



Anellierte Thiophen-Pyrrol-haltige Ringsysteme bis zu einem Heterodecacen**

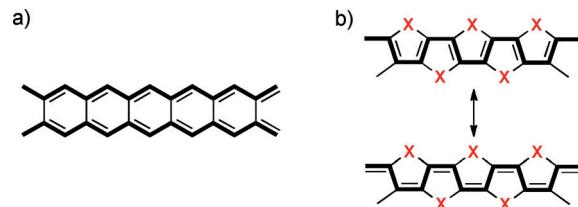
Christoph Wetzel, Eduard Brier, Astrid Vogt, Amaresh Mishra, Elena Mena-Osteritz und Peter Bäuerle*

In memoriam Michael Bendikov

Abstract: Eine neue Klasse von π -konjugierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen, die interessante elektronische Eigenschaften verspricht, wird vorgestellt. Die Synthese und Erweiterung der nur aus Fünfring-Heterocyclen bestehenden S,N-Heteroacenreihe bis zu einem sehr langen, stabilen und noch gut löslichen Decacen **SN10** gelingt über mehrfache Pd-katalysierte Aminierungen von halogenierten Thiophenvorstufen als zentrale Reaktionen. Die neuartigen Heteroacene wurden über optische Spektroskopie und Elektrochemie charakterisiert und liefern interessante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Ein fast vollständiger Bindungslängenausgleich im „Innen“ des konjugierten π -Systems und eine ungewöhnliche Fischgräten-Packung im Festkörper sind strukturelle Besonderheiten der neuen Systeme.

Heteroacene haben sich seit kurzem zu aussichtsreichen Alternativen zu Acenen entwickelt.^[1] Durch die Einbringung von elektronegativen Heteroatomen wie Stickstoff in das Acen-Grundgerüst unter Bildung von Azacenen^[2] oder durch die Anellierung von Fünfring-Heterocylen wie Thiophene in (gemischten) Thienoacenen^[3] können Acene deutlich stabilisiert werden.^[4] Mit den Heteroacenen wurden organische Materialien mit hoch interessanten elektronischen Eigenschaften hergestellt.^[2,3] Im Vergleich zu den Oligoacenen, die durch zwei verknüpfte trans-Polyacetylenketten repräsentiert werden,^[5] können die Fünfring-Heteroacene allgemein als eine *cis-transoide* Polyacetylenkette angesehen werden, die beidseitig über Heteroatome (X) stabilisiert ist (Schema 1).

In der Reihe der Thienoacene wurden bis zu acht linear anellierte Thiophenringe in all-*anti*-Anordnung realisiert, wobei die längeren Vertreter schnell schwer löslich werden.^[6] Gemischte Fünfring-Heteroacene, die aus anellierten Thiophen- (X = S) und Pyrroleinheiten (X = NR) bestehen, so-



Schema 1. Struktur von Oligoacenen (a) und Fünfring-Heteroacenen (b).

genannte S,N-Heteroacene, haben den Vorteil gegenüber den Thienoacenen,^[6] dass über die Stickstoffatome löslichkeitsvermittelnde Substituenten eingeführt werden können. In der Serie der reinen S,N-Heteroacene ist Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]-pyrrol (DTP) länger bekannt,^[7] während verschiedene N-alkylierte S,N-Heteropentacene **SN5** erst vor kurzem vorgestellt wurden.^[8] Wir haben den ähnlichen Ansatz verfolgt und über funktionalisierte S,N-Heteropentacene für Anwendungen in verschiedenen organischen Solarzelltypen berichtet. So erreichten **SN5**-Derivate in vakuumprozessierten Solarzellen Wirkungsgrade bis zu 6.5%,^[9] in lösungsprozessierten bis zu 4.9%,^[10] und als Lochtransporter in Perowskit-Zellen bis zu 10.3%.^[11] Das bislang größte S,N-Heteroacen, Heterohexacen **SN6**, wurde kürzlich ebenfalls von uns vorgestellt und zeigte interessante optoelektronische Eigenschaften sowie gute Ladungsträgermobilitäten.^[12]

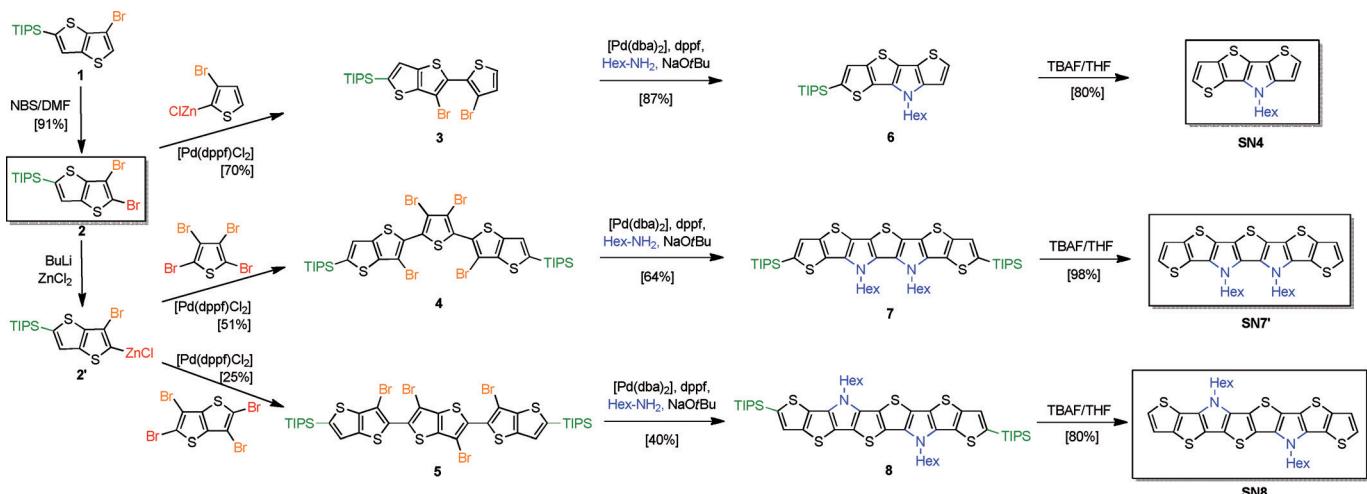
Hier berichten wir nun über die systematische Erweiterung der S,N-Heteroacenreihe bis zum stabilen Heterodecacen **SN10**. Die Synthesen der neuen hexylsubstituierten S,N-Heteroacene **SN4**, zweier **SN7**-Derivate, **SN8**, **SN9** und **SN10** in gut handhabbaren Mengen werden im Folgenden beschrieben. Die Synthesen haben mehrfache Pd-katalysierte Aminierungen von halogenierten Thiophenvorstufen als gemeinsame Strategie, die zum Ringschluss von anellierten Pyrrolringen und dem Aufbau des Acengerüstes führen. Des Weiteren wurden die reaktiven endständigen α -Positionen der Thiophene mit Triisopropylsilyl(TIPS)-Schutzgruppen blockiert, die im letzten Reaktionsschritt wieder abgespalten werden. Die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der gesamten Serie sollte aussagekräftige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ergeben.

Die Herstellung der S,N-Heteroacene **SN4**, **SN7** und **SN8** ist ausgehend von der gemeinsamen zentralen Vorstufe 2,3-Dibrom-5-TIPS-thieno[3,2-*b*]thiophen **2** in Schema 2 dargestellt. Über Pd-katalysierte Negishi-Kupplungen der ent-

[*] C. Wetzel, E. Brier, A. Vogt, Dr. A. Mishra, Dr. E. Mena-Osteritz, Prof. Dr. P. Bäuerle
Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: peter.baeruerle@uni-ulm.de
Homepage: <http://www.uni-ulm.de/nawi/nawi-oc2/>

[**] Wir danken Annika Looser für präparative Unterstützung im Rahmen ihres Projektpraktikums und Dr. Markus Wunderlin für die Aufnahme der Massenspektren. Die Arbeiten wurden vom BMBF im Rahmen des Verbundprojekts LOTsE finanziell unterstützt.

■ Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502840> zu finden.



Schema 2. Synthese der S,N-Heteroacene **SN4**, **SN7** und **SN8** ausgehend von 3-Brom-5-triisopropylthieno[3,2-*b*]thiophen **1**.

sprechenden zinkorganischen Derivate mit mehrfach bromierten Thiophenen oder Thienothiophenen wurden die Zwischenverbindungen **3–5** erhalten. Deren anschließende Umsetzung mit Hexylamin in parallelen Pd-katalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierungen unter Ringschluss zu den entsprechenden Pyrroleinheiten lieferte die TIPS-geschützten Heteroacene **6–8**, die in einem letzten Schritt mit Tetra-butylammoniumfluorid (TBAF) entschützt und zu den Zielverbindungen umgesetzt wurden.

Die Synthesen der weiteren neuen Vertreter der Serie, **SN7**, **SN9** und **SN10**, wurden ausgehend von DTP (**SN3**) als zentralem Baustein durchgeführt (Schema 3). Ähnlich wie bei der Herstellung der oben beschriebenen Derivate wird zur Herstellung der längsten Derivate, **SN9** und **SN10**, ein TIPS-geschütztes monostannyliertes **SN3** **14** mit mehrfach halogenierten Thiophen- oder Thienothiophen-Bausteinen in Pd-katalysierten Stille-Kupplungen zu den Zwischenstufen **15** und **16** umgesetzt, die anschließend an den „inneren“ Positionen der **SN3**-Bausteine mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) weiter zu **17** und **18** bromiert wurden. Die folgenden mehrfachen Pd-katalysierten Aminierungen mit Hexylamin liefern das TIPS-geschützte Heterononacen **19** und Heterodecan **20**, die mit TBAF zu den längsten Vertretern der Serie, das 9-fach anellierte **SN9** und das 10-fach anellierte **SN10** entschützt wurden. Für die Herstellung des etwas kürzeren Heptacens **SN7**, das wie **SN3**, **SN5** und **SN9** aus alternierenden anellierten Thiophen- und Pyrrol-Einheiten besteht, wurde ein Syntheseweg über das dimere **SN3** **10**^[13] eingeschlagen, das zunächst terminal mit TIPS-Gruppen zu **11** geschützt und dann selektiv mit NBS an den **SN3**-„Innenpositionen“ unter Bildung der Zwischenstufe **12** bromiert wurde, wobei die sterisch anspruchsvollen TIPS-Gruppen die „äußersten“ β-Positionen an den **SN3**-Einheiten blockieren. Die anschließende Aminierung mit Hexylamin lieferte das 7-fach anellierte Heteroacen **13**, das mit TBAF zu Heteroheptacenen **SN7** entschützt wurde.

Insgesamt steht nun eine Reihe von S,N-Heteroacenen mit zunehmender Anzahl konjugierter Doppelbindungen bzw. Kettenlänge von einem Trimer bis zu einem Decamer zu Verfügung, die mittels NMR-Spektroskopie und Massen-

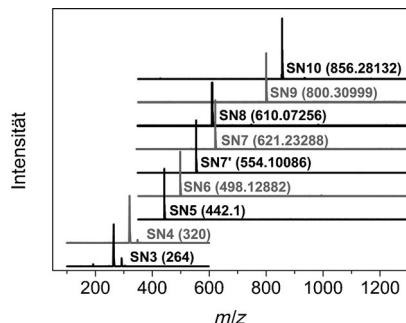
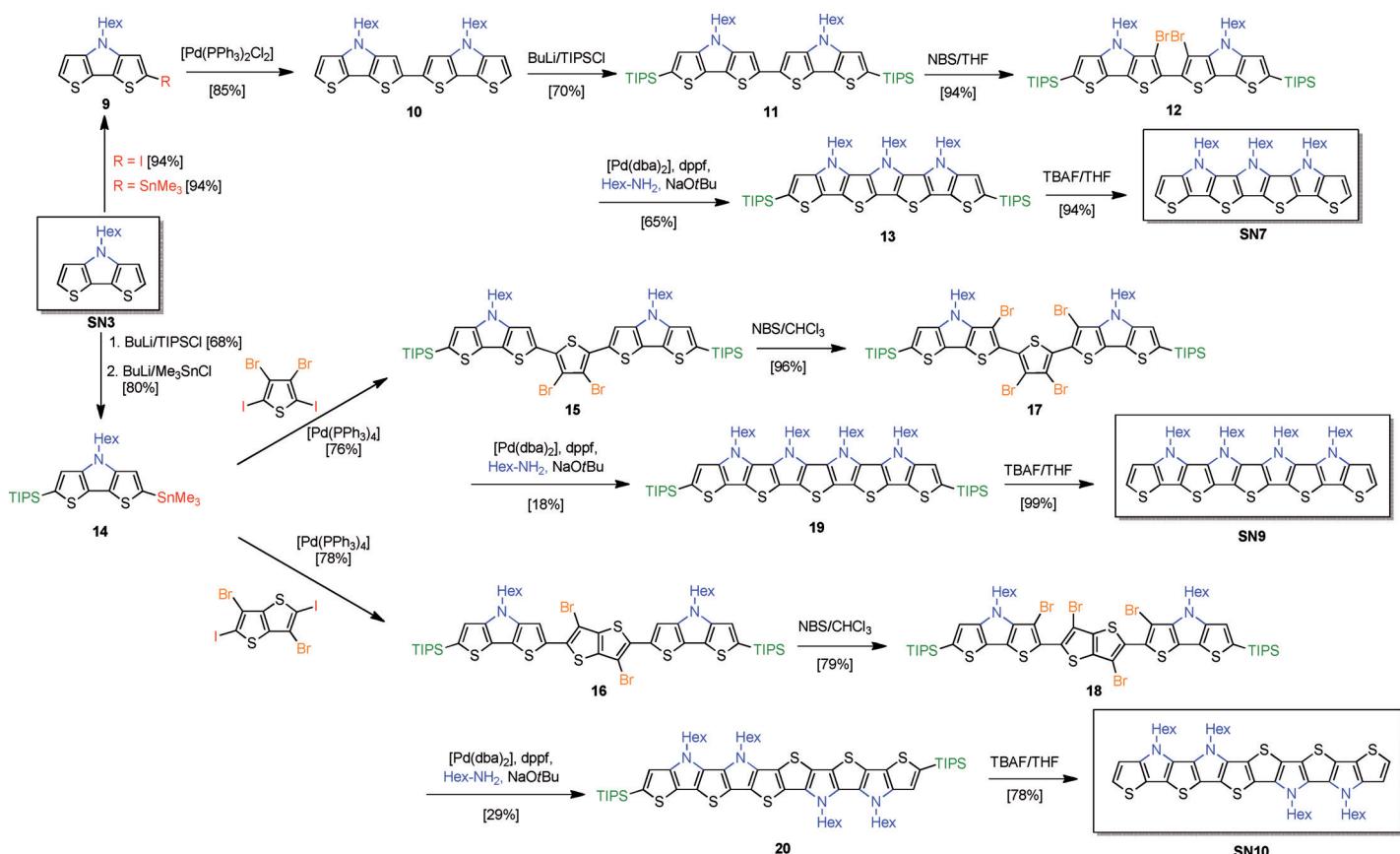


Abbildung 1. MALDI-Massenspektren der S,N-Heteroacene **SN5–SN10** sowie Cl-Massenspektren von **SN3** und **SN4**, die die typischen Ethyl-kation-Addukte enthalten.

spektrometrie (Abbildung 1) charakterisiert wurden.^[14] Folgende Untergruppen lassen sich aufgrund der strukturellen Besonderheiten aufstellen: **SN3**, **SN5**, **SN7** und **SN9** enthalten alternierende Thiophen- und Pyrrolringe und weisen C_{2v} -Symmetrie auf; **SN4**, **SN6**, **SN7'**, **SN8** und **SN10** enthalten Thienothiophen-Einheiten, und die **SN6**-, **SN8**- und **SN10**-Derivate haben C_{2h} -Symmetrie. Mit den Heteroheptacenen **SN7** und **SN7'** können schließlich Vertreter mit gleicher Kettenlänge, aber verschiedener Sequenz der Heteroatome untersucht werden.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten vom Heptacen **SN7'** erhalten werden. Die Einheitszelle der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ enthält zwei Paare äquivalenter Moleküle (Abbildung 2a).^[14] Die Analyse der Bindungslängen zeigt die Besonderheit dieser anellierten Systeme, dass z. B. im Vergleich zu Oligothiophenen die Bindungslängenalternanz für die „inneren“ anellierten Ringe auf bis zu 0.01 Å reduziert ist. Die Moleküle weisen eine planare Struktur auf und ordnen sich in Dimeren, die mit vielfachen dipolaren Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen mit Abständen von 3.18–3.31 Å stabilisiert sind (Abbildung 2b) und deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.60 Å) liegen. Die Hexylseitenketten, an deren Enden leichte Polymorphien auftreten, sind gleichsinnig mit einem



Schema 3. Synthese der S,N-Heteroacene **SN7**, **SN9** und **SN10** ausgehend von *N*-Hexylidithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]pyrrol **SN3**.

Winkel von 35° aus der Ebene des konjugierten Rückgrats abgeknickt. Diese Anordnung ermöglicht eine für substituierte Oligoacene ungewöhnliche Fischgräten-Packungsstruktur, in der die π -Systeme der Moleküle auch senkrecht zur Dimerenebene durch S- π -Wechselwirkungen mit sehr kleinen Abständen zwischen 3.34 und 3.46 Å interagieren (Abbildung 2 b). Im Gegensatz dazu stapelt das entsprechende, um einen Ring kürzere Derivat **SN6** über π - π -Wechselwirkungen.^[12]

Die optoelektronischen Eigenschaften der S,N-Heteroacene wurden im Hinblick auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht. Absorptions- und Emissionsmaxima, Fluoreszenz-Quantenausbeuten, Stokes-Verschiebungen, optische Bandlücke, Oxidationspotentiale und die berechneten Grenzorbitalenergien sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Absorptionsmaxima in THF-Lösungen sind schrittweise von 298 nm für **SN3** auf 436 nm für **SN10** rotverschoben. Simultan erhöht sich der molare Extinktionskoeffizient mit

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der S,N-Heteroacene **SN3**–**SN10**.

	Schmp. [°C]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [nm] ^[a]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹] ^[a]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm] ^[a]	ϕ^{em} [%] ^[a]	Stokes- Verschiebung [cm ⁻¹]	E_g^{opt} [eV] ^[d]	E_{ox1} [V] ^[e]	E_{ox2} [V] ^[e]	E_{HOMO} [eV] ^[h]	E_{LUMO} [eV] ^[i]
SN3 ^[k]	46.7	298, 310	24 900	—	—	—	3.90	0.51 ^[f]	—	-5.52	-1.62
SN4	66.3	323, 336	30 700	364	< 0.3 ^[b]	1513	3.55	0.39 ^[f]	—	-5.39	-1.84
SN5 ^[k]	104.2	339, 356	42 100	370	1 ^[b]	1142	3.37	0.11 ^[f]	—	-5.12	-1.75
SN6 ^[k]	162.1	361, 379	54 200	398	< 0.3 ^[c]	1259	3.15	0.06	0.73	-5.09	-1.94
SN7	209.0	372, 391	58 100	409	19 ^[c]	1125	3.04	-0.16	0.35	-4.88	-1.84
SN7'	194.1	375, 395	58 000	407	58 ^[c]	746	3.03	0.04	0.64	-5.05	-2.02
SN8	278.8	390, 413	72 600	427	16 ^[c]	794	2.91	0.00	0.63	-5.01	-2.10
SN9	223.8	398, 420	77 900	442	61 ^[c]	1031	2.82	-0.21 ^[g]	0.22 ^[g]	-4.82	-2.00
SN10	295.8	420, 436	99 800	452	6 ^[c]	664	2.74	-0.26 ^[g]	0.12 ^[g]	-4.79	-2.05

[a] Gemessen in THF, Maximum kursiv. [b] Quantenausbeute bezogen auf Anthracen in Ethanol ($\phi^{\text{em}} = 0.27$). [c] Quantenausbeute bezogen auf 9,10-Diphenylanthracen in Ethanol ($\phi^{\text{em}} = 0.95$). [d] Berechnet vom Anstieg der Absorptionsbande. [e] Erstoxidationspotential in Dichlormethan/0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat bei 295 K, Scangeschwindigkeit 100 mVs⁻¹, gegen Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc⁺). [f] Irreversible Welle. [g] Gemessen in THF. [h] Berechnet vom Anstieg der Erstoxidationswelle und bezogen auf Fc/Fc⁺ bei -5.1 eV gegen Vakuum. [i] Berechnet von E_{HOMO} und E_g^{opt} . [k] Diese literaturbekannten Derivate wurden von uns synthetisiert und untersucht.

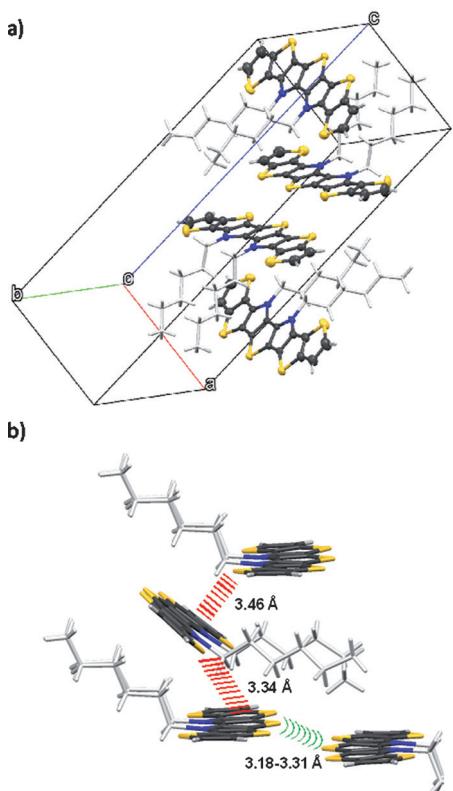


Abbildung 2. a) Darstellung der Einheitszelle von **SN7'**. b) Darstellung der stärksten intermolekularen Wechselwirkungen (S-S grüne, S- π rote Linien).

zunehmender Konjugationslänge auf $99\,800\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für **SN10** (Abbildung 3a). Während **SN3** keine Fluoreszenz aufweist, verschieben sich die Emissionen von **SN4** bis **SN10** zu niedrigeren Energien (Abbildung 3b). Die Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten zeigt, dass die kürzeren Derivate von **SN4** bis **SN6** eine sehr geringe Fluoreszenz-Quantenausbeute zeigen, während die längeren Vertreter mit sieben oder mehr anellierten Ringen mit bis 61% für **SN9** deutlich höhere Werte aufweisen, die zum **SN10** wieder auf 6% abfallen. Typisch für solche rigiden Systeme sind auch neben vibronischen Aufspaltungen der Absorptions- und Emissionsspektren die sehr kleinen Stokes-Verschiebungen,

die von einem geringen strukturellen Unterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand herkommen und mit 664 cm^{-1} für **SN10** ein Minimum haben. Die optische Bandlücke verkleinert sich von 3.90 eV für **SN3** auf 2.74 eV für **SN10** und korreliert linear mit der reziproken Anzahl der konjugierten Doppelbindungen (Abbildung 3c).^[15]

Die Redoxpotentiale der S,N-Heteroacene wurden mit Hilfe von Zyklovoltammetrie bestimmt (Abbildung 4a). Die kürzeren Vertreter der Reihe, **SN3** bis **SN5**, weisen eine irreversible Oxidationswelle auf, die charakteristisch für die Bildung von reaktiven Radikalkationen ist, die aufgrund der freien, endständigen α -Positionen Folge- und Kupplungsreaktionen eingehen. Das 6-fach anellierte **SN6** zeigt schon zwei quasi-reversible, die längeren Systeme mit sieben und mehr anellierten Ringen zwei reversible Oxidationswellen, die die Bildung von stabilen Radikalkationen und Dikationen an-

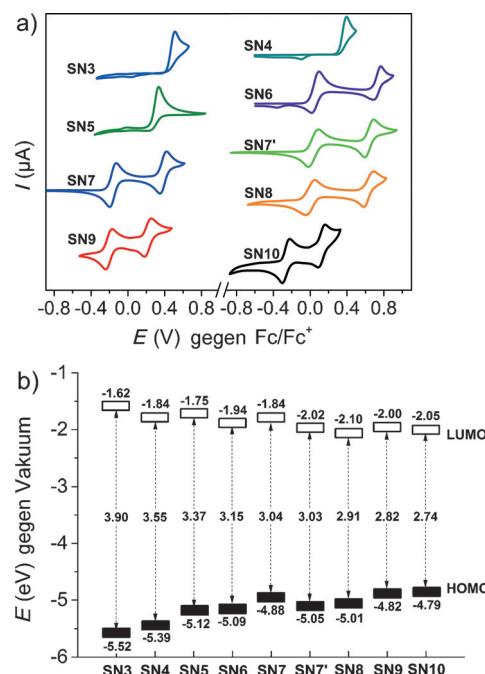


Abbildung 4. a) Zyklovoltammogramme der S,N-Heteroacene **SN3**–**SN10**. b) HOMO- und LUMO-Energien sowie Bandlücken aller S,N-Heteroacene.

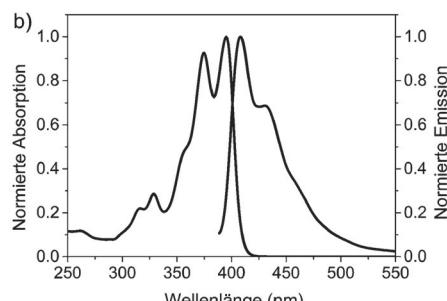
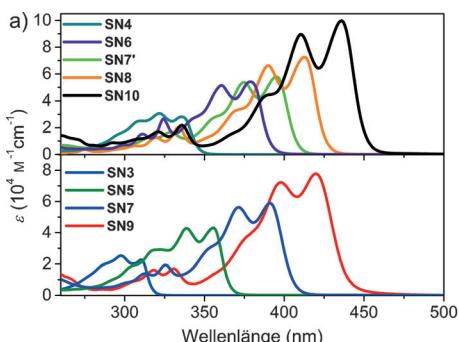


Abbildung 3. a) UV/Vis-Absorptionsspektren von S,N-Heteroacenen in THF. b) Absorption- und normiertes Fluoreszenzspektrum exemplarisch für **SN7'**. c) Korrelation der optischen Bandlücke von **SN3** bis **SN10** mit der reziproken Anzahl der konjugierten Doppelbindungen (Korrelationskoeffizient: 0.995), **SN7'** (□).

zeigen. Das Erstoxidationspotential nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Konjugationslänge der Heteroacene ab und erreicht beim Decamer **SN10** mit -0.26 V einen sehr niedrigen Wert. Die Redoxpotentiale hängen allerdings neben der Konjugationslänge auch von der Anzahl der elektronenreicher Pyrrolringe ab. Dies wird beim Vergleich der beiden Heteroheptacene **SN7'** mit zwei und **SN7** mit drei Pyrrolringen im konjugierten Rückgrat offensichtlich. Das Erst- und Zweitoxidationspotential ist für **SN7** um 0.20 V bzw. um 0.29 V zu negativeren Potentialen verschoben. Derselbe Trend gilt entsprechend für die HOMO-Energien (Abbildung 4b). Dieser Effekt macht sich auch im Vergleich zu den TIPS-geschützten Thienoacenen^[6] bemerkbar, die durchweg um $0.3\text{--}0.6$ V schwerer oxidierbar sind.

In dieser Zuschrift haben wir die Synthese und Erweiterung der nur aus Fünfring-Heterocyclen bestehenden S,N-Heteroacenreihe bis zu einem sehr ausgedehnten, stabilen und noch gut löslichen Decacen **SN10** vorgestellt. Die Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften zeigt einen fast vollständigen Bindungslängenausgleich im „Inneren“ des konjugierten π -Systems in Richtung des Cyaninlimits und aufgrund von dipolaren S-S- und S- π -Wechselwirkungen eine für substituierte Acene ungewöhnliche Fischgräten-Packung im Festkörper. Im Einklang mit diesen strukturellen Besonderheiten sind auch die elektronischen Eigenschaften bemerkenswert und liefern interessante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Insgesamt gesehen liegt nun eine neue Klasse von π -konjugierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen mit Anwendungspotential in organisch-elektronischen Bauelementen vor. Wir sind im Vergleich zu den Oligoacenen daran interessiert, wie weit die praktische Herstellung noch langerer, stabiler Derivate getrieben werden kann, was zur Zeit bei uns in Bearbeitung ist.

Stichwörter: Aminierungen · Heteroacene · Röntgenstrukturanalyse · Stickstoff-Schwefel-Heterocyclen · Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12334–12338
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12511–12515

- [1] a) Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046–4056; b) J. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [2] a) 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.
- [3] a) T. Mori, T. Nishimura, T. Yamamoto, I. Doi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13900–13913.
- [4] a) S. S. Zade, M. Bendikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4012–4015; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4104–4107; b) H. F. Bettinger, C. Tönshoff, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 364–369.
- [5] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
- [6] a) J. Aragó, P. M. Viruela, E. Ortí, R. M. Osuna, B. Vercelli, G. Zotti, V. Hernández, J. T. Lopez-Navarrete, J. T. Henssler, A. J. Matzger, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5481–5491; b) T. Okamoto, K. Kudo, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 548–556; c) X. Zhang, A. P. Côté, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502–10503.
- [7] a) S. Rasmussen, S. J. Evenson, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1773–1804; b) P. Gao, D. Cho, X. Yang, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5119–5128.
- [8] K. Mitsudo, S. Shimohara, J. Mizoguchi, H. Mandai, S. Suga, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2702–2705.
- [9] A. Mishra, D. Popovic, A. Vogt, H. Kast, T. Leitner, K. Walzer, M. Pfeiffer, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7217–7223.
- [10] H. Kast, A. Mishra, G. L. Schulz, M. Urdanpilleta, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3414–3424.
- [11] A. Mishra, P. Qin, H. Kast, M. Nazeeruddin, S. Zakeeruddin, P. Bäuerle, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2981–2985.
- [12] C. Wetzel, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, A. Liess, M. Stolte, F. Würthner, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 362–365.
- [13] A. Yassin, P. Leriche, J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1467–1472.
- [14] Die analytischen Daten der neuen Endverbindungen sowie die Daten der Röntgenstrukturanalyse von **SN7'** sind in den Zusatzinformationen enthalten.
- [15] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102–107.

Eingegangen am 27. März 2015
Online veröffentlicht am 1. Juli 2015