

Ein stabiles π -konjugiertes Singulett-Biradikal

Felix Hinkel, Jan Freudenberg und Uwe H. F. Bunz*

Aromatizität · Chinoide · Polycyclen · Radikale
Zethren

π -Konjugierte Moleküle, die ausschließlich durch Benzanellierung sechsgliedriger Ringe aufgebaut sind, spannen einen weiten Bereich in Bezug auf Reaktivität, Topologie und Stabilität auf. Bei der Untersuchung dieser Spezies wird der Stabilitätsunterschied, der mit der Anzahl der Clar-Sextette zunimmt, deutlich (Abbildung 1). Während Hexacen (**1**) eine empfindliche, grünschwärze Substanz ist, sind Dibenzotetracen (**2**) und Dibenzochrysen (**3**) mit jeweils vier Clar-Sextetten stabil und weisen nur eine schwache Extinktion im

sichtbaren Bereich auf. Einen Spezialfall bildet das Zethren (**4**),^[1] das durch eine biradikalisch-mesomere Grenzstruktur beschrieben werden kann, die sich auf die innere Butadien-Einheit auswirkt. Wird das Strukturmotiv des Zethrens durch eine weitere Butadien-Einheit erweitert, entsteht Heptazethren (**5**), das zwei Clar-Sextette in seiner chinoiden Grenzstruktur aufweist und somit den mittleren der drei sechsgliedrigen Ringe vom Erreichen eines Clar-Sextetts abhält.

Die entsprechende, mesomer-biradikalische Struktur weist ein Clar-Sextett für diesen Ring auf. Wenn die hierdurch gewonnene Energie die Gegenwart zweier Radikalzentren überkompensiert, können diese offenschalen Spezies entweder als Singulett-Biradikal oder als Triplett-Biradikal im Grundzustand vorliegen.^[2] Stabile Moleküle mit einem biradikalischen Grundzustand sind selten, aber wegen ihrer einzigartigen optoelektronischen und magnetochemischen Eigenschaften sowie ihrer vielversprechenden Anwendungen in der Spintronik gefragt.

1955 berichteten Clar et al. über die Synthese des tiefroten Zethrens, das sie durch Dimerisierung von Acenaphthylen (**6**) in einer Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze erhielten und das unter Umgebungsbedingungen schnell photooxidiert.^[3] Moderne Synthesewege, entweder zu **4** oder zum höheren Homologen **5**, verlaufen über eine (spontane) transannulare Cyclisierung von Diinen oder Bis(diinen). Alternative Zugangsrouen sind die Addition einer metallierten aromatischen Spezies (RM) an ein Diketon mit anschließender Reduktion durch SnCl_2 oder oxidative Dehydrierung der entsprechenden Dihydro-Vorstufe (Schema 1).^[4] Experimentell wird die Butadien-artige Eigenschaft von Zethren durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinimid in der Bucht-Position deutlich.^[5] Quantenchemische Rechnungen, EPR-Messungen und Festkörperstrukturen lassen darauf schließen, dass Zethren einen (geringen) offenschalen, biradikalischen Singulett-Grundzustand aufweist (Abbildung 1).^[6] Der biradikalische Singulett-Grundzustand von Zethren und der seiner höheren Homologen wird energetisch dem entsprechenden Triplett-Biradikal durch zweifache Spinpolarisierung vorgezogen, im Widerspruch zur Hundschen Regel.

Drei Strategien zur Stabilisierung Zethren-artiger Moleküle wurden erprobt:

- topologisch passende Erweiterung des aromatischen π -Systems zur Erhöhung der Konjugation und der Anzahl an Clar-Sextetten,
- Substitution mit konjugierten, sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Radikalzentren, um diese abzusichern,

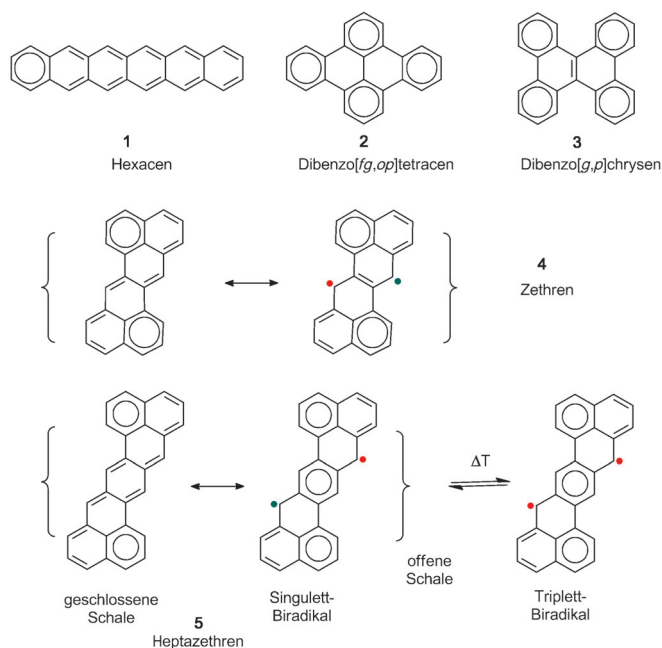
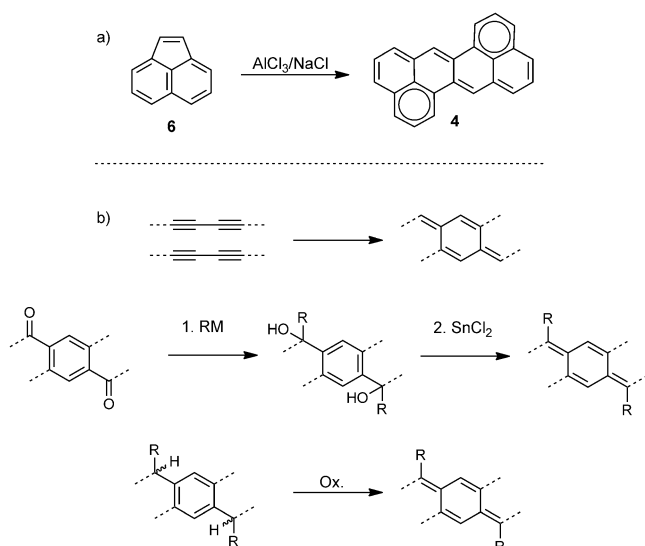


Abbildung 1. Überblick über benzanellierte sechsgliedrige polycyclische Kohlenwasserstoffe und deren Resonanzstrukturen.

[*] Dr. F. Hinkel, Dr. J. Freudenberg, Prof. U. H. F. Bunz
Organisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de

Dr. F. Hinkel, Prof. U. H. F. Bunz
Centre of Advanced Materials (CAM), Ruprecht-Karls-Universität
Im Neuenheimer Feld 225, 69120 Heidelberg (Deutschland)

Dr. J. Freudenberg
InnovationLab GmbH
Speyrer Straße 4, 69115 Heidelberg (Deutschland)



Schema 1. a) Zethren-Synthese von Clar et al. b) Unterschiedliche Ansätze zur Synthese von Zethren und seinen höheren (substituierten) Homologen.

c) Anbringung Elektronen-akzeptierender funktioneller Gruppen.

a) Beim Vergleich von Zethren mit Heptazethren wird deutlich, dass die Bildung eines weiteren Clar-Sextetts den biradikalischen Singulett-Grundzustand stabilisiert. Dieses Konzept wurde auf die Benzanellierung von Heptazethren an den Naphthalin-Positionen (**7** und **8**) erweitert.^[7] Präzise Positionierung anellierter Benzolringe stabilisiert die biradikalische Struktur durch Ausprägung zweier weiterer Clar-Sextette (Abbildung 2).^[8] Der radikalische Charakter y_0 steigt von $y_0=0.31$ (**7**) auf $y_0=0.58$ (**8**). Das Ausmaß des biradikalischen Charakters wird als Anteil ausgedrückt, der durch quantenchemische Rechnungen erhalten wird. Auch wenn es hierfür keinen intuitiven Zugang gibt, lässt ein Vergleich doch das Ausmaß der Beteiligung der Radikale an der elektronischen „Landschaft“ Zethren-artiger Teilchen erkennen.

b) Triisopropylsilyl (TIPS)-Acetylen-Substituenten an den reaktiven Zentren (Radikalpositionen) des Heptazethrens stabilisieren den Singulett-Zustand so weit, dass die chinoiden, geschlossenschalige Form vorgezogen wird.^[9] Werden hingegen sterisch anspruchsvolle und zur Molekülebene nicht coplanare Mesitylen-Substituenten eingeführt, ist der biradikalische Charakter bevorzugt. Die in Abbildung 2 dargestellten, substituierten Heptazethrene weisen einen biradikalischen Charakter von $y_0=0.31$ (**10**) und einen geschlossenschaligen Charakter mit $y_0=0.16$ (**9**) auf. In beiden Fällen sind die Verbindungen stabil genug zur vollständigen Charakterisierung – die Abschirmung der Radikalzentren ist dementsprechend wichtig.

c) 2011 beschrieben Wu et al. die Vergrößerung und Stabilisierung des offenschaligen bira-

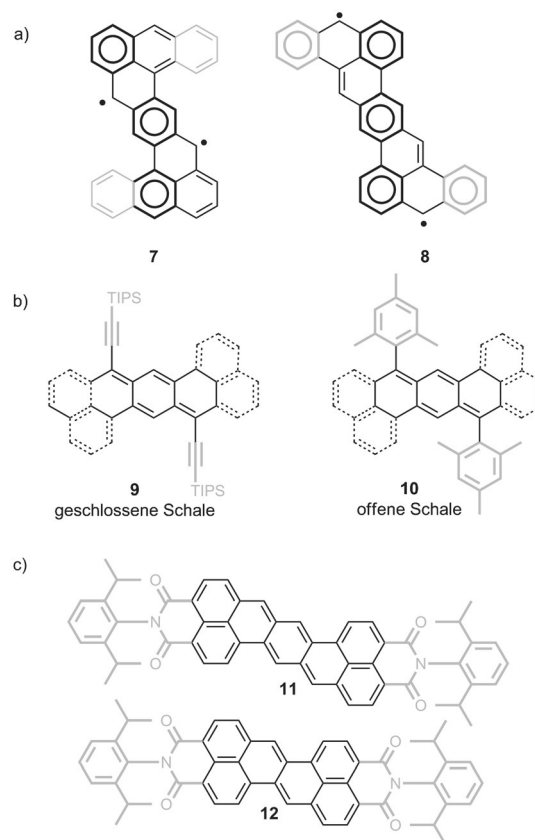


Abbildung 2. Erklärung der drei Konzepte zur Stabilisierung des biradikalischen Singulett-Grundzustands von Heptazethren. a) Erweiterung des π -Systems sowie Einführung von b) sterisch anspruchsvollen Substituenten und c) elektronenziehenden Gruppen.

dikalischen Grundzustands eines Heptazethren-Derivats durch Einführung elektronenarmer Dicarboximid-Substituenten.^[10] Während EPR-Messungen keine Resonanz zeigten, wiesen Rechnungen und NMR-spektroskopische Untersu-

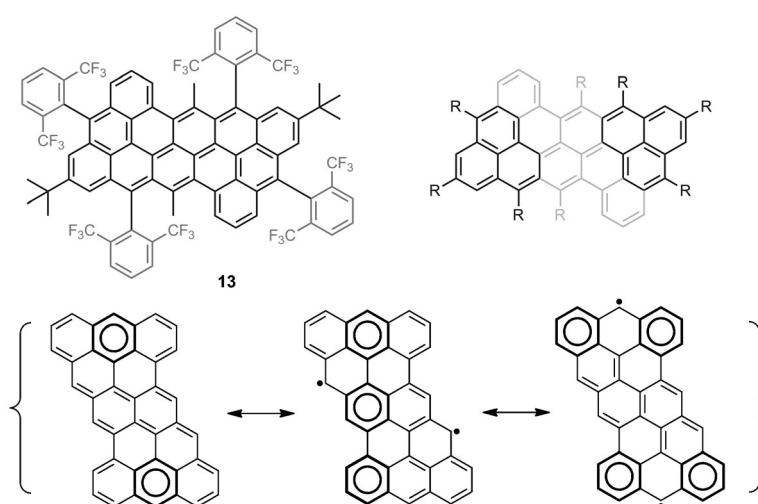


Abbildung 3. Super-Heptazethren (**13**) von Wu et al. und seine Resonanzstrukturen. Das Phenalen-Motiv ist rechts oben im Gerüst der Verbindung gezeigt, als Demonstration der Tendenz, Biradikale zu bilden.

chungen auf das Vorliegen von **11** in einem biradikalischen Singulett-Grundzustand hin (Abbildung 2).

Durch Kombination sterischer Abschirmung mit topologischer Gestaltung erhielten Wu et al. „Super-Heptazethren“ als organisches Molekül mit dem bis dato größten biradikalischen Charakter ($y_0=0.71$), der den DFT-berechneten des Octazethrens ($y_0=0.36$) und des Nonazethrens ($y_0=0.5$) übersteigt. Die mesomeren Grenzstrukturen betonen die Stabilität des delokalisierten Biradikals, da das Molekül ein (Radikal in der Bucht-Position) oder zwei (Radikale an der Zick-Zack-Kante) Clar-Sextette hinzugewinnt. Die Ausweitung des π -Elektronensystems und die Stabilisierung der Radikalpositionen mit elektronenarmen Substituenten ermöglichten die Charakterisierung von **13** mithilfe von NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie und EPR-Spektroskopie. Die Halbwertszeit von **13** beträgt 4.5 h unter Luftatmosphäre und Licht.

Die neuesten Entwicklungen demonstrieren, dass eine geschickte Kombination von Topologie und elektronenarmen aromatischen Substituenten in strategisch wichtigen Positionen – den Radikal-Positionen mit höchster ungepaarter Elektronendichte – zu stabilen Biradikal- oder biradikaloiden Spezies führt. Mit einem raffinierten Ansatz konnten Wu et al. das Zethren-System zu einem von ihnen so genannten „Super-Heptazethren“ modifizieren (Abbildung 3). Dies ist ein großer aromatischer Kohlenwasserstoff, in dem durch den Übergang vom geschlossenschaligen Singulettzustand in den biradikalischen Zustand ein oder zwei zusätzliche Clar-Sextette entstehen, die den biradikalischen Charakter stabilisieren. Diese Art stabilisierter Spezies ist für eine Vielzahl von Anwendungen wie molekulare Magnete, molekulare Informationsspeicher oder, allgemeiner, für das Feld der organi-

schen Spintronik von großem Interesse. Das Konstruktionsprinzip ist vergleichsweise einfach – geschicktes Anbringen zweier Phenalen-Einheiten an ein passendes Molekülgerüst. Dieses Konzept wird große Aufmerksamkeit erregen und zu einer Vielzahl spektakulärer neuartiger Strukturen mit vielversprechenden Eigenschaften führen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9830–9832
Angew. Chem. **2016**, 128, 9984–9986

- [1] E. Clar, G. S. Fell, M. H. Richmond, *Tetrahedron* **1960**, 16, 96–105.
- [2] M. Randiæ, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 601, 1–5.
- [3] E. Clar, K. F. Lang, H. Schulz-Kiesow, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1520–1527.
- [4] Z. Sun, Z. Zeng, J. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2582–2591.
- [5] L. Shan, Z. Liang, X. Xu, Q. Tang, Q. Miao, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3294–3297.
- [6] Y.-C. Hsieh, H.-Y. Fang, Y.-T. Chen, R. Yang, C.-I. Yang, P.-T. Chou, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3112–3116; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 3155–3158.
- [7] Z. Sun, S. Lee, K. H. Park, X. Zhu, W. Zhang, B. Zheng, P. Hu, Z. Zeng, S. Das, Y. Li, C. Chi, R.-W. Li, K.-W. Huang, J. Ding, D. Kim, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18229–18236.
- [8] A. Das, T. Müller, F. Plasser, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 1625–1636.
- [9] J. L. Zafra, R. C. González Cano, M. C. Ruiz Delgado, Z. Sun, Y. Li, J. T. López Navarrete, J. Wu, J. Casado, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 054706.
- [10] Z. Sun, K. W. Huang, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11896–11899.

Eingegangen am 6. Juni 2016

Online veröffentlicht am 27. Juni 2016