

Ein stabiles kristallines Triarylphosphinoxidradikal anion

Tobias A. Schaub, Eva M. Zolnhofer, Dominik P. Halter, Tatyana E. Shubina, Frank Hampel, Karsten Meyer und Milan Kivala*

Abstract: Triarylphosphinoxide ($Ar_3P=O$) werden zurzeit intensiv als elektronenarme Halbleitermaterialien untersucht. Trotz ihres weitverbreiteten Einsatzes als Elektronenleiter gibt es kaum experimentelle Daten bezüglich der strukturellen und elektronischen Besonderheiten von negativ geladenen Triarylphosphinoxiden, was unter anderem ihrer Neigung zu Folgereaktionen zuzuschreiben ist. Im Hinblick darauf wurde ein Triarylphosphinoxid konzipiert und synthetisiert, bei dem die zentrale fragile Phosphorylgruppe ($P=O$) durch sterisch anspruchsvolle Spirofluorenyleinheiten abgeschirmt ist. Die Verbindung kann chemisch zum entsprechenden Triarylphosphinoxidradikal anion reduziert werden, das, aufgrund seiner außergewöhnlichen Stabilität, erstmals mittels Einzelkristallröntgenbeugung charakterisiert werden konnte. Die gewonnenen experimentellen Daten wurden durch spektroskopische Messungen und quantenchemische Berechnungen ergänzt, um ein umfassendes Bild der vorliegenden anionischen Spezies zu erhalten. Unsere Ergebnisse sind von grundlegender Bedeutung für den Entwurf von phosphinoxidbasierten Materialien mit erhöhter Stabilität im einfach negativ geladenen Zustand.

Infolge der einzigartigen Bindungssituation in pentavalenten Phosphorzentren agieren Phosphorylgruppen als Elektronenakzeptoren.^[1] Die formale Doppelbindung im $P=O$ -Fragment ist dabei signifikant polarisiert und kann deshalb im Rahmen des Konzepts der negativen Hyperkonjugation beschrieben werden, d.h. der π -Rückbindung der Elektronenpaare am Sauerstoff zu den antibindenden σ^* -Orbitalen am Phosphorzentrum.^[2,3] Es sind diese Eigenheiten, die die Phosphorylgruppe zu einem wertvollen Baustein für die Herstellung von vielseitig einsetzbaren Elektronenakzeptoren in der organischen Elektronik machen.^[4] Dementsprechend haben sich Triarylphosphinoxide zu einer vielversprechenden Substanzklasse für die Anwendung in phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden entwickelt,^[5] was nicht zuletzt auf ihre hervorragenden elektronenleitenden Eigenschaften, morphologische Stabilität und hohen Triplettener-

gien zurückzuführen ist.^[6] Obwohl Triarylphosphinoxide beinahe alle Anforderungen an fortschrittliche n-Halbleiter erfüllen, haben neueste Untersuchungen gezeigt, dass die Lebenszeit entsprechender Bauteile deutlich unter der chemischen Instabilität dieser Substanzklasse während des Betriebs leidet.^[7,8] Dabei konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Materialermüdung hauptsächlich durch erniedrigte $P-C(sp^2)$ -Bindungsdissoziationsenergien im negativ geladenen Zustand verursacht wird, wie er während des Elektronentransports auftritt.^[7] Tatsächlich datieren erste Forschungsbemühungen hinsichtlich der elektrochemischen Einelektronenreduktion von Triarylphosphinoxiden^[9,10] sowie deren chemische Reduktion mit Alkalimetallen bereits auf die 1950er Jahre zurück,^[11–13] in Analogie zum Ketylradikal anion.^[14] Diese frühen Arbeiten basieren überwiegend auf Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) der anionischen Spezies und liefern Hinweise auf eine Verteilung der Elektronenspindichte auf die angrenzenden Phenylringe.^[9,10] Die Isolierung und ausführliche Charakterisierung der entstandenen Radikal anionen im Festkörper wurde allerdings durch deren hohe Reaktivität verhindert, welche zu zahlreichen paramagnetischen und nicht paramagnetischen Nebenprodukten führte.^[11–13,15] Abgesehen von diesen frühen spektroskopischen Untersuchungen sowie späteren theoretischen Studien,^[16] existieren in der neueren Literatur keine Berichte, die Aufschluss über die strukturellen Eigenschaften von Triarylphosphinoxidradikal anionen geben.

Im Anbetracht der kontinuierlich wachsenden Bedeutung von organischen phosphinoxidbasierten Materialien ist es wünschenswert, strukturelle Informationen über die entsprechenden Radikal anionen im Festkörper zu gewinnen und damit zur Entwicklung neuartiger Phosphinoxidverbindungen mit verbesserter Stabilität beizutragen. Zu diesem Zweck ist es entscheidend, das Phosphorzentrum solcher Verbindungen sterisch zu schützen und darüber hinaus die $P-C(sp^2)$ -Bindung zu stabilisieren, da diese im negativ geladenen Zustand in besonderem Maße geschwächt wird. Diese beiden Anforderungen können durch das Einbinden des Phosphoratoms in π -konjugierte polycyclische Systeme erfüllt werden, in Anlehnung an das Dimethylmethylen-verbrückte Phosphin **A**^[17] sowie dessen vor kurzem beschriebenen O- und S-verbrückten Derivaten **B1**^[18] bzw. **B2** (Abbildung 1).^[19]

Auf dieser Grundlage wurde Verbindung **1** synthetisiert, deren $C(sp^3)$ -verbrücktes Triarylphosphinoxidgrundgerüst mit sterisch anspruchsvollen Spirofluorenylsubstituenten versehen wurde, um die zentrale Phosphoryleinheit zu schützen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass **1** befähigt ist, sowohl elektrochemisch als auch chemisch Einelektronenreduktionreaktionen einzugehen. Das resultierende Radikal anion **1**[–] weist eine bemerkenswerte Stabilität auf, die uns erstmals in die Lage versetzt, ein Triarylphosphinoxid in

[*] T. A. Schaub, Dr. F. Hampel, Dr. M. Kivala

Lehrstuhl für Organische Chemie I, Department für Chemie und Pharmazie, Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: milan.kivala@fau.de

E. M. Zolnhofer, D. P. Halter, Prof. Dr. K. Meyer
Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie, Department für Chemie und Pharmazie, Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

D. T. E. Shubina
Computer Chemie Zentrum (CCC), Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, 91052 Erlangen (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605963> zu finden.

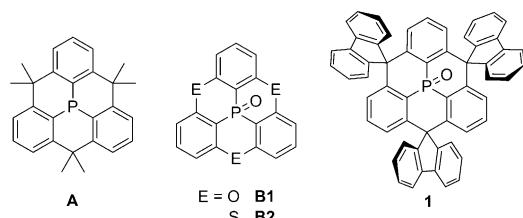
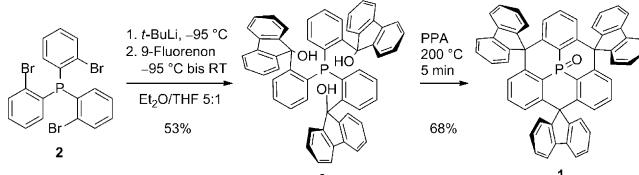


Abbildung 1. Literaturbekanntes verbrücktes Triarylphosphin **A**^[17] sowie Triarylphosphinoxide **B1**^[18] und **B2**.^[19] Die Spirofluoren-verbrückte Verbindung **1** ist Gegenstand dieser Arbeit.

seinem negativ geladenen Zustand zu isolieren und mittels Einzelkristallröntgenbeugung strukturell zu charakterisieren. Weiterführende experimentelle Studien und quantenchemische Berechnungen von **1** und seinem Radikal anion **1**⁻ geben tieferen Einblick in die einzigartigen elektronischen Merkmale, die sich aus der sterischen Restriktion der Phosphorylgruppe ergeben.

Wie in Schema 1 gezeigt, führt die vollständige Lithierung von Tris(2-bromophenyl)phosphin (**2**)^[20] mit *t*-BuLi in einem Et₂O/THF Gemisch bei –95 °C zu einer gelben klaren



Schema 1. Synthese des Spirofluorenyl-verbrückten Phosphinoxids **1**.
PPA = Polyphosphorsäure, THF = Tetrahydrofuran.

Lösung, die bei diesen Temperaturen für einige Stunden stabil ist. Die lithiierte Spezies reagiert bereitwillig mit 9-Fluorenon, sodass Verbindung **3** mit einer Ausbeute von 53 % im Gramm-Maßstab erhalten werden kann. Die Röntgenkristallstruktur sowie weitere Informationen zu Eigenschaften und Reaktivität von **3** können den Hintergrundinformationen (SI) entnommen werden. Behandlung von **3** mit Polyphosphorsäure bei 200 °C für 5 min führt zur abschließenden intramolekularen Friedel-Crafts-Cyclisierung, wodurch Zielverbindung **1** nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit 68 % Ausbeute als farbloser mikrokristalliner Feststoff erhalten wird. Wie sich herausstellte, sind die harschen Reaktionsbedingungen von wesentlicher Bedeutung für die Bildung von **1**, da sich die Reaktionszeiten bei niedrigeren Temperaturen signifikant verlängern und bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 150 °C nur noch teilweise cyclisierte Produkte in der Reaktionsmischung identifiziert werden können. Interessanterweise wird die ³¹P-NMR-Resonanz (162.0 MHz, CD₂Cl₂) von **1** im Vergleich mit dem nicht verbrückten Triphenylphosphinoxid (Ph₃PO, 27.5 ppm) signifikant hochfeldverschoben bei –21.0 ppm detektiert.

Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen von **1**, erhältlich durch langsames Eindampfen einer Lösung von **1** in Ethylacetat bei Raumtemperatur (RT), offenbaren einen schalenförmigen Triarylphosphinoxidkern mit einer Schalentiefe von 1.50 Å, der von drei dazu senkrecht stehenden Fluoreneinheiten flankiert wird (Abbildung 2).^[21] Verkürzte durchschnittliche P-C-Bindungslängen von 1.762(2) Å

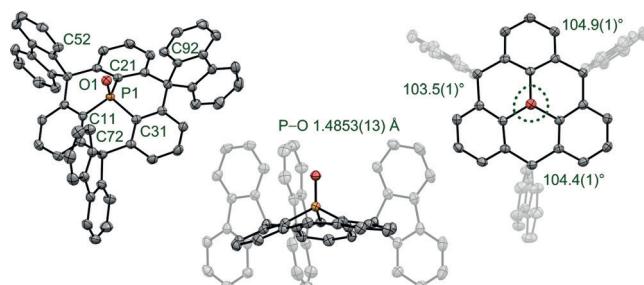


Abbildung 2. Röntgenkristallstruktur von **1** (50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide, H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen).

spiegeln die sterische Überfüllung um das Phosphorzentrum von **1** wider, wie ein Vergleich mit Ph₃PO 1.803(1) Å nahelegt (Tabelle 1).^[22] Darüber hinaus ist das Phosphorzentrum, ver-

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Verbindungen **1** und **1**⁻[K<18-crown-6]⁺ aus den Röntgenkristallstrukturanalysen (obere Zeilen) und DFT-Rechnungen (untere Zeilen, kursiv, siehe SI).

	P-C _{av} ^[a]	P-O	ΣC-P-C	Schalentiefe ^[21]
1	1.762(2)	1.4853(13)	312.8(3)	1.50
	1.759(2)	1.487	310.2	1.60
1 ⁻	1.747(4)	1.492(3)	308.7(6)	1.71
	1.752	1.501	305.8	1.79

[a] Durchschnittliche Werte werden mit Standardabweichung gezeigt, die sich wie folgt berechnet: $\{\sum(x_i - \bar{x})^2 / (n-1)\}^{1/2}$.

glichen mit dem von Ph₃PO (318.6(3)°), durch eine stärkere Pyramidalisierung mit einer Summe der C-P-C-Winkel von 312.8(3)° gekennzeichnet.^[22] Die verbrückenden Fluorenylgruppen weisen auf eine leichte Neigung zur zentralen Phosphoryleinheit hin, was auf intramolekulare Wasserstoffbrücken C(sp²)-H···O mit einem durchschnittlichen C52/72/92···O1-Abstand von 3.21(6) Å hinweist. Obwohl eine leichte Verlängerung der P-O-Bindung von **1** (1.4853(13) Å) gegenüber Ph₃PO (1.479(2) Å)^[22] eine Schwächung dieser Bindung in **1** andeutet, konnte die P-O-Bindungsstärke leider nicht mittels Infrarotspektroskopie beurteilt werden, was auf die ausgesprochene Abhängigkeit der ν(P-O)-Streckschwingung auf das umgebende Medium zurückzuführen ist (für nähere Erläuterungen siehe SI).

DFT-Rechnungen von **1** (PBE0/def2-QZVP) gewähren einen tieferen Einblick in dessen strukturelle und elektronische Eigenschaften, wobei die geometrieeoptimierte Struktur eine gute Überreinstimmung mit den P-C- und P-O-Bindungslängen, die aus der Kristallstrukturanalyse erhalten wurden, zeigt (Tabelle 1). Um die beachtliche chemische Verschiebung des Phosphoratoms zu erklären, wurden NBO-(natural bond orbital), NLMO- (natural localized molecular orbital), AIM- (atoms in molecules) und ELF-Rechnungen (electron localization function) durchgeführt, die ausnahmslos die Anwesenheit von negativer Hyperkonjugation bestätigen (siehe SI).^[1-3] Demnach ergibt die AIM-Analyse, dass der bindungskritische Punkt (bcP) der P-O-Bindung näher am Phosphoratom liegt (P-bcp 0.88 Å, O-bcp 0.61 Å) und sich durch eine positive Laplace-Elektronendichte ($\nabla^2\rho$) sowie negative elektronische Energiedichte auszeichnet, in Über-

einstimmung mit vorhergehenden Veröffentlichungen (Abbildung S35a).^[24] Des Weiteren zeigt sich, dass die Mayer'sche Bindungsordnung im Vergleich zu Ph_3PO (2.05–2.10) für **1** (1.59–1.76) in Abhängigkeit vom Niveau der Berechnungen erniedrigt ist. Die Analyse des reduzierten Dichtegradienten (RDG) illustriert zudem die beobachtete intramolekulare $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücke (Abbildung S35b). Zusammen mit den Ergebnissen der ACID-Rechnungen (anisotropy of the induced current density) (Abbildung S32) ergeben diese Daten ein klares Bild der ungewöhnlichen ^{31}P -NMR-Verschiebung von **1**: ausgeprägte elektronische Kommunikation des Phosphorkerns mit den angrenzenden aromatischen Arylringen, effektive π -Rückbindung der antibindenden Orbitale am Sauerstoff zu den σ^* -Orbitalen am Phosphor (negative Hyperkonjugation) sowie sterische Effekte der 6-gliedrigen Phosphorcyclen.

Das elektronische Absorptionsspektrum von **1**, aufgenommen in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, zeigt drei Banden bei 275, 298 und 310 nm, wohingegen die Emission bei 314 und 324 nm mit einer Quantenausbeute von 0.07 beobachtet wird (Abbildung 3a). Zeitabhängige (TD) DFT-Rechnungen belegen, dass sich die UV-vis-Absorptions- und -Emissions-eigenschaften aus elektronischen Übergängen zwischen dem HOMO sowie HOMO–2 zum LUMO+1, LUMO+2, und LUMO+3 ergeben, wobei das ausschließlich am Triarylphosphinoxid befindliche LUMO nicht beteiligt ist (Abbildung 3b). Demzufolge besitzen alle Übergänge π - π^* -Charakter und finden ausschließlich an den elektronisch entkoppelten Fluorenyleinheiten statt, die durch die $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Spirobrücken mit dem Triarylphosphinoxidkern verbunden sind (Tabelle S5 und S6).

Mithilfe zyklischer Voltammetrie (CV) können weitere Rückschlüsse auf die elektronischen Merkmale von Verbindung **1** gezogen werden (Abbildung 4c). Wie sich zeigt, kann **1** am elektronenarmen Triarylphosphinoxidkern bei einem Potential von -2.85 V in THF reversibel reduziert werden (alle Potentiale wurden gegen Fc^+/Fc referenziert, Abbildung 4c). Im Übrigen werden in CH_2Cl_2 zwei individuelle Oxidationsvorgänge beobachtet, die zum einen der Oxidation der peripheren Fluorenylgruppen bei einem Halbweltenpotential von $+1.44$ V zuzuordnen sind und zum anderen der dadurch verursachten Abscheidung einer elektroaktiven Polymerschicht auf der Arbeitselektrodenoberfläche, wie bereits in der Literatur beschrieben wurde (SI).^[25]

Wird Verbindung **1** mit einem Überschuss an Kalium und in Gegenwart von 18-Krone-6 oder [2.2.2]Kryptand bei Raumtemperatur in THF behandelt, resultiert eine tiefrot gefärbte Lösung von Radikal anion **1** $^-$ (Abbildung 4a). Damit einhergehend tritt im UV-vis-Absorptionsspektrum ein neues Maximum bei 378 nm zutage, sowie eine breite Bande bei 485 nm, die nach 14 h Sättigung erreicht (Abbildung 4b). Die beschriebenen spektralen Charakteristika bleiben selbst bei andauernder Behandlung mit einem Überschuss an Kalium über drei Tage hinweg erhalten, was auf ausreichende Stabilität der geladenen Spezies unter diesen Bedingungen schließen lässt.^[26]

Da sich TD-DFT-Rechnungen als ungeeignet herausstellten, um das beobachtete Absorptionsspektrum von Radikal anion **1** $^-$ zu reproduzieren, wurde stattdessen die

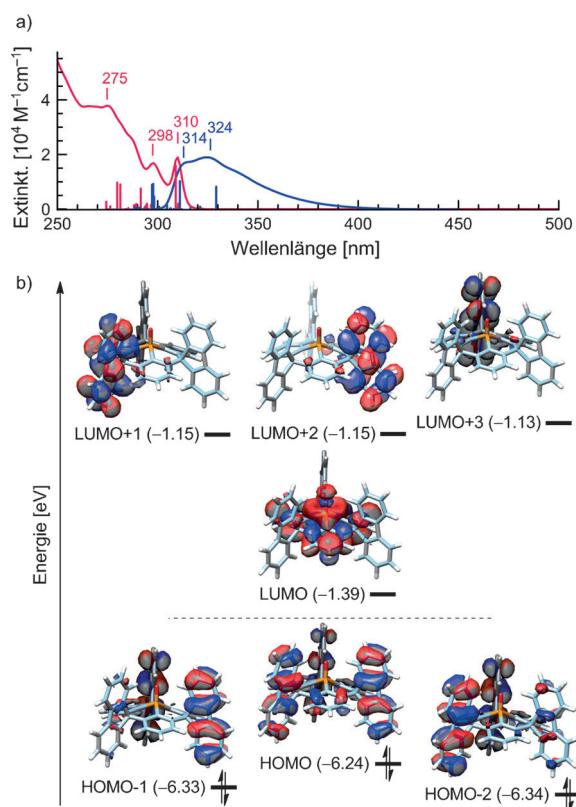


Abbildung 3. a) Experimentelles UV-vis-Absorptions- (rot) und -Emissionspektrum (blau, $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm) gemessen in CH_2Cl_2 bei RT zusammen mit den Oszillatörstärken (rote und blaue Balken) aus TD-DFT-Rechnungen (B3PW91/def2-TZVP//PBE0/def2-TZVPP). Aus Gründen der Vergleichbarkeit ist das berechnete Spektrum um 20 nm rotverschoben. b) Kohn-Sham-Molekülorbitale (DFT, PBE0/def2-QZVP).

ZINDO/S-Methode angewendet (Abbildung S33). Wenn gleich sich die Lage der Maxima immer noch um 40–60 nm verschoben zeigt, liegt der Schluss nahe, dass die beobachtete Absorptionsbande bei 485 nm auf mehreren Anregungen vom SOMO zum LUMO und in höher liegende LUMO+ n beruht und dass das Maximum bei 378 nm aus einer Mehrzahl von Übergängen vom HOMO– n zum LUMO+ n resultiert.

Das Continuous-Wave-X-Band-ESR-Spektrum der tiefroten Lösung von **1** $^-$ in THF, die durch Umsatz von **1** mit elementarem Kalium in der Gegenwart von [2.2.2]Kryptand erhalten wurde, erbringt den Nachweis für das Vorliegen einer radikalischen Spezies mit einem scharfen Signal bei $g \approx 2$ und gut aufgelöster Hyperfeinstruktur (Abbildung 4d). Die Zugabe von [2.2.2]Kryptand führt zu einer erheblich verbesserten Auflösung des ESR-Spektrums, was vermutlich einer Unterbrechung der Wechselwirkung zwischen dem Radikal anion und dem Kaliumkation durch Einlagerung von K^+ in den Kryptanden zuzuschreiben ist (siehe SI). Die Feinstruktur des Signals resultiert aus der Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{31}P -Atom ($I = 1/2, 100\%$) und der Superhyperfeinkopplung mit den drei äquivalenten *para* ^1H -Atomen ($I = 1/2, 99.9\%$), wobei keine Kopplung zu *meta* ^1H -Atomen beobachtet wird.^[9] Das Spektrum wurde mit einem effektiven g -Wert von $g_{\text{iso}} = 2.0001^{[27]}$ mit einer Linienbreite von $W_{\text{iso}} = 0.10$ mT und Hyperfeinkopplungs-constanten von $A(^{31}\text{P}) = 99.9$ MHz (3.57 mT) und $A(^1\text{H}_{\text{para}}) =$

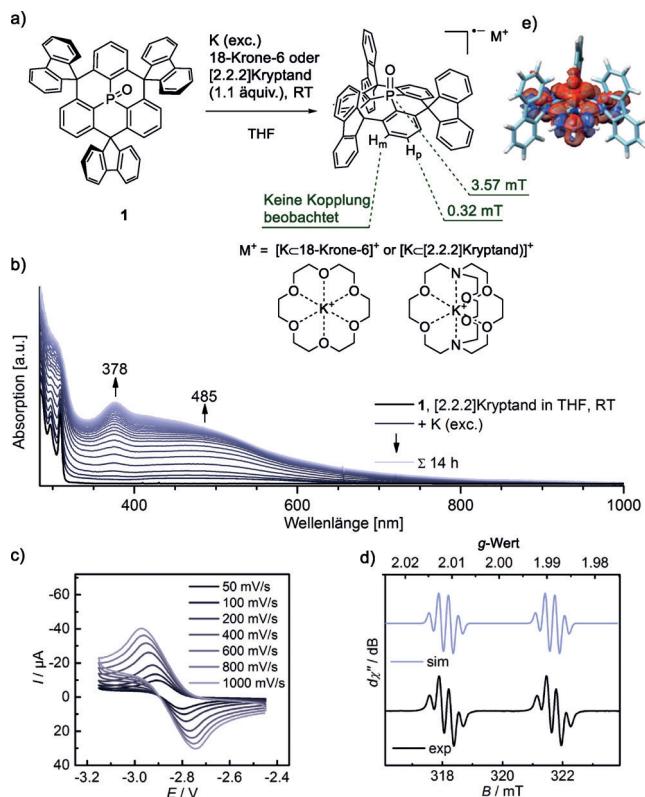


Abbildung 4. a) Chemische Reduktion von **1** mit Kalium und 18-Krone-6 bzw. [2.2.2]Kryptand. b) Entstehung der UV/vis-Absorptionsbanden während der Reduktion von **1**. c) Zyklisches Voltammogramm von **1** in THF (+0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, RT, gegen Fc/Fc^+). d) ESR-Spektrum von **1**⁻ in Gegenwart von [2.2.2]Kryptand bei RT in THF (schwarz) zusammen mit dem simulierten Signal (blau).^[27] e) Mulliken-Spindichten aus den DFT-Rechnungen (blau: „-“, rot: „+“ Spindichte, Iso-Wert -0.0004).

8.96 MHz (0.32 mT) simuliert. Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Werten literaturbekannter persistenter Radikalanionen von Acylphosphinoxiden, bei denen jedoch zusätzliche Stabilisierung der negativen Ladung durch Delokalisierung in die elektronenarmen Carbonylfunktionalitäten auftritt.^[28] In Übereinstimmung mit vorhergehenden Veröffentlichungen konnte keine Kopplung zu den *meta*-Wasserstoffatomen beobachtet werden.^[9] Folglich bestätigt das diskutierte ESR-Spektrum von **1**⁻ die Bildung eines eigenständigen Triarylphosphinoxidradikalanions, bei dem der ungepaarte Elektronenspin über die zentrale Phosphorylgruppe und die drei angrenzenden Arylringe delokalisiert ist.^[29] Die experimentellen Daten werden von der Verteilung der Mulliken-Spindichten aus DFT-Rechnungen gestützt, die nahelegen, dass nur Wasserstoffe in *para*-Position zum zentralen ³¹P-Atom Spindichte aufweisen (Abbildung 4e, Tabelle S1). Der berechnete *g*-Wert von 2.0028 sowie die Hyperfeinkopplungskonstanten (-0.25, -0.30 und -0.32 mT) für die drei *para*-¹H-Atome stimmen gut mit dem Experiment überein, wohingegen die Berechnungen auch sehr schwache Kopplung zu den *meta*-¹H-Atomen nahelegen (sechs Werte von 0.03 bis 0.08 mT).

Einkristalle des Salzes **1**⁻[K \subset 18-crown-6]⁺ konnten durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine THF-Lösung der Verbindung bei -35°C unter Stickstoffatmosphäre ge-

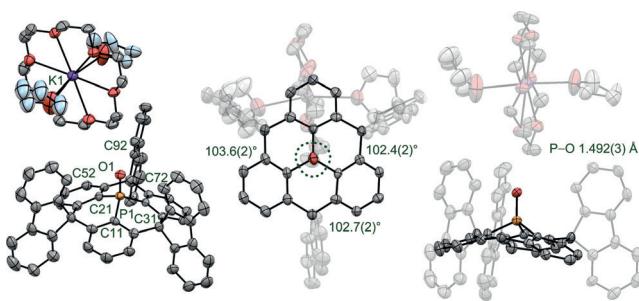


Abbildung 5. Röntgenkristallstruktur von **1**⁻[K \subset 18-crown-6]⁺ und Darstellung der C-P-C-Winkel (50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide, H-Atome und fehlgeordnete Lösungsmittelatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen, Kohlenstoffatome von THF sind hellblau gekennzeichnet).

züchtet werden. Dies versetzte uns erstmals in die Lage, die strukturellen Veränderungen nachzuzeichnen, die aus der Einelektronenreduktion von Triarylphosphinoxiden hervorgehen (Abbildung 5, für weitere Informationen siehe SI). Es zeigt sich, dass das Radikal anion **1**⁻ die grundlegende Geometrie der neutralen Verbindung **1** beibehält, wenngleich sich deutliche Veränderungen in der näheren Umgebung des Phosphorzentrums ergeben. Die stärkere Pyramidalisierung des Phosphoratoms im anionischen Zustand findet Ausdruck in einer niedrigeren Summe der C-P-C-Winkel von 308.7(6) $^\circ$ für **1**⁻ im Vergleich zu 312.8(3) $^\circ$ für **1**. Gleichzeitig erhöht sich die Schalentiefe von 1.50 Å für **1** auf 1.71 Å für Anion **1**⁻. Zudem führt die Elektronenaufnahme zu einer leichten Verkürzung der durchschnittlichen P-C_{av}-Bindungslänge von 1.762(2) Å für **1** auf 1.747(4) Å für **1**⁻ und gleichzeitigen Verlängerung der P-O-Bindung von 1.4853(13) auf 1.492(3) Å. Diese Veränderungen deuten auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die zentrale C(sp²)₃P-O-Gruppe hin, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ESR-Messungen. Vergleichbare Veränderungen einzelner Molekülfragmente wurden bereits für die Einelektronenreduktion von Benzophenon zum entsprechenden Kaliumsalz des Ketylradikal anions (Ph₂CO)⁻K⁺ berichtet. Hierbei wurde eine Verlängerung der C-O-Bindung von 1.222 Å auf 1.311(5) Å beobachtet, sowie eine damit einhergehende Verkürzung der OC-C(sp²)-Bindung von 1.496 Å auf 1.460(6) Å.^[30] Darüber hinaus ergeben sich durch die Elektronenaufnahme keine Veränderungen für die Längen der intramolekularen Wasserstoffbrücken C(sp²)-H...O 3.21(6) Å.

Das zugrundeliegende Orbitalbild legt den Schluss nahe, dass das Hinzufügen eines zusätzlichen Elektrons zu **1** die Verlängerung der P-O-Bindung bewirkt. In der Tat stützen unsere DFT-Rechnungen von **1**⁻ diese Hypothese. Demnach beträgt die berechnete P-O-Bindungslänge 1.501 Å (Exp. 1.4853(13) Å), die durchschnittliche P-C-Bindungslänge 1.752 Å (Exp. 1.747(4) Å) und die Summe der C-P-C-Winkel 305.8 $^\circ$ (Exp. 308.7(6) $^\circ$, Tabelle 1), und diese Werte stimmen mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse ausreichend überein. Das SOMO des Radikal anions **1**⁻ gleicht stark dem LUMO der neutralen Verbindung **1**, wonach das ungepaarte Elektron auf dem zentralen Triarylphosphinoxidfragment delokalisiert ist (Abbildung 3b). Aufgrund der Mulliken-Ladungsverteilung lässt sich schlussfolgern, dass die negative

Ladung auf dem Phosphorylsauerstoff von $\mathbf{1}^-$ zunimmt ($-0.66e$), wohingegen die positive Ladung verglichen mit der neutralen Verbindung $\mathbf{1}$ (O: $-0.62e$, P: $0.50e$) am Phosphoratom reduziert wird ($0.39e$). Dementsprechend nimmt die Mayer'sche Bindungsordnung der P-O-Bindung von 1.59 für $\mathbf{1}$ auf 1.48 für $\mathbf{1}^-$ ab, was auch die beobachtete Verlängerung der P-O-Bindung um 0.014 \AA in der Kristallstruktur erklärt (Tabelle 1, für entsprechende Berechnungen von Ph_3PO und seinem Radikal anion siehe SI). Ein Vergleich der AIM-Analyse des Radikal anions $\mathbf{1}^-$ (P-bcp 0.82 \AA , O-bcp 0.68 \AA) mit dem neutralen $\mathbf{1}$ (P-bcp 0.88 \AA , O-bcp 0.61 \AA) offenbart, dass der bcp im Radikal anion hin zum Phosphoratom verschoben ist, wie auch an der experimentell beobachteten Verkürzung der P-C-Bindungslängen für $\mathbf{1}^-$ ersichtlich wird.

Als Teil dieser Arbeit wurde eine neuartige Organophosphorverbindung konzipiert und synthetisiert, indem C(sp³)-hybridisierte Spirofluorenylbrücken in das Triarylphosphinoxidgrundgerüst eingeführt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die so gewonnene π -konjugierte polycyclische Verbindung mit eingebauter elektronenziehender Phosphorylgruppe im Zusammenwirken mit den sterisch schützenden Fluoreneinheiten geeignet ist, effektiv ein zusätzliches Elektron zu stabilisieren. Das resultierende Triarylphosphinoxidradikal anion konnte erstmals im Festkörper isoliert und mittels Einzelkristallröntgenbeugung charakterisiert werden. Weiterführende spektroskopische Messungen und quantenchemische Berechnungen lieferten ein umfassendes Bild der strukturellen und elektronischen Eigenheiten von negativ geladenen Phosphinoxiden, wie sie beim Ladungstransport in organischer Elektronik vorkommen. Unsere Ergebnisse bilden eine Grundlage für fortschrittliche phosphinoxidbasierte Materialien mit erhöhter Lebensdauer unter operativen Bedingungen und bieten darüber hinaus Richtlinien für das molekulare Design von Heteroatom-zentrierten Radikalverbindungen, die bisher aufgrund ihrer inhärenten Instabilität nicht isoliert werden konnten.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 953 „Synthetic Carbon Allotropes“, der „Solar Technologies Go Hybrid“ (SolTech) Initiative des Freistaates Bayern, dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ (EAM) der FAU Erlangen-Nürnberg, dem Deutschen Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Graduiertenschule Molecular Science (GSMS) der FAU Erlangen-Nürnberg unterstützt. T.E.S. bedankt sich für die Unterstützung durch das Bayerische „Equal Opportunities Sponsorship“ für die Förderung von Frauen in Forschung und Lehre (FFL).

Stichwörter: Cyclisierung · Phosphor-Heterocyclen · Polycyclische Systeme · Radikal anionen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13597–13601
Angew. Chem. **2016**, *128*, 13795–13799

- [1] T. Baumgartner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1613–1622.
- [2] T. Leyssens, D. Peeters, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2725–2730.
- [3] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [4] M. Stolar, T. Baumgartner, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1212–1225.
- [5] S. O. Jeon, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4233–4243.
- [6] C. Han, Z. Zhang, H. Xu, J. Li, G. Xie, R. Chen, Y. Zhao, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10104–10108; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10251–10255.
- [7] N. Lin, J. Qiao, L. Duan, H. Li, L. Wang, Y. Qiu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19451–19457.
- [8] N. Lin, J. Qiao, L. Duan, L. Wang, Y. Qiu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7569–7578.
- [9] A. V. Il'yasov, Yu. M. Kargin, Ya. A. Levin, I. D. Morozova, B. V. Mel'nikov, A. A. Vafina, N. N. Sotnikova, V. S. Galeev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1971**, 770–776.
- [10] A. V. Ilyasov, Ya. A. Levin, I. D. Morosova, *J. Mol. Struct.* **1973**, *19*, 671–681.
- [11] F. Hein, H. Plust, H. Pohleman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *272*, 25–31.
- [12] A. K. Hoffmann, A. G. Tesch, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5519–5520.
- [13] A. H. Cowley, M. H. Hnoosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2595–2597.
- [14] E. Beckmann, T. Paul, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *266*, 1–28.
- [15] A. G. Evans, J. C. Evans, D. Sheppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1166–1169.
- [16] X. Gu, H. Zhang, T. Fei, B. Yang, H. Xu, Y. Ma, X. Liu, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 965–972.
- [17] D. Hellwinkel, A. Wiel, G. Sattler, B. Nuber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 689–692; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 677–680.
- [18] F. C. Krebs, P. S. Larsen, J. Larsen, C. S. Jacobsen, C. Boutton, N. Thorup, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1208–1216.
- [19] M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 816–819.
- [20] H. Tsuji, T. Inoue, Y. Kaneta, S. Sase, A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics* **2006**, *25*, 6142–6148.
- [21] Für die Definition der Schalentiefe siehe SI, Abbildung S22.
- [22] A. A.-F. Khalid, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1992**, *22*, 687–689.
- [23] J. M. Casper, E. E. Remsen, *Spectrochim. Acta Part A* **1978**, *34*, 1–4.
- [24] T. Kuivalainen, J. El-Bahraoui, R. Uggla, R. Kostainen, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8073–8074.
- [25] a) J. Rault-Berthelot, M. M. Granger, L. Mattiello, *Synth. Met.* **1998**, *97*, 211–215; b) D. Horant, J.-J. Liang, M. Virboul, C. Poriel, G. Alcaraz, J. Rault-Berthelot, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 257–260.
- [26] Während eine THF-Lösung von $\mathbf{1}^-[\text{K}\subset\text{18-crown-6}]^+$ unter Argon bei -35°C für mehrere Wochen stabil war, wurde bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage allmähliche Zersetzung zu EPR-inaktiven Produkten beobachtet. Bei Luftkontakt zerstellt sich das Salz $\mathbf{1}^-[\text{K}\subset\text{18-crown-6}]^+$ im Festkörper sofort.
- [27] F. Neese, Diplomarbeit, Universität Konstanz **1993**.
- [28] M. Zalibera, P.-N. Stébé, K. Dietliker, H. Grützmacher, M. Spichty, G. Gescheidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 331–337.
- [29] Der Vergleichbarkeit halber wurden die ESR-Untersuchungen an Radikal anionen von Ph_3PO unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, siehe SI.
- [30] T. A. Scott, B. A. Ooro, D. J. Collins, M. Shatruk, A. Yakovenko, K. R. Dunbar, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 65–67.

Eingegangen am 20. Juni 2016,
veränderte Fassung am 18. August 2016
Online veröffentlicht am 27. September 2016