

Hexasubstituierte Benzolderivate mit ultrastarken Dipolmomenten

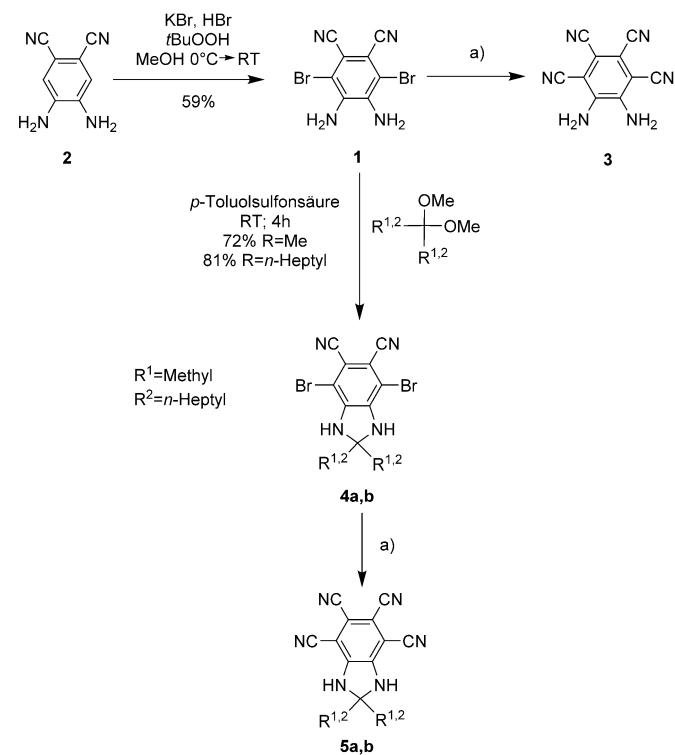
Jakob Wudarczyk, George Papamokos, Vasilis Margaritis, Dieter Schollmeyer, Felix Hinkel, Martin Baumgarten, George Floudas und Klaus Müllen*

Abstract: Es wurden hexasubstituierte Benzolderivate hergestellt, die die stärksten ladungsfreien Dipolmomente in sich tragen, was durch dielektrische Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen bestätigt wurde. Basierend auf der Herstellung von 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril, verbunden mit einer neuen Methode zur Synthese von Dihydropyridimidazolen, überschreiten diese Benzolderivate die Grenze von 10 Debye. Dipolmomente dieser Größenordnung sind für eine Vielzahl von Anwendungen wünschenswert, z. B. in der Ferroelektrik, in der nichtlinearen Optik oder in der organischen Photovoltaik. Der Strukturbeweis wurde mittels Röntgenkristallstrukturen erbracht, und die optischen Eigenschaften wurden mithilfe von UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

Organische Moleküle mit hohen Dipolmomenten haben wegen ihrer potenziellen Anwendung in der Ferroelektrik^[1] und der nichtlinearen Optik (NLO)^[2] großes Interesse geweckt. Darüber hinaus kann der Einbau von starken Dipolmomenten an der Grenzfläche der Donor- zur Akzeptorphase in Mehrschichtsolarenzellen die Ladungstrennung verbessern.^[3,4] Zur Polarisierung von Benzolderivaten muss man elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten an gegenüberliegenden Enden platzieren. Dabei gilt: je höher der Elektronenzug auf der Akzeptorseite und je höher der Elektronenschub auf der Donorseite, desto höher das zu erwartende Dipolmoment. Daher waren bereits Aminobenzonitrile mit Dipolmomenten im Bereich von 5.0–5.6 Debye Gegenstand von NLO- und Polarisations-Untersuchungen.^[5] Ultrastarke Dipolmomente können in Polymethinen mit permanent geladenen funktionellen Gruppen vorkommen, die zwitterionische Spezies bilden können.^[5–7] Im Unterschied zu diesen geladenen Polyenen resultiert unser Ansatz einer vollständigen Funktionalisierung von Benzol mit den stärksten polarisierenden Gruppen in ultrastarken ladungsfreien

dipolaren aromatischen Systemen, die ein neues Kapitel in der Benzolchemie aufschlagen.

Es war uns erstmals möglich, 4,5-Diamino-3,6-di-bromphthalonitril (**1**) durch oxidative Bromierung (Schema 1) von 4,5-Diaminophthalonitril (**2**) herzustellen,



Schema 1. Synthese hexasubstituierter Benzolderivate mit ultrastarken Dipolmomenten. a) [Pd₂dba₃], Zn(CN)₂, dppf, PMHS, DMAc oder DMSO, 100°C, 12 h, 41–62 %. dppf=1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, PMHS=Polymethylhydrosiloxan.

[*] J. Wudarczyk, Dr. F. Hinkel, Prof. Dr. M. Baumgarten, Prof. Dr. K. Müllen

Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

Dr. G. Papamokos, V. Margaritis, Prof. Dr. G. Floudas
Department of Physics
University of Ioannina
451 10 Ioannina (Griechenland)

Dr. D. Schollmeyer
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
55128 Mainz (Deutschland)

Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508249> zu finden.

eines Dialkylketons aufzubauen.^[10] Es war keine Umsetzung der Bromsubstituenten des Zwischenprodukts **1** zu Cyangruppen über eine Rosenmund-von-Braun-Reaktion möglich; dagegen führte die Palladium-katalysierte Cyanierung^[11] in Dimethylacetamid (DMAc) zur Zielverbindung **3** in 60 % Ausbeute, wobei das reine Produkt durch simple Fällung erhalten wurde. Das tetracyanierte 2,2-Dimethyldihydrobenzimidazol **5a** und sein 2,2-Diheptylderivat **5b** wurden nach derselben Vorschrift in 41 bzw. 62 % Ausbeute hergestellt. Wurde die Reaktion in DMAc durchgeführt, enthielt der Feststoff des Tetracarbonitrils **3** immer überschüssiges Lösungsmittel, was mittels NMR-Spektroskopie und aus der Kristallstruktur ersichtlich war (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen). Wurde DMSO als Lösungsmittel für die Cyanierung gewählt, ergaben sich schwächere Komplexe zwischen **3** und Lösungsmittelmolekülen (Abbildung S5).

Aus den UV/Vis-Spektren wurden die optischen Bandlücken erhalten (Abbildung 1 und Tabelle 1). Die Einführung von Alkylketten am Dihydrobenzimidazol **4b** ermöglichte die

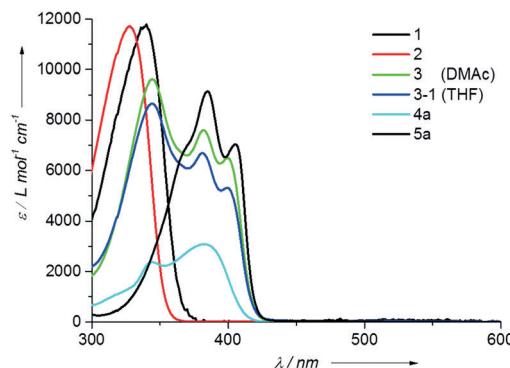


Abbildung 1. Vergleich der UV/Vis-Spektren in THF-Lösungen ($c=10^{-5}$ mol L $^{-1}$) von **1–5a**.

Prozessierung von dünnen Filmen auf Glassubstraten, wodurch die Absorption im Feststoff gemessen werden konnte. Der Vergleich des Feststoffes ($\lambda_{\text{max}}=423$ nm) mit der Lösung ($\lambda_{\text{max}}=387$ nm; Abbildung S35) zeigte eine bathochrome Verschiebung um $\Delta\lambda=45$ nm, während **5b** (Abbildung S37) lediglich eine Verschiebung um $\Delta\lambda=7$ nm aufwies. H-Aggregate, die von Cyaninfarbstoffen bekannt sind, zeigen hingegen eine starke hypsochrome Verschiebung und bedingen Fluoreszenzlösung.^[6] Die tetracyanierten Verbindungen **3** und **5** zeigten hingegen eine starke blaue Fluoreszenz mit Quantenausbeuten bis zu 48 % (Tabelle S2), was deutlich macht, dass sie nicht stark aggregieren.

Die Geometrien der Moleküle **1–5b** (Tabelle 1) wurden mittels enggefasster Optimierungskriterien durch DFT-B3LYP^[12–15]-Theorie mit einem aug-cc-pVTZ-Basisatz^[16–18] (Moleküle **1–5a**) optimiert (DFT = Dichtefunktionaltheorie). Diese Kombination hat kürzlich gute Korrelationen zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen im Hinblick auf Dipolmomente und Polarisierbarkeiten gezeigt.^[19] Die Abweichung vom quadratischen Mittel (RMSD) und der mittlere absolute Fehler (MAE) bezüglich der experimentellen Ergebnisse für die berechneten Dipolmomente betra-

gen 0.12 bzw. 0.09, während die berechneten Polarisierbarkeiten eine RMSD und einen MAE von 0.30 bzw. 0.18 aufweisen. Überdies hat sich gezeigt, dass die eingesetzte Methode vergleichbare Ergebnisse wie MP2/aug-cc-pVTZ und CCSD/aug-cc-pVTZ liefert.

Die Dipolmomente wurden experimentell mithilfe dielektrischer Spektroskopie bei 25 °C mit einem Novocontrol Alpha frequency analyzer (Frequenzbereich 10^{-2} – 10^7 Hz) evaluiert. Messungen der komplexen dielektrischen Permittivität $\epsilon^*=\epsilon'-i\epsilon''$ (wobei ϵ' der Realteil und ϵ'' der Imaginärteil ist) wurden in einer BDS1308-Flüssigkeits-Parallelplatten-Probenzelle durchgeführt.^[20] Dazu wurden verdünnte Lösungen in THF, und im Falle von **5b** zusätzlich in Chloroform, angesetzt und ihre dielektrischen Permittivitäten in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen (Abbildung 2). In Anlehnung an den Formalismus von Böttcher^[21–23] und unter Annahme idealer Lösungen der beider Komponenten konnte das Dipolmoment des Solvats aus der Ableitung von ϵ_{12} nach der Konzentration bei unendlicher Verdünnung erhalten werden (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen).

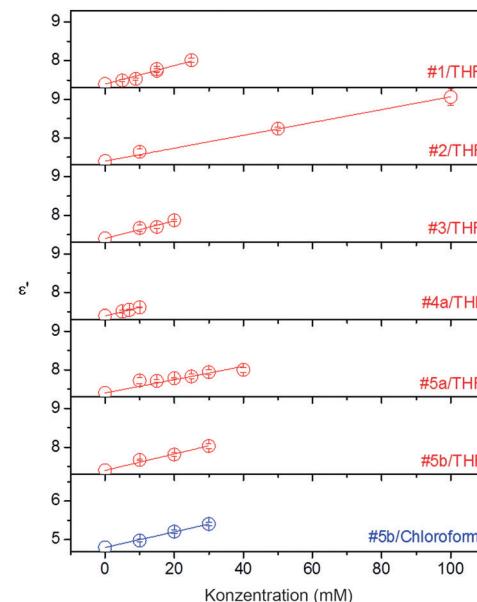
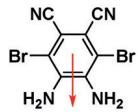
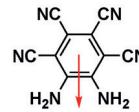
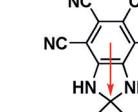
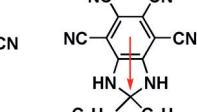


Abbildung 2. Dielektrische Permittivität in Abhängigkeit von der Konzentration für **1–5b** in THF-Lösung (rote Symbole) und für **5b** in Chloroformlösung (blaue Symbole). Die höchsten Konzentrationen geben die Obergrenze der Löslichkeit für die jeweilige Verbindung wieder. Die Geraden repräsentieren die lineare Regression durch die $\epsilon'(c)$ -Messwerte. Aus den Achsenabschnitten wurden die jeweiligen Dipolmomente berechnet.

Die theoretische Behandlung im Vakuum untermauert die Synthesearbeiten im Hinblick auf das Dipolmoment sowie die HOMO-LUMO-Energien. Eine generelle Erkenntnis sowohl aus den Rechnungen im Vakuum als auch aus den Experimenten in Lösung ist, dass die Dipolmomente aller Benzolderivate 9.6 Debye (DFT) bzw. 10.5 Debye (Experiment) überschreiten (Tabelle 1). Das höchste berechnete Dipolmoment wurde für **5b**, das höchste gemessene für **3** (das

Tabelle 1: Molekülstrukturen, berechnete HOMO-LUMO-Energien (eV), experimentelle optische Bandlücke (eV), berechnete und gemessene Dipolmomente (D) und berechnete Polarisierbarkeiten der untersuchten Verbindungen.^[a]

						
	1 <chem>C8N4H4Br2</chem>	2 <chem>C8N4H6</chem>	3 <chem>C10N6H4</chem>	4a <chem>C11N4H8Br2</chem>	5a <chem>C11N6H8</chem>	5b <chem>C25N6H30</chem>
ber. LUMO [eV]	-2.4	-2.0	-3.4	-2.3	-3.0	-2.9
ber. HOMO [eV]	-6.8	-6.6	-7.4	-6.3	-6.8	-6.6
ber. ΔE (HOMO-LUMO) [eV]	4.4	4.6	4.0	4.0	3.8	3.7
exp. optische Bandlücke [eV]	3.4	3.5	3.0	3.0	3.0	2.9
ber. Dipolmoment [D]	9.6	10.0	9.6	11.5	12.3	12.7
ber. totale mol. Polarisierbarkeit [$\times 10^{-40}$ C ² m ² J ⁻¹]	29.2	21.9	27.9	35.3	34.2	57.9
exp. Dipolmoment [D]	12.3 ± 0.4	10.5 ± 0.2	14.1 ± 0.7 ^[b]	12 ± 1	10.9 ± 0.3	12.2 ± 0.3 11.9 ± 0.2 ^[c]

[a] Zugrundeliegende Theorie: DFT-B3LYP, Basissatz: aug-cc-pVTZ für **1–5a** und 6-311++G(d,p) für **5b**. Die Pfeile stellen die Richtung des berechneten Dipolmoments dar (nicht proportional zu seiner Stärke). Die experimentellen Dipolmomente wurden in THF gemessen. **5b** wurde zudem in einer Lösung in Chloroform gemessen. [b] Das hohe Dipolmoment spiegelt die Komplexbildung mit DMAc wider. [c] Gemessen in einer Lösung in Chloroform.

mit DMAc einen Komplex bildet; Abbildung S3) erhalten. Hinsichtlich der Dihydrobenzimidazole **4a**, **5a** und **5b** erwartet man einen Anstieg durch Substitution mit Alkylresten und durch Planarisierung des Moleküls nach Ringschlussreaktion, was durch die berechneten Werte belegt wird. Be merkenswerterweise überschreiten die untersuchten molekularen Dipolmomente jene von disubstituierten Benzoldervativen (4-Nitro-*N,N*-dimethylanilin; $\mu \approx 7$ Debye),^[24] von Stilbenderivaten ($\mu \leq 7$ Debye)^[5] und von tetrasubstituierten Benzol-/Pyrazinderivaten mit einer Vielfalt von Donoren/Akzeptoren ($\mu \leq 11$ Debye).^[25] Da die kleinsten gemessenen Dipolmomente höher als ca. 10 Debye sind, können die vorgestellten hexasubstituierten Benzolderivate mit einer Kombination aus Amino- und Cyangruppen als die ungeladenen molekularen Spezies betrachtet werden, die die höchsten bis dato bekannten Dipole in sich tragen; außerdem sind sie die bisher kleinsten ungeladenen molekularen Spezies mit hohem Dipol.

Die höchsten Werte für die statische isotrope molekulare Polarisierbarkeit (Tabelle 1) wurden bei Molekülen beobachtet, die zusätzliche Methylgruppen tragen, was auch bezeichnend für die Additivität dieser molekularen Eigenschaft ist.^[26] Die Substitution der Methylgruppen von **5a** durch Alkylketten bei **5b** steigert die Polarisierbarkeit dieses Moleküls signifikant. Der Austausch der Wasserstoffatome gegen ausgewählte funktionelle Gruppen an den *o*-Positionen zu den Aminogruppen setzte die molekulare Polarisierbarkeit herauf, wobei Brom sich als der effektivste Substituent erwies.

Die experimentellen Werte der Dipolmomente waren im Schnitt höher als die DFT-berechneten, was möglicherweise aus dem Lösungsmittelbeitrag zur Polarisierbarkeit resultiert. Um den Beitrag verschiedener Lösungsmittel zu untersuchen, wurde **5b** mit seinen löslichkeitsvermittelnden Alkylketten hergestellt, wodurch der Einsatz weniger polarer Lösungsmittel möglich war. Die experimentellen Werte zeigen ein geringfügig höheres Dipolmoment in THF als im weniger

polaren Chloroform. In ähnlicher Weise können die Ergebnisse aus DFT-Rechnungen im Vakuum und in Lösung im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften, wie die Polarisierbarkeit, signifikant voneinander abweichen. Um dies zu prüfen, wurden Rechnungen für **2** durchgeführt, in denen Lösungsmittleffekte mithilfe des SMD-Solvationsmodells^[27] simuliert auf Basis der DFT-B3LYP-Theorie und des aug-cc-pVTZ Basissatzes, berücksichtigt wurden. Die berechnete Polarisierbarkeit von **2** in THF war 31.0×10^{-40} C² m² J⁻¹, sprich 42 %, höher als der im Vakuum berechnete Wert, wobei das berechnete Dipolmoment 14.0 Debye betrug.

HOMO-LUMO-Energien (ebenfalls in Tabelle 1 und den Hintergrundinformationen) weisen auf die Fähigkeit eines Moleküls hin, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, und sind daher im vorgestellten Kontext relevant. B3LYP ist ein Funktional, das weithin verwendet wird, um Trends in der energetischen Modulation von Molekülen im Hinblick auf verschiedene Donor-Akzeptor-Gruppen zu untersuchen, wobei die experimentelle und theoretische Bestimmung von HOMO-LUMO-Energien Diskussionen angeregt hat.^[28]

Eine weitere wichtige Konsequenz dieser Arbeit ist, dass sie den Weg zu stark elektronenarmen Verbindungen bereitet, die als Bausteine in Donor-Akzeptor-Polymeren verwendet werden können. Benzothiadiazol wurde in großem Umfang als Akzeptor^[29–31] verwendet, wobei eine Umsetzung zu Polymeren eine Funktionalisierung mit Brom in den Positionen 4 und 7 voraussetzt. Zugleich ist es erstrebenswert, elektronenziehende Gruppen wie Nitrile als Substituenten in den Positionen 5 und 6 einzuführen. Die Umsetzung des Diaminobenzolderivats **1** mit Thionylchlorid liefert glatt das 4,7-Dibrombenzo-[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (**6**). Die Eignung der Methode kann durch Reaktion zum Dithienyl-derivat **7** aufgezeigt werden (Abbildung 3). Dessen Herstellung wurde kürzlich publiziert, wenngleich über eine andere, weniger direkte Syntheseroute.^[32] In diesem Oligoarylderivat

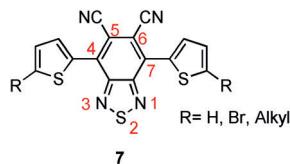


Abbildung 3. Struktur von **7** inklusive Nummerierung der Substituenten.

erhöhen die Cyangruppen die elektronenziehende Fähigkeit des Akzeptors, ohne signifikantem sterischem Anspruch durch die Thiophensubstituenten ausgesetzt zu sein. Unsere derzeitigen Arbeiten fokussieren sich auf die Polymerisation des Dibromderivats von **7** mit Donoren, was Gegenstand einer zukünftigen Publikation sein soll.

Zusammenfassend wurde hier die Synthese von neuen Benzolderivaten mit Dipolmomenten über 10 Debye durch Funktionalisierung von Diaminophthalonitril zu seinen bromierten und tetracyanierten Derivaten vorgestellt. Des Weiteren haben wir eine neue Methode zur Synthese von Dihydrobenzimidazolen mit Acetalen statt Ketonen unter milden Bedingungen vorgestellt. Dielektrisch-spektroskopische Messungen in Lösung nebst DFT-Rechnungen im Vakuum offenbarten die ultrastarken Dipolmomente der Moleküle. Mögliche Anwendungen erstrecken sich über die organische Elektronik, z.B. in der Ferroelektrik, über die nichtlineare Optik bis hin zum Einsatz als Dotiermittel für die organische Photovoltaik. Im Hinblick auf Letztere sollte eine Mischung der Moleküle **1–5**, die ultrastarke Dipolmomente in sich tragen, mit organischen Halbleitern zu einer verbesserten Ladungstrennung durch die Verringerung der Exzitonen-Bindungsenergie führen.

Danksagung

Wir danken Jutta Schnee für die Messung von Fluoreszenzspektren, Thimon Schwaebel für die Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten sowie Patricia Schiel und Barbara Gräfen für die Hilfe bei der Synthese und Aufreinigung der Verbindungen. Dr. Manfred Wagner sei für die Messung der NMR-Spektren gedankt. Des Weiteren bedanken wir uns bei Dr. Yulian Zagranierski und Dr. Petar Petrov für anregende Diskussionen. Der BASF SE und der International Research Training Group (IRTG 1404) danken wir für finanzielle Unterstützung. Wir bedanken uns auch beim Harvard-Rechenzentrum für Rechenzeit am Cluster „Odyssey“.

Stichwörter: Aromatische Substitutionen .

Dielektrische Spektroskopie · Dihydrobenzimidazol · Dipolmoment · Donor-Akzeptor-Systeme

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3220–3223
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3275–3278

[1] K. Asadi, M. Li, P. W. Blom, M. Kemerink, D. M. de Leeuw, *Mater. Today* **2011**, *14*, 592.

- [2] P. Wang, P. Zhu, W. Wu, H. Kang, C. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3519–3525.
- [3] N. Camaiioni, R. Po, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1821–1828.
- [4] S. Y. Leblebici, T. L. Chen, P. Olalde-Velasco, W. Yang, B. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10105–10110.
- [5] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631–10643.
- [6] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436–3473.
- [7] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2765–2768; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2933–2936.
- [8] A. Podgorsek, M. Zupan, J. Iskra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8424–8450; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8576–8603.
- [9] N. B. Barhate, A. S. Gajare, R. D. Wakarkar, A. V. Bedekar, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6349–6350.
- [10] R. C. Elderfield, V. B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1887–1891.
- [11] a) Z. Iqbal, A. Lyubimtsev, M. Hanack, *Synlett* **2008**, 2287–2290; b) M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684–2686.
- [12] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [13] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [14] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [16] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [17] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [18] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [19] A. L. Hickey, C. N. Rowley, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3678–3687.
- [20] G. Floudas in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 2.32 (Hrsg.: K. Matyjaszewski, M. Möller), Elsevier BV, **2012**.
- [21] C. J. F. Böttcher, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1943**, *62*, 119–133.
- [22] H. A. Rizk, I. M. Elanwar, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 507–513.
- [23] C. W. N. Cumper, P. G. Langley, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 35–43.
- [24] J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 138–143.
- [25] P. Wang, P. Zhu, W. Wu, H. Kang, C. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3519–3525.
- [26] D. V. Nickel, A. J. Garza, G. E. Scuseria, D. M. Mittleman, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *592*, 292–296.
- [27] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [28] J. L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- [29] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884–2889.
- [30] H. N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2605–2612.
- [31] C. Luo, Kyaw, A. Ko Ko, L. A. Perez, S. Patel, M. Wang, B. Grimm, G. C. Bazan, E. J. Kramer, A. J. Heeger, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2764–2771.
- [32] A. Casey, Y. Han, Z. Fei, A. J. P. White, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 265–275.

Eingegangen am 3. September 2015,
veränderte Fassung am 26. November 2015
Online veröffentlicht am 2. Februar 2016