

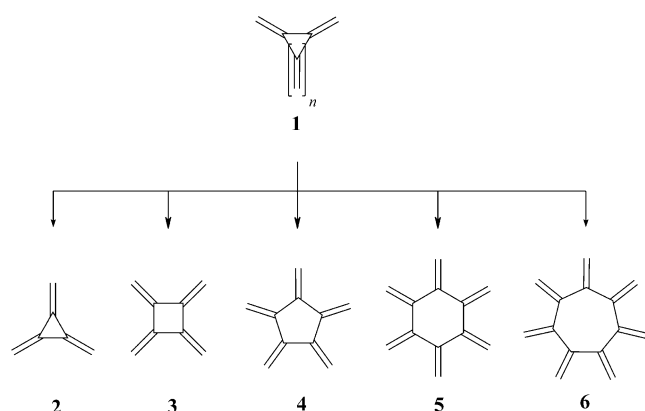
Heteroradialene – attraktive neue Mitspieler

Henning Hopf*

Heteroradialene · Materialwissenschaften ·
Oxokohlenstoffe · Phosporadialene · Squaraine

Das wiedererwachte Interesse an der Radialenchemie hat zu theoretischen und spektroskopischen Untersuchungen von cyclischen Polycarbonylverbindungen wie Cyclobutanetetraon und seinen Homologen sowie zur Synthese des ersten [3]Phosporadialenderivats geführt. Radialene und ihre zahllosen Derivate mit ungewöhnlichen Eigenschaften der π -Elektronen versprechen interessante Anwendungen in den Materialwissenschaften.

Radialene (**1**, Schema 1) sind Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich aus semicyclischen Doppelbindungen bestehen,^[1] neben den linearen Oligoenen, den Annulenen, den



Schema 1. Die $[n]$ Radialene.

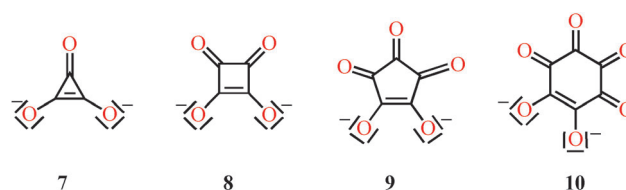
Fulvenen und den Dendralenen^[2] bilden die Radialene die fünfte Gruppe an ungesättigten Verbindungen, die aus Ethyleneinheiten aufgebaut werden können. Während die Stammsysteme [3]- (**2**), [4]- (**3**) und [6]Radialen (**5**) allesamt in der chemischen Literatur^[1] beschrieben wurden, ist das [5]Radialen (**4**) bis zum heutigen Tag unbekannt geblieben, obwohl über einige Derivate dieses Pentaens, z.B. das Decamethylderivat, berichtet worden ist.^[3] Keines der höheren Vinyloge aus dieser Reihe, beginnend mit dem [7]Radialen (**6**), wurde bisher beschrieben.

Heteroradialene, das Thema dieses Highlights, sind Derivate, die formal dadurch erhalten werden, dass eine oder

mehrere terminale $=\text{CH}_2$ -Gruppen eines Radialen-Kohlenwasserstoffs durch die entsprechende Zahl an isovalenten Heteroatomen oder heteroatomhaltigen Fragmenten ersetzt werden. Diese Ersatzgruppen können beispielsweise Sauerstoff, Schwefel oder die Iminfunktion sein. Während der Name „Oxokohlenstoffe“ für Sauerstoffderivate einen klaren Bezug zu den Radialen-Kohlenwasserstoffen hat, von denen sie abgeleitet sind, haben die Derivate, in denen eine oder mehrere der Carbonylsauerstoffatome durch andere Atome oder Gruppen ersetzt worden sind, den eher ungenauen Namen „Pseudo-Oxokohlenstoffe“ erhalten. Wenn die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen in viergliedrigen Derivaten durch stickstoffhaltige Gruppen ersetzt werden, sprechen viele Autoren von „Squarainen“. Die Einführung von phosphorhaltigen Gruppen führt zu Phospha $[n]$ radialenen (siehe unten).

Der Ersatz der Methylengruppen in einem Radialen jenseits von **2** durch Heteroatome führt zu einem schnellen Anstieg der Strukturvielfalt, da nicht nur zwei oder mehrere heteroorganische Substituenten identisch sein können oder nicht, sondern auch in benachbarter oder nichtbenachbarter Position gebunden sein können. Hinzu kommt, dass beim Vorhandensein von zwei oder mehr heteroorganischen Substituenten des Imin- ($\text{CH}_2 \rightarrow \text{NR}$) oder des weiter unten besprochenen Phospha-Typs ($\text{CH}_2 \rightarrow \text{PR}$) das Problem der Diastereoisomerie auftritt, da die Substituenten R zueinander oder voneinander weg zeigen können.

Die Oxa-Derivate der Radialene wurden von West als cyclische Multicarbonylverbindungen definiert, in denen „alle oder fast alle Kohlenstoffatome an Carbonyl- oder Enol-Sauerstoffatome oder ihre hydratisierten oder deprotonierten Äquivalente gebunden sind“.^[4] Wenn man über Oxokohlenstoffe spricht, sind daher in der Regel nicht die neutralen $(\text{CO})_n$ -Verbindungen gemeint, sondern ihre entsprechenden Ionen. Von diesen wurden die Oxokohlenstoff-Ionen Deltat (**7**), Squarat (**8**), Croconat (**9**) und Rhodizonat (**10**) am eingehendsten untersucht (Schema 2). Die Synthese und Chemie dieser geladenen Verbindungen wurde mehrfach in der Ver-



Schema 2. Die klassischen Oxokohlenstoff-Ionen.

[*] Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
E-Mail: h.hopf@tu-bs.de

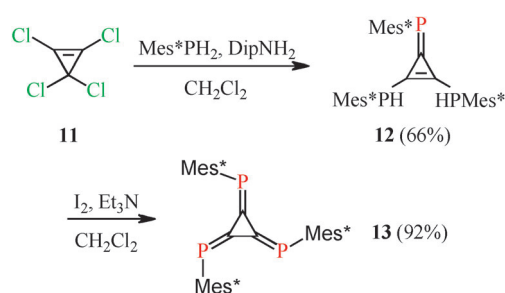
gangenheit und auch vor kurzem^[5] zusammenfassend besprochen.

Die „klassische (präparative) Phase“ der Oxokohlenstoffchemie endete vor ungefähr 20 Jahren, doch seit kurzem gibt es Hinweise auf ein wiedererstarkendes Interesse an diesen heterocyclischen Verbindungen: Gründe dafür sind theoretische Aspekte, die Möglichkeit, neutrale „Radialone“ und ihre Verwandten durch spektroskopische Methoden zu entdecken oder gar zu isolieren, und die praktischen Anwendungen dieser π -Systeme.

Berechnungen zufolge sind die neutralen Oxokohlenstoffstoffe $[\text{CO}]_n$ thermodynamisch instabil gegenüber der Zersetzung zu Kohlenstoffmonoxid. Die frühen Rechnungen von Gleiter et al. im Jahre 1995 zu Cyclobutanetetraon^[6] wurden kürzlich durch Rechnungen von Jiao, Gleiter, Borden et al. ergänzt, die fortgeschrittenere Methoden nutzten (B3LYP, (12/12)CASSCF).^[7,8] Diese neuen Rechnungen legen nahe, dass dieses Tetraketon einen Triplettgrundzustand statt des intuitiv erwarteten Singulettgrundzustands^[6] aufweist. Ob es unter Bedingungen hergestellt werden kann, unter denen es stabil gegen Ringöffnung und/oder Decarbonylierung ist, bleibt jedoch eine offene Frage. In einer weiteren neueren Arbeit haben Borden et al. die theoretischen Hinweise auf einen $^3\text{B}_{2u}$ -Grundzustand des neutralen Moleküls bekräftigt und Experimente vorgeschlagen, um ihre theoretischen Ergebnisse zu überprüfen.^[9] Diese Experimente wurden in der Zwischenzeit von Wang et al. durchgeführt, die das Squarat-Ion $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ bei niedrigen Temperaturen mittels Negativionen-Photoelektronenspektroskopie untersuchten.^[10] Aus ihren Ergebnissen konnte das Energieschema des neutralen Oxokohlenstoffs abgeleitet und somit belegt werden, dass die Vorhersagen von Gleiter und Borden hinsichtlich der elektronischen Natur des Cyclobutanetetraons qualitativ korrekt waren. In einer 2012 veröffentlichten Arbeit über die Molekülorbitale der Oxokohlenstoffe $(\text{CO})_n$ haben die Gruppen von Hoffmann, Borden und Gleiter die Berechnungen bis zu $(\text{CO})_6$ erweitert, für das ein Singulettgrundzustand vorhergesagt wird. Der Unterschied in der elektronischen Struktur der Grundzustände von $(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_6$ wird auf die Wechselwirkung zwischen 2p-Atomorbitalen von nichtbenachbarten Kohlenstoffatomen zurückgeführt. Diese sind in $(\text{CO})_6$ wegen der viel größeren Abstände zwischen den entsprechenden Kohlenstoffatomen schwächer als in $(\text{CO})_4$.^[11]

Wie bereits erwähnt, sind die Oxokohlenstoffe und ihre Derivate oftmals geladene Verbindungen wie **7–10** (Schema 2). Die Synthese eines ungeladenen Derivats ist daher von beträchtlicher Bedeutung, insbesondere wenn dieses Mehrfachbindungen enthält, die an sich instabil sind, z. B. $\text{P}=\text{C}$ -Bindungen. Wie ausführlich dokumentiert,^[12] ist eine Möglichkeit zur Minderung der Reaktivität dieser Gruppe die kinetische Stabilisierung durch raumerfüllende Substituenten. Dies gilt auch für das vor kurzem von Miyake, Sasamori und Tokitoh^[13] beschriebene 4,5,6-Triphospha[3]radialen **13**, ein Radialenderivat, dessen Stabilität durch die Kreuzkonjugation des [3]Radialenkerns erhöht ist.

Wie in Schema 3 gezeigt, diente Perchlorcyclopropen (**11**), ein oft verwendetes Substrat in der Radialenchemie,^[1,4] auch hier als Ausgangsverbindung. Mit dem voluminösen (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (Mes^*PH_2) reagierte es



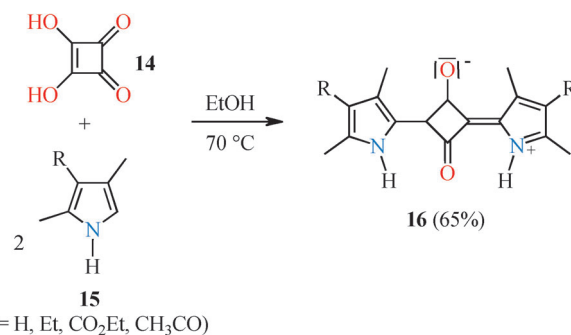
Schema 3. Synthese des ersten Triphospha[3]radialens.^[13]

in Gegenwart von 2,6-Diisopropylanilin (DipNH_2) in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Argon innerhalb von 5 h in guter Ausbeute (66 %) zu einem Diastereomerenmischung des 4-Phosphatriafulvens **12** als stabilen orangefarbenen Feststoff. Durch Oxidation mit Iod wurde dieses Substitutionsprodukt in exzellenter Ausbeute in das Phospha[3]radialen **13** überführt, einen luftstabilen, tiefvioletten Feststoff.

Die Struktur in Schema 3 mit der Schaufelradanordnung der Substituenten folgt aus den röntgenographisch ermittelten Kristallstrukturdaten. Das UV-Spektrum von **13** weist eine starke Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$ auf, was eine deutliche Rotverschiebung gegenüber [3]Radialen (**2**; $\lambda_{\text{max}} = 289 \text{ nm}$) bedeutet. Aus elektrochemischen Messungen wurde geschlossen, dass **13** ein exzellenter Elektronenakzeptor sein sollte – ein erster Hinweis auf mögliche Anwendungen von **13** und verwandten Verbindungen als Komponenten für molekulare elektronische Bauelemente (siehe unten).

Von den Oxokohlenstoffen und ihren Derivaten wurde keine Verbindungsklasse so eingehend untersucht wie die der Squaraine. Dies gilt sowohl für präparative Aspekte als auch für praktische Anwendungen, wie man an mehreren exzellenten Übersichtsartikeln sehen kann.^[14,15] Im Prinzip werden Squaraine heute immer noch auf dem von Treibs 1965 beschriebenen Weg erhalten,^[16] d. h. durch Reaktion der Quadersäure (**14**) mit zwei Äquivalenten eines aktivierten Arens oder einer π -elektronenreichen heteroorganischen Verbindung wie den Pyrrolen **15**. Wie bei Treibs wird das 1,3-Regioisomer **16** normalerweise bevorzugt gebildet (Schema 4).

Da die Zahl der elektronenreichen Komponenten, aus denen ausgewählt werden kann, enorm ist, ist die Zahl der synthetisierten Squaraine ebenfalls sehr groß.^[15] In den letzten Jahren wurden viele neue Arten von Squarainen herge-



Schema 4. Die Synthese von Squarainen nach Treibs.^[16]

stellt, einschließlich Squarain-basierten Rotaxanen^[17] und Polysquarainen, die im Zusammenhang mit der Synthese von halbleitenden Polymeren mit kleiner Bandlücke von Interesse sind.^[18,19]

Die praktische Anwendbarkeit dieser π -Systeme beruht hauptsächlich auf ihrem photophysikalischen Verhalten. Die Squaraine zeigen in Lösung normalerweise scharfe und intensive niederenergetische Absorptionsmaxima, die oft mit einer starken Fluoreszenz einhergehen.^[14] Über praktische Anwendungen der Squaraine wurde unter anderem im Zusammenhang mit Photoleitfähigkeit,^[20] Datenspeicherung,^[21] lichtemittierenden Feldeffekttransistoren,^[22] Solarzellen,^[23] Fluoreszenzstrukturierung^[24] und Photosensibilisatoren für die photodynamische Therapie^[25] berichtet.

Unter den neueren Anwendungen der Squaraine in der molekularen Elektronik ist ein Beispiel aus dem Bereich der Solarzellen bemerkenswert.^[26] Eine beständige Herausforderung bei der Entwicklung von organischen Solarzellen ist die Suche nach Donoren, die die Solarzelleneffizienz durch Erweiterung der Photoantwort in den sichtbaren und Nah-IR-Bereich verbessern. Squaraine mit ihren großen Absorptionskoeffizienten eignen sich als solche Donoren. Wie jetzt gezeigt wurde^[27] führt eine Mischung von verschiedenen Squarain-Donoren zu einer deutlichen Zunahme der Quanteneffizienz in diesem Spektralbereich (300–900 nm). Aufgrund der enormen Strukturvielfalt von Squarainen verspricht dieser Ansatz die Entwicklung vieler neuer „maßgeschneiderter“ organischer Solarzellen.

Eingegangen am 30. Juli 2012

Online veröffentlicht am 18. Oktober 2012

- [1] Zwei umfangreiche Übersichtsartikel zu Radialenen sind erschienen: a) H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954; b) G. Maas, H. Hopf, *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Vol. I & II* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**, Kap. 21, S. 927–977; vgl. M. Gholami, R. R. Tykwinski, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4997–5027.
- [2] Für den neuesten Übersichtsartikel zu [n]Dendralenen siehe: H. Hopf, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2346–2389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2298–2338.
- [3] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371–5372; vgl. M. Iyoda, A. Mizusuna, H. Kurata, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1794–1796.
- [4] *Oxocarbons* (Hrsg.: R. West), Academic Press, New York, **1980**.
- [5] V. E. de Oliveira, R. Diniz, L. F. C. de Oliveira, *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1917–1925.
- [6] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, K.-H. Pfeifer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5878–5883.
- [7] H. Jiao, G. Frapper, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5945–5947.
- [8] X. Zhou, D. A. Hrovat, R. Gleiter, W. T. Borden, *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 863–870.
- [9] X. Zhou, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1304–1308.
- [10] J.-C. Guo, G.-L. Hou, S.-D. Li, X.-B. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 304–308.
- [11] X. Bao, X. Zhou, C. F. Lovitt, A. Venkatraman, D. A. Hrovat, R. Gleiter, R. Hoffmann, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10259–10270.
- [12] T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681–4727, zit. Lit.
- [13] H. Miyake, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3514–3517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3458–3461.
- [14] A. Ajayaghosh, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 449–459; vgl. S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 264–274.
- [15] L. Beverina, P. Salice, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1207–1225.
- [16] A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 680–681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 694–695.
- [17] E. Arunkumar, C. C. Forbes, B. C. Noll, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3288–3289.
- [18] J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 410–418.
- [19] G. Brocks, A. Tol, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1838–1846.
- [20] K. Law, F. Bailey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3278–3286.
- [21] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445–1471.
- [22] E. C. P. Smits, S. Setayesh, T. D. Anthopoulos, M. Buechel, W. Nijssen, R. Coehoorn, P. W. M. Blom, B. de Boer, D. M. de Leuw, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 734–739.
- [23] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nuesch, F. De Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10320–10321.
- [24] L.-H. Liu, K. Nakatani, R. Pansu, J.-J. Vachon, P. Tauc, E. Ishow, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 433–436.
- [25] A. Avellaneda, C. A. Hollis, X. He, C. J. Sumby, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 71–80.
- [26] P. F. Santos, L. V. Reis, P. Almeida, J. P. Serrano, A. S. Oliveira, L. F. Vieira Ferreira, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *163*, 267–269.
- [27] X. Xiao, G. Wei, S. Wang, J. D. Zimmerman, C. K. Renschaw, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1956–1960.