

# Ein stabiles $\pi$ -konjugiertes Singulett-Biradikal

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

Aromatizität · Chinoide · Polycyclen · Radikale

Zethren

**$\pi$ -K**onjugierte Moleküle, die ausschließlich durch Benz-anellierung 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, grünschwarze Substanz ist, sind Dibenzotetra-cen (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),<sup>[1]</sup> 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 chinoide 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 offenschaligen Spezies entweder als Singulett-Biradikal oder als Triplet-Biradikal im Grundzustand vorliegen.<sup>[2]</sup> 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 Acenaphthylene (6) in einer Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze erhielten und das unter Umgebungsbedingungen schnell photooxidiert.<sup>[3]</sup> Moderne Synthesewege, entweder zu 4 oder zum höheren Homologen 5, verlaufen über eine (spontane) transannulare Cyclisierung von Diinen oder Bis(diinen). Alternative Zugangsroute sind die Addition einer metallierten aromatischen Spezies (RM) an ein Diketon mit anschließender Reduktion durch  $\text{SnCl}_2$  oder oxidative Dehydrierung der entsprechenden Dihydro-Vorstufe (Schema 1).<sup>[4]</sup> Experimentell wird die Butadien-artige Eigenschaft von Zethren durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinimid in der Bucht-Position deutlich.<sup>[5]</sup> Quantenchemische Rechnungen, EPR-Messungen und Festkörperstrukturen lassen darauf schließen, dass Zethren einen (geringen) offenschaligen, biradikalischen Singulett-Grundzustand aufweist (Abbildung 1).<sup>[6]</sup> Der biradikalische Singulett-Grundzustand von Zethren und der seiner höheren Homologen wird energetisch dem entsprechenden Triplet-Biradikal durch zweifache Spinpolarisierung vorgezogen, im Widerspruch zur Hundschen Regel.

Drei Strategien zur Stabilisierung Zethren-artiger Moleküle wurden erprobt:

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

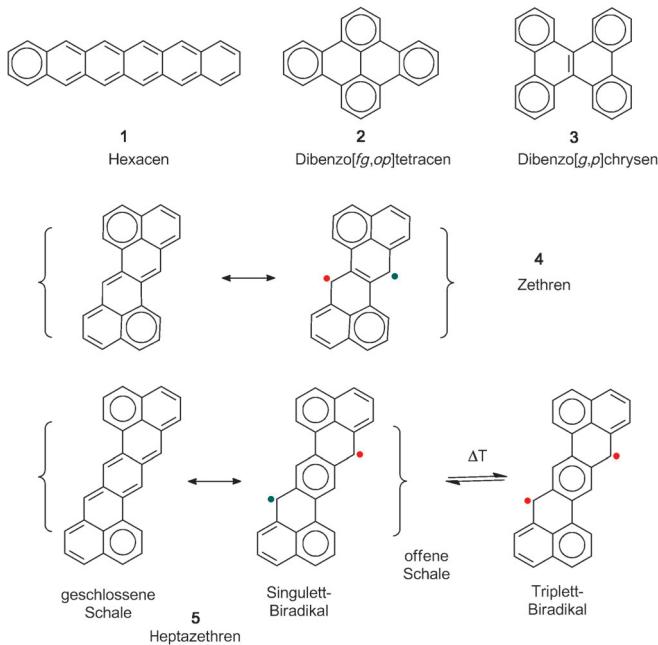
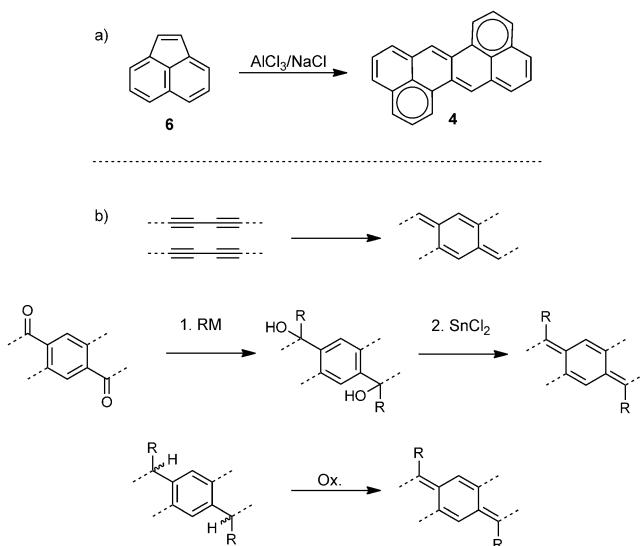


Abbildung 1. Überblick über benzanellierte sechsgliedrige polycyclische Kohlenwasserstoffe und deren Resonanzstrukturen.

[\*] 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  
Speyerer Straße 4, 69115 Heidelberg (Deutschland)

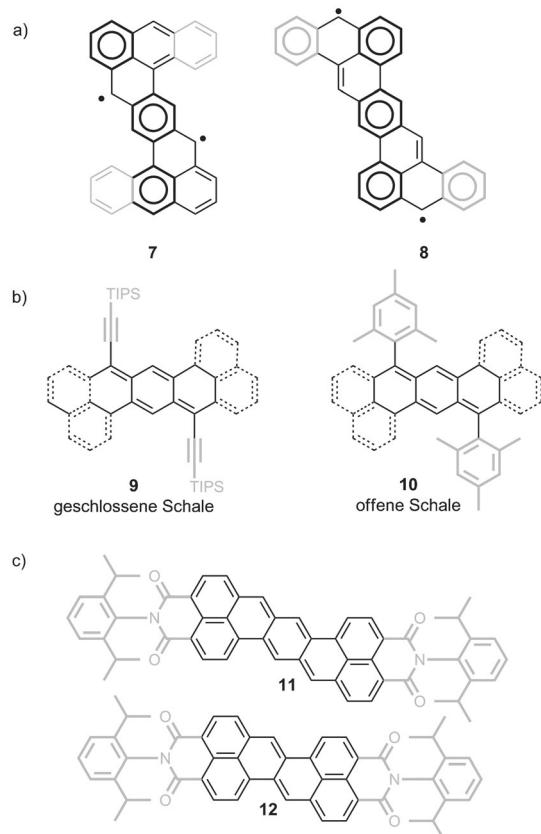


c) Anbringung Elektronen-akzeptierender funktioneller Gruppen.

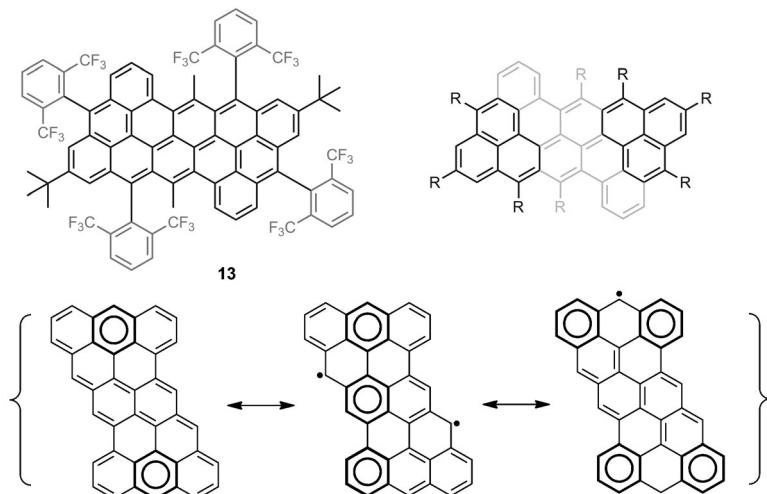
a) Beim Vergleich von Zethren mit Heptazethren wird deutlich, dass die Bildung eines weiteren Clar-Sextetts den biradikalischen Singulett-Grundzustand stabilisiert. Dieses Konzept wurde auf die Benzanellierung von Heptazethrenen an den Naphthalin-Positionen (**7** und **8**) erweitert.<sup>[7]</sup> Präzise Positionierung anellierter Benzolringe stabilisiert die biradikalische Struktur durch Ausprägung zweier weiterer Clar-Sextette (Abbildung 2).<sup>[8]</sup> 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 chinoide, geschlossenschalige Form vorgezogen wird.<sup>[9]</sup> 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 biradikalischen



dikalischen Grundzustands eines Heptazethren-Derivats durch Einführung elektronenärmer Dicarboximid-Substituenten.<sup>[10]</sup> Während EPR-Messungen keine Resonanz zeigten, wiesen Rechnungen und NMR-spektroskopische Untersu-



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  $\pi$ -Elektronensystems und die Stabilisierung der Radikalpositionen mit elektronenarmen Substituenten ermöglichen die Charakterisierung von **13** mithilfe von NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie und EPR-Spektroskopie. Die Halbwertzeit 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 Informationspeicher 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