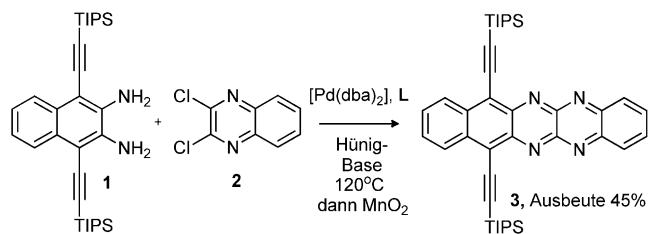


Stabile Hexacene durch Stickstoffsubstitution**

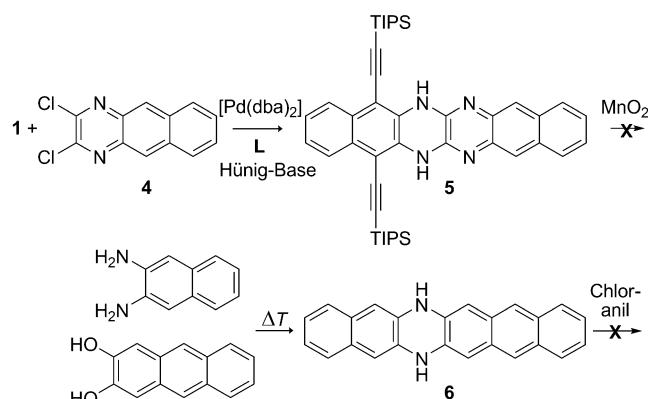
Benjamin D. Lindner, Jens U. Engelhart, Olena Tverskoy, Anthony Lucas Appleton,
Frank Rominger, Anastasia Peters, Hans-Jörg Himmel und Uwe H. F. Bunz*

Die Stabilisierung großer Acene ist eine präparativ und konzeptionell anspruchsvolle Aufgabe, die auf verschiedene Weise gelöst werden kann.^[1] Weder das unsubstituierte Hexacene noch seine höheren Homologe sind stabil, können aber in geeigneter Matrix nachgewiesen werden.^[2] Im Falle des Pentacens reichten zwei an strategischen Positionen eingebrachte TIPS-Ethynylgruppen (TIPS = Triisopropylsilyl) zur Solubilisierung und vollständigen Stabilisierung aus.^[3] In größeren Acenen scheinen TIPS-Ethynylgruppen aber nicht mehr auszureichen, um langfristig persistente Vertreter zu erhalten.^[4] Anthony et al. zeigten, dass selbst sterisch abgeschirmte (zwei Tris(trimethylsilyl)silylethynyl-Substituenten) Hexacene mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min in Lösung unter „Schmetterlingsdimerisierung“ reagierten.^[5]

Erst die laterale Einführung von vier weiteren Arylgruppen erhöht die Stabilität höherer Acene so weit, dass Wudl und Chi persistente Heptacen-Derivate mit Halbwertszeiten von bis zu etwa einer Woche in Lösung erhielten.^[6,7] Aber auch hier finden Folgereaktionen statt, denn im Laufe der Zeit wird die Bildung von Endoperoxiden beobachtet. Leider führen die lateral angebrachten Phenylgruppen aber auch zur Isolation der π -Systeme hinsichtlich ihrer Nachbarn, wie durch eine Einkristallstrukturanalyse belegt wurde. Wir zeigen hier, dass ins Gerüst eingebaute Stickstoffatome disubstituierte persistente Heterohexacene ergeben können, die sich auch bei längerer Lagerung chemisch nicht verändern. Die Palladium-katalysierte Kupplung von **1** mit **2** in der Gegenwart des Liganden **L** ergab das Tetraazaacen **3** nach Oxidation mit MnO_2 in guten Ausbeuten (Schema 1).^[8,9] Auch das Dichlorbenzochinoxalin **4** kuppelt mit **1** unter diesen Bedingungen in guten Ausbeuten zu **5** (Schema 2).



Schema 1. Palladium-katalysierte Synthese von **3**. dba = Dibenzyliden-aceton.



Schema 2. Synthese der *N,N*-Dihydrodiazahexacene **5** und **6**.

Allerdings verliefen Versuche, **5** durch MnO_2 , IBX (2-Iodoxybenzoësäure), NBS (*N*-Bromsuccinimid), Kaliumchromat, PCC (Pyridiniumchlorochromat) oder $Cu(OAc)_2$ zu dehydrieren, erfolglos. Es entstehen schwer trennbare Produktgemische ohne das gewünschte Heteroacen. Dieses Verhalten war nicht gänzlich unerwartet, hatten doch schon Kummer und Zimmermann 1967 erfolglos versucht, **6**, welches sich einfach durch das Zusammenschmelzen von Diaminonaphthalin mit Dihydroxyanthracen bei 220°C bildet, mit Chloranil oder PbO_2 zu oxidieren: Azahexacene sind nicht bekannt.^[10]

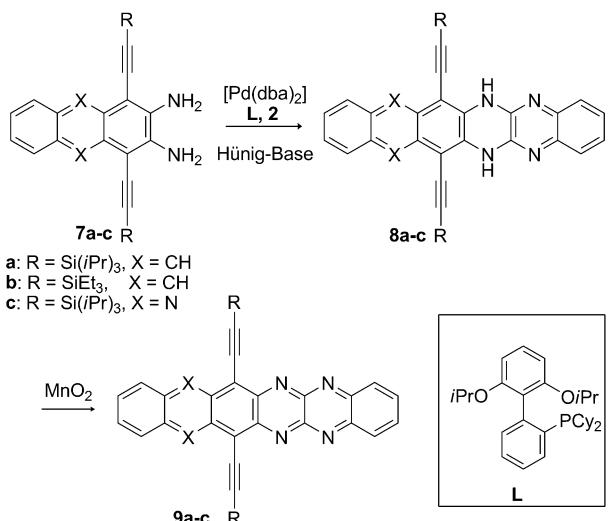
Um den Abschirmungseffekt der TIPS-Gruppen zu maximieren, könnte es besser sein, diese mittig am Molekül anzubringen. Deshalb wurden **7a,b** mit **2** gekuppelt (Schema 3). Auch hier funktioniert die Pd-katalysierte Ringbildung in der Gegenwart von **L** hervorragend und liefert die Dihydroacene **8a,b** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten (92%, 56%). Beide werden von MnO_2 glatt zu den Tetraazaacenen **9a,b** in 56% bzw. 74% Ausbeute dehydriert. Es ist nicht klar, warum dies nicht für **5** funktioniert.

Heteroacene **9a** und **9b** sind schwarzgrüne, kristalline Pulver und sowohl im festen Zustand als auch in Lösungen

[*] Dipl.-Chem. B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, Dr. F. Rominger, Prof. U. H. F. Bunz
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de
Dipl.-Chem. A. Peters, Prof. H.-J. Himmel
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Dr. A. L. Appleton
School of Chemistry and Biochemistry
Georgia Institute of Technology
901 Atlantic Drive, Atlanta, GA 30332 (USA)

[**] Wir danken der National Science Foundation (NSF CHE-0848833) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103676> zu finden.



(die grüngelblich gefärbt sind) unter normalen Laborbedingungen stabil. Wir konnten laut NMR-Spektren auch nach mehreren Wochen keine Veränderung durch Endoperoxid-Bildung oder Autocycloaddition analog zu den von Anthony et al. beschriebenen Schmetterlingscycloaddukten beobachtet.^[5] In unserem Falle reichen zur Stabilisierung und Solubilisierung des Hexacen-Gerüstes sogar die etwas kleineren Triethylsilylethinylsubstituenten (TES-Ethynyl); **9b** ist aber weniger löslich als **9a**. Um diese Chemie auszuweiten, haben wir ebenfalls **7c** in einer mehrstufigen Synthese ausgehend vom käuflich erwerblichen Diaminophenazin hergestellt (siehe Hintergrundinformationen) und mit **2** unter Standardbedingungen gekuppelt: Palladiumkatalyse macht die Dihydroverbindung **8c** in 71 % zugänglich, die nach Oxidation mit MnO₂ **9c** in 65 % Ausbeute liefert. **9c** ist etwas empfindlich und reagiert in Lösung, aber auch im festen Zustand unter Laboratmosphäre in einer mechanistisch unklarren Reaktion zurück zu **8c**, Zeugnis der leichten Reduzierbarkeit dieser Verbindung. Abbildung 1 zeigt das Gesamtspektrum von **9b** und den langwelligen Bereich der UV/Vis-Spektren von **9a** und **9c**. Die Spektren von **9a** und **9b** sind, wie erwartet, identisch.

Die Heteroacene **9a-c** zeigen im langwelligen Bereich die typischen, vibronisch aufgespaltenen Banden, die für **9a** bei 825 nm und für **9c** bei 842 nm ihre Maxima haben. Verglichen mit dem von Anthony et al. hergestellten TIPS-Ethynylhexacen ($\lambda_{\text{max}} = 790 \text{ nm}$) sind die Absorptionsbanden rotverschoben, genau wie im Falle von **3**, welches ebenfalls eine im Vergleich zum strukturanalogen ethynierten Pentacen eine deutlich rotverschobene Absorption zeigt. Durch ihre partiell disjunkte Orbitalstruktur stabilisieren die Ringstickstoffatome das HOMO deutlich weniger als das LUMO, und ein verringelter HOMO-LUMO-Abstand resultiert.

Hexacene sind von Interesse in der organischen Elektronik, und zwar ähnlich wie Pentacene als aktive Materialien in Dünnschichttransistoren. Allerdings wären Heteroacene wie **9** attraktiv als Elektronentransportmaterialien und nicht als

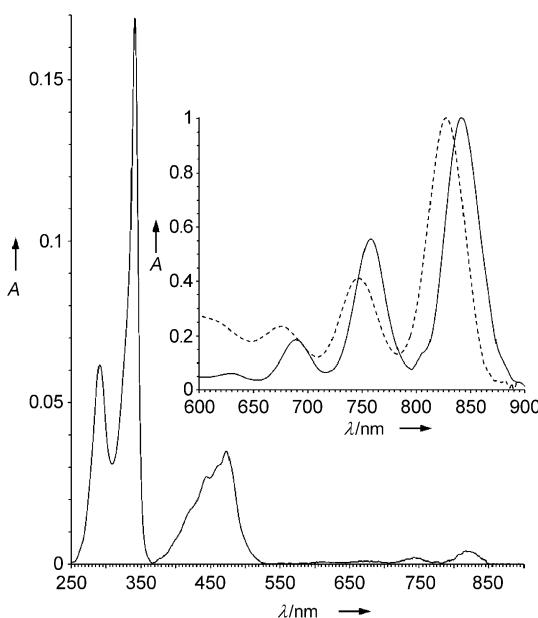


Abbildung 1. UV/Vis-Spektrum der Verbindungen **9b**. Einschub: Ausschnitt des langwelligen Bereichs des Vis-Spektrums von **9a** (gestrichelt, $\lambda_{\text{max}} = 825 \text{ nm}$) und **9c** (durchgehende Linie, $\lambda_{\text{max}} = 842 \text{ nm}$) in Hexan.

Lochtransporter, da die pyrazinartige Struktur die Oxidation von **9a-c** erschwert, ihre Reduktion aber erleichtern sollte.^[11] Eine wesentliche Eigenschaft ist deshalb das erste Reduktionspotential, welches wir von **9a** und von **9c** durch Cyclovoltammetrie ermittelt haben.

Verbindung **9a** lässt sich bei -0.58 V reversibel (Standard Ferrocen) reduzieren, während **9c** mit zwei zusätzlichen Stickstoffatomen im Ringsystem schon bei -0.42 V reversibel in sein Radikal anion überführt wird. Mit diesen beiden Azahexacenen wurden insgesamt neun strukturell unterschiedliche Diaza-, Tetraaza- und Hexaazaacene (2 Tetracene, 5 Pentacene, 2 Hexacene) elektrochemisch auf ihre Reduzierbarkeit hin untersucht; die Reduktionspotentiale sind ganz deutlich von Struktur und Substitutionsmuster der Heteroacene abhängig.^[8,12] Um diesen Sachverhalt genauer zu prüfen, haben wir quantenchemische Rechnungen an Modellsystemen dieser Heteroacene (Trimethylsilylethynyl anstatt TIPS-Ethynyl; Details siehe Hintergrundinformationen) durchgeführt. Wir haben die Energien der entsprechenden LUMOs gegen das elektrochemisch ermittelte Reduktionspotential aufgetragen und finden überraschenderweise eine lineare Abhängigkeit beider Größen (Abbildung 2). Die durch quantenchemische Rechnungen ermittelte LUMO-Lage hat zwar keine physikalische Bedeutung per se, da dieses Orbital unbesetzt ist, allerdings können die Orbitallagen anscheinend, in einer Gruppe strukturell verwandter Verbindungen (wie hier die Heteroacene), empirisch verwendet werden, um die Reduktionspotentiale mit der Struktur zu verknüpfen. Die durch die Datenpunkte gelegte Linie kann durch

$$E^{0/-} [\text{V}] = -0.87 E_{\text{LUMO}} [\text{eV}] - 4.1 \quad (1)$$

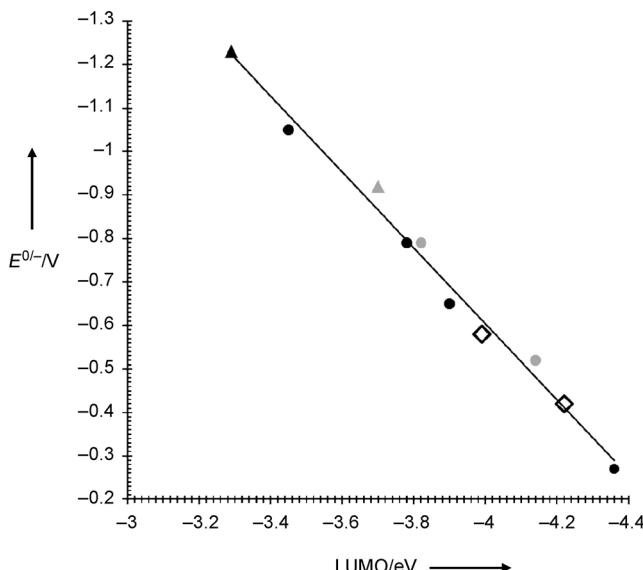


Abbildung 2. Korrelation der quantenchemisch berechneten LUMO-Lagen (SPARTAN, B3LYP 6-311+G**//B3LYP 6-311+G**; Zitation siehe Hintergrundinformationen) TMS-Ethynyl-substituierter N-Heteroacene mit experimentellen Reduktionspotentialen (Cyclovoltammetrie TIPS-Ethynyl-substituierter N-Heteroacene, Ferrocen-Standard). Dreiecke: Azatetracene, Kreise: Azapentacene, Quadrate: Azahexacene. Graue Symbole markieren halogenierte Azaacene. Strukturübersicht der Heteroacene siehe Abbildung 15 in den Hintergrundinformationen.

beschrieben werden. Die Steigung liegt nahe bei -1 , LUMO-Energie und $E^{0'}$ korrelieren gut. Dies ist auf die relativ geringe Reorganisationsenergie der Heteroacene zurückzuführen, die annehmen lässt, dass Struktur und Orbitallagen des Radikal-anions und der Neutralverbindung ähnlich sind.^[13]

Versuche, zur Röntgenbeugung geeignete Kristalle von **9c** zu erhalten, waren bisher erfolglos, allerdings konnte die molekulare Struktur von **9a** durch Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden. Auffällig ist die Bindungslängenalternanz in den äußeren Ringen von **9a** (Abbildung 3). Diese wird in der quantenchemisch berechneten (mit TMS- statt TIPS-Gruppen) Struktur ebenfalls gefunden und ist typisch für Acene. Die berechnete Struktur von Hexacen z.B. zeigt einen ähnlichen Effekt. Eine für ihre potentielle Anwendung wichtige Eigenschaft solcher Heteroacene ist ihre Struktur im kristallinen Zustand^[14] und die Frage nach der Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn als wesentliche Vorbedingung für ein

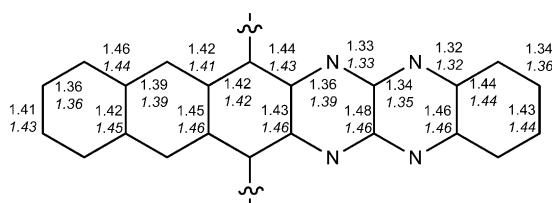


Abbildung 3. Bindungslängen in **9a**, durch Einkristallstrukturanalyse und berechnet (mit Trimethylsilylgruppen, SPARTAN'10, B3LYP 6-311+G**//B3LYP 6-311+G**). Sowohl die experimentelle als auch die berechnete Geometrie von **9a** zeigt Bindungslängenalternanz in den äußeren Ringen. Berechnete und experimentelle Werte stimmen sehr gut überein.

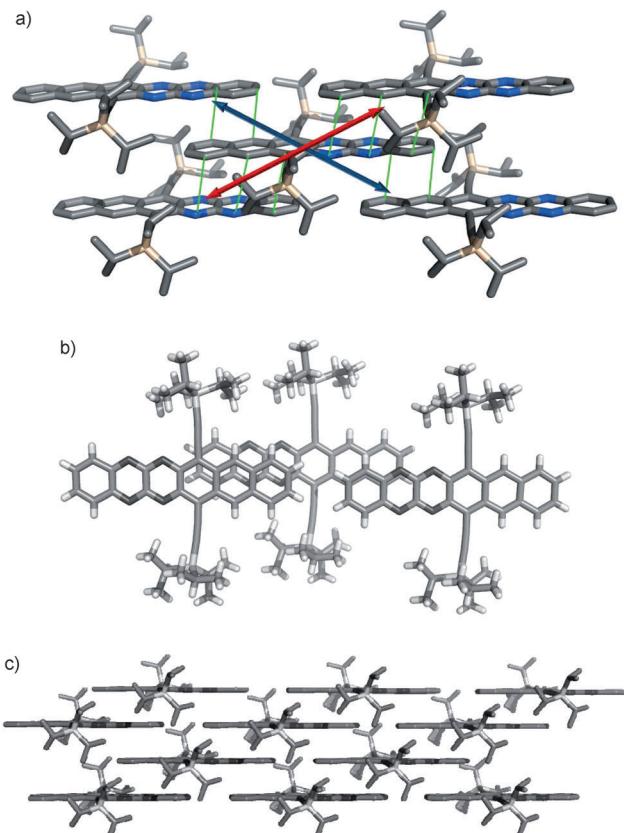


Abbildung 4. a) Jedes Molekül von **9a** ist von vier nächsten Nachbarn umgeben, grüne Linien 3.31–3.37 Å. b,c) Aufsicht und Packung von **9a** parallel zur *ab*-Ebene.

hohes Transferintegral und damit eine potentielle Anwendung in der organischen Elektronik. Ein Molekül von **9a** hat vier nächste Nachbarn, mit denen es starke π - π -Wechselwirkungen (Abbildung 4, grüne Linien, 3.31–3.37 Å) ausbildet. Diese sind diagonal symmetrisch. Moleküle von **9a** bilden eine typische Ziegelmauerstruktur. Dieser Strukturtyp wurde auch im Falle von TIPS-ethinylierten Pentacenen gefunden, welche in der organischen Elektronik ja eine bedeutsame Rolle spielen.^[15] Wir hoffen, dass dies in Zukunft für Moleküle wie **9a–c** ebenfalls der Fall sein wird, wir würden aber annehmen, dass diese Elektronentransportmaterialien statt Lochtransportmaterialien darstellen.

Drei Azahexacene (**9a–c**) wurden durch eine Palladium-katalysierte Kupplung von substituierten Diaminoanthracenen bzw. Phenazinen gefolgt von einer MnO_2 -Oxidation synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindungen **9** zeigen eine im Vergleich zu den entsprechenden Hexacenen deutlich erhöhte Stabilität; Dimerisierung oder Oxidation werden nicht beobachtet. Vor allem **9a,b** können sowohl in Lösung als auch im festen Zustand für längere Zeiträume problemlos gelagert werden. Wir erwarten, weitere funktionalisierte Heterohexacene nach dieser Methode herstellen zu können und **9a–c** als Elektronentransportmaterialien in Dünnschichttransistoren usw. einzusetzen.

Eingegangen am 30. Mai 2011

Stichwörter: Acene · Alkine · Heteroacene · Organische Elektronik · Palladium-Katalyse

- [1] a) S. S. Zade, M. Bendikov, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4104–4107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4012–4015; b) I. Kaur, M. Jazdzyk, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1261–1263.
- [2] a) C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4219–4222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125–4128; b) R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281–14289.
- [3] a) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483; b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048; c) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [4] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029.
- [5] B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060–2063.
- [6] D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8508–8513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380–8385.
- [7] H. Qu, C. Chi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3360–3363.
- [8] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6438–6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338–6361.
- [9] O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3619–3622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3557–3560.
- [10] a) F. Kummer, H. Zimmermann, *Ber. Bunsen-Ges.* **1967**, *71*, 1119–1127; b) E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3734–3739; c) U. H. F. Bunz, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 953; d) O. Hinsberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *319*, 257–286; e) Q. Miao, T. Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284–10287.
- [11] a) Z. X. Liang, Q. Tang, J. B. Xu, Q. A. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535–1539; b) S. Z. Weng, P. Shukla, M. Y. Kuo, Y. C. Chang, H. S. Sheu, I. Chao, Y. T. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2071–2079; c) C.-L. Song, C.-B. Ma, F. Yang, W.-J. Zeng, H.-L. Zhang, X. Gong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2880–2883; d) Y. Y. Liu, C. L. Song, W. J. Zeng, K. G. Zhou, Z. F. Shi, C. B. Ma, F. Yang, H. L. Zhang, X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16349–16351.
- [12] Für die Reduktionspotentiale (Ferrocen als Standard): a) A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J. L. Bredas, S. R. Marder, U. H. F. Bunz, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 91; b) S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4990–4993; c) S. Miao, S. M. Brombosz, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339–7344.
- [13] M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1805–1815.
- [14] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [15] B. K. C. Kjellander, W. T. T. Smaal, J. E. Anthony, G. H. Geelinck, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4612–4616.