

Heptacen: erhöhte Beständigkeit eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs mit $4n + 2$ π -Elektronen durch Oxidation zu dessen Dikation mit $4n$ π -Elektronen**

Ralf Einholz und Holger F. Bettinger*

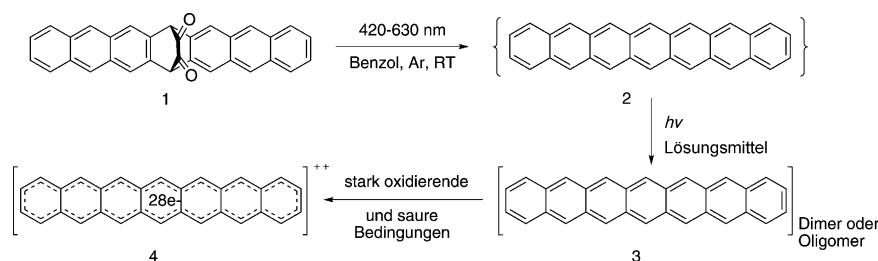
Obwohl die Forschung an Heptacen (**2**) bis in die 1940er Jahre zurückreicht,^[1,2] konnte es nie zweifelsfrei in Lösung charakterisiert oder gar als Substanz isoliert werden.^[2–5] In einer Reaktivitätsstudie konnten Biermann und Schmidt zeigen, dass die Diels-Alder-Reaktivität von Acenen mit Maleinsäureanhydrid mit zunehmendem Anellierungsgrad rasch zunimmt.^[6] Hexacen, das längste von ihnen untersuchte Acen, zeigt bezüglich dieser Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, k_2 , die 3000-mal höher ist als die von Anthracen, 70-mal höher als die von Tetracen und immerhin noch 4-mal höher als die von Pentacen. Wegen des ausgedehnteren π -Systems erwartet man für Heptacen einen weiteren Anstieg der Reaktivität gegenüber der von Hexacenen.

Neckers et al. gelang es, Heptacen (**2**) photochemisch aus einer verbrückten α -Diketonvorstufe **1** mithilfe der Strating-Zwanenburg-Reaktion in einer Polymethylmethacrylat(PMMA)-Matrix zu erzeugen und mithilfe optischer Spektroskopie zu charakterisieren. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur ließ sich kein Heptacen (**2**) mehr in der PMMA-Matrix nachweisen, da es mit dem Umgebungssauerstoff, der durch die PMMA-Schichten diffundiert war, reagiert hatte.^[7] Versuche, Heptacen (**2**) photolytisch aus der entsprechenden α -Diketovorstufe **1** direkt in Lösung zu generieren, blieben erfolglos, allein sein

Triplet-Triplet-Übergang konnte mithilfe zeitaufgelöster Femtosekundenspektroskopie beobachtet werden.^[9] Führt man die Strating-Zwanenburg-Reaktion in einer festen Edelgasmatrix bei tiefen Temperaturen durch, lassen sich die Acene von Pentacen bis Nonacen nebst ihren Radikal-anionen und -kationen untersuchen.^[8–11] Erwärmt und verdampft man nun die stabilisierende Edelgasmatrix, verhält sich Heptacen anders als seine kleineren Homologen. Während Pentacen

und Hexacen als Monomere isoliert werden können, bilden sich bei Heptacen Dimere (**3**) oder möglicherweise Oligomere.^[8] Aktuelle theoretische Untersuchungen legen nahe, dass Dimere höherer Acene thermodynamisch stabiler sind als Monomere, dass die Dimerisierung nur geringe Energiebarrieren aufweist und dass Polymere thermodynamisch stabiler als Dimere sein können.^[12]

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie von höheren Acenen berichten wir hier über die unerwartete Bildung des überraschend beständigen Dikations (**4**) des Heptacens. Es ist eines der äußerst seltenen Beispiele eines alternierenden polycyclischen Kohlenwasserstoffs, der als Dikation eine weitaus höhere Beständigkeit aufweist denn als neutrale Verbindung (Schema 1).



Schema 1. Photobisdecarbonylierung des α -Diketons **1** führt zum Heptacen-Dimer/Oligomer (**3**), aus dem das Dikation **4** unter stark oxidierenden, stark sauren Bedingungen generiert werden kann.

Die Photolyse einer gesättigten Lösung des α -Diketons **1** in entgastem Benzol oder *o*-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur unter Argon führt zu einem Niederschlag von orangefarbener Farbe ähnlich der von Tetracen. Das erhaltene orangefarbene Photoprodukt **3** erweist sich als unlöslich in sämtlichen gängigen organischen Lösungsmitteln, was die Analyse erheblich erschwert. Erhitzt man **3** in der Kammer eines Massenspektrometers auf 250–300 °C, erhält man Heptacen mit $[M]^+$ bei m/z 378 und $[M]^{++}$ bei m/z 189. Zusätzlich findet man die Masse von Dihydroheptacenen $[M + 2]^+$. Diese können in der Ionisationskammer durch Reaktionen mit Restwasser entstehen.^[13] Das LDI-TOF-Massenspektrum legt zwar die Bildung eines Heptacendimeren nahe, da jedoch bekannt ist, dass manche Hexacendimere bei Elektronen- oder Laser-Beschuss in der EI- und LDI-Massenspektrometrie zu Monomeren zerfallen, können auch höhere Oligomere nicht ausgeschlossen werden.^[14] Die EI- und LDI/TOF-Massenspektren zeigen zusätzliche Signale,

[*] Dipl.-Chem. R. Einholz, Prof. Dr. H. F. Bettinger
Institut für Organische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209722> zu finden.

die von sauerstoffhaltigen Spezies herrühren (für weitere Erläuterungen siehe Hintergrundinformationen (SI), Abschnitt IV). Das CP-MAS-¹³C-NMR-Spektrum (siehe SI Abbildung S2) des Photoproducts **3** zeigt zwei aromatische Signale, ein breites zwischen $\delta = 121$ und 137 ppm mit einem Maximum bei $\delta = 127.8$ ppm und einer Schulter bei $\delta = 131.8$ ppm sowie ein weiteres kleineres Signal bei $\delta = 141.8$ ppm. Das Signal bei $\delta = 56.6$ ppm ist typisch für Brückenkopf-Kohlenstoffatome in Acendimeren^[14] (Beispiele für mögliche Heptacendimere siehe SI Abbildung S1). Das Signal bei $\delta = 32$ ppm ist typisch für Dihydroacene,^[15] für die auch im EI-Massenspektrum Hinweise gefunden werden konnten.

Die Beobachtung von monomerem Heptacen im EI-MS-Experiment legt nahe, dass die Dimerisierungsreaktion bei erhöhten Temperaturen durchaus reversibel sein könnte. Leider führen sämtliche Versuche, Heptacen aus dem Photoproduct (**3**) thermisch zu gewinnen, zur Entstehung eines bräunlich schwarzen Films, der laut EI-MS-Spektrum aus Dihydroheptacen und Heptacen-Sauerstoffaddukten besteht.

Überraschenderweise löst sich die oben beschriebene orangefarbene Substanz **3** weitaus besser in konzentrierter Schwefelsäure als in gängigen organischen Lösungsmitteln. Die Schwefelsäurelösungen zeigen eine leicht bräunliche, aber intensiv grüne Farbe. Die Beschreibung der Farbe ihrer Schwefelsäurelösungen gehörte in den frühen Arbeiten im Bereich der Acene und anderer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zur gängigen Charakterisierung und zum qualitativen Nachweis der Substanzen.^[16] Acene werden in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration zu ihren Radikalkationen (Anthracen, Tetracen, Pentacen)^[17] oder sogar zu ihren Dikationen (Tetracen, Pentacen, Hexacen)^[18] oxidiert. Das Absorptionsspektrum der bräunlich grünen, schwefelsauren Lösung unseres Photoproducts **3** zeigt eine intensive Bande bei 435 nm und eine weitere im nahen Infrarotbereich bei 942 nm, die auf einen geringen HOMO-LUMO-Abstand eines ausgedehnten π -Systems hinweisen (Abbildung 1).

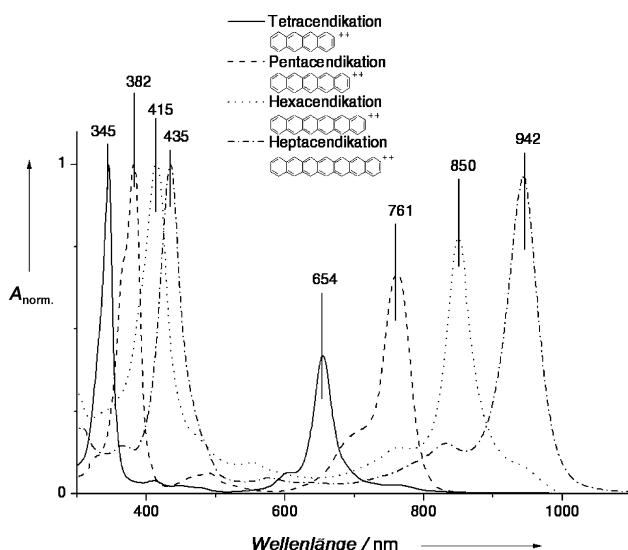


Abbildung 1. UV/Vis-NIR-Spektrum der Acen-Dikationen von Tetracen bis Heptacen in rauchender Schwefelsäure.

Weitere lokale Absorptionsmaxima findet man bei 367, 577 und 832 nm. Diese Daten passen weder zu einem Dimer noch zu einem Oligomer von Heptacen. Das Heptacen-Radikalkation in kryogener Argonmatrix zeigt eine Absorptionsbande bei 1250 nm.^[8a] Da der Lösungsmitteleinfluss für Acen-Radikalkationen eine eher untergeordnete Rolle spielt (Abbildung 2), kann ausgeschlossen werden, dass das von **3** in rauchender Schwefelsäure erhaltene Spektrum vom Heptacen-Radikalkation stammt.

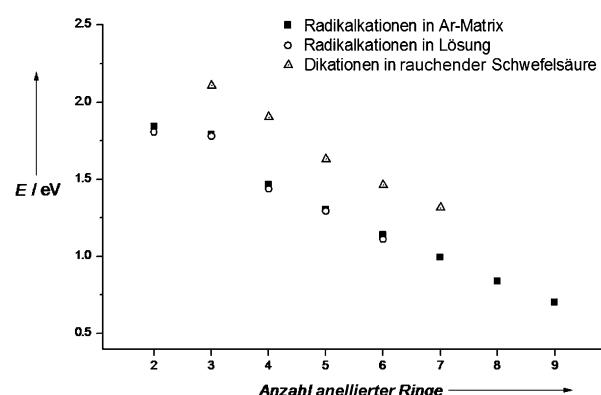


Abbildung 2. SOMO-1 → SOMO-Übergänge der Acen-Radikalkationen in Lösung^[17,18b] und in kryogenen Edelgasmatrices;^[8,11,19] HOMO-LUMO-Abstände der Acen-Dikationen in rauchender Schwefelsäure aus eigenen Messungen.

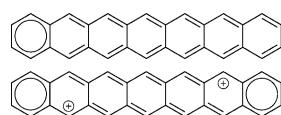
Folglich haben wir uns nochmals mit der Bildung der Dikationen von Anthracen, Tetracen, Pentacen und Hexacen in Schwefelsäure bei unterschiedlichen Konzentrationen auseinandergesetzt.^[17,18,20] Die von uns erhaltenen Daten für die schwefelsauren Lösungen von Anthracen, Tetracen und Pentacen sind in guter Übereinstimmung mit früheren Experimenten,^[16–18] jedoch nicht mit denen von Manchado et al.^[20] In Ermangelung von Hexacen photolysierten wir 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion (**5**), wobei nach Mondal et al.^[10] nur zu Beginn der Photolyse Hexacen nachweisbar ist und eine bisher nicht näher charakterisierte Substanz entsteht. Löst man das erhaltene Photoproduct in rauchender Schwefelsäure, zeigt die Lösung das gleiche Absorptionsspektrum wie das von Wirz et al. für das Hexacen-Dikation beschriebene.^[18a] Extrapolation der Daten der kleineren Acen-Dikationen (Abbildung 2) ergibt etwa 1.32 eV (940 nm) als längstwelligen Übergang für das Heptacen-Dikation. Dieser Befund stimmt mit unseren Beobachtungen (942 nm) gut überein. Die Zuordnung wird zudem von Ab-initio-Rechnungen unter Verwendung von Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung (spectroscopy oriented configuration interaction, SORCI) gestützt. Aus diesen resultiert ein Übergang bei 955 nm (für $1^1\text{B}_{3u}, f=1.07$) und einer bei 382 nm (für $2^1\text{B}_{3u}, f=3.67$).^[21]

Das ¹H-NMR-Spektrum des Heptacen-Dikations (**4**) in D_2SO_4 weist Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.04, 8.29, 9.05, 9.40$ und 9.46 ppm auf und unterscheidet sich eindeutig von dem des Heptacen-7,16-chinons (siehe SI Abbildung S7). Die Protonensignale können auf Basis der COSY- und NOESY-Experimente eindeutig zugeordnet

werden (genauere Erläuterungen siehe SI). Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die acht für das Heptacen-Dikation zu erwartenden Signale. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen folgen dem Trend innerhalb der homologen Reihe der Acen-Dikationen.^[22]

Das Heptacen-Dikation (**4**) ist in Schwefelsäure in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser über ein Jahr beständig, wie an seinem unveränderten UV/Vis-NIR-Spektrum zu erkennen ist. Leider blieben alle Versuche, das Dikation aus der Schwefelsäure zu extrahieren, auszufällen oder gar zu kristallisieren, bislang erfolglos. Weiterhin haben wir die elektronische Struktur des Heptacen-Dikations mithilfe der „Multireference Self-Consistent Field Method Of The Restricted Active Space Type“ (RASSCF) untersucht.^[23] Die adiabatische Singulett-Triplett-Energiedifferenz ($S_0 \rightarrow T_1$) von Heptacen (**2**) beträgt 14.5 kcal mol⁻¹ auf RASSCF-Niveau, in guter Übereinstimmung mit dem „Benchmark Coupled Cluster Theory Based Focal Point Analysis“-Wert 18 kcal mol⁻¹.^[24] Die Singulett-Triplett-Energiedifferenz des Heptacen-Dikations ist mit 19.2 kcal mol⁻¹ auf RASSCF-Niveau etwas größer. Eine nähere Betrachtung der RASSCF-Wellenfunktion fördert zutage, dass das Gewicht der Hartree-Fock-Konfiguration für die neutrale Verbindung geringer ist (neutral: 0.56; Dikation 0.87), während die der zweitwichtigsten Konfiguration (doppelt angeregte $\text{H}^2 \rightarrow \text{L}^2$) größer ist (neutral: 0.13; Dikation 0.06). Der Diradikalcharakter der neutralen Verbindung ist größer als der der dikationischen.^[25] Der diradikalische Charakter von Heptacen ist möglicherweise eine Erklärung für seine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff in unseren Experimenten.

Heptacen hat 30 π -Elektronen und ist somit formal ein $4n+2$ -Hückelaromat, auch wenn es nur ein aromatisches Clar-Sextett aufweist, das über alle sieben Ringe verteilt werden muss (Schema 2).^[26] Eine Zwei-Elektronen-Oxidati-



Schema 2. Oben: neutrales Heptacen, unten: Heptacen-Dikation mit ihren Clar-Sextetts.

on resultiert somit in einem $4n$ - π -Antiaromat, jedoch in diesem Falle mit zwei Sextetten.^[26] Eine jüngere theoretische Arbeit von Dominikowska und Palusiak zeigt, dass unter anderem das Anthracen-Dikation durchaus mit zwei Clar-Sextetts dargestellt werden darf.^[27]

Unsere Befunde zeigen, dass Acene zwar mit wachsender Größe ihres π -Systems zunehmend zur Dimerisierung (bzw. Oligomerisierung) neigen, im Gegenzug dazu aber ihre Dikationen zunehmend leichter in konzentrierter Schwefelsäure generiert werden können. Unerwarteterweise können die Hexacen- und Heptacen-Dikationen aus den Dimeren oder Oligomeren hergestellt werden, die bei der photochemischen Erzeugung statt der neutralen Monomere entstehen. Es ist sehr erstaunlich, dass das Dikation des Heptacens mittlerweile länger als ein Jahr unter Sauerstoffausschluss beständig

ist, während das neutrale Heptacen hoch reaktionsfreudig ist. Die Coulomb-Abstoßung zweier Dikationen führt dazu, dass keine Dimerbildung (also der erste Schritt, der zum Verschwinden der höheren Acene in Lösung führt) mehr auftreten kann.

Eingegangen am 5. Dezember 2012,
veränderte Fassung am 12. April 2013
Online veröffentlicht am 19. Juli 2013

Stichwörter: Aromatizität · Heptacen · Kationen · Schwefelsäure · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, 75, 1330.
- [2] a) C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1943**, 10, 511; b) E. Clar, C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 17, 444; c) C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1941**, 8, 354.
- [3] W. J. Bailey, C.-W. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 992.
- [4] B. Boggiano, E. Clar, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2681.
- [5] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Top. Curr. Chem.* **2013**, DOI: 10.1007/128_2013_437.
- [6] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3163.
- [7] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9612.
- [8] a) R. Mondal, C. Toenshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14281; b) H. F. Bettinger, R. Mondal, D. C. Neckers, *Chem. Commun.* **2007**, 209.
- [9] R. Mondal, A. N. Okhrimenko, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11.
- [10] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2505.
- [11] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4125.
- [12] a) S. S. Zade, N. Zamoshchik, A. R. Reddy, G. F. Marueli, D. Sheberla, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10803; b) S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 452.
- [13] a) J. Heiss, K.-P. Zeller, A. Rieker, *Org. Mass Spectrom.* **1969**, 2, 1325; b) R. P. Bula, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3538.
- [14] B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2060.
- [15] A. J. Athans, J. B. Briggs, W. Jia, G. P. Miller, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2636.
- [16] a) J. R. Dias, K. K. Koehler, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1994**, 5, 79; b) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Bd. I, Academic Press, London und Springer, Berlin, **1964**.
- [17] a) E. de Boer, S. I. Weissmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4549; b) V. Gold, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2172; c) K. W. Bowers, F. J. Weigert, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 416; d) J. R. Bolton, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 408; e) K. W. Bowers, J. E. Butler, F. J. Weigert, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 409; f) R. Makela, M. Vuolle, *Fin. Chem. Lett.* **1984**, 3, 66; g) T. M. Halasinski, D. M. Hudgins, F. Salama, L. J. Allamandola, T. Bally, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 748; h) zu den entsprechenden Anionen siehe auch: P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schreurs, *Receuil* **1957**, 76, 813.
- [18] a) H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 87, 208; b) H. Angliker, F. Gerson, J. Lopez, J. Wirz, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 81, 242; c) A. N. Sidorov, *Zh. Fiz. Khim.* **1974**, 48, 1571; d) D. Distler, G. Hohlnreicher, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 7, 345.
- [19] J. Szczepanski, J. Drawdy, C. Wehlburd, M. Vala, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 539.
- [20] F. Cataldo, S. Iglesias-Groth, A. Manchado, *Spectrochim. Acta Part A* **2012**, 77, 998. Die optischen Spektren für Anthracen, Tetracen und Pentacen in Oleum wurden fälschlicherweise den

- Radikalkationen zugeschrieben. Die Spektren in Abbildungen 3 und 4 resultieren aber von den entsprechenden Dikationen. Siehe hierzu auch: Lit. [8a, 17g, h, 18c, d]!
- [21] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9428. Technische Details siehe SI.
- [22] D. A. Forsyth, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4086.
- [23] J. Ivanic, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9364. Technische Details siehe SI.
- [24] B. Hajgató, D. Szieberth, P. Geerlings, F. De Proft, M. S. Deleuze, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224321.
- [25] a) M. Baldo, G. Piccitto, R. Pucci, P. Tomasello, *Phys. Lett. A* **1983**, *95*, 201; b) M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416; c) J. Hachmann, J. J. Dorando, M. Avilés, G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134309; d) Z. Qu, D. Zhang, C. Liu, Y. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7909; e) D. Casanova, M. Head-Gorden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9779; f) H. F. Bettinger, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 905.
- [26] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley-Interscience, London, **1972**.
- [27] J. Dominikowska, M. Palusiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11976.
-