihre niederenergetischste Absorption im NIR-Bereich liegt (siehe Abschnitt 3.1.5). Elektropolymerisation von Verbindungen wie **229**, bei denen die Phenylgruppen ungeschützt sind, führt zu anodischer C-C-Kupplung und daher zur Bildung von Benzidin-Einheiten (Schema 82).<sup>[304]</sup> Spektroelektrochemische Untersuchungen so hergestellter Filme auf einer Platin-Elektrode zeigen die Bildung einer IV-CT-Bande bei ca. 7000 cm<sup>-1</sup> (ca. 1400 nm) (Abbildung 18). Diese Bande hat ihre maximale Intensität, wenn jedes zweite



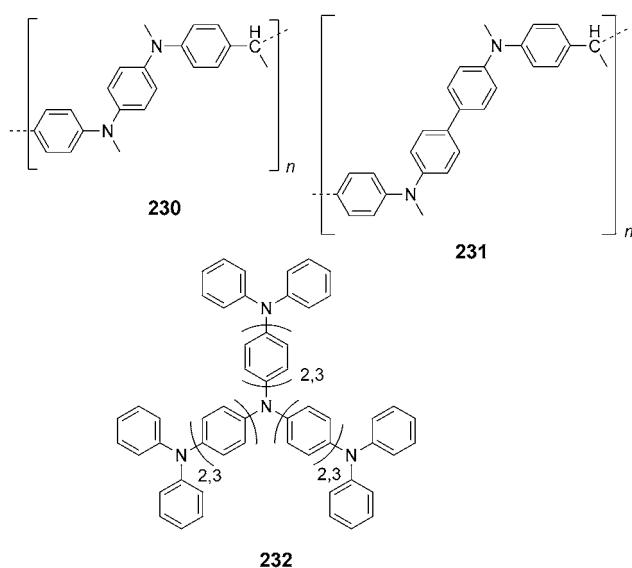
**Schema 82.** Anodische Oxidation von ungeschützten Bis(triarylaminen) führt zu Polymeren mit Benzidin-Einheiten.<sup>[304]</sup>



**Abbildung 18.** Absorptionsspektren von Polymer **(229)<sub>n</sub>** bei 50% Oxidationsgrad und von MV-Verbindungen **2<sup>+</sup>** und **3<sup>+</sup>** zum Vergleich.<sup>[304]</sup>

Triarylamin des Polymers oxidiert ist. Bei weiterer Oxidation verschwindet die IV-CT-Bande. Diese IV-CT-Bande entspricht ziemlich genau der des Tetraanisylbenzidin-Radikalkations **2<sup>+</sup>** und des Tetraanisyltolandiamin-Radikalkations **3<sup>+</sup>** (siehe Abschnitt 3.1.5).<sup>[79]</sup> Anders als andere leitfähige Polymere wie Polythiophene oder Polypyrrole, deren elektronische Struktur zumindest teilweise durch die Ausbildung von Bändern bestimmt wird, verhalten sich daher auf Triarylaminen basierende Polymere wie lokalisierte Radikalkationen (lokalierte Polaronen in der Terminologie der Festkörperphysik) mit typischen, optisch induzierten Ladungstransferbanden (IV-CT).

Nishikitani et al.<sup>[305]</sup> synthetisierten Polymere, die auf Diaryldimethylbenzidin- (**230**) und Diaryldimethylphenylen-diamin-Einheiten (**231**) basieren (Schema 83). Diese Polymere wurden auf eine transparente Anode aufgebracht und zusammen mit Diheptylviologen und einem festen Elektrolyten benutzt, um eine elektrochrome Zelle aufzubauen. Nach Anlegen einer Spannung zeigt die Zelle Absorption in Form einer Überlagerung der Spektren von **228<sup>+</sup>** und oxidiertem **230** mit einem Maximum bei ca. 640 nm. Für die



**Schema 83.** Polymere Systeme, die bei Anlegen von Spannung an Filme MV-Zustände bilden.

Anwendung in Bauteilen sind nicht nur optimale optische Eigenschaften gefordert, sondern auch vollständige Reversibilität der Redoxprozesse innerhalb der Lebenszeit des Bauteils. Während das bereits für elektrochrome Spiegel in der Art wie sie in Abbildung 17 skizziert werden, gezeigt wurde, steht der Beweis der vollständigen Reversibilität bei auf Triarylaminen basierenden Systemen noch aus.

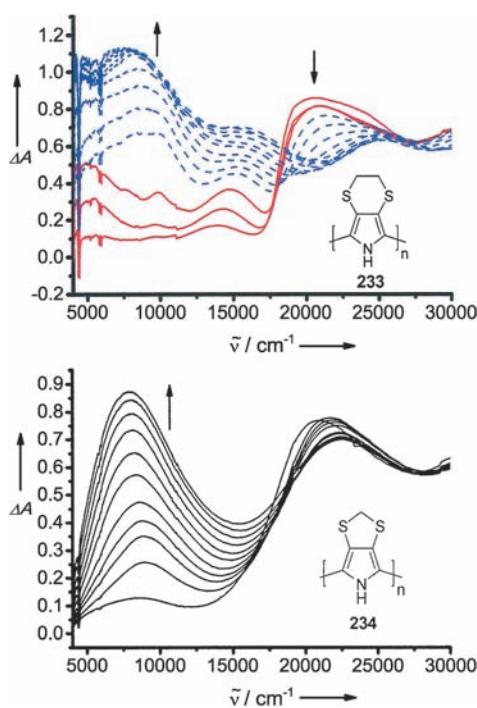
In einem ersten Versuch stellten Leung et al.<sup>[306]</sup> dünne Schichten von elektropolymerisierten sternförmigen Dendrimeren **232** her (Schema 83). Bei Oxidation zeigten diese Filme die charakteristischen breiten und intensiven Banden im NIR (1000 bis  $> 2000$  nm), die für IV-CT-Banden von Triarylamin-Redoxzentren typisch sind. Die IV-CT-Bande ist deutlich breiter und hat eine viel geringere Energie als die des Tetraarylbenzidin-Radikalkations (1570 nm), was darauf hinweist, dass der IV-CT-Prozess im sternförmigen Dendrimer von einer Klasse-II-Situation herrührt. Folglich führt die vollständige Oxidation zum Verschwinden dieser Banden. Potentialschrittexperimente bestätigten die Reversibilität für mindestens fünf Durchgänge des elektrochromen Prozesses und zeigten eine Umschaltzeit von ca. 2–3 s.

Zusammengefasst werden Klasse-III-Verbindungen (oder deren Derivate) aktuell im sichtbaren Bereich in elektrochromen Autorückspiegeln verwendet, während die Verwendung von Klasse-II-Verbindungen für die Verschiebung des elektrochromen Effekts in die NIR-Region bereits gezeigt wurde, aber noch nicht am Markt angekommen ist. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Langzeitstabilität, welche generell für Klasse-III-Systeme aufgrund der erhöhten Ladungsdelokalisierung besser ist als für Klasse-II-MV-Verbindungen.

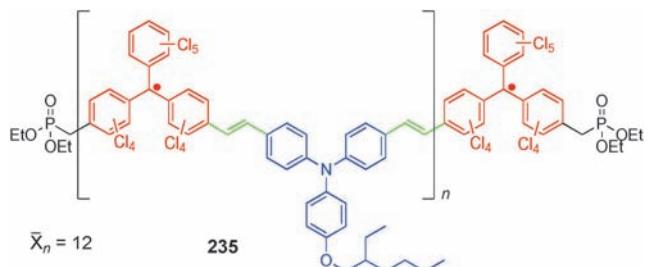
Abgesehen von ihren optischen Eigenschaften wäre eine naheliegende Anwendung für MV-Verbindungen der Ladungstransport. Auch wenn diese Anwendung einfach erscheint, so ist sie es in Wirklichkeit nicht, weil typisches MV-Verhalten eine Lokalisierung der Ladung durch vibronische

Kopplung voraussetzt, d.h., dass die Ladung durch strukturelle Verzerrungen im molekularen Gerüst eingegrenzt ist. Auf der anderen Seite erfordert ein effektiver Ladungstransport die Ausbildung elektronischer Bandstrukturen im festen Zustand, in welchen sich Polaronen oder Bipolaronen kohärent bewegen können.<sup>[214,307,308]</sup> Dieser kohärente Ladungstransport kann nur in hochgeordneten Materialien erreicht werden. Das ist zumindest teilweise in konjugierten Polymeren erfüllt, aber noch besser in kristallinen organischen Materialien, vorausgesetzt die molekulare Orientierung ist für intermolekularen Ladungstransport geeignet. Die meisten organischen MV-Verbindungen, und im Besonderen die auf Triarylaminen basierenden, bilden jedoch amorphe, d.h. ungeordnete Materialien.<sup>[309]</sup> In solchen Materialien kann der intermolekulare Ladungstransport nur durch inkohärentes, thermisch aktiviertes Hüpfen erreicht werden. Deswegen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht der Ladungstransfer innerhalb der Verbindung (der in den meisten Fällen ein kohärenter Superaustausch ist), sondern der intermolekulare Ladungstransfer.<sup>[310]</sup> Wenn organische MV-Verbindungen beispielsweise durch Elektropolymerisation in Polymere eingearbeitet werden, entstehen daraus Materialien, die normalerweise typisches Redoxpolymerverhalten zeigen, d.h., das elektrische Aufladen führt zu oxidierten oder reduzierten Redoxzentren, die mit benachbarten ungeladenen Redoxzentren in einer MV-artigen Wechselwirkung interagieren, aber keine Bandstrukturen ausbilden. Das ist z.B. für das Polymer (**229**)<sub>n</sub> der Fall (siehe oben).<sup>[304]</sup> Die Leitfähigkeit solcher Verbindungen ist normalerweise ziemlich klein,<sup>[311]</sup> kann aber in einigen Fällen überraschend hohe Werte annehmen (bis zu  $1 \text{ Scm}^{-1}$  bei einem Polytritylamin).<sup>[312]</sup> Ob jedoch elektronische Bandstrukturen gebildet oder Redoxpolymerverhalten vorliegt, hängt stark von der Ordnung im Material ab. Bei der Elektropolymerisation bildet das Ethylendithiopyrrol **233** ein typisches, hochleitfähiges Polypyrrrol.<sup>[313]</sup> Die Bildung elektronischer Bänder kann mittels Spektroelektrochemie beobachtet werden, die verschiedene Übergänge zwischen den Bändern bei unterschiedlich starker Dotierung zeigt (Abbildung 19). Demgegenüber weist das Methylendithiopyrrol **234**<sup>[314]</sup> die typischen Eigenschaften eines Redoxpolymers auf, d.h. eine breite und unstrukturierte Absorptionsbande im NIR, die in der gleichen Weise wie beim Triarylamin-Polymer (**229**)<sub>n</sub> von IV-CT-Übergängen herrührt (siehe Abbildung 18). Die Leitfähigkeit des Methylendithiopyrrol-Polymers ist weniger als halb so groß wie die des Ethylendithiopyrrol-Polymers. Das unterschiedliche Verhalten beider Polymere kann durch einen unterschiedlichen, von der Schwefelbrücke abhängigen Ordnungsgrad erklärt werden.<sup>[313]</sup>

In ähnlicher Weise wie **234** ist das Polymer **235** (Schema 84), das aus abwechselnden Triarylamin und PCTM-Einheiten besteht, ein Redoxpolymer, das eine lokalisierte IV-CT-Bande wie beim monomeren Analogon **201** zeigt. Dieses Polymer wurde in einem Feldeffekttransistor-Bauteil eingesetzt und zeigt guten ambipolaren Transport sowohl von Elektronen als auch von Löchern ungeachtet der kleinen Ladungsträgermobilitäten von ca.  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .<sup>[315]</sup> Dies ist die Folge der durch die propellerförmigen Triarylamin- und PCTM-Gruppen hervorgerufenen amorphen Struktur.



**Abbildung 19.** Spektrale Veränderungen im Vis/NIR-Spektrum bei anodischer Oxidation von Poly(ethylendithiopyrrol) **233** (rote Spektren: Polaron-Übergänge, blaue Spektren: Bipolaron-Übergänge) und Poly-(methylendithiopyrrol) **234**.<sup>[313]</sup>

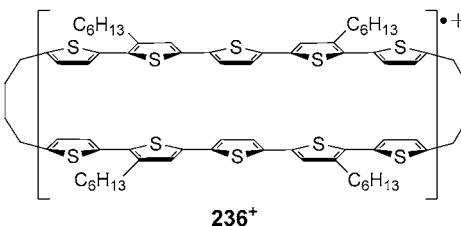


**Schema 84.** Neutrales Polyyradikal **235** mit abwechselnden Triarylamin- und PCTM-Gruppen.

Aus diesem Grund zeichnet sich auf molekularer Ebene ab, dass der Ladungstransport abhängig vom Ordnungsgrad schrittweise von inkohärentem Hüpfen zu kohärentem Bandtransport verändert werden kann. Während der Ladungstransport entlang der konjugierten Kette (innerhalb der Konjugationslänge) in konjugierten Polymeren schnell sein kann, ist der Ladungstransfer zwischen den Polymerketten geschwindigkeitsbestimmend.<sup>[310]</sup> Diesem speziellen Aspekt des intermolekularen (interpolymeren) Ladungstransfers in MV-Verbindungen wurde kürzlich durch die Verwendung von Systemen Rechnung getragen, bei denen zwei  $\pi$ -Redoxsysteme durch gesättigte Brücken z.B. in Cyclophan-Systemen in einer festen Position gehalten werden (Schema 26).<sup>[129]</sup>

Im Bis(triarylamin)-Radikalkation **6**<sup>+</sup> haben die Benzolringe im zentralen [2.2]Paracyclophan einen Abstand von 3.1 Å, d.h., ihre  $\pi$ -Flächen kommen sich auf weniger als den doppelten Van-der-Waals-Radius des Kohlenstoffs (3.4 Å) nahe. Im [3.3]Paracyclophan **70**<sup>+</sup> ist der Abstand gleich dem

Van-der-Waals-Radius (3.3 Å) und nimmt somit den kleinsten Abstand ein, den  $\pi$ -Systeme im festen Zustand erreichen können. Überraschenderweise zeigen beide Klasse-II-Bis(triarylamin)-Radikalkationen ungefähr dieselbe elektro- nische Kopplung (bestimmt durch Analyse der IV-CT-Bande) und dieselbe Lochtransfersgeschwindigkeitskonstante (be- stimmt durch dynamische ESR-Spektroskopie). Das bedeutet, dass ein kleinerer  $\pi$ -Abstand nicht notwendigerweise zu einer größeren Wechselwirkung führt, zumindest nicht im Hinblick auf den Ladungstransfer. Ganz im Gegensatz dazu deuteten Resonanz-Raman-Untersuchungen darauf hin, dass das [4.4]Bis(quinquithiophen)-Cyclophan-Radikalkation **236**<sup>+</sup> eine Klasse-III-MV-Spezies ist, die unter Abkühlung Ladungskonzentration zeigt (Schema 85).<sup>[316]</sup>

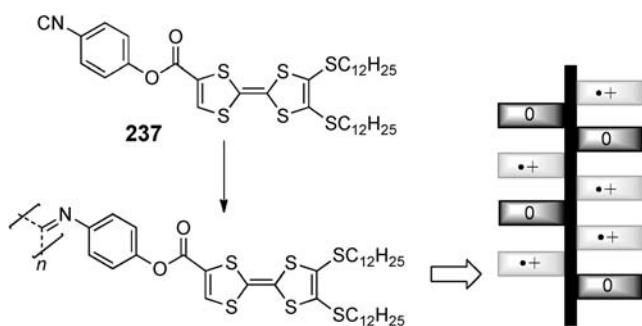


**Schema 85.** [4.4]Bis(quinquithiophen)-Cyclophan-Radikalkation **236**<sup>+</sup>, das einen temperaturabhängigen Klasse-III/Klasse-II-Übergang zeigt.

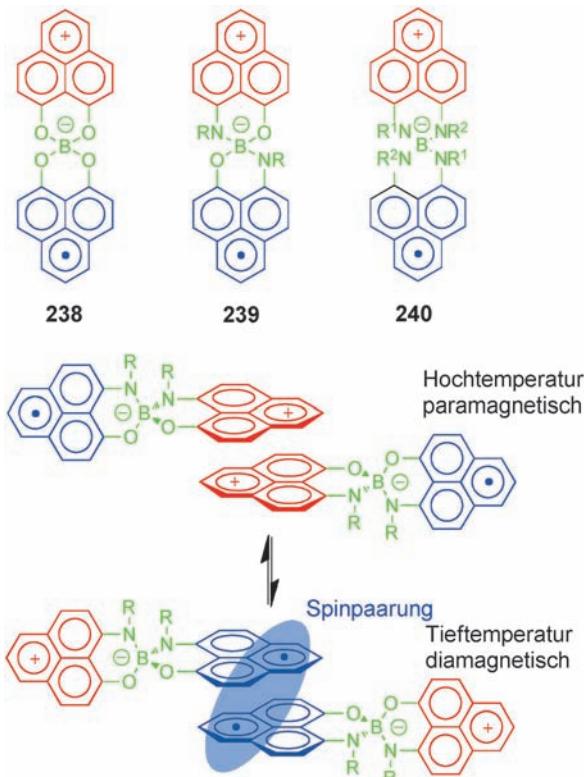
Gemischte Valenz ist auch in organischen Festkörperleitern des CT-Typs ein Thema.<sup>[317]</sup> Da in jüngster Zeit über die Chemie und Physik organischer Festkörperleiter einige Übersichtsartikel veröffentlicht wurden, beschränken wir uns hier auf die Aspekte, die eine enge Beziehung zu MV-Syste- men haben.<sup>[318, 319]</sup>

Die elektrische Leitfähigkeit in organischen kristallinen Festkörpern erfordert einen teilweisen Ladungstransfer zwischen getrennten Stapeln von Donor- und Akzeptor-Molekülen. Dieser teilweise Ladungstransfer wird oftmals als MV-Zustand bezeichnet und zeichnet sich durch Absorption im NIR aus. Die wohlbekannte 1:1-Mischung von Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ) mit einer Leitfähigkeit von ca.  $10^2$  S cm<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur ist ein solcher Komplex.<sup>[319]</sup> Während die Wechselwirkungen in diesen CT-Komplexen intermolekular sind, führt die Polymerisation von **237** zu einem Polymer mit Helix Struktur und teilweiser Stapelung der TTF-Einheiten (Schema 86).<sup>[320]</sup> Anodische Oxidation führt dann zu einem MV-Zustand, der typisches IV-CT-Bandenverhalten im NIR zeigt, d.h., die IV-CT-Bande ist bei 50 % Oxidation maximal. Eine kürzlich veröffentlichte supramolekulare Anordnung von gestapelten TTF-Einheiten in einem Xerogel zeigte ebenfalls IV-CT-Banden und elektrische Leitfähigkeit bei Dotierung.<sup>[321]</sup>

Phenalenyl-basierte Spiroverbindungen wie **238–240** (Schema 87) können als neutrale MV-Spezies angesehen werden. ESR-Messungen und NIR-Absorptionspektroskopie weisen darauf hin, dass diese Verbindungen durch Spirokonjugation delokalisiert sind.<sup>[322]</sup> In Lösung erscheint die IV-CT-Bande von **240** ( $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Hexyl}$ ) bei 4800 cm<sup>-1</sup>.<sup>[323]</sup> Im festen Zustand zeigt Verbindung **239** mit  $R = \text{Hexyl}$  eine Leitfähigkeit von 0.05 S cm<sup>-1</sup> bei Raumtem-



**Schema 86.** Poly(isocyanid)-Helix (237)<sub>n</sub> mit gestapelten TTF-Einheiten, die MV-Stränge bei 50% Oxidationsgrad bilden.<sup>[320]</sup>



**Schema 87.** Dimerbildung bei Phenalenyl-Spiroverbindungen mit temperaturabhängiger Spinpaarung.

peratur, obwohl keine bevorzugten intermolekularen Wechselwirkungen sichtbar sind.<sup>[324]</sup> Verbindung 239 mit R = Ethyl erleidet jedoch aufgrund von  $\pi$ -Dimer-Bildung eine Zerstörung der Symmetrie im festen Zustand.<sup>[325]</sup> Diese Zerstörung der Symmetrie führt zu einer temperaturabhängigen Bistabilität in dreierlei physikalischer Hinsicht: magnetisch, optisch und elektrisch. Der Grund ist die Spinpaarung von zwei Spinzentren bei Erniedrigung der Temperatur, die an verschiedenen Molekülteilen innerhalb des  $\pi$ -Dimers lokalisiert sind.

Besonders das letzte Beispiel (Verbindung 239) zeigt, dass MV-Verbindungen eine große Fülle von Anwendungen vor allem im Bereich der Optoelektronik und/oder magneto-optischen Materialien beherbergen. Bis jetzt ist das TMPD/Viologen-elektrochrome System der einzige uns bekannte

Fall, in welchem eine MV-Verbindung kommerzielle Anwendung erreichte. Die Bedeutung der gemischvalenten organischen Chemie sollte jedoch nicht in der reinen Anwendbarkeit dieser Spezies gesehen werden, sondern in der Fülle von Erkenntnissen über Elektronentransferphänomene, die durch sie gewonnen wurden. Ältere (Elektrophoto- graphie) genauso wie neuere Technologien (OLEDs) basieren auf Verbindungen, die während des Betriebs MV-Zustände ausbilden, obwohl diese Tatsache kaum zur Kenntnis genommen oder auch nur erwähnt wurde.

*Unsere anhaltende Forschung über organische gemischvalente Verbindungen wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. C.L. dankt allen Mitarbeitern, die zu dieser Forschung beigetragen haben und die an den entsprechenden Stellen zitiert worden sind. Des Weiteren schulden wir einem Gutachter unseren Dank, der uns an vielen Stellen vor missverständlichen Aussagen bewahrt und damit entscheidenden Einfluss auf die Qualität dieses Aufsatzes genommen hat.*

Eingegangen am 7. Februar 2011  
Online veröffentlicht am 18. November 2011

- [1] In dieser Veröffentlichung verwenden wir den Terminus „Ladungstransfer“, wenn wir betonen möchten, dass es sich um den Transfer einer partiellen Ladung handelt, wie dies bei optisch induzierten Prozessen der Fall ist. Dagegen verwenden wir „Elektronentransfer“ (ET) im allgemeineren Sinn und in Fällen, in denen in der Praxis eine ganze Ladung übertragen wird. In Fällen, in denen wir betonen möchten, dass formal eine positive Ladung (Loch) übertragen wird, verwenden wir den Terminus „Lochtransfer“ (HT).
- [2] C. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2239–2242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2107–2110.
- [3] C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240–250.
- [4] A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5976–5981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5851–5856.
- [5] R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2358–2370.
- [6] M. Hariharan, P. P. Neelakandan, D. Ramaiah, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11940–11947.
- [7] P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martinez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1902–1916.
- [8] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988–3989.
- [9] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086–1094.
- [10] I. M. Klotz, H. Czerlinski, H. A. Fieß, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2920–2923.
- [11] H. M. Powell, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, *73*–75.
- [12] J. K. Beattie, N. S. Hush, P. R. Taylor, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 992–993.
- [13] N. S. Hush, A. Edgar, J. K. Beattie, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *69*, 128–133.
- [14] S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4197–4206.
- [15] A. Bencini, I. Ciofini, C. A. Daul, A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11418–11424.
- [16] J. R. Reimers, Z. L. Cai, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 39–51.
- [17] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655–2685.

- [18] D. O. Cowan, F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 219–220.
- [19] D. O. Cowan, C. Levanda, J. Park, F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 1–7.
- [20] C. Levanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2964–2968.
- [21] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–73.
- [22] M. D. Newton, N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437–480.
- [23] N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135–157.
- [24] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- [25] R. A. Marcus, N. Sutin, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 119–133.
- [26] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, *134*, 323–354.
- [27] C. G. Young, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *96*, 89–251.
- [28] P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439–1478.
- [29] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386–397.
- [30] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3686–3697.
- [31] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *9*, 247–422.
- [32] Fast zur gleichen Zeit wie Wudl et al. berichteten andere Gruppen über die Synthese und das Redoxverhalten von Tetrathiafulvalen. Siehe S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 310–323; D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258–2268.
- [33] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1453–1454.
- [34] F. Wudl, D. Wobschal, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670–671.
- [35] S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 109–122.
- [36] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1481–1494.
- [37] L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1981–1992.
- [38] U. Nickel, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, *12*, 89–98.
- [39] B. Badger, B. Brocklehurst, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 2939–2947.
- [40] J. E. Harriman, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 778–786.
- [41] M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4750–4754.
- [42] S. F. Nelsen, P. J. Hintz, J. M. Buschek, G. R. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4933–4936.
- [43] S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6462–6463.
- [44] A. Ishitani, S. Nagakura, *Mol. Phys.* **1967**, *12*, 1–12.
- [45] F. Gerson, W. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1883–1891.
- [46] A. Carrington, R. E. Moss, P. F. Todd, *Mol. Phys.* **1967**, *12*, 95–96.
- [47] F. Gerson, R. Gleiter, A. S. Dreiding, G. Moshuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2919–2923.
- [48] H. E. Zimmerman, Y. A. Lapin, E. E. Nesterov, G. A. Sereda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7740–7746.
- [49] P. Fürderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohyanishiguchi, A. H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2275–2281.
- [50] Soweit uns bekannt ist, wird der Ausdruck „organische gemischvalente Verbindung“ erstmals im Jahr 1980 von Matsunaga verwendet. Siehe Y. Matsunaga, K. Takayanagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2796–2799.
- [51] S. F. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, J. Adamus, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12276–12289.
- [52] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5052–5057; siehe auch Berichtigung: J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18006.
- [53] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461.
- [54] H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 849–866.
- [55] J. R. Reimers, J. M. Hughes, N. S. Hush, *Biochemistry* **2000**, *39*, 16185–16189.
- [56] J. M. Hughes, M. C. Hutter, J. R. Reimers, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8550–8563.
- [57] J. R. Reimers, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3262–3277.
- [58] J. R. Reimers, W. A. Shapley, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3240–3248.
- [59] J. R. Reimers, W. A. Shapley, A. P. Rendell, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3249–3261.
- [60] J. R. Reimers, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4132–4144.
- [61] D. B. Brown, *Mixed-Valence Compounds*, Reidel, Dordrecht, 1980.
- [62] A. Vogler, A. H. Osman, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 159–173.
- [63] K. Y. Wong, P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 369–449.
- [64] D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107–129.
- [65] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148–13168.
- [66] B. S. Brunschwig, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 233–254.
- [67] B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168–184.
- [68] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978.
- [69] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599–610.
- [70] K. Wieghardt, *Chem. Unserer Zeit* **1979**, *13*, 118–125.
- [71] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21–31.
- [72] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679–701.
- [73] In Wirklichkeit ist jeder Zustand eine Funktion mehrerer Kern- und Solvensmoden und wird daher durch eine mehrdimensionale Potentialenergiehyperfläche (PES) dargestellt. In Zusammenhang mit der Theorie des Übergangszustandes kann eine Reaktionskoordinate eingeführt werden, die in einer eindimensionalen PES für jeden Zustand resultiert. In einem Freie-Enthalpie-Funktionsraum gehen diese eindimensionalen PES, die ein Schnitt entlang der Reaktionskoordinate durch die mehrdimensionalen PES sind, in eine Freie-Enthalpie-Oberfläche (FES) über und können durch Parabeln angenähert werden. Siehe Lit. [24].
- [74] B. S. Brunschwig, S. Ehrenson, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3657–3668.
- [75] P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *163*, 95–130.
- [76] G. Gramp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724–726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 691–693.
- [77] N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005–1023.
- [78] C. Creutz, M. D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *82*, 47–59.
- [79] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434–8442.
- [80] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber, *Science* **1997**, *278*, 846–849.
- [81] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213–10222.
- [82] R. J. Cave, M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 15–19.
- [83] R. J. Cave, M. D. Newton, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9213–9226.
- [84] M. D. Newton, R. J. Cave, *Mol. Electron.* **1997**, *73*, 118.
- [85] S. F. Nelsen, M. D. Newton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10023–10031.
- [86] N. Q. Chako, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 644–653.
- [87] I. R. Gould, R. H. Young, L. J. Mueller, A. C. Albrecht, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8188–8199.
- [88] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 99–108.
- [89] B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 61–79.
- [90] T. P. Treynor, S. G. Boxer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1764–1778.

- [91] S. F. Nelsen, D. A. Triebel, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5684–5694.
- [92] A. Heckmann, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5515–5527.
- [93] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486–1493.
- [94] J. Herbich, A. Kapturkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1014–1029.
- [95] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5373–5378.
- [96] S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 677–682.
- [97] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1999**, S. 64–65.
- [98] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1989**, S. 127–128.
- [99] S. F. Nelsen, A. E. Konradsson, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 920–925.
- [100] S. F. Nelsen, M. N. Weaver, J. P. Telo, B. L. Lucht, S. Barlow, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9326–9333.
- [101] S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 581–588.
- [102] O. Elsner, D. Ruiz-Molina, I. Ratera, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Veciana, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 251–257.
- [103] S. F. Nelsen, K. P. Schultz, J. P. Telo, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12622–12628.
- [104] S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2996–3005.
- [105] „Electron Delocalization, Structure and Dynamics in Mixed-Valence Systems“: N. S. Hush in *Mixed-Valence Compounds* (Hrsg.: D. B. Brown), Reidel, Dordrecht, **1980**, S. 151–188.
- [106] L. J. Root, M. J. Ondrechen, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 421–424.
- [107] J. Ko, M. J. Ondrechen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6161–6167.
- [108] S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6319–6326.
- [109] „Vibronic coupling models of mixed valency: relation of the PKS and MO models for one- and two-electron systems“: P. N. Schatz in *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, **1991**, S. 7–28.
- [110] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 177–193.
- [111] D. S. Talaga, J. I. Zink, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10511–10519.
- [112] C. Lambert, S. Amthor, J. Schelter, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6474–6486.
- [113] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **2004**, *299*, 79–82.
- [114] 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. Leeming, B. Brown, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 83–91.
- [115] A. V. Szeghalmi, M. Erdmann, V. Engel, M. Schmitt, S. Amthor, V. Kriegisch, G. Nöll, R. Stahl, C. Lambert, D. Leusser, D. Stalke, M. Zabel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7834–7845.
- [116] C. Lambert, C. Risko, V. Coropceanu, J. Schelter, S. Amthor, N. E. Gruhn, J. C. Durivage, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8508–8516.
- [117] V. Coropceanu, M. Malagoli, J. M. André, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10519–10530.
- [118] R. J. Cave, M. D. Newton, K. Kumar, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17501–17504.
- [119] M. D. Newton, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *106*, 303–375.
- [120] Y.-G. K. Shin, M. D. Newton, S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3722–3732.
- [121] M. Rust, J. Lappe, R. J. Cave, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3930–3940.
- [122] C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 69–73.
- [123] S. Amthor, C. Lambert, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1177–1189.
- [124] S. A. Borshch, I. N. Kotov, I. B. Bersuker, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 381–384.
- [125] J. P. Launay, F. Babonneau, *Chem. Phys.* **1982**, *67*, 295–300.
- [126] I. B. Bersuker, S. A. Borshch, L. F. Chibotaru, *Chem. Phys.* **1989**, *136*, 379–384.
- [127] J.-P. Launay, C. Coudret, C. Hortholary, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6788–6797.
- [128] J. Seibt, A. Schaumlöffel, C. Lambert, V. Engel, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10178–10184.
- [129] D. R. Kattnig, B. Mladenova, G. Grampp, C. Kaiser, A. Heckmann, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2983–2995.
- [130] H. Sponer, E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* **1941**, *13*, 75.
- [131] J. N. Murrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5037–5043.
- [132] G. Orlandi, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4513–4523.
- [133] V. Coropceanu, M. Malagoli, J. M. Andre, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10409–10416.
- [134] V. Coropceanu, C. Lambert, G. Nöll, J.-L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 153–160.
- [135] J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 167–170.
- [136] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3078–3086.
- [137] I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gomez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, S. Farid, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 439–456.
- [138] J. Cortes, H. Heitele, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2527–2536.
- [139] Siehe auch Literaturstelle [73] in Lit. [92].
- [140] S. F. Nelsen, M. T. Ramm, J. J. Wolff, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6863–6872.
- [141] S. F. Nelsen, H. Q. Tran, M. A. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 298–304.
- [142] S. F. Nelsen, F. Blomgren, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6551–6559.
- [143] D. Dehaene, G. Dive, A. Moradpour, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 552–573.
- [144] E. Fernández, L. Blancafort, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7528–7533.
- [145] W. Helal, S. Evangelisti, T. Leininger, D. Maynau, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 83–92.
- [146] F. Blomgren, S. Larsson, S. F. Nelsen, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 655–664.
- [147] M. Renz, K. Theilacker, C. Lambert, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292–16302.
- [148] P. Siddarth, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2985–2989.
- [149] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767–792.
- [150] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508–515.
- [151] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, X. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668–6697.
- [152] S. Barlow, C. Risko, S.-J. Chung, N. M. Tucker, V. Coropceanu, S. C. Jones, Z. Levi, J.-L. Bredas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900–16911.
- [153] G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3751–3753.
- [154] M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 289–304.
- [155] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6313–6314.
- [156] P. J. Low, M. A. J. Paterson, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, R. Brook, B. Brown, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2304–2315.
- [157] Hier möchten wir betonen, dass die Redoxpotentialaufspaltungen bestenfalls als qualitatives Maß für die elektronische Kopplung herangezogen werden können, siehe auch Lit. [79, 165, 166] und F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3980–3989.

- [158] S. Barlow, C. Risko, V. Coropceanu, N. M. Tucker, S. C. Jones, Z. Levi, V. N. Khrustalev, M. Y. Antipin, T. L. Kinnibrugh, T. Timofeeva, S. R. Marder, J. L. Brédas, *Chem. Commun.* **2005**, 764–766.
- [159] „Radical Ions: Generation, Characterization and Reactions“: J. Gebicki, A. Marcinek in *General Aspects of the Chemistry of Radicals* (Hrsg.: Z. B. Alfassi), Wiley, New York, **1999**.
- [160] J. P. Snyder, M. Heyman, M. Gundestrup, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2224–2231.
- [161] S. F. Nelsen, J. J. Wolff, H. Chang, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7882–7886.
- [162] S. F. Nelsen, D. A. Triebel II, J. J. Wolff, D. R. Powell, S. Rogers-Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6873–6882.
- [163] D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1970**, 69, 183–200.
- [164] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4248–4253.
- [165] F. Barrière, N. Camire, W. E. Geiger, U. T. Mueller-Westerhoff, R. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7262–7263.
- [166] J. E. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3126–3134.
- [167] G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3673–3683.
- [168] M. D. Johnson, J. R. Miller, N. J. Green, G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1173–1176.
- [169] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzins, S. W. Feldberg, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2004–2013.
- [170] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5577–5584.
- [171] R. D. Williams, J. T. Hupp, M. T. Ramm, S. F. Nelsen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 11172–11180.
- [172] S. F. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1589–1590.
- [173] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1924–1925.
- [174] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, K. E. Gentile, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7108–7114.
- [175] B. Ferrer, H. Garcia, K. P. Schultz, S. F. Nelsen, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 13967–13970.
- [176] S. F. Nelsen, A. E. Konradsson, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2902–2910.
- [177] S. F. Nelsen, K. P. Schultz, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5324–5332.
- [178] S. F. Nelsen, K. P. Schultz, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5577–5584.
- [179] Der verwendete Cryptand ist 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [180] H. Hosoi, Y. Mori, Y. Masuda, *Chem. Lett.* **1998**, 177–178.
- [181] S. F. Nelsen, M. N. Weaver, A. E. Konradsson, J. P. Telo, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15431–15438.
- [182] S. F. Nelsen, A. E. Konradsson, M. N. Weaver, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12493–12501.
- [183] S. F. Nelsen, M. N. Weaver, J. I. Zink, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10611–10622.
- [184] Der wahre Grad der Verdrillung des Radikalanions ist nicht bekannt. Wahrscheinlich ist er aufgrund des chinoiden Charakters kleiner als in der neutralen Biarylverbindung.
- [185] S. F. Nelsen, M. N. Weaver, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7036–7043.
- [186] J. P. Telo, S. F. Nelsen, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7730–7736.
- [187] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3498–3503.
- [188] L. Hagopian, G. Kohler, R. I. Walter, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2290–2296.
- [189] S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. G. Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2557–2567.
- [190] H. B. Goodbrand, N. X. Hu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 670–674.
- [191] K. Lancaster, S. A. Odom, S. C. Jones, S. Thayumanavan, S. R. Marder, J.-L. Brédas, V. Coropceanu, S. Barlow, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1717–1723.
- [192] S. V. Rosokha, D. L. Sun, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2283–2292.
- [193] A. Heckmann, C. Lambert, S. Amthor, *Chem. Commun.* **2006**, 2959–2961.
- [194] C. Lambert, G. Nöll, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 2039–2043.
- [195] G. Nöll, M. Avola, M. Lynch, J. Daub, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3197–3204.
- [196] G. Nöll, S. Amthor, M. Avola, C. Lambert, J. Daub, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3512–3516.
- [197] I. Tabakovic, Y. Kunugi, A. Canavesi, L. L. Miller, *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 131–136.
- [198] G. Zhou, M. Baumgarten, K. Muellen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12211–12221.
- [199] S. C. Jones, V. Coropceanu, S. Barlow, T. Kinnibrugh, T. Timofeeva, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11782–11783.
- [200] R. Sakamoto, S. Kume, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6978–6986.
- [201] P. J. Low, M. A. J. Paterson, A. E. Goeta, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, B. Brown, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2516–2523.
- [202] Es ist wichtig, zwischen der Reorganisationsenergie eines intramolekularen Ladungstransfers innerhalb eines Bis(triarylamin)-Radikalkations und eines intermolekularen Ladungstransfers zwischen einem Bis(triarylamin)-Radikalkation und einem neutralen Bis(triarylamin) zu unterscheiden. Beim intramolekularen Prozess bezieht sich die Reorganisationsenergie auf die Energieänderung, die mit strukturellen Änderungen der geladenen gegenüber den ungeladenen Triarylamin-Einheiten der diabatischen (=lokalierten) Zustände verbunden ist, während es sich beim intermolekularen Prozess auf die analogen Energieunterschiede, jedoch des gesamten Bis(triarylamin)-Systems bezieht.
- [203] M. Yano, Y. Ishida, K. Aoyama, M. Tatsumi, K. Sato, D. Shiomi, A. Ichimura, T. Takui, *Synth. Met.* **2003**, 137, 1275–1276.
- [204] K. Y. Chiu, T. H. Su, C. W. Huang, G. S. Liou, S. H. Cheng, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 578, 283–287.
- [205] M. Yano, K. Sato, D. Shiomi, A. Ichimura, K. Abe, T. Takui, K. Itoh, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9207–9210.
- [206] K. Sato, M. Yano, M. Furuchi, D. Shiomi, T. Takui, K. Abe, K. Itoh, A. Higuchi, K. Katsuma, Y. Shiota, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6607–6613.
- [207] M. J. Plater, T. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 2548–2552.
- [208] G. Nöll, M. Avola, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, 19, 238–241.
- [209] C. Lambert, G. Nöll, V. Kriegisch, M. Zabel, F. Hampel, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4232–4239.
- [210] A. Ito, M. Urabe, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 951–954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 921–924.
- [211] Y. Hirao, M. Urabe, A. Ito, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3364–3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3300–3303.
- [212] S. A. Odom, K. Lancaster, L. Beverina, K. M. Lefler, N. J. Thompson, V. Coropceanu, J. L. Brédas, S. R. Marder, S. Barlow, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9637–9646.
- [213] J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, F. Maquere, F. Maurel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7264–7276.
- [214] J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309–315.
- [215] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1388–1401.

- [216] M. Holzapfel, C. Lambert, C. Selinka, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1553–1561.
- [217] C. Risko, V. Coropceanu, S. Barlow, V. Geskin, K. Schmidt, N. E. Gruhn, S. R. Marder, J. L. Brédas, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7959–7967.
- [218] V. Coropceanu, N. E. Gruhn, S. Barlow, C. Lambert, J. C. Durivage, T. G. Bill, G. Nöll, S. R. Marder, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2727–2731.
- [219] S. F. Nelsen, C. R. Kessel, D. J. Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 702–711.
- [220] S. E. Bailey, J. I. Zink, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5939–5947.
- [221] S. F. Nelsen, Y. Luo, M. N. Weaver, J. V. Lockard, J. I. Zink, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4286–4295.
- [222] S. F. Nelsen, G. Li, A. Konradsson, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1583–1586.
- [223] S. F. Nelsen, M. J. R. Yunta, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 7, 55–62.
- [224] A. M. Brouwer, P. G. Wiering, J. M. Zwier, F. W. Langkilde, R. Wilbrandt, *Acta Chem. Scand.* **1997**, 51, 217–219.
- [225] A. M. Brouwer, F. W. Langkilde, K. Bajdor, R. Wilbrandt, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 225, 386–390.
- [226] S. F. Nelsen, J. A. Thompson-Colon, M. Kaftory, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2809–2815.
- [227] X. Z. Qin, T. C. Pentecost, J. T. Wang, F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 450–453.
- [228] M. Ballester, J. Riera, J. Castaner, C. Badia, J. M. Monso, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2215–2225.
- [229] M. Ballester, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 380–387.
- [230] M. Ballester, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1989**, 25, 267–445.
- [231] M. Ballester, I. Pascual, C. Carreras, J. Vidal-Gancedo, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4205–4210.
- [232] M. Ballester, C. Molinet, J. Castaner, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4254–4258.
- [233] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2190–2193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2106–2109.
- [234] V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, D. Ruiz-Molina, T. M. Figueira-Duarte, J.-F. Nierengarten, J. Veciana, C. Rovira, *Faraday Discuss.* **2006**, 131, 291–305.
- [235] V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, T. M. Figueira-Duarte, J.-F. Nierengarten, J. J. Novoa, F. Mota, N. Ventosa, C. Rovira, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5818–5833.
- [236] D. L. Sun, S. V. Lindeman, R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1585–1594.
- [237] S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, D. L. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 843–855.
- [238] R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5847–5856.
- [239] D.-L. Sun, S. V. Rosokha, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15950–15963.
- [240] A. R. Wartini, J. Valenzuela, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 139–148.
- [241] A. R. Wartini, J. Valenzuela, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 221–227.
- [242] A. R. Wartini, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1161–1170.
- [243] S. E. Boesch, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8351–8359.
- [244] J. M. Lü, S. V. Rosokha, I. S. Neretin, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16708–16719.
- [245] T. H. Jozefiak, J. E. Almlöf, M. W. Feyereisen, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4105–4106.
- [246] J. E. Almlöf, M. W. Feyereisen, T. H. Jozefiak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1206–1214.
- [247] S. F. Rak, T. H. Jozefiak, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4794–4801.
- [248] S. F. Rak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1388–1394.
- [249] Wir untersuchen zurzeit Radikalationen unterschiedlich verknüpfter Di-Perylenbisimide. Während die Ladung innerhalb eines Perylenbisimids delokalisiert ist, hängt es von der Art der Verknüpfung ab, ob die negative Ladung innerhalb des Di-Perylenbisimids lokalisiert oder delokalisiert ist. Z. Wang, F. Negri, H. Ceymann, C. Lambert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [250] N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2871–2874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2765–2768.
- [251] S. F. Nelsen, M. N. Weaver, J. P. Telo, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 10993–10997.
- [252] S. Mazur, C. Streekumar, A. H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6713–6714.
- [253] A. H. Schroeder, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7339–7346.
- [254] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.* **2005**, 119, 89–96.
- [255] C. Risko, S. Barlow, V. Coropceanu, M. Halik, J. L. Brédas, S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2003**, 194–195.
- [256] K. Lahil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dive, D. Deharend, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9995–10002.
- [257] E. Aqad, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2775–2776.
- [258] C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8489–8492.
- [259] C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2115–2116.
- [260] N. Avarvari, M. Fourmigue, *Chem. Commun.* **2004**, 2794–2795.
- [261] F. Biaso, M. Geoffroy, E. Canadell, P. Auban-Senzier, E. Levillain, M. Fourmigue, N. Avarvari, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5394–5400.
- [262] H. Li, C. Lambert, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1144–1155.
- [263] A. Saad, F. Barriere, E. Levillain, N. Vanthuyne, O. Jeannin, M. Fourmigue, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8020–8028.
- [264] J. M. Spruell, A. Coskun, D. C. Friedman, R. S. Forgan, A. A. Sarjeant, A. Trabolsi, A. C. Fahrenbach, G. Barin, W. F. Paxton, S. K. Dey, M. A. Olson, D. Benitez, E. Tkatchouk, M. T. Colvin, R. Carmielli, S. T. Caldwell, G. M. Rosair, S. G. Hewage, F. Duclairoir, J. L. Seymour, A. M. Z. Slawin, W. A. Goddard, M. R. Wasielewski, G. Cooke, J. F. Stoddart, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 870–879.
- [265] M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1266–1272.
- [266] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zalis, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5184–5193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5082–5091.
- [267] J. Fiedler, S. Zalis, A. Klein, F. M. Hornung, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3039–3043.
- [268] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 465–470.
- [269] E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **1957**, 61, 962–975.
- [270] A. Heckmann, S. Dümmeler, J. Pauli, M. Margraf, J. Köhler, D. Stich, C. Lambert, I. Fischer, U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20958–20966.
- [271] A. Heckmann, C. Lambert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [272] M. Kaupp, M. Renz, M. Parthey, M. Stolte, F. Würthner, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16973–16986.
- [273] R. Maksimenka, M. Margraf, J. Köhler, A. Heckmann, C. Lambert, I. Fischer, *Chem. Phys.* **2008**, 347, 436–445.
- [274] S. Nishida, Y. Morita, K. Fakui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasui, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7443–7446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7277–7280.
- [275] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17079–17082.
- [276] J. Veciana, C. Rovira, N. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 57–64.

- [277] J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J. P. Launay, J. Veciana, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 748–752.
- [278] J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1651–1654.
- [279] M. Y. Okamura, R. A. Isaacson, G. Feher, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1979**, *546*, 394–417.
- [280] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2200–2201.
- [281] A. S. Lukas, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3921–3930.
- [282] E. A. Weiss, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3639–3647.
- [283] M. Fabre, J. Bonvoisin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1434–1444.
- [284] K. R. Stickley, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11576–11577.
- [285] P. Rapti, A. Tabet, H. Hartmann, L. Dunsch, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4998–5007.
- [286] C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2129–2135.
- [287] C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 577–588.
- [288] C. Lambert, G. Nöll, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3467–3477.
- [289] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5133–5136.
- [290] S. V. Rosokha, I. S. Neretin, D. L. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9394–9407.
- [291] C. Lambert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7503–7505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7337–7339.
- [292] R. Rathore, C. L. Burns, M. I. Deselnicu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2887–2890.
- [293] R. Rathore, C. L. Burns, S. A. Abdelwahed, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1689–1692.
- [294] C. Lambert, G. Nöll, F. Hampel, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7751–7758.
- [295] C. Lambert, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 877–880.
- [296] S. I. Hauck, K. V. Lakshmi, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2057–2060.
- [297] A. Ito, Y. Ono, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1114–1117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1072–1075.
- [298] T. D. Selby, S. C. Blackstock, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2053–2055.
- [299] X. Z. Yan, J. Pawlas, T. Goodson III, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9105–9116.
- [300] M. Green, *Chem. Ind.* **1996**, 641–644.
- [301] R. J. Mortimer, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2971–2981.
- [302] D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 783–793.
- [303] <http://www.gentex.com>.
- [304] C. Lambert, G. Nöll, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 57–62.
- [305] Y. Nishikitani, M. Kobayashi, S. Uchida, T. Kubo, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2035–2040.
- [306] M. Y. Chou, M. K. Leung, Y. L. O. Su, C. L. Chiang, C. C. Lin, J. H. Liu, C. K. Kuo, C. Y. Mou, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 654–661.
- [307] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5003.
- [308] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
- [309] M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442–461.
- [310] M. Jaiswal, R. Menon, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 1371–1384.
- [311] A. Petr, C. Kvarnström, L. Dunsch, A. Ivaska, *Synth. Met.* **2000**, *108*, 245–247.
- [312] M. Ishikawa, M. Kawai, Y. Ohsawa, *Synth. Met.* **1991**, *40*, 231–238.
- [313] H. Li, C. Lambert, R. Stahl, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2049–2055.
- [314] H. Li, C. Lambert, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1235–1237.
- [315] D. Reitzenstein, T. Quast, F. Kanal, M. Kullmann, S. Ruetzel, M. S. Hammer, C. Deibel, V. Dyakonov, T. Brixner, C. Lambert, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6641–6655.
- [316] J. Casado, K. Takimiya, T. Otsubo, F. J. Ramirez, J. J. Quirante, R. P. Ortiz, S. R. Gonzalez, M. M. Oliva, J. T. L. Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14028–14029.
- [317] G. Saito, T. Murata, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2008**, *366*, 139–150.
- [318] Siehe: *Chem. Rev.* **2004**, *104*(11), 4887–5782.
- [319] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1–137.
- [320] E. Gomar-Nadal, L. Mugica, J. Vidal-Gancedo, J. Casado, J. T. L. Navarrete, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7521–7531.
- [321] X. J. Wang, L. B. Xing, W. N. Cao, X. B. Li, B. Chen, C. H. Tung, L. Z. Wu, *Langmuir* **2011**, *27*, 774–781.
- [322] R. C. Haddon, S. V. Chichester, J. H. Marshall, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6293–6300.
- [323] S. K. Mandal, M. E. Itkis, X. L. Chi, S. Samanta, D. Lidsky, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8185–8196.
- [324] X. Chi, M. E. Itkis, B. O. Patrick, T. M. Barclay, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10395–10402.
- [325] M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **2002**, *296*, 1443–1445.
- [326] Während der Drucklegung dieses Manuskripts erschien ein Übersichtsartikel zu organischen MV-Verbindungen: J. Han-kache, O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5138–5178.