

Das Radikal anion und Dianion von Tetraazapentacen

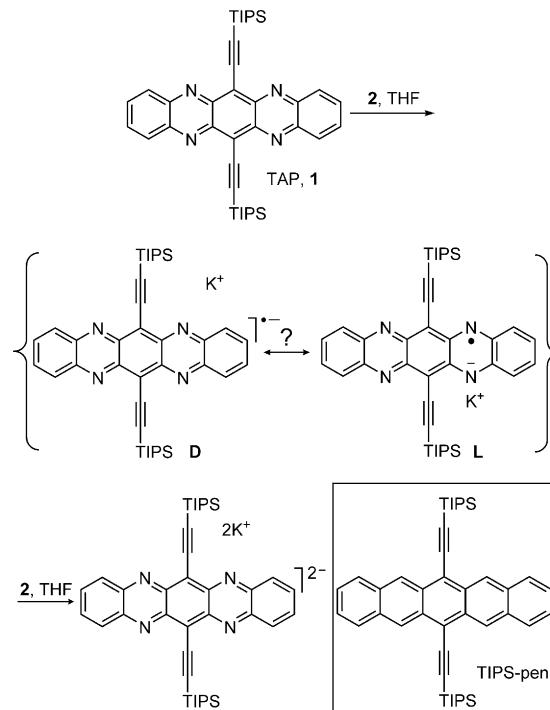
Lei Ji, Martin Haehnel, Ivo Krummenacher, Philipp Bieger, Florian L. Geyer, Olena Tverskoy, Manuel Schaffroth, Jie Han, Andreas Dreuw, Todd B. Marder* und Uwe H. F. Bunz*

Professor Klaus Müllen gewidmet

Abstract: Das Mono- und das Dianion von 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)chinoxalino[2,3-*b*]phenazin wurden durch Reduktion mit Kaliumanthracenid in THF synthetisiert und anschließend charakterisiert. Sowohl das Radikal anion, **I**⁻, als auch das Dianion, **I**²⁻, konnten isoliert sowie durch optische Methoden und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Lösungen des Radikal anions **I**⁻ sind mehrere Stunden lang luftstabil und wurden durch EPR-Spektroskopie charakterisiert. Das Dianion **I**²⁻ ist hochfluoreszierend und photostabil.

Bis(triisopropylsilylethinyllpentacen (TIPS-pen; Schema 1) und sein heteroaromatisches Gegenstück, das doppelt alkylierte^[1] Tetraazapentacen (**TAP, 1**),^[2] sind wichtige halbleitende Materialien.^[3] TIPS-pen ist ein potentes p-Kanal-Material, und der Ladungstransport erfolgt durch das Hüpfen von Defektelektronen, d. h. Löchern, die durch die Oxidation des elektronenreichen Moleküls entstehen. TAP ist dagegen ein n-Kanal-Halbleiter. An der Elektrodengrenzfläche im Dünnschichttransistor wird das TAP zu seinem Radikal anion **I**⁻ reduziert, und die injizierten Elektronen „hüpfen“ auf benachbarte TAP-Moleküle. Dieser Prozess ist verantwortlich für den Ladungstransport in TAP. Eine wichtige und nur schwer zu beantwortende Frage ist die nach dem Vorliegen von „Charge Pinning“ (Ladungsblockierung) in TAP, besonders an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Quelle im Dünnschichttransistor und ebenfalls möglicherweise im Halbleiter selbst.^[4]

In diesem spezifischen Kontext würde man von Ladungsblockierung sprechen, wenn die Ladungsverteilung im Radikal anion **I**⁻ von TAP nur auf einem oder zwei Stick-



Schema 1. Reduktion von **1** mit [K(18-Krone-6)(THF)]-Anthracenid in THF.

stoffatomen des Gerüstes begrenzt wäre. Ist die Ladung in **I**⁻ nun lokalisiert (Schema 1) oder vollständig über das gesamte π -System delokalisiert (Form L bzw. D)?^[2c] Diese Frage ist nicht einfach zu beantworten, wenn man sich funktionierende Transistoren mit **1** als aktivem Material ansieht, denn selbst wenn Charge Pinning auftritt, könnte der Ladungstransport zwischen zwei TAP-Molekülen entartet oder möglicherweise ohne nennenswerte Aktivierungsbarriere sein. Möglicherweise könnte Charge Pinning an der Grenzfläche zwischen Metall und **1** während der Elektroneninjektion erfolgen. In der Abwesenheit von Charge Pinning würde man vermuten, dass der Ladungstransfer eine niedrigere Aktivierungsbarriere hätte. Viel fundamentaler noch als die Frage nach dem Charge Pinning sind Fragen nach den Strukturen und Eigenschaften des Radikal anions und des Dianions von **1**. Deshalb war es von Interesse, die Bildung, Stabilität, spektroskopischen Eigenschaften und Strukturen dieser anionischen Spezies zu erforschen; dies auch unter dem Aspekt, dass es sich bei **1** um ein potentes n-Kanal-Halbleitermaterial handelt, das in Feldeffekttransistoren Anwendung findet.

[*] Dr. L. Ji, Dr. M. Haehnel, Dr. I. Krummenacher, Prof. Dr. T. B. Marder
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: todd.marder@uni-wuerzburg.de

Dr. P. Bieger, F. L. Geyer, O. Tverskoy, Dr. M. Schaffroth,
Prof. Dr. 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

J. Han, Prof. Dr. A. Dreuw
Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 205, 69120 Heidelberg (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603177> zu finden.

In einem ersten Experiment wurde eine Lösung von **1** in THF mit $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)(THF)_2]\text{-Anthracenid}$ (**2**) in THF umgesetzt. Ein Äquivalent **2** produziert eine dunkelgrüne Lösung. Langsame Eindiffusion von wasserfreiem *n*-Pentan bei -30°C ergibt nahezu schwarze Kristalle des Monoanions $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)(THF)]^+\text{1}^-$. Bei Zusatz eines weiteren Äquivalents von **2** ändert sich die Farbe der Lösung von Grün nach Rot; langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan (-30°C , eine Woche) liefert dunkelrote Einkristalle von $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)THF]^+\text{2}^{2-}$. Abbildung 1 zeigt die UV/Vis-Spektren der

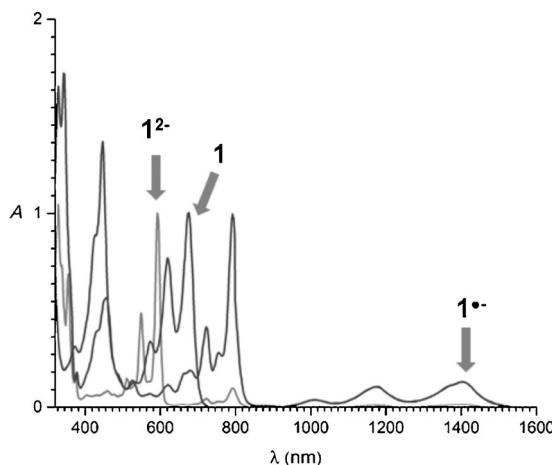


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren von TAP (**1**) sowie seinem Mono- und Dianion (**1**[−] bzw. **1**^{2−}) in Et_2O .

Lösungen der isolierten Kristalle des Monoanions und des Dianions von **1**. Ausgehend von TAP ($\lambda_{\max} = 675 \text{ nm}$) ergibt die erste Reduktion das Radikal anion mit $\lambda_{\max} \approx 1400 \text{ nm}$, d.h. einer relativ starken Absorption im Nah-IR-Bereich. Eine kinetische Messung der Absorptionsbande bei $\lambda = 792 \text{ nm}$ zeigt, dass das Radikal anion in THF mehrere Stunden an Luft stabil ist. Weiterreduktion führt zu einer drastischen Blauverschiebung des Absorptionsmaximums. Das Dianion **1**^{2−} absorbiert bei $\lambda_{\max} = 592 \text{ nm}$. Ein weiteres, schwaches Signal $\lambda = 792 \text{ nm}$ ist dem Radikal anion von **1** zuzuordnen, das Lösungen des Dianions immer geringfügig kontaminiert.

Das Dianion ist in Et_2O -Lösung stark rot fluoreszierend ($\lambda_{\text{em}} = 598 \text{ nm}$). Das Anregungsspektrum fällt mit dem Absorptionsspektrum zusammen. Beide Spektren sowie das Emissionsspektrum (Abbildung 2) des Dianions sind gegenüber den Spektren von **1** blauverschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Dianions ist höher als die von **1** (95 gegenüber 36 %), und es hat eine kürzere Emissionslebensdauer (6.1 gegenüber 13 ns) als **1**. Die Stokes-Verschiebung von **1**^{2−} ist gering ($\tilde{\nu} = 169 \text{ cm}^{-1}$), und der $S_0\text{-}S_1$ -Übergang hat hohen $\pi\text{-}\pi^*$ -Charakter. Zeitabhängige (TD-)DFT-Rechnungen (Gasphase, CAM-B3LYP/6-311++G**) des $S_0\text{-}S_1$ -Überganges von **1** (polarisiert entlang der kurzen Moleküllachse) und **1**^{2−} (langachsige Polarisation) bestätigen dies. Die experimentell ermittelte Absorption von **1** bei $\lambda_{\max} = 675 \text{ nm}$ ist ein HOMO-LUMO-Übergang mit einer berechneten Anregungsenergie von 2.01 eV und einer Oszillatorkröße von 0.26. Die experimentell ermittelte Bande bei $\lambda_{\max} = 592 \text{ nm}$

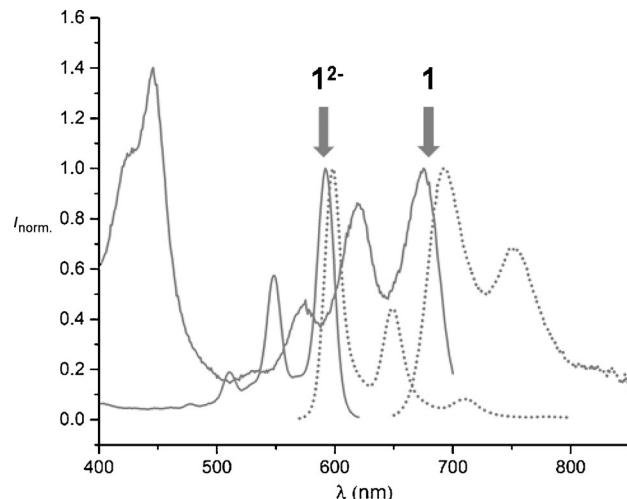


Abbildung 2. Anregungs- (—) und Emissionsspektren (····) von **1**[−] und **1**^{2−} in Et_2O .

für **1**^{2−} gehört zu dem Übergang vom ehemaligen LUMO zum ehemaligen LUMO + 1 der Neutralverbindung und hat eine Anregungsenergie von 2.63 eV sowie eine Oszillatorkröße von 0.84 (für TDDFT/CAM-B3LYP/6-311++G**, siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten). Die Absorption im Nah-IR-Bereich von **1**[−] stammt von der Anregung eines Elektrons des früheren HOMO in das frühere LUMO von **1**, das nun in **1**[−] einfach besetzt ist. Der zugehörige Zustand ist also ebenfalls ein $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang mit einer berechneten Anregungsenergie von 1.06 eV. Wegen des Radikalcharakters von **1**[−] sind seine elektronischen Zustände nicht einfach intuitiv im MO-Bild zu interpretieren. In verdünnter Lösung ist **1**^{2−} photostabil. Absorptions- und Emissionsspektren einer in der Glovebox natürlichem Licht ausgesetzten Et_2O -Lösung von **1**^{2−} sind auch nach ca. einem Monat unverändert.

Das EPR-Spektrum (Abbildung 3) des Radikal anions **1**[−] zeigt eine Struktur aus Hyperfeinkopplungen infolge der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Aza-

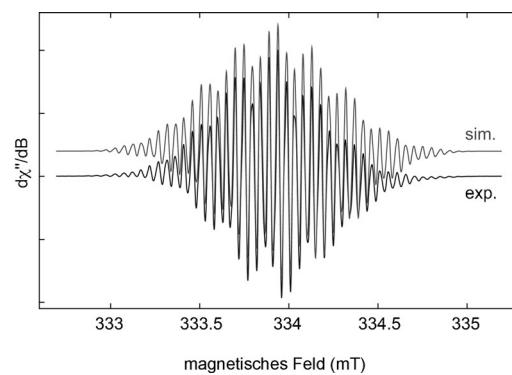


Abbildung 3. Experimentelle (schwarz) und modellierte (grau) CW-X-Band-EPR-Spektren von **1**[−] in einer Toluol/THF-Mischung bei Raumtemperatur. Experimentelle Parameter: Temperatur = 298 K, Mikrowellenfrequenz = 9.38 GHz, Mikrowellenfluss = 0.1 mW, Modulationsamplitude = 0.1 G, Konversionszeit = 120 ms, Modulationsfrequenz = 100 kHz.

acenring ($a(^{14}\text{N}) = 1.9 \text{ G}$, $a(^1\text{H}) = 0.55$ und 0.50 G) und den Silylgruppen ($a(^1\text{H}) = 0.48 \text{ G}$ (Methinprotonen)). Die Spin-dichte des ungepaarten Elektrons ist deshalb nicht auf das Azaacengerüst beschränkt, sondern findet sich ebenfalls auf den Silylsubstituenten.^[5] Als Konsequenz des ausgedehnten π -Systems ist die beobachtete Kopplungskonstante für den Stickstoff gegenüber dem Wert verringert, der für das Radikal anion von 1,4,5,8-Tetraazaanthracen ($a(^{14}\text{N}) = 2.4 \text{ G}$) gefunden wurde.^[6] Daher können wir sagen, dass mit Bezug auf das EPR-Spektrum das Radikal anion $\mathbf{1}^-$ delokalisiert ist. DFT-Rechnungen (Abbildung 4) finden ebenfalls kein Charge Pinning im Radikal anion, da das elektrostatische Potential von $\mathbf{1}^-$ nahelegt, dass die zusätzliche Ladung über das gesamte π -System gleichmäßig verteilt ist. Dies ist auch der Fall für das Dianion $\mathbf{1}^{2-}$, zumindest wenn kein Gegenion vorhanden ist.

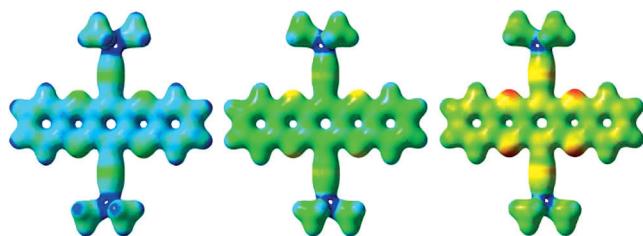


Abbildung 4. Elektrostatisches Potential (DFT, identische Isowerte). Blau: positiver Wert, rot: negatives elektrostatisches Potential. Links: neutrales TAP, Mitte: Radikal anion, rechts: Dianion.

Die Molekülstrukturen von $\mathbf{1}^-$ und $\mathbf{1}^{2-}$ im Kristall sind in Abbildung 5 gezeigt. Beide kristallisieren zentrosymmetrisch, und die Moleküle befinden sich auf einem Inversionszentrum. Die wichtigsten Bindungslängen des TAP-Kerns sind in Abbildung 6 gezeigt. In $\mathbf{1}^-$ ist das K^+ -Ion vom Heteroacen völlig getrennt; das K^+ -Ion ist durch zwei THF-Moleküle und den 18-Krone-6-Ring voll koordiniert. Das K^+ -Ion wechselwirkt nicht mit der heteroaromatischen Einheit, ein Zeichen für das Fehlen von Ladungsblockierung in $\mathbf{1}^-$. Im Dianion sind nach

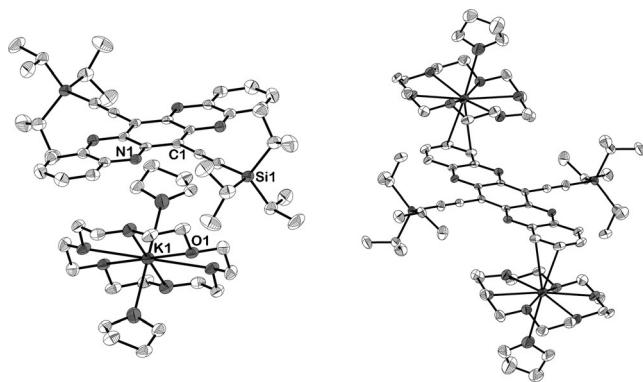


Abbildung 5. Molekülstruktur von $\mathbf{1}^-$ (links) und $\mathbf{1}^{2-}$ (rechts) im festen Zustand. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle (THF) wurden für $\mathbf{1}^-$ nicht dargestellt. Atomare Schwingungsellipsen sind mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 100 K abgebildet.

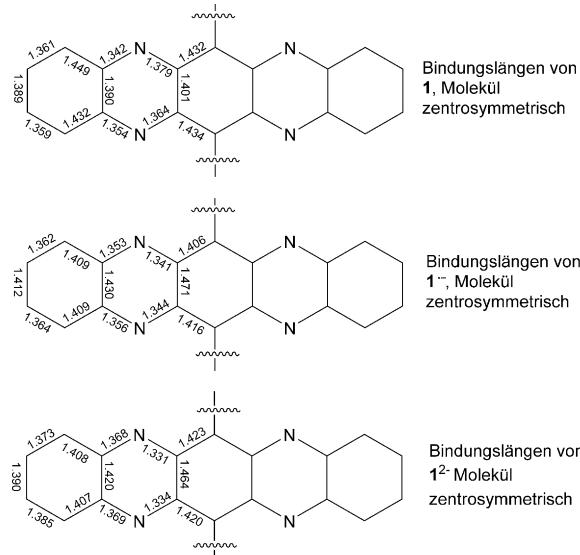


Abbildung 6. Vergleich der Bindungslängen, die durch Einkristalldaten von $\mathbf{1}$, $\mathbf{1}^-$ und $\mathbf{1}^{2-}$ erhalten wurden. Sichtbar sind die moderaten Änderungen der Bindungslängen verschiedener Bindungen, allerdings ist die Summe der Bindungslängen aller Bindungen mit 1.81 nm identisch für $\mathbf{1}$, sein Radikal anion und sein Dianion.

Inspektion der Kristallstruktur von $\mathbf{1}^{2-}$ die beiden K^+ -Ionen nicht völlig vom Heteroaren abgeschirmt, sondern zeigen eine schwache Koordination des Kations mit dem π -System, ohne jedoch dessen Bindungslängen nennenswert zu beeinflussen. Die K1-C5- ($3.240(2) \text{ \AA}$) und K1-C6-Bindungslängen ($3.264(2) \text{ \AA}$) sind recht ähnlich. Die K^+ -Ionen zeigen keine Wechselwirkung mit den Pyrazin-Stickstoffatomen, was auf den ersten Blick eine erstaunliche Beobachtung ist, die aber besser zu verstehen ist, wenn man die elektrostatische Potentialverteilung betrachtet (Abbildung 4).

Wir haben TAP ($\mathbf{1}$) reduziert und konnten sowohl sein Radikal anion $\mathbf{1}^-$ als auch sein Dianion $\mathbf{1}^{2-}$ isolieren. Beide Spezies wurden sowohl durch UV/Vis- und EPR-Spektroskopie als auch durch Einkristalldiffraktionsanalyse charakterisiert. Bei dem Dianion handelt es sich um eine Singulettverbindung, während $\mathbf{1}^-$ radikalischen Charakter aufweist. Die Reduktion von $\mathbf{1}$ führt nicht zu einer Erhöhung der Summe der Bindungslängen im aromatischen Kern, allerdings ändern sich einige Bindungslängen (Abbildung 6). Die Strukturdaten von $\mathbf{1}^-$ zeigen keine Wechselwirkung zwischen dem Kaliumion und dem aromatischen Kern im festen Zustand. Konsequenterweise können wir keine Ladungskoordinierung in $\mathbf{1}^-$ finden, selbst wenn ein Kaliumion vorhanden ist. Grund für die fehlende Ladungskoordinierung in TAP ist seine Größe. Die negative Ladung ist einfach über das gesamte Molekülgerüst verteilt. Dies ist vielleicht nicht sonderlich überraschend, da bei Betrachten der LUMO-Koeffizienten diese völlig gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt sind. Je größer das konjugierte π -System ist, desto weniger Probleme erwarten wir mit einer Ladungskoordinierung, die schädlich bei der Anwendung solcher Materialien in Dünnschichttransistoren wäre. Dies scheint auch dann zu gelten, wenn elektronegative Atome im Gerüst vorhanden sind, z. B. in $\mathbf{1}$.

Experimentelles

Alle Reduktionsexperimente wurden in einer Ar-gefüllten Glovebox durchgeführt. THF und Diethylether wurden durch Filtration über Aluminiumoxid in einer SPS-Säule getrocknet. *n*-Pantan wurde über LiAlH₄ unter Ar destilliert. Diethylether wurde über NaK in einer Ar-gefüllten Glovebox gehalten. [K(18-Krone-6)THF₂]-Anthracenid wurde nach Literaturvorschrift erhalten.^[7]

Herstellung von [K(18-Krone-6)(THF)₂]⁺**1**⁻: **1** (25 mg, 39 µmol) und [K(18-Krone-6)(THF)₂]-Anthracenid (21.5 mg, 35 µmol) wurden in wasserfreiem THF (8 mL) in einem Schnappdeckelglas (20 mL) vereinigt und 10 min gerührt, um eine dunkelgrüne Lösung zu erhalten. Dunkle Einkristalle bildeten sich binnen einer Woche infolge langsamer Diffusion von *n*-Pantan in diese Lösung, die während dieser Zeit bei -30°C gehalten wurde.

Herstellung von [K(18-Krone-6)(THF)₂]⁺**1**⁻: **1** (27 mg, 42 µmol) und [K(18-Krone-6)(THF)₂]-Anthracenid (55 mg, 88 µmol) wurden in wasserfreiem THF (8 mL) in einem Schnappdeckelglas (20 mL) vereinigt und 10 min gerührt, um eine dunkelrote, fluoreszierende Lösung zu erhalten. Dunkelrote Einkristalle bildeten sich binnen einer Woche infolge langsamer Diffusion von *n*-Pantan in diese Lösung, die während dieser Zeit bei -30°C gehalten wurde.

EPR-Messungen (X-Band, 9.38 GHz) wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker-ELEXSYS-E580-CW-EPR-Spektrometer ausgeführt. CW-EPR-Spektren wurden mit 0.1 mW Mikrowellenstärke und 0.1 G Feldmodulation bei 100 kHz mit einer Konversionszeit von 120 ms erhalten. Die Spektrensimulationen wurden mit MATLAB 8.6 und dem Program EasySpin 5.0.18 durchgeführt.^[8]

UV/Vis- und Nah-IR-Spektren wurden auf einem Varian-Cary-5E-UV/Vis-Nah-IR-Spektrophotometer oder auf einem Agilent-8453-Diodenarray-UV/Vis-Spektrophotometer erhalten. Die Emissions- und Anregungsspektren wurden auf einem Edinburgh-Instruments-FLSP920-Spektrometer mit Doppelmonochromator für Anregung und Emission erhalten. Das Instrument misst im rechten Winkel. Alle Lösungen für photophysikalische Messungen zeigten eine Konzentration von ca. 10⁻⁵ M in Et₂O, soweit nicht anders angegeben. Fluoreszenzquantenausbeuten wurden in einer kalibrierten Ulbrichtkugel (150 mm Innendurchmesser) gemessen. Alle Messungen wurden in Standard-Quarzküvetten (1 cm × 1 cm) unter Argon durchgeführt.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Bu771/7-2) und der Universität Würzburg für Unterstützung

Stichwörter: Azapentacene · EPR-Spektroskopie · Ladungsblockierung · Radikalionen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10498–10501
Angew. Chem. **2016**, *128*, 10654–10657

- [1] a) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483; b) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. C. Kuo, T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4986–4987; c) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048; d) J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; e) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18; f) S. Guo, S. K. Mohapatra, A. Romanov, T. V. Timofeeva, K. I. Hardcastle, K. Yesudas, C. Risko, J. L. Bredas, S. R. Marder, S. Barlow, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14760–14772; g) N. L. Holy, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 243–277; h) D. B. Xia, X. Guo, L. Chen, M. Baumgarten, A. Keerthi, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 941–944; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 953–956.
- [2] a) 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; b) Z. X. Liang, Q. Tang, J. B. Xu, Q. A. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535–1539; c) Z. X. Liang, Q. Tang, R. X. Mao, D. Q. Liu, J. B. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5514–5517.
- [3] a) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4680–4689; b) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676–1686; c) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810–3821; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3898–3910; d) U. H. F. Bunz, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 953–968; e) U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780–6789; f) Q. Miao, *Synlett* **2012**, 326–336; g) G. J. Richards, J. P. Hill, T. Mori, K. Ariga, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5005–5017; h) J. Li, Q. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28049–28062.
- [4] a) H. Peisert, A. Petr, L. Dunsch, T. Chasse, M. Knupfer, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 386–390; b) C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, I. D. Parker, C. H. Hsu, M. Fahlman, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 053502; c) M. Fahlman, A. Crispin, X. Crispin, S. K. M. Henze, M. P. de Jong, W. Osikowicz, C. Tengstedt, W. R. Salaneck, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 183202.
- [5] Die optimierte Simulation mit Kopplung zum Stickstoffatom und den Wasserstoffatomen von Azaacen ergibt eine Abweichung vom experimentell ermittelten Spektrum, die fast doppelt so groß ist.
- [6] a) A. Carrington, J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* **1962**, *5*, 21; b) F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [7] S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9357–9365.
- [8] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.

Eingegangen am 31. März 2016,
veränderte Fassung am 4. Juni 2016
Online veröffentlicht am 19. Juli 2016