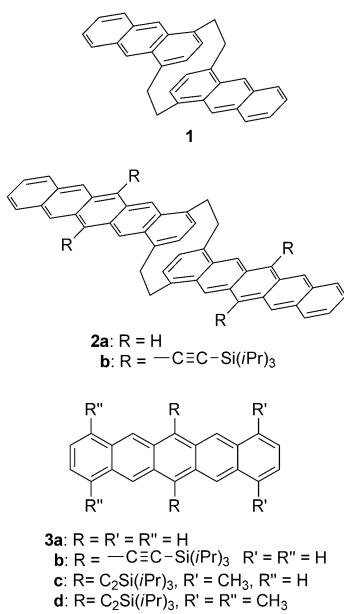


Anti-[2.2](1,4)Pentacenophan, ein kovalent verknüpftes Pentacendimer^{**}

Rafael Bula, Michael Fingerle, Adrian Ruff, Bernd Speiser, Cäcilia Maichle-Mössmer und Holger F. Bettinger*

Der [2.2]Paracyclophanbaustein wurde schon in eine Reihe von faszinierenden Molekülen eingebaut, z.B. in erweiterte orthogonale^[1] wie auch in parallele π -Systeme, die bis zum Anthracen vergrößert worden sind. Die Arbeitsgruppe um Misumi hat auf diesem Gebiet durch die Synthese von Anthracenophanen wie **1** (Schema 1) in den 1970er Jahren signifikante Beiträge geliefert.^[2]



Schema 1. anti-[2.2](1,4)Anthracenophan (**1**), anti-[2.2](1,4)Pentaceno-
phane (**2**) und Pentacene (**3**).

Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Anthracenchromophoren haben besondere Aufmerksamkeit erfahren und wurden mithilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.^[3] Ihre Radikal anionen und -kationen wurden EPR- oder ENDOR-spektroskopisch studiert.^[4] Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden aromatischen Ringeinheiten wurden cyclovoltammetrisch untersucht.^[4b,c] Für die Oxidation^[4c] und Reduktion^[4b] der Naphthalinsysteme sowie die Oxidation^[4c] der Anthracensysteme konnte eine Aufspaltung der Signale beobachtet werden: Die Gegenwart eines Radikalions in einer der beiden Einheiten erschwert den Elektronentransfer zu oder aus der zweiten Einheit. Dieser Effekt scheint mit wachsender Größe der aromatischen Untereinheiten schwächer zu werden und ist generell stärker im *syn*- als im *anti*-Isomer.^[4c]

Größere Acene als Anthracen wurden bis jetzt noch nicht als aromatische Untereinheiten in [2.2]Paracyclophanen verwendet. Unser Interesse gilt neuen Pentacenderivaten, ähnlich **2**, die eine Wechselwirkung zweier Moleküle des Pentacens (**3**) ermöglichen, um so ein größeres konjugiertes System zu erhalten. Solche Moleküle können interessante Eigenschaften haben und in Materialien resultieren, die verbesserte Ladungstransport eigenschaften aufweisen und möglicherweise auch für Singulettspaltung („Singlet-Fission“) in organischen Photovoltaikanwendungen nützlich sind.^[5] Eine Möglichkeit der Verknüpfung von zwei Pentacenbausteinen ist die [2.2]Paracyclophangruppe wie in **2**. Eine große Zahl an Isomeren ist möglich, und wir nehmen an, dass zu starke Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen in photochemisch labilen Dimeren resultieren. So ist z.B. *anti*-**1** photostabil, während das *syn*-Isomer eine wellenlängenabhängige Photodimerisierung zeigt.^[3a,6] Deshalb halten wir das *anti*-[2.2](1,4)Pentacenophan für eine interessante Modellverbindung, um den Ladungstransport und die Kommunikation zwischen den beiden Pentacenchromophoren zu untersuchen. Wir berichten hier über eine Synthese des *anti*-[2.2](1,4)Pentacenophans **2b** und erste Untersuchungen seiner optischen und elektrochemischen Eigenschaften.

Die Synthese von **2b** begann mit dem kommerziell verfügbaren [2.2]Paracyclophan (**4**), das zunächst in das Tetra-bromderivat **5** überführt wurde, wie von de Meijere und Mitarbeitern beschrieben (Schema 2).^[7] De Meijere et al. haben gezeigt, dass **5** als Bisarinquelle fungiert und zur Synthese des Cycloaddukts **6** eingesetzt werden kann. Wir erhielten **6** als Gemisch aus *syn*- und *anti*-Isomeren durch eine Diels-Alder-Reaktion von **5** mit Furan.^[7] Dieses Gemisch wurde anschließend in Gegenwart von 1,4-Anthrachinon mit 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin versetzt. Bei dieser Reaktion wurde ein intermediäres [2.2](4,7)Isobenzofuranophan^[8]

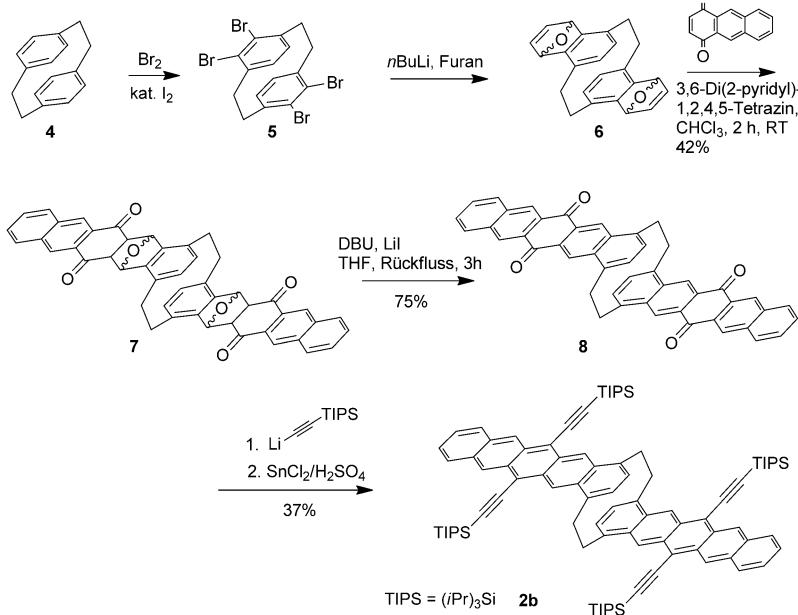
[*] M. Sc. R. Bula, M. Fingerle, Dr. A. Ruff,^[+] Prof. Dr. B. Speiser, Prof. Dr. H. F. Bettinger
Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: Holger.Bettinger@uni-tuebingen.de
Homepage: <http://www.poc.uni-tuebingen.de>

Dr. C. Maichle-Mössmer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

[+] Derzeitige Adresse: Institut für Polymerchemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziert. Wir danken der Bruker Daltonik GmbH (Bremen) für die APPI-MS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303649> zu finden.



Schema 2. Synthese von *anti*-[2.2](1,4)Pentacenophan (**2b**) aus dem kommerziell verfügbaren [2.2]Paracyclophan (**4**). **5** und **6** wurden schon früher beschrieben.^[7]

gebildet, das mit 1,4-Anthrachinon eine Diels-Alder-Reaktion zu **7** einging; dieses wurde als ein Gemisch von Diastereomeren erhalten. Ein Isomer konnte durch Säulenchromatographie isoliert werden und zeigt 24 Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum, was dafür spricht, dass es sich um eine Verbindung niedriger Symmetrie handelt. Mithilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie, berechneter chemischer Verschiebungen und Vergleichsverbindungen, die wir mit Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten, konnten wir das isolierte Isomer als *syn,syn-endo,exo*-**7** identifizieren (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details). Versuche zur Dehydratisierung von **7** unter unterschiedlichen sauren Bedingungen führten zur Bildung von 1,4-Anthrachinon durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion. Im basischen Milieu mit 1,8-Diazabicyclo[4.3.0]undecen (DBU) erhielten wir hingegen das benötigte Dichinon **8**. Da dieses schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich ist, war es nur möglich, durch Protonierung der Carbonylsauerstoffatome in D₂SO₄ die Löslichkeit ausreichend für NMR-spektroskopische Untersuchungen zu steigern. Zugabe von Lithium-*tri(isopropyl)silylethynyl* zu **8**, gefolgt von einer Reduktion des intermediären Tetraols mit Zinnchlorid und Schwefelsäure nach einer etablierten Vorschrift, führte zum Produkt **2b**.^[9]

Das Pentacenophan **2b** ist ein blauer Feststoff, der sich nur moderat in organischen Lösungsmitteln löst. Seine NMR-Spektren entsprechen der Erwartung, besonders das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist charakteristisch. Es sind elf Signale im typischen Arenbereich zu erkennen, außerdem zwei acetylenische und drei aliphatische Signale. Hochauflöste Massenspektrometrie (atmospheric pressure photoionization, APPI) bestätigte die Identität der Probe. Unter den Bedingungen der Laser-Desorption/Ionisation (LDI-MS) konnte statt der Masse von **2b** nur ein Signal mit der halben Molekülmasse beobachtet werden. Anhand des Isotopenmusters

kann ein doppelt geladenes Ion von **2b** ausgeschlossen werden, sodass wir unter diesen Bedingungen eine Fragmentierung zu einem *p*-Chinodimethanderivat annehmen. Ähnliche Photoreaktionen der kleineren Acenophane wurden schon früher in Glasmatrizes beobachtet.^[10]

Da uns geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **2b** fehlen, untersuchten wir **2a** computerchemisch, wobei wir ein meta-GGA-Funktional mit Dispersionskorrektur und einem großen Basissatz (TPSS-D3/def2-QZVP) verwendeten.^[11] Einige auf diesem Niveau berechnete Strukturen von Cyclophanen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit der Röntgenkristallographie.^[12] Das Pentacenophan **2a** hat *C*_{2h}-Symmetrie; der kleinste Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen beträgt 2.77 Å und der größte 3.08 Å. Der Abstand der geometrischen Mittelpunkte der beiden Ringe^[12] liegt bei 3.08 Å und damit innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien des Kohlenstoffs. Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Diederwinkel zwischen den Ethanobrücken, der 18.2° in **2a** beträgt.

Das Absorptionsspektrum des Pentacenophans **2b** zeigt die typische *p*-Bande eines Pentacensystems bei $\lambda_{\text{max}} = 663$ nm in Dichlormethan (Abbildung 1). Die α -Bande liegt

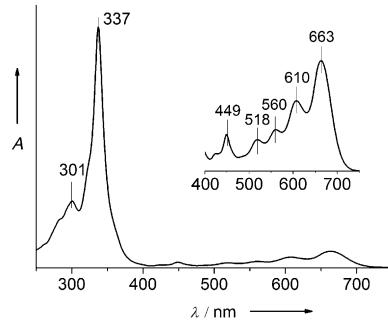


Abbildung 1. UV/Vis-Spektrum von **2b** in Dichlormethan.

bei 449 nm und die β -Bande bei 337 nm. Demgegenüber hat das 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacen **3b** (über eine andere Syntheseroute hergestellt als beschrieben,^[9] siehe Hintergrundinformationen für nähere Details) eine *p*-Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 643$ nm in Dichlormethan. Den Einfluss der Alkylsubstituenten an den 1,4-Positionen könnte man am besten durch Vergleich mit dem 1,4-Dimethyl-derivat **3c** abschätzen, allerdings ist diese Verbindung unbekannt. Die bekannte Substanz **3d**^[13] zeigt kaum eine Verschiebung der *p*-Bande gegenüber der von **3b**. Daraus folgt, dass die Alkylgruppen in **2b** nicht für die Verschiebung der *p*-Bande verantwortlich sein können. Die bathochrome Verschiebung (ungefähr 20 nm) von **2b** relativ zu **3b** ist einzig auf die Verknüpfung der beiden Pentacenbausteine zurückzuführen.

Die Kopplung der beiden Pentacenbausteine in **2a** führt zu einer Aufspaltung des HOMO- und des LUMO-Niveaus

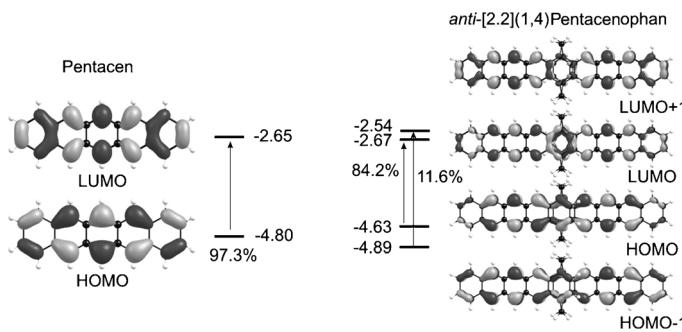


Abbildung 2. Berechnete (B3LYP/def2-TZVP-Niveau) Molekülorbitale und Energien (in eV) von Pentacen und *anti*-[2.2](1,4)Pentacenophan (**2a**) sowie die berechnete (RICC2/def2-TZVP//TPSS-D3/def2-QZVP-Niveau) Zusammensetzung der Wellenfunktionen der S_1 -Zustände bezogen auf die Hartree-Fock-Konfiguration in Prozent.

(Abbildung 2), die an eine Davydov-Aufspaltung in organischen Kristallen erinnert. Diese Aufspaltung hat Konsequenzen für den niedrigsten angeregten Zustand von **2a** (S_1), wie computerchemische Untersuchungen auf dem RICC2/def2-TZVP-Niveau zeigen. Während beim Pentacen (**3a**) der S_1 -Zustand beinahe ausschließlich aus der HOMO \rightarrow LUMO-Anregung (540 nm berechnet auf dem RICC2-Niveau) resultiert, hat der S_1 -Zustand von **2a** einen signifikanten Beitrag aus der HOMO-1 \rightarrow LUMO + 1-Anregung. Ein zusätzlicher angeregter Zustand (S_2) ergibt sich, der durch einen großen Beitrag der HOMO-1 \rightarrow LUMO + 1- (76.2 %) und einen kleinen der HOMO \rightarrow LUMO-Anregung (7.3 %) charakterisiert ist. Den Rechnungen zufolge ist der S_2 -Zustand energetisch um 5200 cm⁻¹ höher als S_1 und durch eine geringere Oszillatortröße ($f = 0.018$) als S_1 ($f = 0.070$) gekennzeichnet. Eine Verknüpfung von zwei monomeren Pentacenen zum Dimer **2b** sollte nach den Ergebnissen der Rechnungen die p-Bande um knapp 1600 cm⁻¹ verschieben. Dies ist deutlich weiter als der gemessene Wert, und es ist unklar, ob die Vernachlässigung des Lösungsmittels und der Silylethiinylreste bei den Rechnungen oder eine Überschätzung der Wechselwirkung auf dem RICC2-Niveau dafür verantwortlich ist.

Cyclovoltammogramme (Abbildung 3) von **2b** in CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆ an einer Pt-Elektrode zeigen Signale im Potentialbereich der Oxidation wie auch dem der Reduktion. Zwei reversiblen Signalpaaren mit einem Mittelpotential bei $E = +0.285$ und $+0.515$ V (alle Potentiale gegen Fc/Fc⁺, Fc = Ferrocen) folgt ein intensiveres drittes Signal nahe der anodischen Grenze des Potentialfensters. Zu diesem dritten Signal gehört nur ein schwaches Signal im Potentialrücklauf, das mit steigender Vorschubgeschwindigkeit an relativer Intensität gewinnt (chemische Folgereaktion). Wir führen die ersten beiden Redoxprozesse auf eine stufenweise Zweielektronenoxidation von **2b** zum Radikalkation und Dikation zurück. Der Strom des ersten Oxidationssignals ist zur Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit proportional, was auf einen diffusionskontrollierten Elektronentransfer schließen lässt. Die Potentialaufspaltung ($\Delta E = 0.23$ V) ist größer als für das Tetramethoxyderivat von [2.2](1,4)Anthracenophan beobachtet und beinahe so groß wie im entsprechenden Naphthalinophan.^[4c] Mögliche Einflüsse der

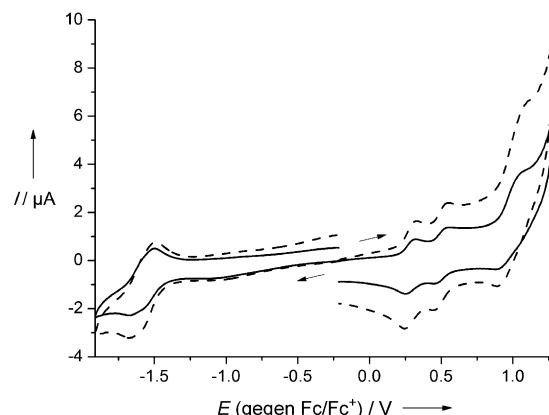


Abbildung 3. Voltammogramme von **2b** ($c = 0.11$ mM) in CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆ an Pt bei einer Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 0.2$ Vs⁻¹ (durchgezogene Linie) und $\nu = 0.5$ Vs⁻¹ (gestrichelte Linie); Startpotential -0.215 V für den anodischen und den kathodischen Kreislauf; Voltammogramme ohne Subtraktion des Hintergrundstroms.

elektronenschiebenden Substituenten erschweren den direkten Vergleich mit diesen Verbindungen.

Auch das Reduktionssignal bei ca. -1.6 V spricht für eine chemische Reversibilität des Systems. Es ist aus zwei relativ nahe beieinanderliegenden Signalen zusammengesetzt und entspricht einer schrittweisen Reduktion zum Radikalanion und Dianion. Die Potentiale der beiden Redoxschritte sind nur um ca. 0.1 V aufgespalten (zum Vergleich: bei **1** um $\Delta E = 0.275$ V^[4b]), was für eine Abschwächung der Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren mit zunehmender Größe der Ringsysteme spricht. Die experimentellen Unterschiede in den ΔE -Werten für die beiden Oxidations- und Reduktions schritte stimmen gut mit berechneten Werten (DFT, M06-2X/6-311 + G**) von 0.3 V (Oxidationen) und 0.1 V (Reduktionen) überein. Aus dem Signalmaximum der ersten Oxidation und der ersten Reduktion (Schulter) kann ein elektrochemischer HOMO-LUMO-Abstand von ca. 1.9 eV für **2b** abgeschätzt werden, während der gemessene λ_{\max} -Wert (Abbildung 1) 1.87 eV entspricht und auf B3LYP-Theorie niv eau ein Wert von 1.96 eV für die Modellverbindung **2a** (Abbildung 2) erhalten wird.

Wir beschreiben hier einen Zugang zu einem neuen Pentacendimer, das kovalent durch eine [2.2]Paracyclophane brücke verbunden ist. Eine Kombination aus experimentellen Analysetechniken und computerchemischen Modellen liefert einen ersten Eindruck von den elektronischen Eigenschaften des Dimers. Weitere Untersuchungen der Struktur von **2b** im Festkörper und der Wechselwirkungen der beiden gekoppelten Redoxzentren durch spektroelektrochemische und photophysikalische Techniken sind im Gange.

Eingegangen am 29. April 2013
Online veröffentlicht am 6. September 2013

Stichwörter: Acene · Cyclovoltammetrie · Cyclophane · Dichtefunktionalrechnungen · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] a) C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4790; b) C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 462; c) O. Reiser, B. König, K. Meerholz, J. Heinze, T. Wellauer, F. Gerson, R. Frim, M. Rabinovitz, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3511; d) O. Reiser, S. Reichow, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1277; e) B. König, J. Heinze, K. Meerholz, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1361.
- [2] a) T. Toyoda, I. Otsubo, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1731; b) A. Iwama, T. Toyoda, T. Otsubo, S. Misumi, *Chem. Lett.* **1973**, *2*, 587; c) A. Iwama, T. Toyoda, T. Otsubo, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1725; d) T. Toyoda, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1479; e) A. Iwama, T. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2988.
- [3] a) T. Hayashi, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, M. Morita, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5910; b) M. Morita, T. Kishi, M. Tanaka, J. Tanaka, J. Ferguson, Y. Sakata, S. Misumi, T. Hayashi, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3449; c) S.-i. Ishikawa, J. Nakamura, S. Iwata, M. Sumitani, S. Nagakura, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1346; d) A. K. Wisor, P. Kus, L. Czuchajowski, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 1213; e) J. Ferguson, R. J. Robbins, G. J. Wilson, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 2201.
- [4] a) F. Nemoto, K. Ishizu, T. Toyoda, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 654; b) B. Becker, A. Bohnen, M. Ehrenfreund, W. Wohlfarth, Y. Sakata, W. Huber, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1121; c) A. R. Wartini, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1161.
- [5] Ausgewählte allgemeine Übersichtsartikel: a) M. B. Smith, J. Michl, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361; b) J. C. Johnson, A. J. Nozik, J. Michl, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1290; c) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
- [6] Photochemie von *anti*-[2.2](1,4)Naphthalinophanen: a) G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 442; b) H. H. Wasserman, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2770; c) R. Gleiter, K. Staub, H. Irngartinger, T. Oeser, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7644; d) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 442.
- [7] B. König, B. Knieriem, K. Rauch, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2531.
- [8] B. König, S. Ramm, P. Bubenitschek, P. G. Jones, H. Hopf, B. Knieriem, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2263.
- [9] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482.
- [10] a) G. Kaupp, *J. Mol. Struct.* **2006**, *786*, 140; b) W. Sander in *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 211.
- [11] Computerchemische Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [12] S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 180.
- [13] G. R. Llorente, M.-B. Dufour-Madec, D. J. Crouch, R. G. Pritchard, S. Ogier, S. G. Yeates, *Chem. Commun.* **2009**, 3059.