

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Claudia Teusch
aus Wittlich

Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.2015

**Neuartige monomere und polymere
stickstoffhaltige Akzeptormaterialien**

–

**Synthese, Eigenschaften und Anwendung in der
organischen Elektronik**

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz
Prof. Dr. Klaus Müllen

Meiner Familie gewidmet.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von März 2011 bis November 2014 am Institut für Organische Chemie der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz durchgeführt.

Die Arbeit war Teil des BMBF-Projektes *Morpheus* (Morphologiekontrolle für effiziente und stabile Bauelemente) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (FKZ 13N11701) im Rahmen des Spitzenclusters *Forum Organic Electronics* unter der Leitung von Dr. Manuel Hamburger und Prof. Dr. Klaus Müllen.

Partner des *Morpheus*-Projektes waren außer der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg das Karlsruher Institut für Technologie (KIT), die Technische Universität Braunschweig und das Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP), sowie die Firmen BASF SE und Merck KGaA.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Substituted Naphthyridines As Acceptor Molecules For Electronic Devices (EP13178501.6)

Weitere Publikationen, an denen während der Dissertation mitgearbeitet wurden:

N-Fused Quinoxalines and Benzoquinoxalines as Attractive Emitters for Organic Light Emitting Diodes

Benjamin D. Lindner, Yexiang Zhang, Stefan Höfle, Nancy Berger, Claudia Teusch, Malte Jesper, Kenneth I. Hardcastle, Xuhong Qian, Uli Lemmer, Alexander Colsmann, Uwe H. F. Bunz, Manuel Hamburger, *J. Mat. Chem. C* **2013**, 1, 5718-5724.

The Compromises of Printing Organic Electronics: A Case Study of Gravure-Printed Light-Emitting Electrochemical Cells

Gerardo Hernandez-Sosa, Serpil Tekoglu, Sebastian Stolz, Ralph Eckstein, Claudia Teusch, Jannik Trapp, Uli Lemmer, Manuel Hamburger, Norman Mechau, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3235–3240.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	3
2.1 Grundlagen der organischen Elektronik – Halbleitermaterialien in Dünnschichttransistoren	3
2.2 Pentacen und N-Heteroacene	6
2.3 Kleine Akzeptormoleküle	8
2.3.1 1,5-Naphthyridin	8
2.3.2 Naphthobisthiadiazin	10
2.3.3 1,5-Anthrazolin	11
2.4 Aufbau und Funktionsweise von OLEDs	15
3. Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Zielsetzung und Auswahl der Zielstrukturen	19
3.2 Naphthyridin	23
3.2.1 Synthese von 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin 19	23
3.2.2 Synthese und Eigenschaften donorsubstituierter 1,5-Naphthyridine	26
3.2.3 Filmbildung und elektrische Charakterisierung	30
3.2.4 Monomersynthese und Polymerisation	32
3.2.5 CH-Bindungsspaltung und direkte Funktionalisierung an Naphthyridin und Naphthyridin- <i>N,N'</i> -dioxid	36
3.3 Naphthobisthiadiazin	40
3.3.1 Synthese und Charakterisierung von Naphthobisthiadiazin	40
3.3.2 Versuch der Synthese von 2,6-disubstituiertem Naphthobisthiadiazin	43
3.4 1,5-Anthrazolin	45
3.4.1 Synthese des Grundkörpers	45

3.4.2	Versuch der Postfunktionalisierung von 9,10-Dichloranthrazolin	47
3.4.3	Direkter Zugang zu 9,10-disubstituierten Alkyl- und Alkoxyanthrazolinen	49
3.4.4	Synthese von 9,10-Dibromanthrazolin	50
3.4.5	Postfunktionalisierung von 9,10-Dibrom-1,5-anthrazolin	53
3.4.6	Einsatz 9,10-disubstituierter 1,5-Anthrazoline als Matrixmaterialien in OLEDs	56
3.4.7	Funktionalisierung von 9,10-Dioctyl-1,5-anthrazolin in 2,6-Position	57
4.	Zusammenfassung und Ausblick	61
4.1	Synthese donorsubstituierter 1,5-Naphthyridine, Polymerisation und Anwendung als Matrixmaterial in OLEDs	61
4.2	Synthese und Charakterisierung von Naphthobisthiadiazin	64
4.3	Synthese und Funktionalisierung von 1,5-Anthrazolinen	64
4.4	Ausblick	66
5.	Experimenteller Teil / Experimental Part	71
5.1	General Remarks	71
5.2	Analysis and Equipment	71
5.3	Syntheses and Analytics	73
5.3.1	Bromination of alkylthiophenes	73
5.3.2	Syntheses of 2-(tributylstannyl)thiophenes for Stille cross coupling	75
5.3.3	Synthesis of 2,6-dichloro-1,5-naphthyridine 19	79
5.3.4	Syntheses of 2,6-bis(thiophene-2-yl)-1,5-naphthyridines	83
5.3.5	Synthesis of poly-25	88
5.3.6	Direct arylation reactions	92
5.3.7	Synthesis of naphtho[1,8- <i>cd</i> :4,5- <i>c'd'</i>]bis[1,2,6]thiadiazine 2	93
5.3.8	Synthesis of 2,5-dibromobenzene-1,4-diamine 53	96
5.3.9	Syntheses of 5,10-disubstituted pyrido[2,3- <i>g</i>]quinolines <i>via</i> Doebner-Miller-Reaction	98
5.3.10	Postfunctionalization reactions of 5,10-Dibromopyrido[2,3- <i>g</i>]quinoline	106

6. Anhang	115
6.1 Kristallstrukturdaten	115
6.2 Cyclovoltammogramme	131
7. Literaturverzeichnis	139

Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorption	Em	Emission
abs.	absolut	equiv.	<i>equivalents</i>
Ac	Acetyl	ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
acac	acetylacetonat	Et	Ethyl
Allg.	allgemein	etc.	<i>et cetera</i>
aq.	<i>aqueous</i> (wässrig)	ex	<i>excited</i> (angeregt)
ar	aromatisch	exp.	experimentell
Ar	Arylrest	FAB	<i>Fast Atom Bombardement</i>
ber.	berechnet	g	Gramm
bipy	Biphenyl	GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>
bs	breites Singulett	Gew. %	Gewichtsprozent
Bu	Butyl	ggf.	<i>gegebenenfalls</i>
bzw.	beziehungsweise	h	<i>hour</i> (Stunde)
ca.	circa	HIL	<i>Hole injection layer</i>
calc.	<i>calculated</i>	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
cm	Zentimeter	HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
COD	Cyclooctadien	HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
Cu(II)Pc	Kupfer(II)phthalocyanin	HTL	<i>Hole transport layer</i>
d	Dublett	Hz	Hertz
d. h.	das heißt	i. d. R.	in der Regel
dba	dibenzylidenaceton	IR	Infrarot
DC	Dünnschichtchromatographie	ppy	2-Phenylpyridinato
DCM	Dichlormethan	<i>J</i>	Kopplungskonstante
dd	Dublett vom Dublett	Konz.	Konzentration
dest.	destilliert	Lsg.	Lösung
DFHCO-4T	5,5''-Diperfluorhexyl-carbonyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>	M	Molar
DMF	Dimethylformamid	m	Multipllett
DPA	Diphenylacetylen	max.	maximal
dt	Dublett vom Triplett	Me	Methyl
EA	Ethylacetat	MeOH	Methanol
e.g.	<i>exempli gratia</i> , zum Beispiel	mg	Milligramm
EI	<i>Electron Ionization</i>	MHz	Megahertz
Elem. Anal.	Elementaranalyse		

Abkürzungsverzeichnis

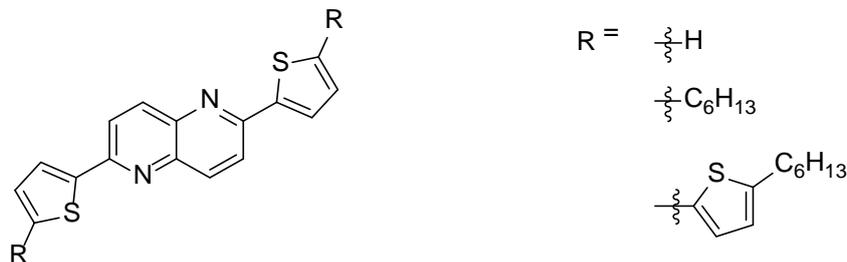
min./Min.	<i>minute</i> /Minute	ppm	<i>parts per million</i>
mind.	mindestens	q	Quartett
ml/mL	Milliliter	R	Rest
mmol	Millimol	RT	Raumtemperatur
m. p.	<i>melting point</i> (Schmelzpunkt)	s	Singulett
MS	Massenspektrometrie	sat.	<i>saturated</i> (gesättigt)
MTO	Methyltrioxorhenium	sog.	sogenannt(e,er)
MW	Mikrowelle	Std.	Stunde
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	t	Triplet
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	theo.	theoretisch
NDI	Naphthalindiimid	THF	Tetrahydrofuran
nm	Nanometer	TIPS	Triisopropylsilyl
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
norm.	normiert	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
OFET	Organische Feldeffekttransistoren (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)	TMS	Trimethylsilyl
o. g.	oben genannt	Tos	Tosyl(<i>para</i> -Toluolsulfonsäure)
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)	TPBi	1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzol
OSC	Organische Solarzelle (<i>Organic Solar Cell</i>)	u. a.	unter anderem
P3HT	Poly(3-hexyl)thiophen	UPLC-MS	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i>
PANI	Polyanilin	usw.	und so weiter
PE	Petrolether	UV	Ultraviolett
PEDOT:PSS	Poly(ethylendioxythiophen) dotiert mit Polystyrol-sulfonsäure	vgl.	vergleich(e)
Ph	Phenyl	Vis	<i>visible</i> (sichtbar)
PMMA	Polymethylmethacrylat	z. B.	zum Beispiel
PPP	Poly-(<i>para</i> -phenylen)	z. T.	zum Teil
PPV	Poly-(<i>para</i> -phenylenvinylen)	z. Zt.	zur Zeit
PVP	Poly-4-vinylphenol	δ	chemische Verschiebung
		λ	Wellenlänge
		ν	Wellenzahlen [cm ⁻¹]

Diese Arbeit wurde mit Microsoft Word 2010 geschrieben. Sämtliche Formeln und Schemata wurden mit CambridgeSoft ChemDraw gezeichnet. Die NMR-Spektren wurden mit Bruker TopSpin 3.2 bearbeitet. Graphen wurden mit Origin 9.0G dargestellt. Kristallstrukturen (cif-files) wurden mit Mercury 2.3 ausgewertet und mit Pymol graphisch dargestellt.

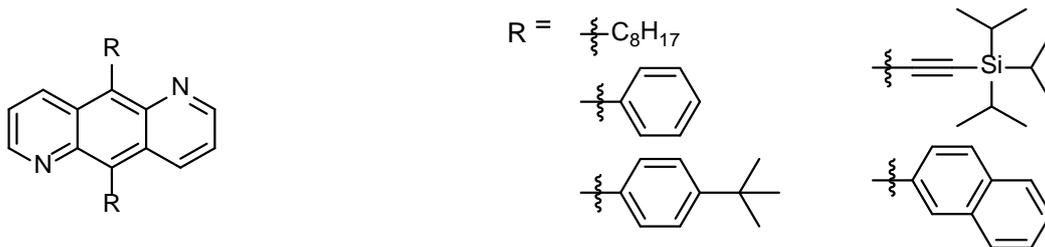
Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurden verschiedene mono- und polymere Akzeptor- und Donor-Akzeptormaterialien synthetisiert und erfolgreich in organischen Leuchtdioden (OLEDs) als Matrixmaterialien eingesetzt.

Zum einen gelang die Synthese verschiedener bisher unbekannter 2,6-Bis(thiophen-2-yl)-1,5-naphthyridine über Stille- und Kumada-Kreuzkupplungsreaktionen. Verfahren zur rationaleren Synthese dieser Verbindungen über direkte Arylierungsreaktionen im Sinne eines rationaleren Materialzugangs wurden untersucht.



Des Weiteren konnte die Synthese von an den äußeren Pyridinringen unsubstituierten 1,5-Anthrazolinderivaten über Doebner-Miller-Reaktion realisiert werden, was bis dato als nicht möglich galt. Dadurch ergab sich ein Zugang zu verschiedenen ausschließlich 9,10-disubstituierten Anthrazolinen, von denen die vielversprechendsten Kandidaten ebenfalls als Matrixmaterialien in OLEDs eingesetzt wurden.



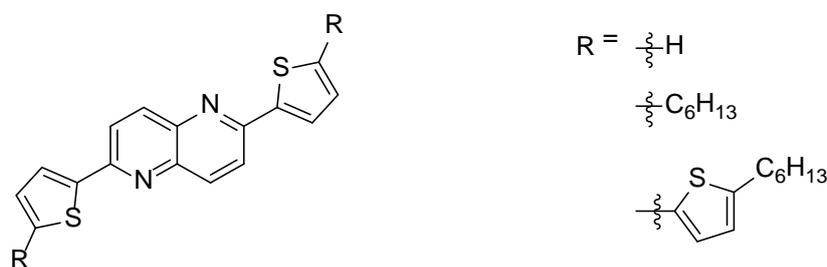
Alle in organisch-elektronischen Bauteilen verarbeiteten Materialien sind gut prozessierbar. Sie weisen eine hohe Stabilität auf, so dass sie einerseits bei Raumtemperatur und ohne Schutzgasatmosphäre über längere Zeit lagerbar sind, andererseits per Sublimation zu dünnen Schichten für Bauelemente abgeschieden werden können. Daneben sind sie aufgrund ihrer guten Löslichkeit in verschiedenen halogenierten und nichthalogenierten Lösungsmitteln flüssigprozessierbar, beispielsweise per Spincoating.

Die untersuchten Naphthyridin- und Anthrazolinderivate bilden eine neue Substanzklasse, die ein großes Potential in der Anwendung in organisch-elektronischen Bauteilen besitzt.

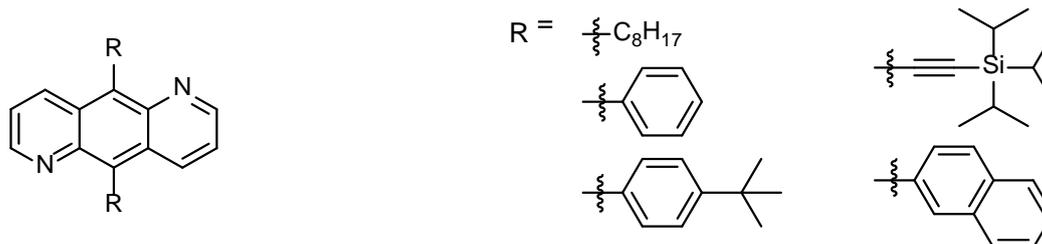
Short Summary

In the present thesis different mono- and polymeric acceptor and donor-acceptor materials were successfully synthesized and employed as host materials in the emissive layer of organic light-emitting diodes (OLEDs).

The synthesis of previously unknown 2,6-bis(thiophene-2-yl)-1,5-naphthyridines was realized *via* Stille- and Kumada-cross-coupling reactions. As an alternative to the first synthetic routes and to facilitate the synthesis of further derivatives, direct arylation reactions were examined as a more rational access to the target molecules was examined.



Towards larger heteroaromatic cores, the synthesis of 1,5-anthrazoline derivatives with no substituents on both outer pyridine rings could be realized *via* a Doebner-Miller reaction. This structural motif was hitherto considered to be synthetically non-accessible. Out of these exclusively 9,10-disubstituted anthrazolines, the most promising candidates were again successfully employed as host materials for phosphorescent OLEDs.



All materials are well-processable for the use in organic-electronic devices. They are highly stable and can be stored for at room temperature without the need for an inert atmosphere over extended periods of time. They can be deposited as thin films by sublimation and in addition they are solution-processable (e.g. by spin coating) due to their good solubility in various halogenated and non-halogenated solvents.

The investigated naphthyridine and anthrazoline derivatives form new classes of compounds holding great potential for the application in organic electronic devices.

1. Einleitung

Bereits in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts gab es erste nennenswerte Veröffentlichungen über organische Halbleiter.¹ Ein erster großer Durchbruch gelang Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa im Jahre 1977 durch die Entdeckung, dass halogendotiertes Polyacetylen als organisches Polymer elektronenhalbleitende Eigenschaften besitzt.² Mit der Verleihung des Nobelpreises im Jahre 2000 an diese Forscher „für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere“³ startete endgültig ein bis dato ungebrochenes Interesse an organischen Materialien. Diese finden Verwendung in elektronischen Bauelementen wie Organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), Organischen Solarzellen (OSCs) und Organischen Leuchtdioden (OLEDs).

Eine breite Anwendung haben bereits heute OLEDs. Sie stellen eine neue attraktive Technologie für Displays und Beleuchtungen dar. Sie kommen besonders in der Unterhaltungselektronik großflächig zum Einsatz, beispielsweise in TV-Geräten und Mobiltelefonen. Dort zeichnen sie sich gegenüber herkömmlichen LEDs u. a. durch geringe Dicke und Gewicht, die Möglichkeit zur Prozessierung auf einem flexiblen Substrat, geringe Betriebsspannung und damit verbunden ein geringer Stromverbrauch, schnelle Ansprechzeiten, sehr gute Lichtausbeuten und eine große Blickwinkelunabhängigkeit des Displays aus.



Abbildung 1.1: Erstes TV-Gerät mit gebogenem OLED-Bildschirm, vorgestellt im Januar 2013.⁴

Trotz aller Fortschritte wird jedoch auch weiterhin nach effizienten Emittlern, Elektronenhalbleitern und weiteren organischen Materialien für die Anwendung in organisch-elektronischen Bauelementen gesucht, die möglichst günstig und einfach in der Herstellung und unempfindlich gegenüber den Einflüsse von Luftsauerstoff und –feuchtigkeit sind. Dabei ist

interdisziplinäres Forschen von äußerster Wichtigkeit, so dass die Entwicklung und Synthese neuartiger Strukturen, der Einbau und die Analyse in Bauteilen und durch diese Ergebnisse inspirierte Strukturoptimierungen Hand in Hand gehen.

Eine interessante und wichtige Materialklasse sind Akzeptoren. Sie können auf verschiedene Weisen in der organischen Elektronik Verwendung finden, so z. B. in OFETs als n-Halbleiter, in OLEDs als Lochblocker, als Matrixmaterial in der Emitterschicht oder ggf. sogar selbst als Emitter, oder in einem Donor-Akzeptor-Copolymer als lichtabsorbierendes Material in Solarzellen.

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger Akzeptorstrukturen, ihren optischen und elektronischen Eigenschaften sowie zum Teil der Anwendung in organisch-elektronischen Bauteilen. Allen untersuchten Verbindungen gemein ist ein aromatischer stickstoffhaltiger Grundkörper. Zunächst sollte dieser jeweils möglichst unsubstituiert hergestellt und im Folgenden so funktionalisiert werden, dass physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit, Kristallinität und Packungsdichte und elektronische Eigenschaften wie die energetische Lage der HOMOs (*highest occupied molecular orbitals*) und LUMOs (*lowest unoccupied molecular orbitals*) und deren Abstand zueinander den erforderlichen Bedürfnissen angepasst werden.

2. Kenntnisstand

2.1 Grundlagen der organischen Elektronik – Halbleitermaterialien in Dünnschichttransistoren

Organische Halbleiter werden traditionell in „kleine Moleküle“ (*small molecules*) und Polymere unterteilt. Kleine Moleküle weisen häufig um Größenordnungen höhere Effizienzen in elektronischen Bauteilen auf, was darin begründet liegt, dass die Nahordnung im Festkörper optimal ist, um effizienten Ladungstransport zu ermöglichen.⁵ Polymere hingegen bereiten z. Zt. noch Probleme, was eben jene Nahordnung betrifft. Da Polymere aufgrund ihrer hohen Molekulargewichte nicht vakuumprozessiert werden können, können diese nur durch Flüssigphasenprozessierung verarbeitet werden. Hierfür müssen sie eine ausreichende Löslichkeit aufweisen, was durch solubilisierende Reste wie z. B. Alkylketten erreicht wird. Diese löslichkeitsvermittelnden Gruppen sowie ungewollte Quervernetzungen und Verdrillungen der Polymerketten machen eine Voraussage über die Morphologie im späteren Bauteil und die von ihr abhängige Effizienz nahezu unmöglich. Dennoch bietet die bereits angesprochene Flüssigphasenprozessierung die Möglichkeit, Polymere in großen Mengen zu verarbeiten. Dies ist nötig in Hinblick auf das Ziel, der Verdruckbarkeit und damit der großflächigen industriellen Produktion organisch-elektronischer Bauteile näher zu kommen.

In Anbetracht des Bedarfs an effizienten kleinen Molekülen und der Morphologiekontrolle in Polymeren wird seit Jahrzehnten mit steigender Intensität an neuen Halbleitermaterialien geforscht. Einige der prominentesten und effizientesten Vertreter unter den organischen Halbleitern sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

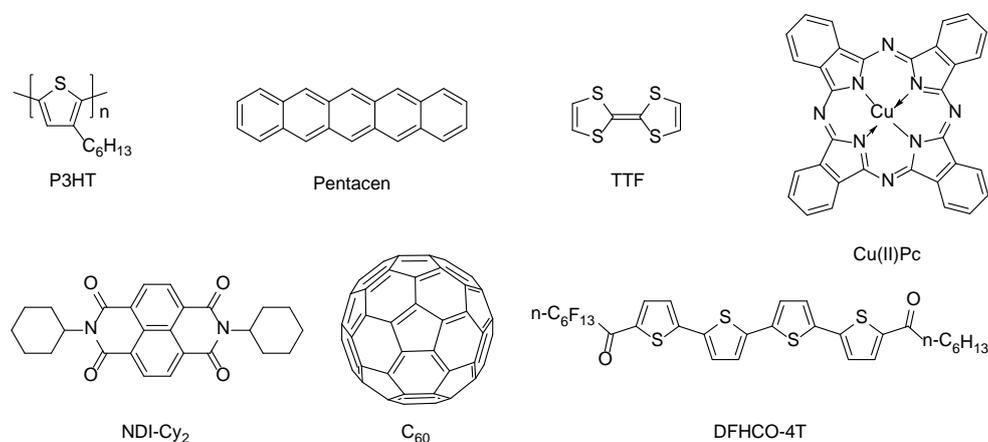


Abbildung 2.1: Überblick über einige prominente halbleitende Materialien mit etablierter Anwendung in der organischen Elektronik. In der oberen Reihe sind p-, in der unteren n-Halbleiter gezeigt.^{6, 7}

In der Anorganik erfolgt die Einteilung von Halbleitern in p- und n-Typen in Abhängigkeit von ihrer Dotierung. So ist beispielsweise mit Aluminium dotiertes Silicium aufgrund des Elektronenmangels des Dotanten ein p-Halbleiter. Hier erfolgt der Transport von Löchern über das Valenzband. Die Dotierung mit Phosphor liefert hingegen einen n-Halbleiter, in dem der Elektronentransport über das Leitungsband erfolgt.⁸ In der organischen Elektronik ist eine solche Klassifizierung nicht mehr eindeutig möglich. Die Einteilung in p- und n-Halbleiter hängt nicht ausschließlich von der chemischen Struktur ab, sondern auch von der Art der Prozessierung, der Architektur des Bauteils sowie der Wahl der Elektroden. Dies kann soweit führen, dass ein Material in Abhängigkeit dieser Faktoren entweder als Elektronen- oder als Lochleiter fungiert. Daher ist es prinzipiell nicht korrekt, von p- bzw. n-*Materialien* zu sprechen, sondern eher von p- und n-Kanal-*Transistoren*, wodurch dann der Majoritätsladungsträger im Bauelement beschrieben wird.⁹ Nichtsdestotrotz geben die Lage der HOMO- und LUMO-Energielevels einen wichtigen Hinweis, welche Art des Ladungstransports wahrscheinlicher ist. So handelt es sich bei n-Typ-Halbleitern um Akzeptoren, die eine hohe Elektronenaffinität aufweisen, also ein niedrig liegendes LUMO besitzen. Dagegen sind p-Typ-Halbleiter Donoren, die leicht oxidierbar sind.

Ein organischer Feldeffekttransistor (OFET, *organic field effect transistor*) besteht prinzipiell aus drei Teilen: einem Isolator, einer dünnen Halbleiterschicht und drei Elektroden. Der Isolator trennt die Halbleiterschicht von der Gatterelektrode („gate“), die aus einem Metall oder einem leitenden Polymer besteht. Häufig dient auch hochdotiertes Silicium gleichzeitig als Substrat und Gatterelektrode. Als Isolator, auch Gatterdielektrikum genannt, fungieren anorganische Isolatoren wie SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 oder polymere Isolatoren wie PMMA (Polymethylmethacrylat) oder PVP (Poly-4-vinylphenol).¹⁰ Source- („Quelle“) und Drain- („Abfluss“) Elektroden bestehen aus Metallen mit hohen Austrittsarbeiten wie Au, Pd¹¹, Pt¹² oder Ag¹³ oder auch verdruckbaren leitenden Polymeren wie PEDOT:PSS (Poly-3,4-ethylen-dioxythiophen dotiert mit Polystyrolsulfonat)¹⁴ oder PANI (Polyanilin)¹⁵. Einen Überblick über die Strukturen der in diesem Abschnitt erwähnten organischen Materialien gibt Abbildung 2.2

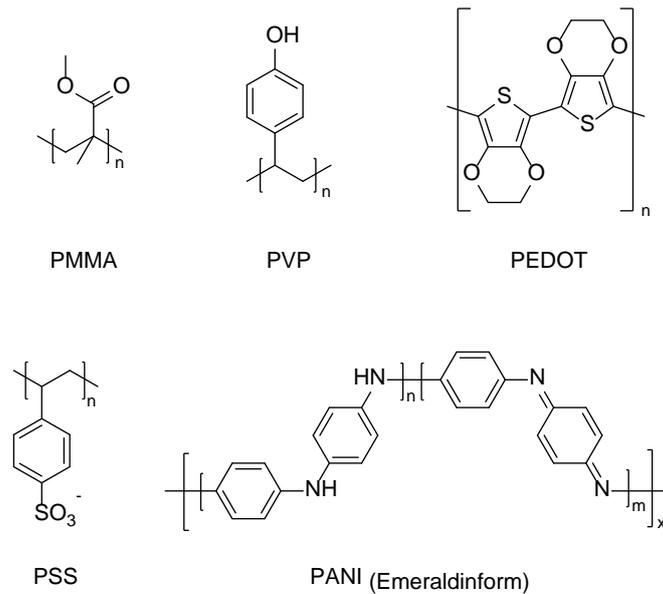


Abbildung 2.2: Struktur in OTFTs verwendeter organischer Materialien, die als Isolatoren oder Elektroden zum Einsatz kommen können.

An Gate- und Drain-Elektrode wird eine Spannung angelegt, während die Source-Elektrode für gewöhnlich geerdet ist. Ladungen werden von der Source-Elektrode ins Bauteil injiziert. Je nachdem ob an der Gate-Elektrode eine positive oder eine negative Spannung angelegt wird, ist die Source-Elektrode in Relation dazu entsprechend „negativer“ oder „positiver“ und somit werden Elektronen bzw. Löcher ins Bauteil injiziert.

In Abbildung 2.3 sind drei schematische Darstellungen der gängigsten Konfigurationen von OTFTs gezeigt.⁹ Die Wahl der Architektur hängt u. a. von der Fabrikation und dem Betriebsmodus ab. Da sich die Abscheidung des Halbleiters auf dem Isolator meist einfacher gestaltet als der umgekehrte Prozess, werden hierfür i. d. R. Bottom-Gate-Strukturen verwendet.

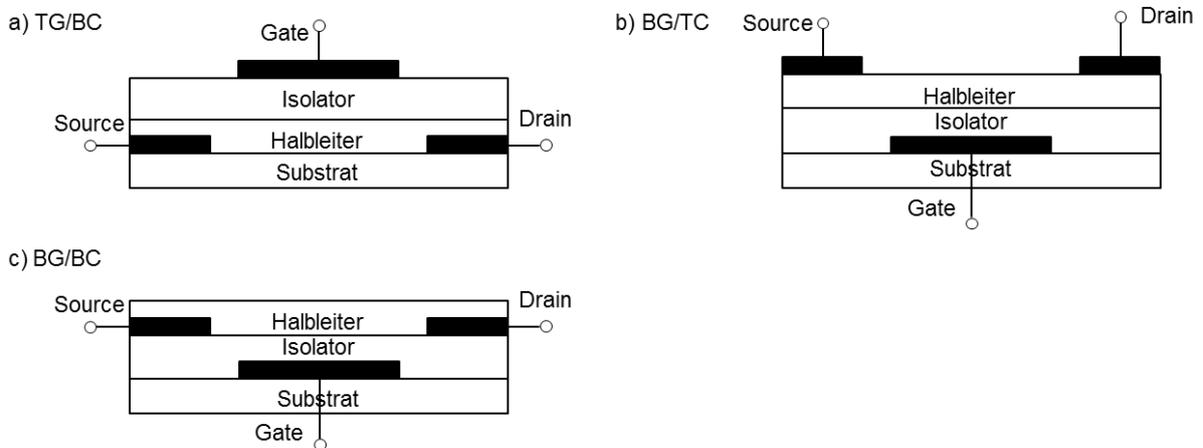


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau organischer Dünnschichttransistoren (TG = top gate, BG = bottom gate, TC = top contact, BC = bottom contact).^{7,9}

Nicht nur die Art des Ladungstransports, sondern auch die Effizienz der Transistoren hängt von der gewählten Architektur und den verwendeten Materialien (Isolator, Elektrodenmaterialien) ab. Die Diskrepanz bei den Effizienzen von Transistoren unterschiedlichen Aufbaus und gleichzeitig identischer Materialien kann enorm ausfallen und erklärt die Notwendigkeit, sich auch weiterhin intensiv mit den elektronischen und molekularen Prozessen im Bauteil auseinanderzusetzen. Beispiele hierfür finden sich in der Literatur.^{9, 16}

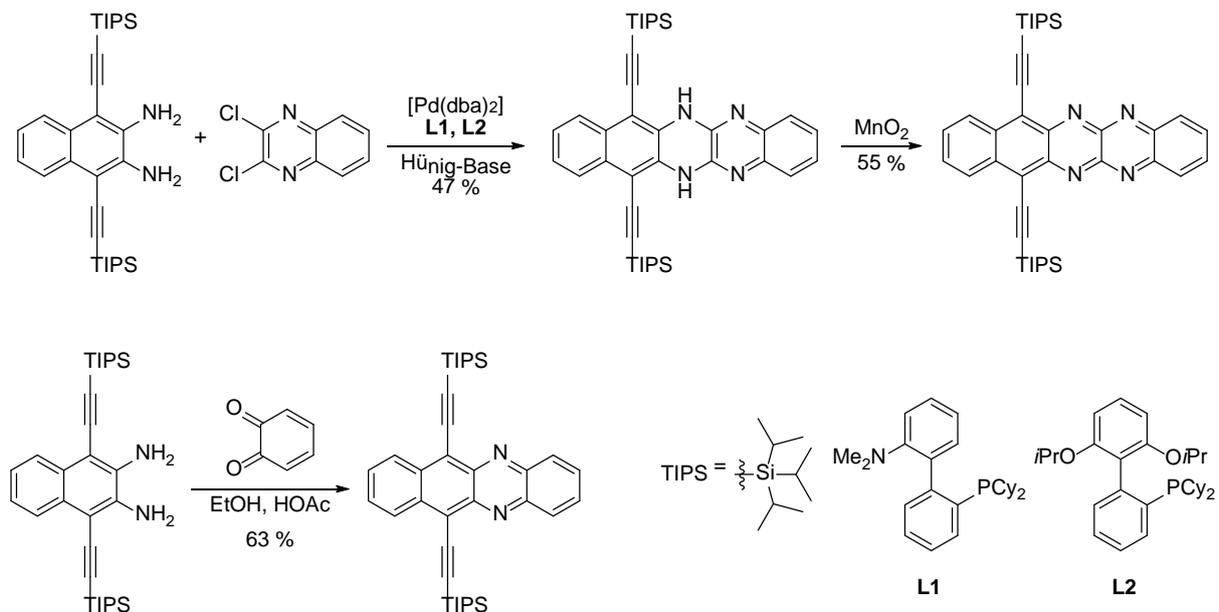
Neben den genannten Herausforderungen an die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der Elektronenhalbleiter spielen die Stabilität gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit eine entscheidende Rolle. Um dadurch bedingte Minderungen in den Charakteristika zu verhindern, werden Transistoren wie auch die meisten anderen organisch-elektronischen Bauteile unter Inertgasatmosphäre prozessiert. Das Beispiel von NDI-Cy₂ (Abbildung 2.1) verdeutlicht, wie dramatisch die Ladungsträgermobilität sinken kann, wenn der Transistor unter dem Einfluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit hergestellt wird. So sind es nach Prozessierung in der Glovebox exzellente $7,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, außerhalb jedoch nur $0,41 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.¹⁷ Einerseits gibt es zur Lösung dieses Problems die Möglichkeit der Verkapselung. Andererseits unterstreicht es die Notwendigkeit, möglichst oxidations- und feuchtigkeitsresistente Materialien zu finden, um großflächige Bauteile, die nicht unter Inertgasatmosphäre hergestellt werden können, sowie die bereits erwähnten Druckprozesse in Zukunft zu ermöglichen.

2.2 Pentacen und N-Heteroacene

Eine bekannte Klasse von p-Kanal-Halbleitern sind Acene. Unter ihnen ist Pentacen der bekannteste und am besten in elektronischen Bauteilen untersuchte Vertreter (Abbildung 2.1). Durch die erfolgte, intensive Prozessoptimierung weist Pentacen im Einkristall eine für organische Moleküle ausgesprochen hohe Lochmobilität von bis zu $58 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf.¹⁸

Um diesen Lochleiter strukturell nun zu einem Elektronenleiter zu modifizieren, gibt es zwei mögliche Ansätze. Einerseits können hierfür die Wasserstoffatome durch elektronegative Substituenten wie Halogene, perfluorierte Alkylgruppen oder Akzeptoren ausgetauscht werden, andererseits besteht die Möglichkeit, elektronegative Elemente direkt ins Molekülgerüst einzubringen. Für letzteres sind Stickstoffatome hervorragend geeignet.¹⁹ Dieses Konzept wird im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bunz mit dem Ziel verfolgt, möglichst große und mit möglichst vielen Heteroatomen ausgestattete lineare N-Heteroacene zu synthetisieren, die gleichzeitig eine hohe Aromatizität besitzen, gut in organischen Lösungsmitteln löslich und oxidationsunempfindlich sind. Synthetisch sind sie auf verschiedenen

Wegen zugänglich. Die gängigsten Methoden für einen Zugang zu ausgedehnten stickstoffhaltigen Systemen sind zum einen Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen (Buchwald-Hartwig-Kupplung) oder direkte Kondensationen von Diaminen mit *ortho*-Chinonen bzw. aromatischen 1,2-Dihydroxyverbindungen (Schema 2.1).²⁰



Schema 2.1: Synthetischer Zugang zu N-Heteroacenen über Pd-katalysierte Kupplung oder Kondensation mit Chinonen. (TIPS = triisopropylsilyl)

Viele sublimierbare N-Heteroacene mit geeigneten HOMO- und LUMO-Energielevels und Kristallpackungen wurden in Transistoren auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht. Die bisher besten Ergebnisse hinsichtlich der Leitfähigkeit zeigte das von Bunz *et al.* synthetisierte²¹ und von Miao *et al.* prozessierte²² TIPS-Acetylen-substituierte Tetraaza-pentacen (**TIPS-TAP**) mit einer Elektronenmobilität von $3,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

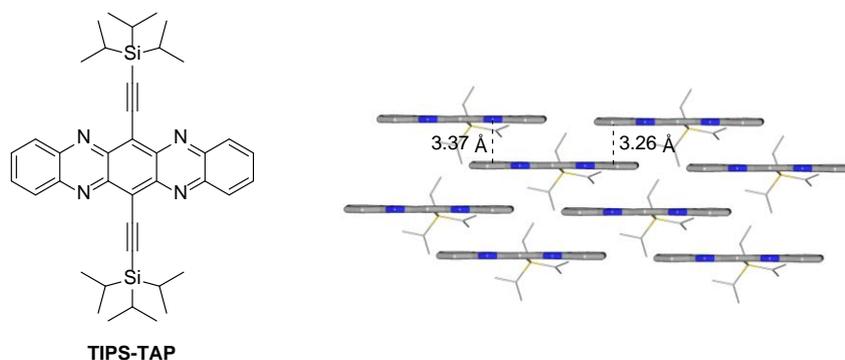


Abbildung 2.4: Strukturformel und Kristallpackung von **TIPS-TAP**. Die Triisopropylsilylreste erhöhen die Löslichkeit und sorgen für eine Optimierung der Kristallpackung. Die Acetylenlinker stabilisieren das aromatische System.²³

Eine Vielzahl an Tetra-, Penta-, Hexa- und sogar Heptacenen mit bis zu fünf Stickstoffatomen im aromatischen Rückgrat ist so synthetisiert worden.²⁴ Viele dieser Verbindungen konnten bereits ihre Tauglichkeit als Elektronenhalbleiter in OFETs und als Emitter in OLEDs unter Beweis stellen.²⁵ Damit ist die anfänglich geäußerte These, dass der Austausch von CH-Gruppen gegen Stickstoffatome aus einem p-Halbleiter einen n-Halbleiter macht, untermauert.

2.3 Kleine Akzeptormoleküle

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.2 beschriebenen ausgedehnten π -Systemen der Heteroacene fanden die kleinen Akzeptoren 1,5-Naphthyridin, Naphtho[1,8-*cd*:4,5-*c'd'*]bis[1,2,6]thiadiazin (im Folgenden kurz Naphthobisthiadiazin genannt) und 1,5-Anthrazolin^{a, 26} bisher wenig Beachtung in Hinblick auf ihre potentielle Anwendbarkeit als elektronenhalbleitende Materialien. Hier findet die Brückenbildung zwischen der Arbeitsgruppe Bunz und dem MORPHEUS-Projekt statt. Die Kooperation von Synthese, Analytik, Bauteilfabrikation und Simulation hatte zum Ziel, neue effiziente und stabile Bauelemente für die organische Elektronik zu entwickeln. Innerhalb des Kompetenzzentrums Synthese wurde das Arbeitspaket Akzeptoren geschaffen, das sich mit der Synthese neuartiger Akzeptormaterialien befassen sollte. Dies war Gegenstand der vorliegenden Doktorarbeit. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen und die bisherige literaturbekannte Forschung über diese und ähnliche Akzeptoren vorgestellt.

2.3.1 1,5-Naphthyridin

Erstmals erwähnt wurde 1,5-Naphthyridin in einem Patent der Firma Schering aus dem Jahre 1925.²⁷ Innerhalb der darauffolgenden Jahre erschienen verschiedene Veröffentlichungen zur Synthese mittels der Skraup-Chinolin-Synthese gegen Ende der 20er Jahre.²⁸ Die potentielle Verwendung als organischer Halbleiter wurde in einer Dissertation aus dem Jahre 1976 erwähnt.²⁹ In Hinblick auf die Anwendung in der organischen Elektronik wurde an Metallchelatkomplexen, 4,8-disubstituierten 1,5-Naphthyridinen sowie Polynaphthyridin geforscht.

^a Während für die Diaza-Analoga der angularen Phenanthrene laut IUPAC der Trivialname „Phenanthrolin“ verwendet werden kann, gibt es bisher für die linearen Systeme nur die systematische Bezeichnung Pyridochinolin. In einer Veröffentlichung der Autoren Ruggli und Preiswerk²⁶ aus dem Jahre 1939 wird der Trivialname „Anthrazolin“ für diese Verbindungen vorgeschlagen. Seitdem wird er auch in der englischsprachigen Literatur für Pyridochinoline verwendet und kann als etabliert betrachtet werden.

Bei den synthetisierten Metall-Komplexen fungiert Naphthyridin als bidentater Chelatligand. Es wurden Komplexe mit Al, Ga und In als Metallzentrum synthetisiert (Abbildung 2.5).³⁰ Insbesondere die Aluminiumkomplexe sind aufgrund ihres großen HOMO-LUMO-Abstands und der blauen Photolumineszenz (440 nm) für die Anwendung in OLEDs geeignet. Vakuumprozessierte blaue OLEDs mit den verwendeten Aluminiumkomplexen als Emitter und auch als Matrixmaterial zeigten gute Effizienzen.

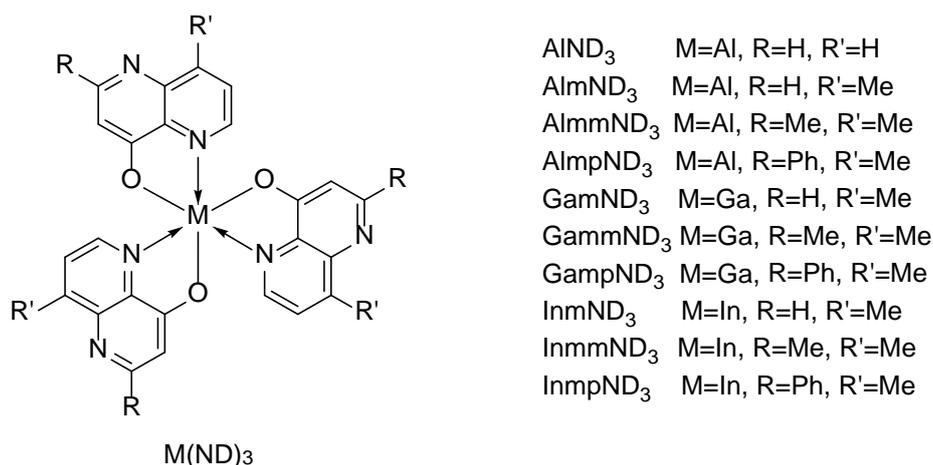


Abbildung 2.5: Chemische Struktur von Al^{III}- und Ga^{III} Chelatkomplexen mit 4- bzw. 8-Hydroxy-1,5-naphthyridinen.

Des Weiteren wurde eine Reihe von 4,8-disubstituierten 1,5-Naphthyridinen synthetisiert (Abbildung 2.6).³¹ Aufgrund ihrer elektronischen und physikalischen Eigenschaften eignen sich auch sie sich prinzipiell für den Einsatz als blaue oder blau-grüne Emitter, oder aber auch als Elektronentransport- oder Lochinjektionsmaterialien in OLEDs, dies wurde aber bisher nicht gezeigt.

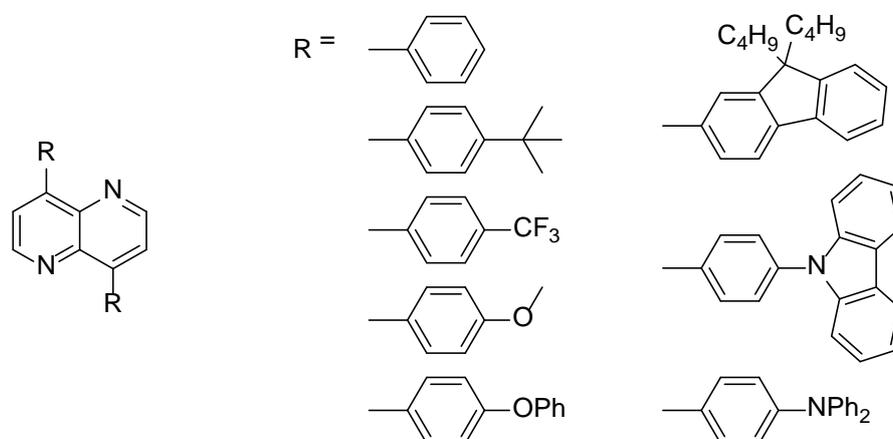


Abbildung 2.6: Überblick über acht 4,8-disubstituierte 1,5-Naphthyridine.

Von verschiedenen Forschungsgruppen wurde das Homopolymer Poly(1,5-naphthyridin-2,6-diyl) metallkatalysiert synthetisiert und anschließend analysiert.³² Es konnte gezeigt werden, dass Polynaphthyridine aufgrund ihrer Elektronenaffinität prinzipiell als n-Halbleiter geeignet sein sollten.

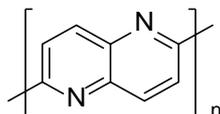


Abbildung 2.7: Struktur von Poly(1,5-naphthyridin-2,6-diyl).

Darüber hinaus belegt eine Vielzahl an Patenten aus den letzten Jahren ein großes Interesse an der Anwendung von Naphthyridin und –Derivaten in organisch-elektronischen Bauelementen.

2.3.2 Naphthobisthiadiazin

Strukturell ist Naphthobisthiadiazin verwandt mit den Akzeptoren Benzothiadiazol und Naphthalindiimid (NDI) und kann als eine Art Hybrid betrachtet werden (Abbildung 2.8).

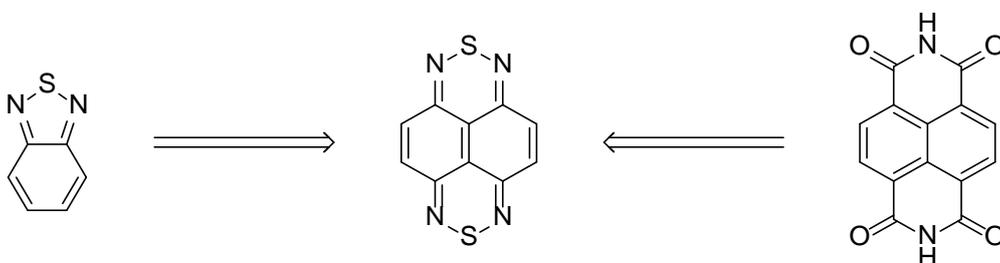


Abbildung 2.8: Naphthobisthiadiazin als struktureller und elektronischer Hybrid zwischen Benzothiadiazol (links) und Naphthalindiimid (rechts).

Benzothiadiazol und NDI wurden bereits vielfach sowohl als Monomer wie auch in Copolymeren in organisch-elektronische Bauteilen eingesetzt. Besonders in Solarzellen zeigen sie aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität gute Akzeptoreigenschaften. Ein Überblick hierzu findet sich in der Literatur.^{33, 34}

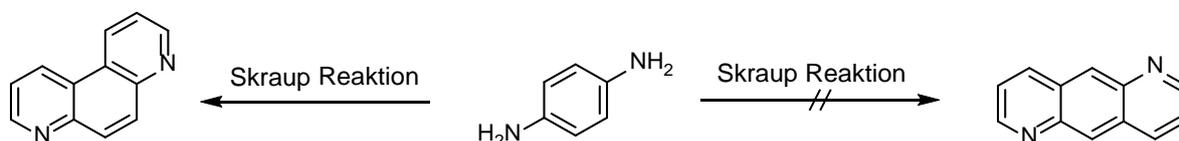
Naphthobisthiadiazin dagegen ist noch wenig erforscht. Erstmals synthetisiert wurde es im Jahre 1978 von Haddon *et al.*³⁵ Mittels ¹H NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich um ein nicht-aromatisches System mit chinoidem Grundgerüst handelt, was 1997

mittels DFT-Rechnungen von Strassner und Fabian bestätigt wurde.³⁶ Das Molekül ist sehr stabil. Es wurden die Kristallstruktur sowie Photoelektronenspektren veröffentlicht, sodass molekulare und elektronische Struktur vollständig aufgeklärt werden konnten.³⁷

Bis heute gibt es keine bekannte Möglichkeit der Funktionalisierung. Dies ist jedoch nötig, um Naphthobisthiadiazin beispielsweise zu polymerisieren, Kreuzkupplungsreaktionen zu unterziehen oder löslich zu machen um es zu prozessieren. Somit stellt die Funktionalisierung ein interessantes Forschungsgebiet dar, da Naphthobisthiadiazin aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften attraktiv für die organische Elektronik ist.

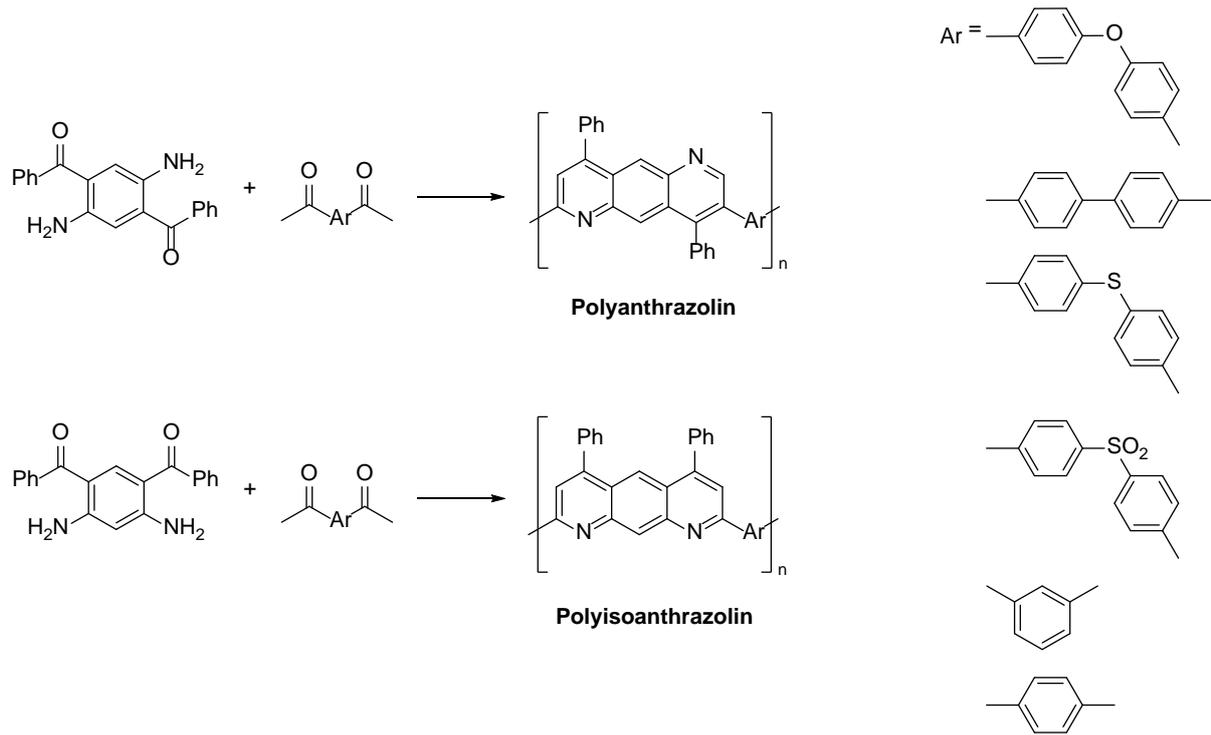
2.3.3 1,5-Anthrazolin

Das gegenüber 1,5-Naphthyridin um ein Ringsystem erweiterte 1,5-Anthrazolin ist in seiner unsubstituierten Form bisher nicht bekannt. Dies lässt sich damit begründen, dass es nicht so einfach wie 1,5-Naphthyridin durch Skraup-Synthese oder andere Zyklisierungsreaktionen mit Aminoaromaten hergestellt werden kann. Schon seit den 1930er Jahren ist bekannt, dass die doppelte Skraup-Reaktion mit Phenylendiamin nicht zum linearen 1,5-Naphthyridin, sondern zum angularen 1,10-Phenanthrolin führt (Schema 2.2).



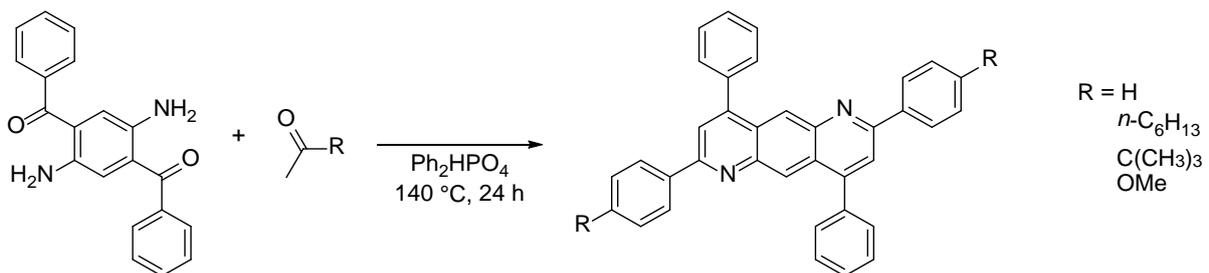
Schema 2.2: Reaktion von Phenylendiamin mit Acrolein.

Die Synthese von an den äußeren Pyridinringen substituierten 1,5-Anthrazolinen jedoch ist bekannt und lässt sich mittels Friedländer-Synthese realisieren. Auf diese Weise wurden von Imai *et al.* bereits in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts sowohl Polyanthrazoline als auch Polyisoanthrazoline synthetisiert (Schema 2.3).³⁸



Schema 2.3: Polymerisation von 1,4- und 1,3-Phenylendiaminen zu den entsprechenden Polyanthrazolinen.

Ebenfalls mittels Friedländer-Synthese haben Jenekhe *et al.* 2003 eine Vielzahl an substituierten 1,5-Anthrazolinen synthetisieren können (Schema 2.4).³⁹ Diese wurden erfolgreich als Elektronentransportmaterialien (ETM, *electron transport material*) in OLEDs verwendet. Neben ihrer guten Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind sie flüssigphasenprozessierbar und aufgrund ihrer thermischen Stabilität auch sublimierbar.



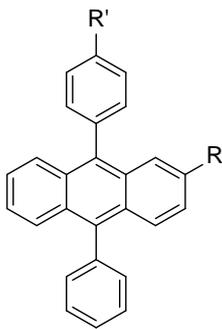
Schema 2.4: Über Friedländer-Synthese zugängliche 2,4,6,8-tetrasubstituierte 1,5-Anthrazoline.

Diese tetrasubstituierten 1,5-Anthrazoline sowie die in Schema 2.3 gezeigten Polyanthrazoline und -isoanthrazoline wurden als ETM in OLEDs mit Poly-(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinyl) als Emitterschicht eingebaut und die Effizienzen wurden verglichen. Die Bildung regelmäßiger, amorpher Filme der kleinen Moleküle wird als

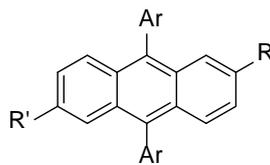
Erklärung herangezogen, dass sie eine höhere Elektronenmobilität sowie ein größeres Ionisationspotential aufweisen.

Diese Ergebnisse belegen, dass Anthrazoline prinzipiell für die Verwendung in elektronischen Bauteilen geeignet sind. Reizvoll wäre jedoch auch die Substitution in 9,10-Position. Damit ließen sich die entsprechenden Anthrazoline mit bereits bekannten 9,10-disubstituierten Anthracenen vergleichen. Hierzu gibt es viele Beispiele in der Literatur. So wurde mittels verschiedenen Kreuzkupplungs- und Reduktionsreaktionen eine Vielzahl an Derivaten synthetisiert. Ein Überblick über einige dieser Verbindungen ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Sie wurden als Matrixmaterialien⁴⁰, bipolare Transportmaterialien⁴¹ und blaue Emitter⁴² verwendet.

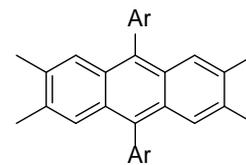
Matrixmaterialien:



R=H, R'=H
R=C(CH₃)₃, R'=H
R=H, R'=C(CH₃)₃
R=R'=C(CH₃)₃



R=R'=H, Ar=2-naphthyl
R=CH₃, R'=H, Ar=2-naphthyl
R=C(CH₃)₃, R'=H, Ar=2-naphthyl
R=R'=C(CH₃)₃, Ar=2-naphthyl



Ar=2-naphthyl
Ar=1-naphthyl

Lochtransportmaterialien:

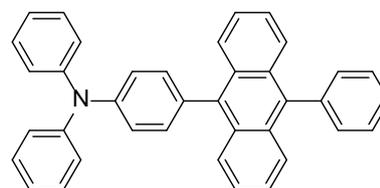
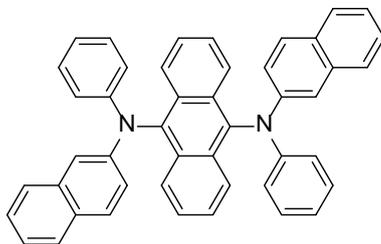
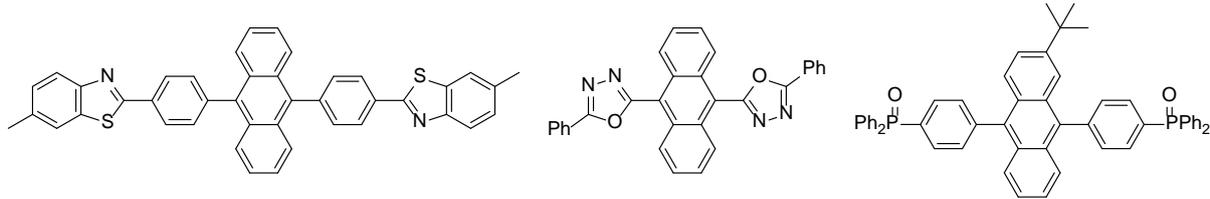


Abbildung 2.9: Übersicht über einige erfolgreich in OLEDs getestete 9,10-disubstituierte Anthracene.

Elektronentransportmaterialien:



Emittermaterialien:

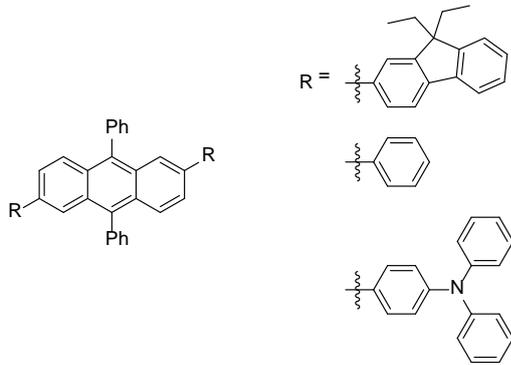


Abbildung 2.9 [Fortsetzung]: Übersicht über einige erfolgreich in OLEDs getestete 9,10-disubstituierte Anthracene.

Aufgrund der Amorphizität dieser Verbindungen konnten stets ideale Schichten erhalten werden, die entscheidend zur Effizienz der OLEDs beitragen. Da sich die entsprechenden Anthrazolinderivate in ihren Packungseigenschaften nicht stark von den Anthracenen unterscheiden sollten, bietet die Entwicklung eines synthetischen Zugangs zu 9,10-disubstituierten 1,5-Anthrazolinen einen vielversprechenden Ansatz für die organische Elektronik.

2.4 Aufbau und Funktionsweise von OLEDs

Zur Demonstration ihrer prinzipiellen Tauglichkeit als funktionale Materialien wurden einige im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen als Matrixmaterialien mit einem phosphoreszenten Emitter in organische Leuchtdioden (OLEDs, engl. *organic light emitting diodes*) eingebaut. Daher erfolgt zum Abschluss dieses Kapitels eine kurze Einführung in den Aufbau und die Funktionsweise von OLEDs.

In Abbildung 2.10, links, ist der schematische Aufbau eines solchen Bauteils dargestellt, während Abbildung 2.10, rechts, die Funktionsweise auf elektronischer Ebene verdeutlicht. Als Substrat dient Glas, Metall oder im Fall von flexiblen Bauteilen ein geeigneter Kunststoff. Als Anode kommt häufig ITO (Indium-Zinn-Oxid, *indium tin oxide*) zum Einsatz, während die Kathode aus verschiedenen möglichen Metallen wie Aluminium, Magnesium, Calcium oder Legierungen wie z.B. Mg/Ag, Ca/Al oder Ba/Al bestehen kann. Zwischen den Elektroden befinden sich verschiedene dünne, idealerweise amorphe organische Schichten mit einer Schichtdicke von 10 bis 100 nm. Diese Schichten können durch Vakuumsublimation oder durch Flüssigphasenprozessierung (Spincoating, Dropcasting, Zonecasting, Inkjet-Druckverfahren) aufgebracht werden.

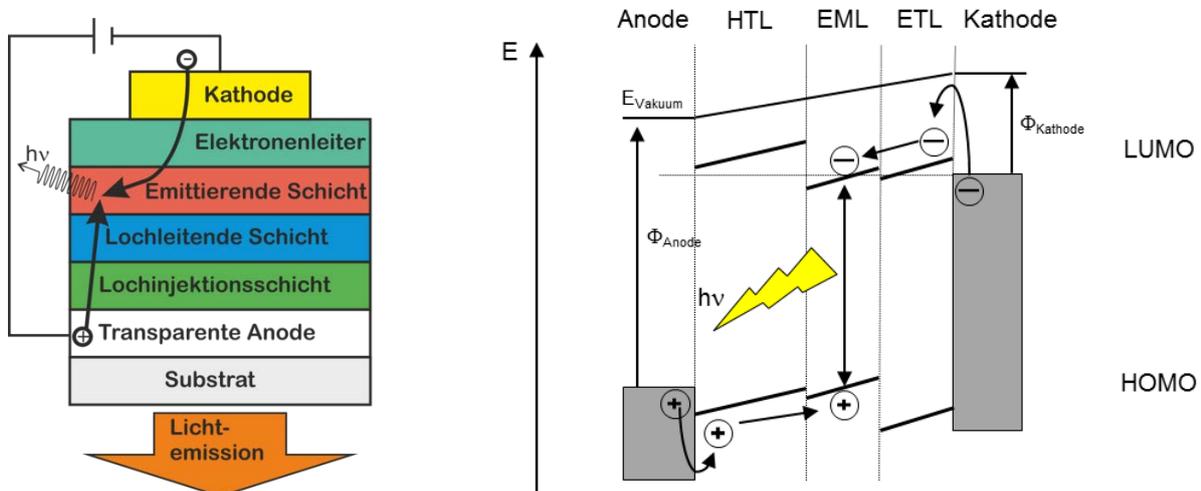


Abbildung 2.10: links: Schematischer Aufbau einer OLED.⁴³ rechts: Vereinfachtes Energieniveauschema einer Dreischicht-OLED bei angelegter Spannung.⁴⁴ Zur Vereinfachung ist das Funktionsprinzip für eine OLED mit undotiertem Emitter gezeigt. (EML = Emissionsschicht oder Emitterschicht, *emission layer*; HTL = Lochtransportschicht, *hole-transport layer*; ETL = Elektronentransportschicht, *electron transport layer*).

Sobald eine Spannung angelegt wird, werden Elektronen und Löcher an den entgegengesetzten Seiten der organischen Schichten injiziert, sodass ein Ladungstransport stattfindet. Wenn sie sich in der Emissionsschicht (EML, *emission layer*) treffen, kommt es zur

Rekombination und dadurch zur Emission von Licht, das charakteristisch für den HOMO-LUMO-Abstand des organischen Materials ist, aus dem die EML besteht. Die EML kann entweder aus einem reinen Emitter oder einem mit einem Triplettemitter dotierten Matrixmaterial bestehen. Als reine Emitter werden häufig Polymere wie Poly-(*para*-phenylene) (PPPs)⁴⁵ oder Poly-(*para*-phenylenvinylene) (PPVs)⁴⁶ oder phosphoreszierende metallorganische Emitter wie Iridium- oder Platin-Komplexe (z. B. Ir(ppy)₃, Pt(ppy)(acac)) eingesetzt.^{44, 47} Letztere haben den Nachteil, dass es zu Triplet-Triplett-Löschung kommen kann, wodurch die Effizienz der OLED reduziert wird.⁴⁸ Des Weiteren sind sie sehr teuer. Werden sie jedoch als Dotant für Matrixmaterialien eingesetzt, benötigt man i. d. R. nur Konzentrationen von unter 10 Gew.%, in optimierten Bauteilen sind sogar Konzentrationen von weniger als 1 % möglich.⁴⁹ In Abhängigkeit vom Matrixmaterial muss der Emitter so ausgewählt werden, dass der HOMO-LUMO-Abstand des Emitters geringer ausfällt. Dadurch, dass für viele Wellenlängenbereiche des sichtbaren Lichts mittlerweile geeignete Dotierungsmaterialien bekannt sind, kann gezielt die gewünschte Wellenlänge und damit die emittierte Farbe der OLED eingestellt werden.

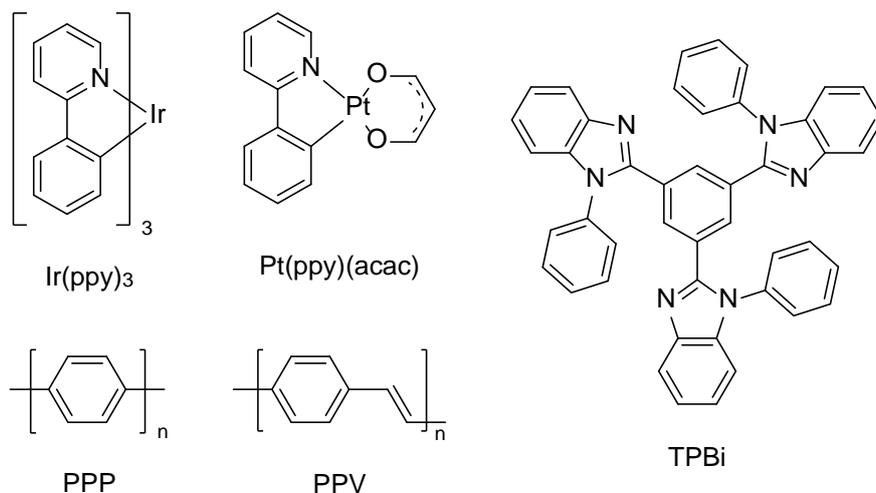


Abbildung 2.11: Überblick über die in Kapitel 2.4 genannten funktionalen Materialien für OLEDs.

Zur Optimierung des Ladungstransports im Bauteil werden verschiedene weitere Schichten eingebracht. So wird die Injektion von Löchern durch eine Lochinjektionsschicht (HIL, *hole injection layer*) verbessert. Zusammen mit der Lochtransportschicht (HTL, *hole-transport layer*, auch lochleitende Schicht genannt, s. Abbildung 2.10) wird dadurch die Injektionsbarriere stufenweise herabgesetzt. Die HIL besteht häufig aus PEDOT:PSS⁵⁰, die HTL meist aus aromatischen Aminen, die gute Lochleitereigenschaften zeigen.

Auf die bereits oben beschriebene Emissionsschicht folgt eine Elektronentransportschicht (ETL, *electron transport layer*). Diese besteht beispielsweise aus Oxadiazolen, metallorga-

nischen Chelatkomplexen oder TPBi (1,3,5-Tris(*N*-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol).⁵¹ Daneben können noch weitere Schichten wie z. B. eine Elektronen- und eine Lochblockschicht aufgebracht werden, die zur Effizienz der OLED beitragen können.⁵²

Aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Materialien, aus denen die beschriebenen Schichten aufgebaut werden können, lassen sich mittlerweile hoch-effiziente OLEDs vieler Emissionswellenlängen des sichtbaren Bereichs herstellen. Die Effizienz ist beispielsweise davon abhängig, wie gut HOMO- und LUMO-Lagen der benachbarten Schichten aufeinander abgestimmt sind und wie gut die chemische, elektrochemische und thermische Stabilität sowie Homogenität und Amorphizität der Schichten der verwendeten Materialien beschaffen ist.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zielsetzung und Auswahl der Zielstrukturen

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger mono- wie polymerer Akzeptor- und Donor-Akzeptor-Verbindungen.

Im Fokus der Betrachtung standen die N-Heterozyklen Naphthyridin **1**, Naphthobisthiadiazin **2** und Anthrazolin **3** (Abbildung 3.1). Ziel war es, diese in strategisch günstiger Position zu substituieren, um neuartige, lösliche, gegebenenfalls donorsubstituierte kleine Moleküle und Polymere zu erhalten, diese zu charakterisieren und auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Der Einsatz in organisch-elektronischen Bauteilen wie OLEDs und Feldeffekttransistoren sollte ihre Eignung als Emitter oder Halbleiter feststellen.

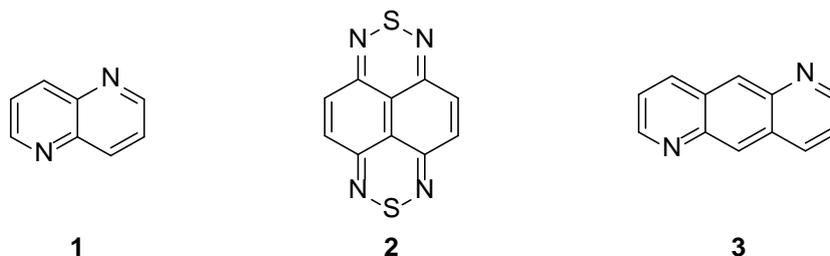


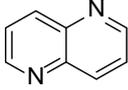
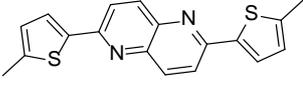
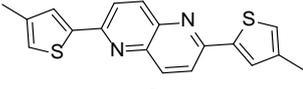
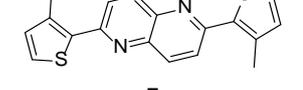
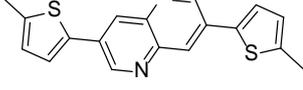
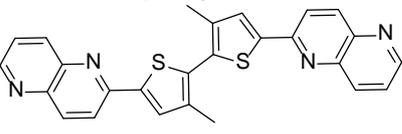
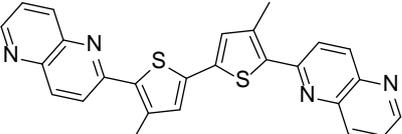
Abbildung 3.1: Struktur der N-Heterozyklen Naphthyridin, Naphthobisthiadiazin und Anthrazolin.

Um eine Auswahl geeigneter Substitutionspositionen und Substituenten treffen zu können, wurden vorab quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, um zu ermitteln, ob die energetische Lage der HOMOs und LUMOs sowie ggf. der Winkel zwischen Akzeptor und Substituent den Anforderungen genügen. Eine Auswahl der Ergebnisse dieser Rechnungen ist in den Tabellen 3.1-3.3 gezeigt.

Bei den in Tabelle 3.1 gezeigten 1,5-Naphthyridinen sollte es sich aufgrund der Lage der Energieniveaus um elektronenhalbleitende Materialien handeln, möglicherweise ist sogar ambipolarer Ladungstransport möglich. Um eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erzielen, muss der Donor alkyliert sein. In einem kleinen Molekül ist aus synthetischer Hinsicht **5** am geeignetsten, da es einfacher zugänglich ist als **6** und im Gegensatz zu **7** und **8** planar zu sein scheint. Interessant für eine spätere Polymerisation ist der Vergleich zwischen **9** und **10**. Während die Alkylseitenkette wenig Einfluss auf den Winkel zwischen Naphthyridin und Thiophen hat, beeinflusst sie den Winkel zwischen den Thiophenringen doch enorm. So liegt der berechnete Winkel zwischen den Thiophenebenen

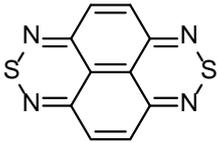
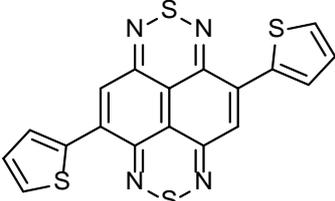
bei 57° (**9**) bzw. 27° (**10**). Für die Polymerisation ist daher aus sterischen Gründen das Monomer **7** besser geeignet. Elektronisch ist der Unterschied nur minimal.

Tabelle 3.1: Berechnete Winkel und Grenzorbitalenergien von Naphthyridin und donorsubstituierten Derivaten (^[a]Synthese literaturbekannt, ^[b]unbekannt; N-T = Naphthyridin-Thiophen, T-T = Thiophen-Thiophen).

Name und Struktur	Winkel	HOMO	LUMO	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
 1 Naphthyridin ^[a]	-	-7,03 eV	-2,20 eV	4,83 eV
 5 2,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin ^[b]	1°	-5,70 eV	-2,26 eV	3,44 eV
 6 2,6-Bis(4-methylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin ^[b]	0°	-5,82 eV	-2,33 eV	3,49 eV
 7 2,6-Bis(3-methylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin ^[b]	15°	-5,82 eV	-2,36 eV	3,46 eV
 8 3,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin ^[b]	25°	-5,83 eV	-2,30 eV	3,53 eV
 9 2,2'-(3,3'-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5,5'-diyl)bis(1,5-naphthyridin) ^[b]	N-T: 10° T-T: 57°	-5,87 eV	-2,46 eV	3,41 eV
 10 2,2'-(4,4'-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5,5'-diyl)bis(1,5-naphthyridin) ^[b]	N-T: 6° T-T: 27°	-5,64 eV	-2,59 eV	3,05 eV

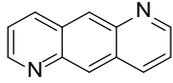
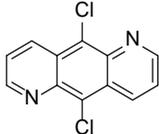
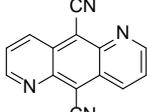
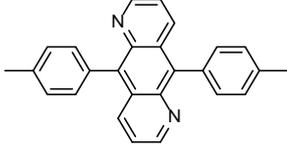
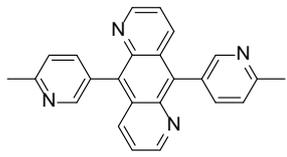
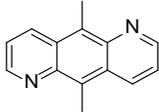
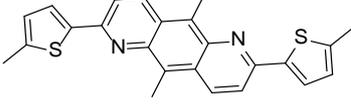
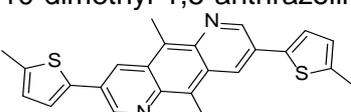
Naphthobisthiadiazin ist durch sein tiefliegendes LUMO ein guter Akzeptor. Durch Substitution mit einem Donor würde das LUMO sogar noch weiter abgesenkt, so dass sich ein höchst interessantes Molekül für den Einsatz in einem elektronischen Bauteil ergäbe.

Tabelle 3.2: Berechnete Winkel und Grenzorbitalenergien von Naphthobisthiadiazin und einem donorsubstituierten Derivat (^[a]Synthese literaturbekannt, ^[b]unbekannt).

Name und Struktur	Winkel	HOMO	LUMO	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
 <p>1 Naphthobisthiadiazin^[a]</p>	-	-5,48 eV	-3,36 eV	2,12 eV
 <p>4 2,6-Bis(thiophen-2-yl)- naphthobisthiadiazin^[b]</p>	55°	-6,46 eV	-3,70 eV	2,76 eV

Der dritte Akzeptor Anthrazolin besitzt ebenfalls eine große Bandlücke. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt, wurden von verschiedenen Forschungsgruppen arylsubstituierte Anthracenderivate erfolgreich in OLEDs eingesetzt. DFT-Berechnungen ergaben, dass sich analoge 1,5-Anthrazoline aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften beispielsweise als Matrixmaterial eignen sollten (Tabelle 3.3). Zudem sind die Verbindungen vermutlich entlang der Biarylachse verdreht, so dass sie wie auch ihre Anthracenanaloga gut löslich und amorph sein sollten, was zusätzlich ihre Tauglichkeit für organisch-elektronische Bauteile unterstreicht.

Tabelle 3.3: Berechnete Winkel und Grenzorbitalenergien ausgesuchter ^[a]literaturbekannter und ^[b]unbekannter 1,5-Anthrazoline.

Name und Struktur	Winkel	HOMO	LUMO	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
 3 1,5-Anthrazolin ^[a]	-	-6,24 eV	-2,56 eV	3,68 eV
 11 9,10-Dichloranthrazolin ^[b]	-	-6,30 eV	-2,97 eV	3,33 eV
 12 9,10-Dicyanoanthrazolin ^[b]	-	-7,11 eV	-3,80 eV	3,31 eV
 13 9,10-Bis(4-methylphenyl)-1,5-anthrazolin ^[b]	70°	-5,84 eV	-2,44 eV	3,40 eV
 14 9,10-Bis(6-methyl-3-pyridyl)-1,5-anthrazolin ^[b]	64°	-6,23 eV	-2,78 eV	3,45 eV
 15 9,10-Dimethyl-1,5-anthrazolin ^[b]	-	-5,86 eV	-2,46 eV	3,40 eV
 16 2,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-9,10-dimethyl-1,5-anthrazolin ^[b]	0°	-5,46 eV	-2,44 eV	3,02 eV
 17 3,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-9,10-dimethyl-1,5-anthrazolin ^[b]	30°	-5,51 eV	-2,52 eV	2,99 eV

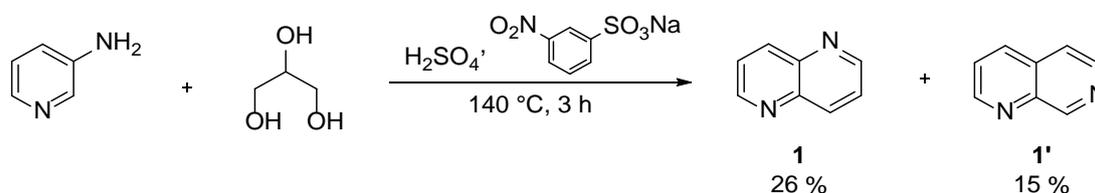
Da es sich bei diesen theoretischen Vorarbeiten jedoch um Gasphasenrechnungen handelt und außerdem intermolekulare Effekte wie van-der-Waals-Wechselwirkungen und π -Überlappung sowie die Morphologie im Festkörper nicht berücksichtigt werden, sind diese Ergebnisse nicht uneingeschränkt auf die Realität übertragbar. Dies wird sich im späteren Verlauf dieses Kapitels beim Vergleich zwischen gerechneten und experimentell bestimmten Werten zeigen.

3.2 Naphthyridin

3.2.1 Synthese von 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin 19

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben ist 1,5-Naphthyridin bereits seit den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts literaturbekannt und synthetisiert worden.^{27, 28} Auch die Funktionalisierung in 2,6-Position ist nicht neu. Für uns ist es insofern interessant, als dass es bisher zwar beispielsweise als Ligand in Chelatkomplexen und auch als Homopolymer verwendet worden ist, jedoch ist bisher keine Funktionalisierung in o. g. Position mit Donorsubstituenten erfolgt. Auch sonst sind keine Derivate bekannt, die je Verwendung in elektronischen Bauteilen fanden. Da jedoch aufgrund theoretischer Betrachtungen diese Anwendung möglich scheint, sollten im Rahmen dieser Doktorarbeit verschiedene donorsubstituierte 1,5-Naphthyridinderivate synthetisiert und auf ihre halbleitenden Eigenschaften hin untersucht werden.

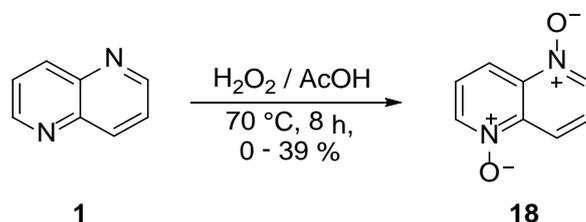
Analog einer dieser Syntheserouten wurde 2,6-Dichlornaphthyridin hergestellt. Zunächst wurde hierzu 3-Aminopyridin in einer Abwandlung der Skraup-Chinolin-Synthese mit Glycerin in halbkonzentrierter Schwefelsäure und *m*-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz umgesetzt.⁵³ Dabei entstanden das Hauptprodukt 1,5-Naphthyridin **1** sowie als Nebenprodukt 1,7-Naphthyridin **1'** in einem Verhältnis von etwa 5:3 (Schema 3.1).



Schema 3.1: Variante der Skraup-Chinolin-Synthese zur Darstellung von 1,5- und 1,7-Naphthyridin.

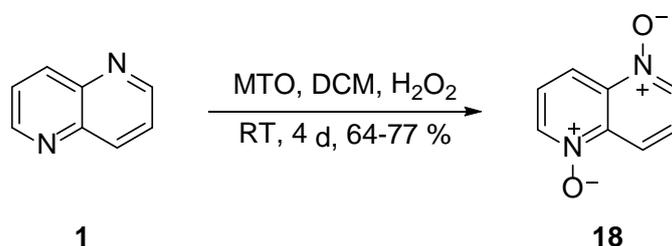
Durch Wasserdampfdestillation und anschließende säulenchromatographische Trennung konnte das gewünschte 1,5-Naphthyridin **1** abgetrennt und in einer Ausbeute von 26 % erhalten werden. Die nachfolgende Oxidation mit Peressigsäure gestaltete sich über-

raschend schwierig. In der Literatur sind Ausbeuten bis zu 50 % angegeben.⁵⁴ Dies konnte einerseits selbst im besten Versuch mit 39 % nicht erreicht werden, andererseits gestaltete sich die Reproduzierbarkeit schwierig (Schema 3.2).



Schema 3.2: Oxidation von 1,5-Naphthyridin zu 1,5-Naphthyridin-*N,N'*-dioxid **18** mittels Peressigsäure.

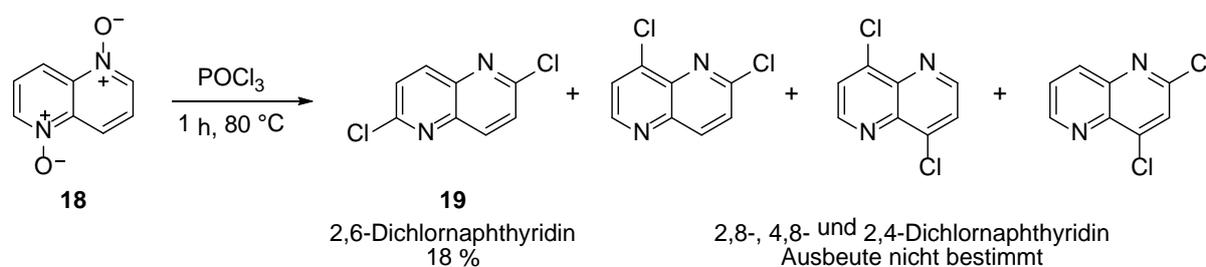
Auch die für Pyridine bekannte Oxidation mittels mCPBA⁵⁵ erwies sich als ungeeignet, da nach etwa 8 h Reaktionszeit zwar Naphthyridinmonooxid entstanden war, dieses jedoch anschließend nur in Spuren zum entsprechenden Dioxid reagierte, sich zum Großteil jedoch zersetzte. Daher wurde die von Sharpless *et al.* für Pyridine entwickelte, durch Methyltrioxorhenium (MTO) katalysierte Oxidation mittels Wasserstoffperoxid gewählt (Schema 3.3).⁵⁶ Es hat sich gezeigt, dass ein vollständiger Umsatz nur erreicht werden kann, wenn sowohl MTO als auch Wasserstoffperoxid in 2 bzw. 3 Portionen entsprechend verteilt über die Reaktionszeit hinzugegeben werden. Diese beläuft sich auf insgesamt 4 Tage. Es wurden Ausbeuten bis zu 77 % erreicht. Eine Aufskalierung bis hin zu einer Ansatzgröße von 5 g Naphthyridin war problemlos möglich. Auch die Aufarbeitung war im Vergleich zu anderen Methoden sehr einfach, da das schwerlösliche Dioxid lediglich abfiltriert und mit Wasser und wenig Aceton gewaschen werden kann.



Schema 3.3: MTO-katalysierte Oxidation von 1,5-Naphthyridin **1** mit Wasserstoffperoxid zum entsprechenden *N,N'*-Dioxid **18**.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 1,5-Naphthyridin-*N,N'*-dioxid **18** und der geringen Reaktivität muss bei der Chlorierung zu einem starken Chlorierungsreagenz gegriffen werden. In der Literatur ist Phosphorylchlorid etabliert zur *ortho*-Chlorierung von Pyridin-*N*-oxiden. Diese

erwies sich auch hier als erfolgreich, jedoch war die Ausbeute mit bis zu 18 % nur mäßig (Schema 3.4). Dies ist auf die vielen Nebenprodukte zurückzuführen, die bei der Reaktion entstehen. Hierzu zählen regioisomere Dichloride wie 2,4-, 4,8- und 2,8-Dichlornaphthyridin sowie Mehrfachchlorierungsprodukte. Deren Bildung konnte auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht verhindert werden (Tabelle 3.4).



Schema 3.4: Chlorierung von 1,5-Naphthyridin-*N,N'*-dioxid **18** zu 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin **19** mit den erwarteten Nebenprodukten.

Tabelle 3.4: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur 2,6-Dichlorierung von 1,5-Naphthyridin-*N,N'*-dioxid.

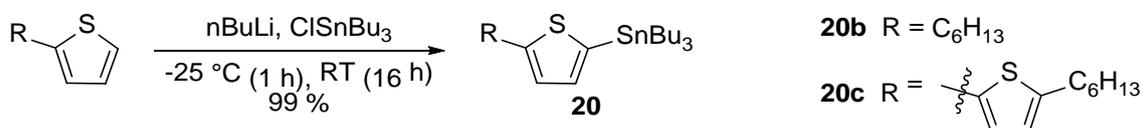
	Chlorierungsreagenz	Base	Lösungsmittel	Bedingungen	Max. Ausbeute
1	POCl ₃	-	-	0 °C → rfx (3 h)	16 %
2	POCl ₃	-	-	0 °C → 80 °C (1 h)	18 %
3	POCl ₃	-	-	0 °C → 80 °C (20 min)	15 %
4	POCl ₃	-	-	0 °C (1 h) → RT (17 h)	12 %
5	POCl ₃	NEt ₃	DCM	0 °C → RT (30 min) → rfx (1 h)	4.5 %
6	POCl ₃	NEt ₃	DCM	0 °C → RT (1 h) → rfx (3 h)	8 %
7	SOCl ₃	-	-	0 °C → RT → 75 °C (1.5 h)	Spuren ⁱⁱ
8	PCl ₅	-	-	Heizgebläse, 10 s	-

ⁱⁱ lt. NMR

3.2.2 Synthese und Eigenschaften donorsubstituierter 1,5-Naphthyridine

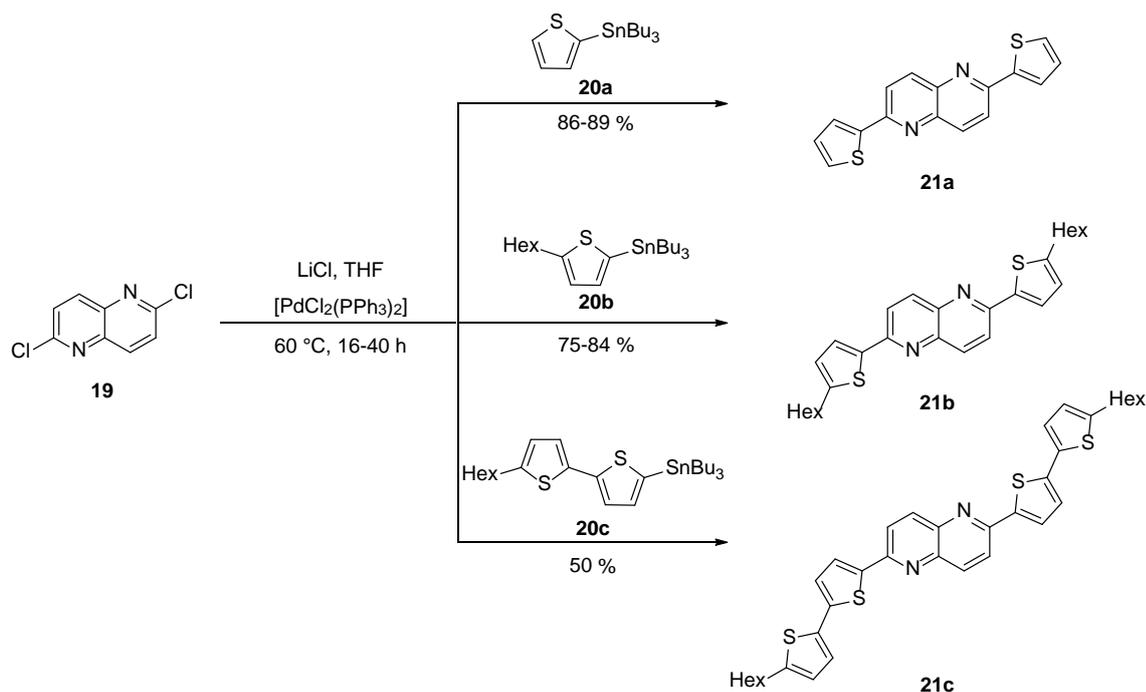
Ausgehend von 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin **19** konnten nun Thiophene als Donoren in 2,6-Position über C-C-Verknüpfungsreaktionen eingeführt werden. Hierzu wurden zunächst entsprechend funktionalisierte Thiophene synthetisiert. Da Singh und Thummel die Stille-Kupplung bereits erfolgreich zur Substitution mit Pyridin eingesetzt haben⁵⁴, wurde diese auch hier verwendet.

Die erforderlichen Stannylthiophene wurden außer im Fall des kommerziell erhältlichen Tributylstannylthiophens **20a** aus den entsprechenden Thiophenen durch Deprotonierung mittels *n*-Butyllithium und anschließender Stannylierung mit Tributylstannylchlorid erhalten (Schema 3.5).⁵⁷ Die Ausbeuten waren jeweils quantitativ.



Schema 3.5: Synthese der Tributylstannylthiophene **20**, die als Edukte für die Stille-Kupplung dienen.

Bei der Stille-Kupplung wurden die so erhaltenen Stannane in Abhängigkeit von ihrer Reaktivität für 16 bzw. 40 h mit 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin und Lithiumchlorid unter Einsatz von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid als Katalysator in trockenem THF unter Rückfluss erhitzt (Schema 3.6).



Schema 3.6: Stille-Kreuzkupplung von 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin mit Tributylstannylthiophenen.

Zwar liefen die Reaktionen allesamt in guter bis hervorragenden Ausbeuten ab, jedoch gestaltete sich die Aufarbeitung dahingehend schwierig, als dass die Entfernung von zinnhaltigen Verunreinigungen sehr aufwändig ist. Die in der Literatur empfohlene Extraktion mittels gesättigter Kalium- oder Caesiumfluoridlösung zeigte wenig Erfolg. Lediglich durch wiederholte Säulenchromatographie konnten die Reste sukzessive entfernt werden.

Die Kristallstrukturen in Kapitel 6.1 zeigen, dass die Moleküle **21a** und **21b** mit einem Winkel von $3,39^\circ$ bzw. $1,66^\circ$ zwischen Naphthyridin- und Thiophenebene annähernd planar sind, wie von den in Tabelle 3.3 vorgestellten Rechnungen vorhergesagt. Daneben ist **21c** zwischen den beiden Thiophenebenen um $13,88^\circ$ und zwischen Naphthyridinebene und der des benachbarten Thiophens um $8,47^\circ$ verdreht. Zwischen der Naphthyridinebene und der des entfernten Thiophens ergibt sich ein Winkel von $20,10^\circ$.

Interessant ist, dass in allen drei Fällen das Schwefelatom des dem Naphthyridin benachbarten Thiophens dem Stickstoff zugewandt ist. Aufgrund des Raumbedarfs der Wasserstoffatome sowohl am Naphthyridin- als auch am Thiophenring einerseits, wegen möglicher N-H-Brückenbindungen zwischen Naphthyridin und H3 des Thiophens andererseits, wäre zu erwarten gewesen, dass sich die Heteroatome voneinander entfernt anordnen. Im Gegensatz dazu sind die Schwefelatome der benachbarten Thiophenringe in **21c** transoid orientiert.

In Abbildung 3.2 ist die Kristallpackung von **21b** gezeigt. Das Molekül ist inklusive der Hexylreste komplett planar und ordnet sich in leicht versetzten Stapeln an, bei denen die übereinanderliegenden Moleküle jeweils π -überlappen.

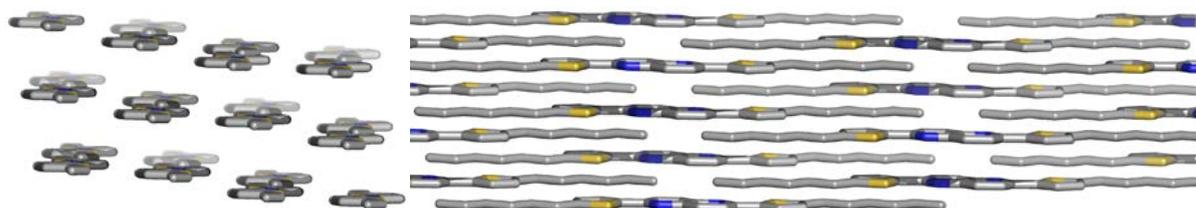


Abbildung 3.2: Kristallpackung von **21b**. Die Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus DCM/Aceton erhalten.

Die Kristallpackung von **21c** ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Hier liegen neben der Verdrehung der Thiophene auch die Hexylketten nicht planar in der Molekülebene. Es ergibt sich ein Fischgrätmuster. In den benachbarten Schichten π -überlappen jeweils die Bithiophene mit dem Naphthyridinkern.

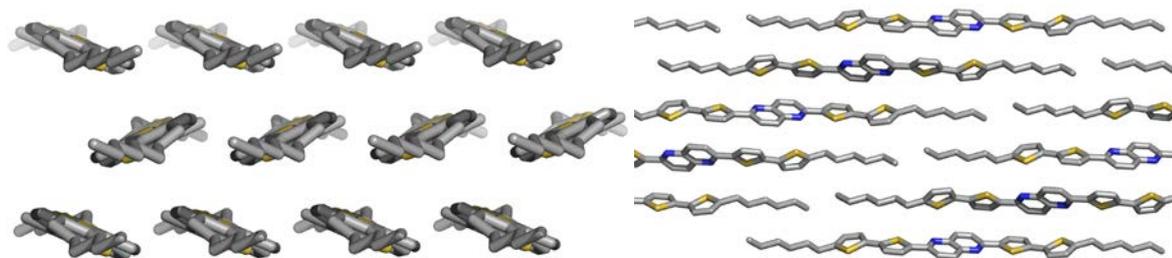
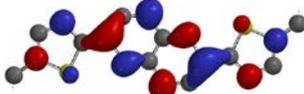
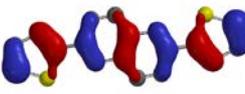
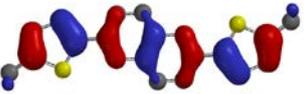
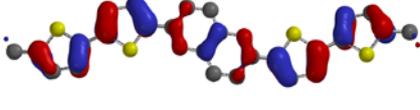


Abbildung 3.3: Kristallpackung von **21c**. Die Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus DCM erhalten.

In Tabelle 3.5 sind die Verteilungen der Elektronendichte der HOMOs und LUMOs der 2,6-disubstituierten Naphthyridine graphisch dargestellt. In den Verbindung **21a** und **21b** sind die HOMOs gleichmäßig über das gesamte System verteilt sind, wohingegen sie in **21c** mehr auf dem Bithiophen-Fragment lokalisiert sind. Dies ist auch zu erwarten, da es sich bei Thiophen um einen elektronenreichen Donor handelt. **21a** und **21b** jedoch sind zu klein, um eine derart ungleichmäßige Elektronenverteilung zu erhalten.

Entsprechend umgekehrt sind die Elektronendichteverteilungen in den LUMOs. Hier befinden sich bei allen drei Verbindungen die größten Orbitallappen am Naphthyridin-Kern.

Tabelle 3.5: Vergleich der Lokalisation der HOMOs und LUMOs der Verbindungen **21a-c**.

Verbindung	21a	21b	21c
LUMO	 -2.06 eV	 -2.26 eV	 -2.49 eV
HOMO	 -5.62 eV	 -5.70 eV	 -5.39 eV

Die Absorptionsspektren (Abbildung 3.4, links) zeigen, dass alle drei Verbindungen fluoreszent sind. Das Absorptionsmaximum befindet sich bei 390 nm **21a** bzw. 403 nm **21b**. Diese leichte Rotverschiebung ist bedingt durch den induktiven Effekt des Hexylrests. Bei **21c** verschiebt sich das Absorptionsmaximum deutlich zu 434 nm, wobei auch die Form der Kurve sich verändert. Die langwelligste Absorption ist hier nicht mehr die intensivste. Insgesamt erklärt die Verlängerung des π -Systems die Rotverschiebung.

Die gleichen Effekte zeigen sich auch im Emissionsspektrum (Abbildung 3.4, rechts). Die Emissionsmaxima befinden sich bei 406 nm (**21a**), 422 nm (**21b**) bzw. 485 nm (**21c**).

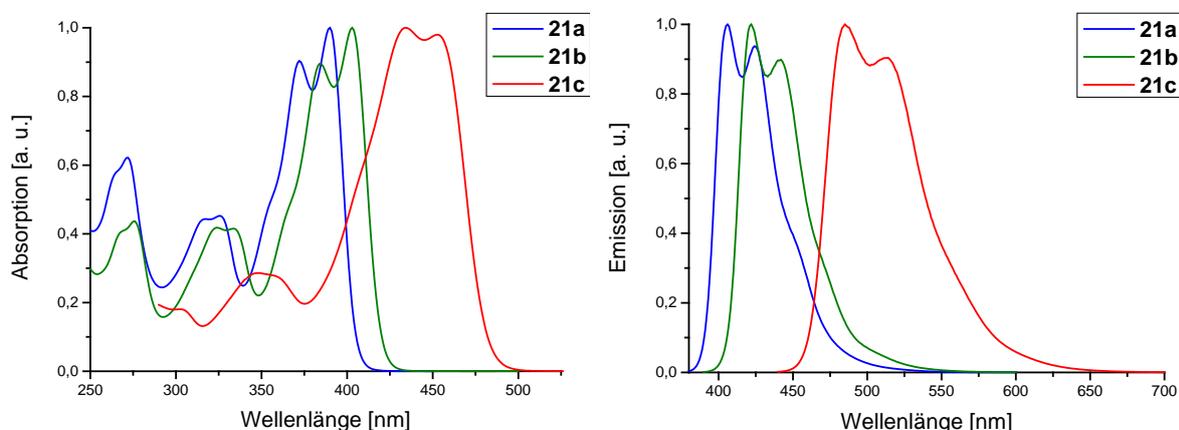


Abbildung 3.4: Absorptions- und Emissionsspektren von **21a-c** in THF.

Mittels Cyclovoltammetrie (CV) wurden des Weiteren die Redoxpotentiale bestimmt. Alle drei Materialien zeigen zwischen -2,27 und -2,00 V eine reversible Reduktion.

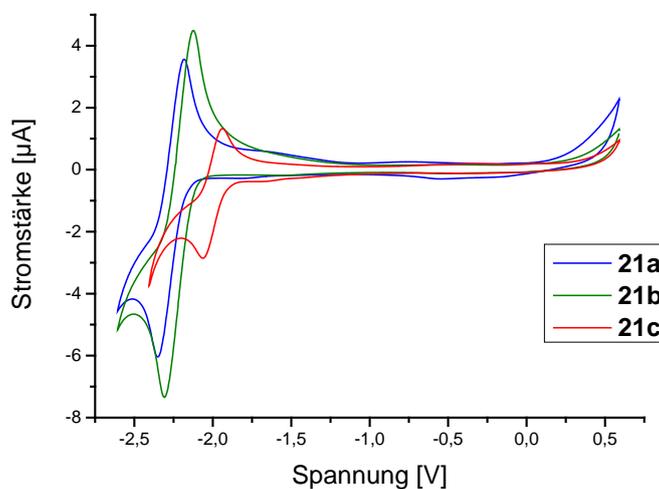


Abbildung 3.5: Cyclovoltammogramme von **21a-c** in THF, kalibriert gegen Fc/Fc^+ .

Aus den experimentellen Daten von CV und UV-Spektroskopie wurden die HOMO- und LUMO-Werte bestimmt und zum Vergleich mit den theoretischen Berechnungen in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Dabei zeigt sich eine deutliche Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den errechneten Werten, was auf zweierlei Ursachen zurückzuführen ist. Einerseits handelt es sich bei den Rechnungen, wie anfangs des Kapitels bereits erwähnt, um Gasphasenrechnungen, die intermolekulare und Lösungsmittelleffekte

außer Acht lassen. Andererseits werden für die experimentellen Werte viele Näherungen gemacht, wie beispielsweise die direkte Umwandlung von V aus den CV-Messungen in eV, und den Wert des Redoxpotentials von Fc/Fc⁺, über den auch in der Literatur diskutiert wird.⁵⁸

Tabelle 3.6: Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Lage der Grenzorbitale der Verbindungen **21a-c**. Die experimentellen Werte der LUMOs ergeben sich aus der Annahme, dass das Redoxpotential von Fc/Fc⁺ -5,1 eV beträgt. Das HOMO wird aus der Differenz zwischen LUMO und der in eV umgerechneten Absorptionskante aus dem Absorptionsspektrum bestimmt.

Verbindung	LUMO _{exp} [eV]	HOMO _{exp} [eV]	LUMO _{theo} [eV]	HOMO _{theo} [eV]
21a	-2.83	-5.89	-2.06	-5.62
21b	-2.88	-5.84	-2.26*	-5.70 ⁱⁱⁱ
21c	-3.10	-5.68	-2.49*	-5.39

Sowohl HOMO- als auch LUMO-Levels liegen demnach z. T. deutlich niedriger als theoretisch angenommen, was für die potentielle Anwendung als Elektronenhalbleiter von Vorteil ist.

3.2.3 Filmbildung und elektrische Charakterisierung

Um festzustellen, ob es sich bei den 2,6-Bis(thiophen-2-yl)-1,5-naphthyridinen wie vermutet um Elektronenhalbleiter handelt, wurde exemplarisch **21b** in verschiedenen Transistoren mit unterschiedlichen Architekturen als Halbleiter eingebaut. Dabei wurden mit Spincoating und Dropcasting zwei verschiedene Methoden der Flüssigprozessierung gewählt. Diese Bauelemente zeigten jedoch keinerlei Transistorverhalten.

Der Grund könnte die hohe Tendenz zur Kristallisation sein, da sich dadurch viele Korngrenzen bilden können, die Ladungstransport verhindern (Abbildung 3.6).

ⁱⁱⁱ berechnet für Methyl-Rest.

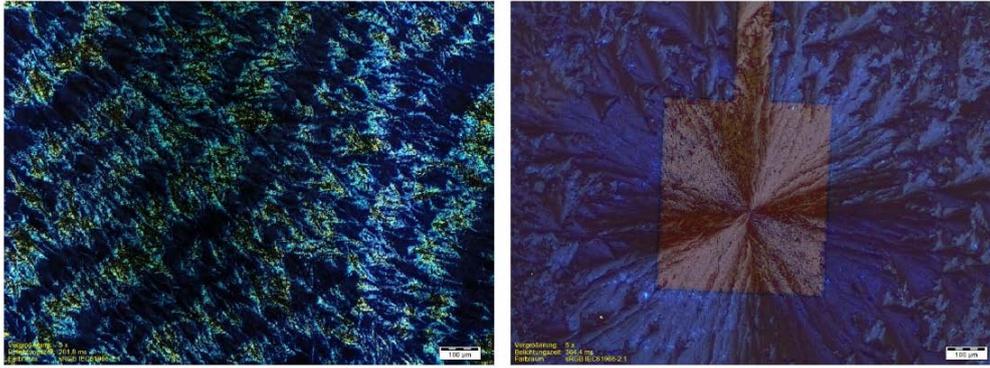


Abbildung 3.6: Mikroskopische Aufnahmen der kristallinen Schichten von **21b** (Milan Alt, KIT).

Da die Schichtdicken in Transistoren jedoch mit bis zu 100 nm verhältnismäßig groß sein müssen, wird dadurch natürlich auch die Bildung von Kristallen gefördert. In OLEDs hingegen werden wesentlich dünnere Schichten aufgebracht, die damit deutlich weniger kristallin sein sollten. Daher und aufgrund der Tatsache, dass die Materialien wie in Kapitel 3.2.2 gezeigt fluoreszent sind, wurde **21b** als Matrixmaterial mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ als Emitter in OLEDs eingebaut.

Die Architektur der hergestellten OLEDs ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Zunächst wurde auch hier versucht, mittels Spincoating funktionierende Bauteile zu erhalten. Dies gelang erneut nicht aufgrund von Kristallisation. Im Gegensatz dazu zeigten die per Vakuumdeposition hergestellten Bauteile das erwartete Leuchtverhalten (Abbildung 3.7, rechts).

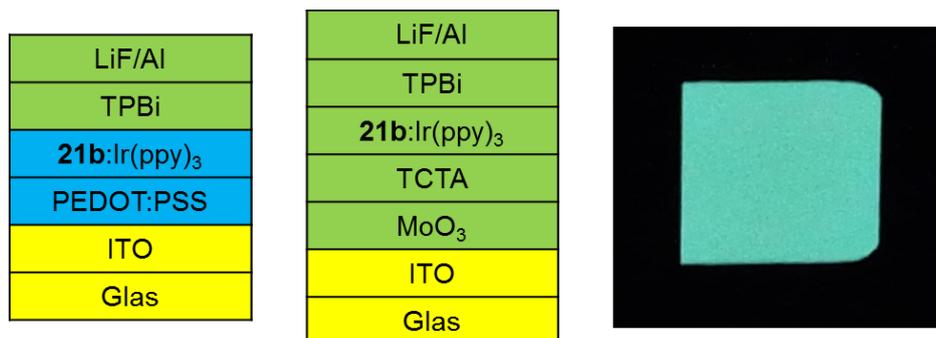


Abbildung 3.7: Architektur der über Spincoating^{iv} und Vakuumdeposition hergestellten OLEDs und Foto einer leuchtenden OLED. Grün unterlegte Felder stehen für aufgedampfte, blau unterlegte für flüssigprozessierte Schichten.

^{iv} Spincoating Parameter:

21b:Ir(ppy)₃ = 91:9; $c_{\text{ges}} = 5 \text{ g/l}$; 150 μl auf einem 25 x 25 mm Substrat

Geschwindigkeit	Beschleunigung	Zeit
1000 rpm	500 rpm/s	45 s
4000 rpm	800 rpm/s	3 s

Resultierende Schichtdicke $d = 30 - 40 \text{ nm}$

Die Auftragung der Kennlinien (Abbildung 3.8) zeigt jedoch, dass es sich um keine sehr guten Matrixmaterialien handelt. Sowohl Stromdichte als auch Leuchtdichte sind verhältnismäßig gering. Die Energieeffizienz ist mit $5,6 \cdot 10^{-2}$ lm/W bei einer Leuchtdichte von $4,6 \text{ cd/m}^2$ niedrig und fällt für höhere Leuchtdichten schnell ab.

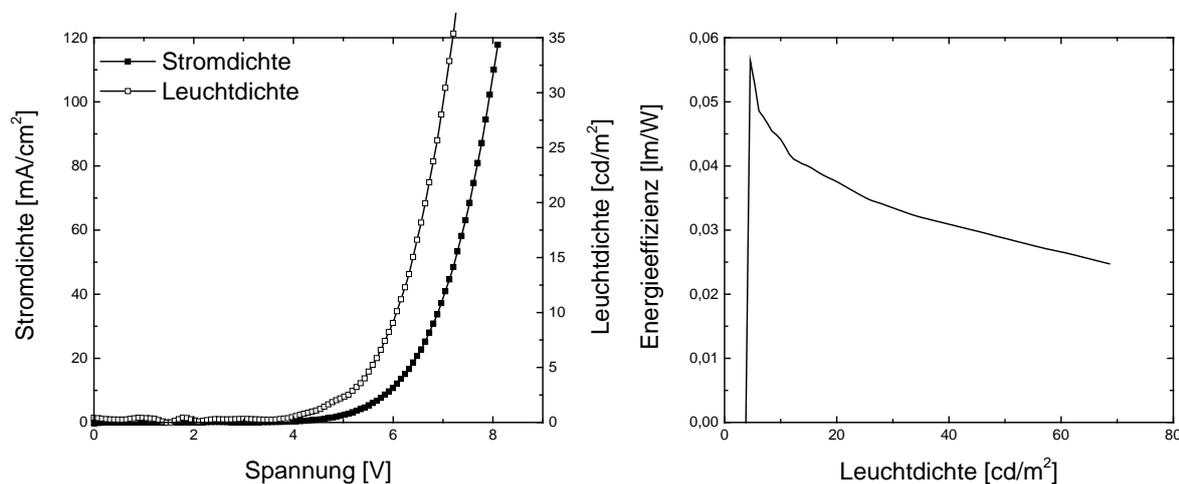


Abbildung 3.8: Kennlinien der vakuumgedampften OLEDs mit **21b** als Matrixmaterial.

Aufgrund der ursprünglichen Intention, die Materialien als Elektronenhalbleiter einzusetzen, war nicht zu erwarten, dass es sich um besonders gute Matrixmaterialien handelt, vor allem, weil das synthetische Design der Verbindungen nicht dorthin gehend ausgelegt war. Dennoch handelt es sich um einen ersten Wegweiser, dass sich 2,6-Bisthiophen-2-yl-1,5-naphthyridine potentiell um eine in der organischen Elektronik einsetzbare Substanzklasse handelt. In Hinblick auf ihre hohe Tendenz zu kristallisieren, könnte das Strukturmotiv dahingehend verändert werden, dass spontane Kristallisation verhindert wird, beispielsweise durch Arylsubstituenten, die eine Verdrillung bewirken.

3.2.4 Monomersynthese und Polymerisation

Um möglichst lineare polymere Naphthyridin-Thiophen-Copolymere zu erhalten, die noch eine akzeptable Löslichkeit aufweisen, musste der Thiophenbaustein dahingehend modifiziert werden, dass sich der löslichkeitsvermittelnde Alkylrest in 3- oder 4-Position am Thiophen befindet und die Polymerisation über die 5-Position erfolgen kann. In 3-Position alkylierte Thiophene bieten sich an, um möglichst wenig sterische Abschirmung während der Polymerisation zu haben. Die über DFT-Rechnung (Tabelle 3.3) ermittelten Winkel zwischen den entsprechenden Biarylachsen sind in Abbildung 3.9 angegeben. Da keine Polymere gerechnet werden können, wurde sich auf die Einheit Naphthyridin-Thiophen-Thiophen-

Naphthyridin beschränkt. Trotz der Symmetrie des Moleküls ergibt sich demnach ein Unterschied in den beiden Winkel zwischen Naphthyridin und Thiophen des selben Moleküls. In Verbindung **9** (Abbildung 3.9, links) beträgt dieser Winkel 10° bzw. 1° . Diese Werte unterscheiden sich kaum von denen der Verbindung **10** (Abbildung 3.9, rechts), bei der sie 8° und 4° betragen. Jedoch steht dem der große Unterschied zwischen den zentralen Winkeln zwischen den Thiophenen gegenüber. In Verbindung **9** beträgt dieser 57° , in **10** jedoch lediglich 27° . Daher sollte in **10** die Konjugation und somit der Ladungstransport besser sein.^v

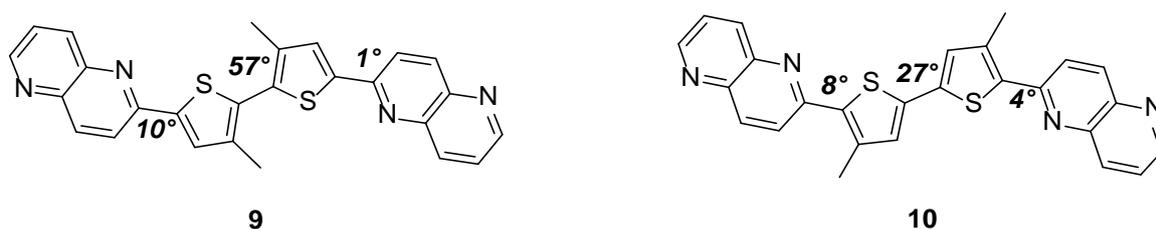
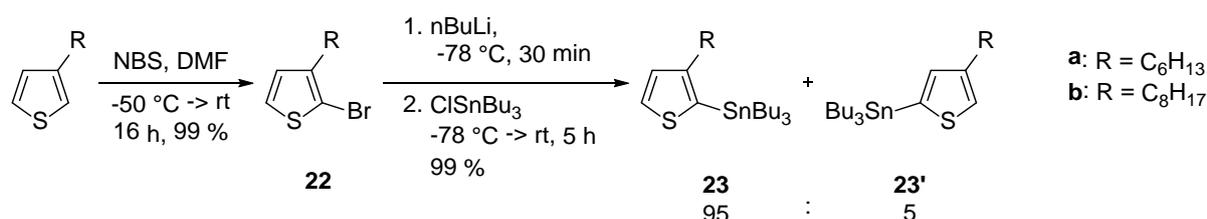


Abbildung 3.9: Verdrillung entlang der Biarylachsen zwischen den Thiopheneinheiten sowie zwischen Thiophen und Naphthyridin im Vergleich der Modellverbindungen **9** und **10**.

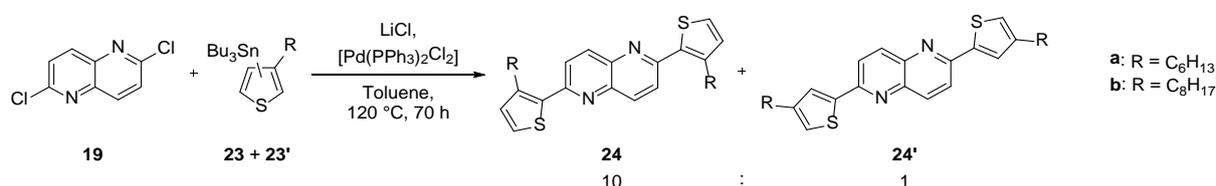
Um bei der bereits bewährten Stille-Kupplung zu bleiben, wurden 3-Alkylthiophene bromiert und anschließend stanniiert.^{59, 60} Hierbei kam es – vermutlich bei der Lithiierung – zur Bildung von Regioisomeren (Schema 3.7). Laut NMR-Signal wurde ein Gemisch im Verhältnis von ~95:5 der regioisomeren Stannane erhalten (Integral der Thiophenbenachbarten CH_2 -Gruppe).



Schema 3.7: Isomerenbildung bei der Stannylierung von 2-Brom-3-alkylthiophen.

^v Diese Rechnungen haben sich nach Analyse der von 2,6-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **24a** erhaltenen Kristalle bestätigt (Kapitel 6.1). Der Winkel zwischen Naphthyridin und Thiophen beträgt demnach $6,57^\circ$. 2,6-Bis(5-brom-3-octylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **25** (Kapitel 5.3.5.2) ist mit einem Winkel von $0,63^\circ$ sogar annähernd planar. Überraschend ist, dass bei **25** als einzigem Molekül dieser Substanzklasse die Heteroatome S und N auf entgegengesetzten Seiten liegen. Dies ist vermutlich auf die Länge der Alkylkette zurückzuführen.

Da es sowohl aufgrund des geringen Unterschieds in der Polarität der beiden Isomere nicht möglich, des Weiteren aufgrund der großen Toxizität nicht empfehlenswert ist, diese säulenchromatographisch zu trennen, wurde das so erhaltene Gemisch nach Extraktion und Trocknung in der anschließenden Stille-Kupplung ohne weitere Aufreinigung eingesetzt (Schema 3.8). Zunächst wurden in THF als Lösungsmittel dieselben Bedingungen gewählt wie für die kleinen Moleküle **21a-c**. Dabei reagierte vermutlich aus sterischen Gründen lediglich Isomer **23'**. Bei verschärften Reaktionsbedingungen in Toluol bei 120 °C konnte zwar vollständiger Umsatz erreicht werden, jedoch reagierte auch hier bevorzugt **23'** ab; dadurch kam es zu einer Anreicherung des unerwünschten 2,6-Bis(4-alkylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridins **24'**. Dessen Abtrennung vom Hauptprodukt 2,6-Bis(3-alkylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **24** war aufgrund des zu geringen Unterschieds in der Polarität nicht möglich.

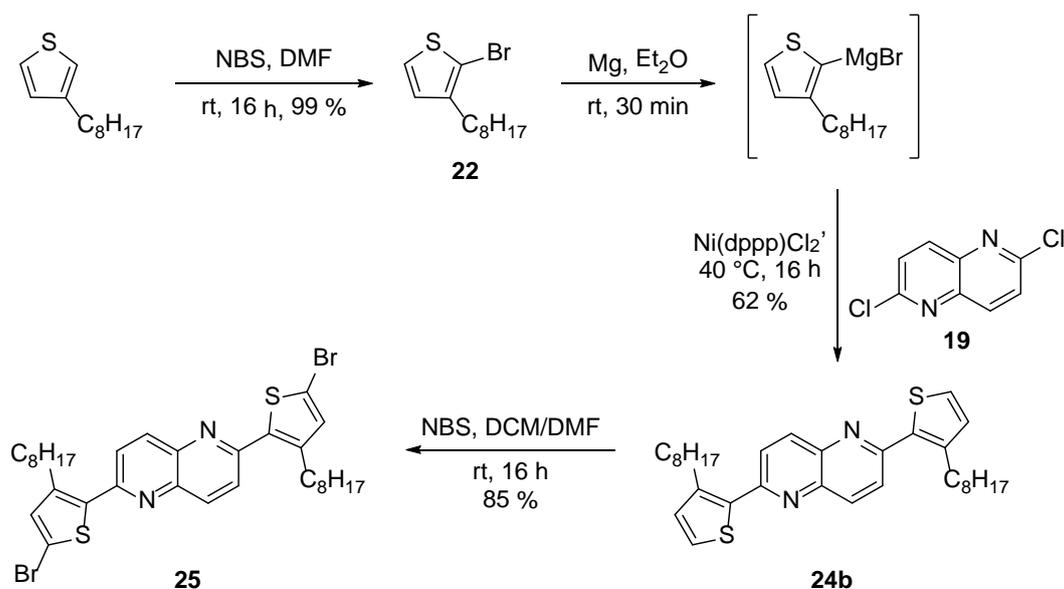


Schema 3.8: Anreicherung von 2,6-Bis(4-alkylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **24'** bei der Stille-Kupplung von 2,6-Dichlornaphthyridin mit einem Gemisch der Alkyl-tributylstannylthiophene **23** und **23'**.

Aus diesem Grund wurde der Syntheszugang über Stille-Kupplung verworfen und stattdessen ein anderer Weg über Kumada-Kupplung gewählt (Schema 3.9).

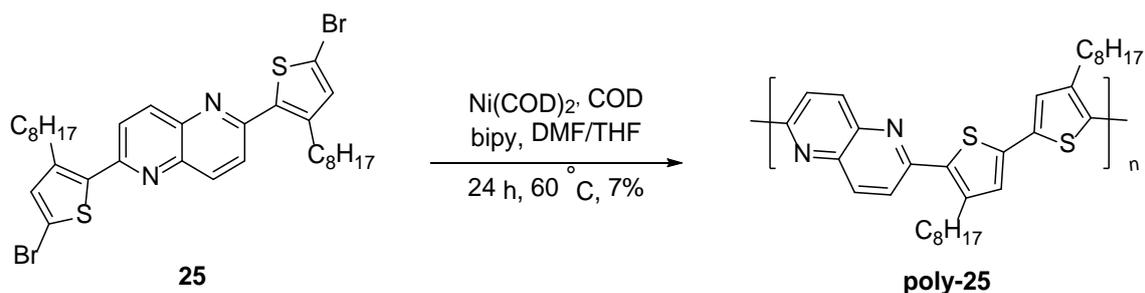
Hierzu wurde 2-Brom-3-alkylthiophen in einer Grignardreaktion in das entsprechende Magnesiumbromid überführt⁶¹, zu einer Lösung von 2,6-Dichlornaphthyridin und [1,3-Bis(diphenylphosphin)propan]dichlornickel(II) (NiCl₂(dppp)) gegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. In einer Ausbeute von 62 % konnte allein das gewünschte 2,6-Bis(3-alkylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin gewonnen werden. Dieses wurde in DMF und DCM gelöst, mit einer Lösung von 2 Äquivalenten NBS versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.⁶² 2,6-Bis(5-brom-3-alkylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in 85 % Ausbeute erhalten werden.

Zwar war die Gesamtausbeute im Vergleich zur Synthese über Stille-Kupplung geringer, jedoch gestaltete sich die Aufarbeitung einfacher, da nur in geringem Maße Nebenprodukte anfielen. Des Weiteren ist die Syntheseroute um eine Stufe kürzer und durch die Vermeidung von Stannanen wesentlich weniger giftig.



Schema 3.9: Vollständige Sequenz zur Synthese von Verbindung **25**.

Die auf diesem Wege erhaltenen isomerenreinen Verbindungen konnten im Folgenden nach Yamamoto-Bedingungen polymerisiert werden (Schema 3.10).⁶³ Hierzu wurden unter inerten Bedingungen eine Mischung aus Ni(COD)_2 , COD und 2,2'-Bipyridin in DMF für 30 Min. auf 50 °C gerührt. Zu dieser tiefblau-schwarzen Lösung wurde eine Lösung des Monomers **25** in THF gegeben und für 24 h auf 70 °C erwärmt. Nach sukzessiver Extraktion mit Methanol, Aceton und Chloroform konnten aus der Chloroformfraktion 18 mg eines rot-braunen Polymers erhalten werden. Das GPC-Spektrum lieferte zwei diskrete Peaks mit einem mittleren Molekulargewicht von 5400 bzw. 2500 g/mol und einer Molekulargewichtsverteilung von 1,1 bzw. 1. Diese diskreten Peaks deuten auf einen unvollständigen Reaktionsablauf hin. Durch Verlängerung der Reaktionszeit ließen sich die Polymerketten möglicherweise verlängern. Da sich schon früh herausgestellt hatte, dass die Polymerisation vermutlich durch Koordination des Nickelkatalysators in die Stickstoff-Schwefel-Bucht des Monomers gehemmt wird, besteht hier weiterer Optimierungsbedarf beispielsweise durch eine Erhöhung der Katalysatormenge und Verlängerung der Reaktionszeit.



Schema 3.10: Polymerisation von **25** nach Yamamoto zu **poly-25**.

Das Polymer war neben Chloroform auch in THF und DCM löslich und zeigte eine starke orangefarbene Fluoreszenz. Gegenüber dem kleinen Molekül **21b** ist eine deutliche bathochrome Verschiebung in der Absorption zu beobachten (Abbildung 3.10, links). Das Absorptionsmaximum verschiebt sich um 44 nm von 409 nm zu 453 nm.

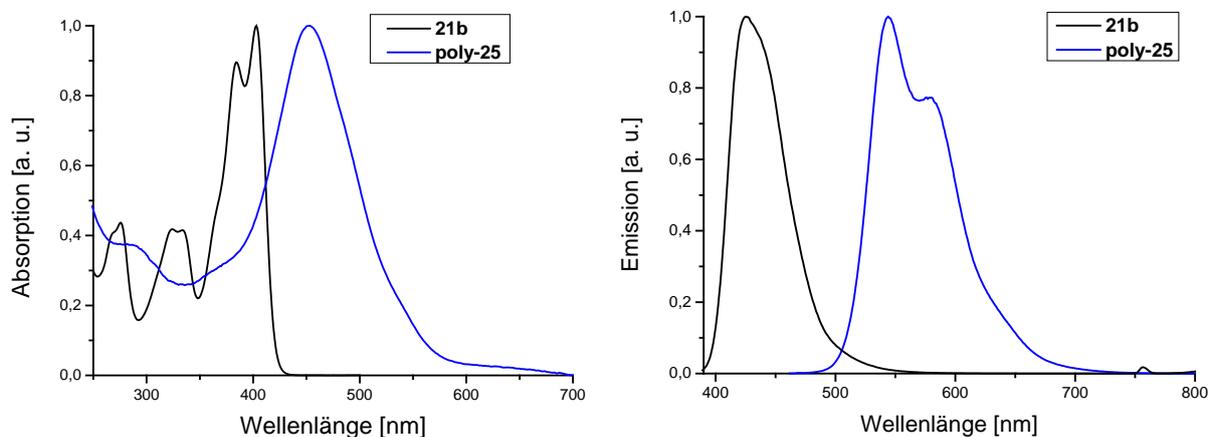


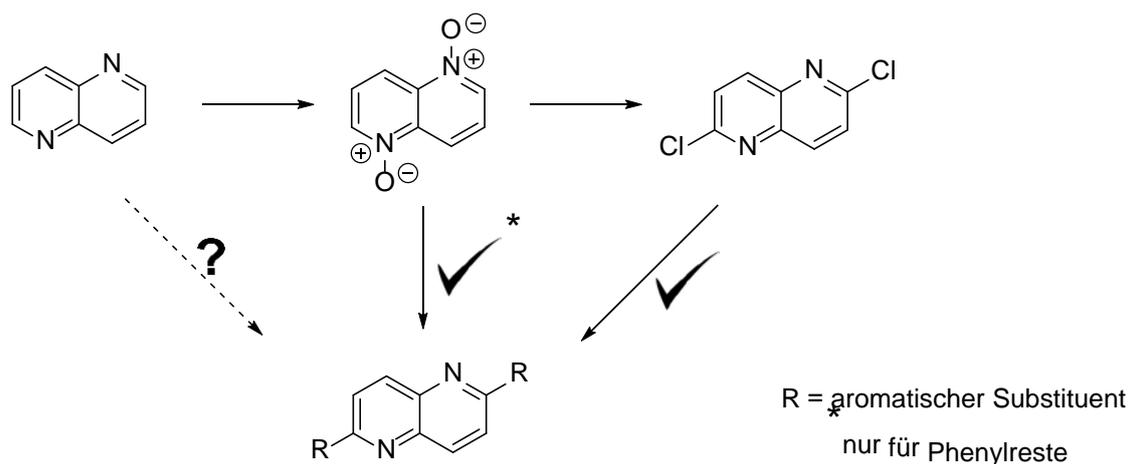
Abbildung 3.10: Absorptions- und Emissionsspektren von **21b** und **poly-25** im Vergleich.

In Abbildung 3.10, rechts, ist das Emissionsspektrum der beiden Verbindungen gezeigt. Hier ist die bathochrome Verschiebung mit 117 nm noch deutlicher. Der Grund dafür ist die Vergrößerung des konjugierten π -Systems.

Die Untersuchungen hinsichtlich der halbleitenden Eigenschaften und dem damit möglichen Einsatz in organischen Solarzellen stehen aus zeitlichen Gründen noch aus.

3.2.5 CH-Bindungsspaltung und direkte Funktionalisierung an Naphthyridin und Naphthyridin-*N,N'*-dioxid

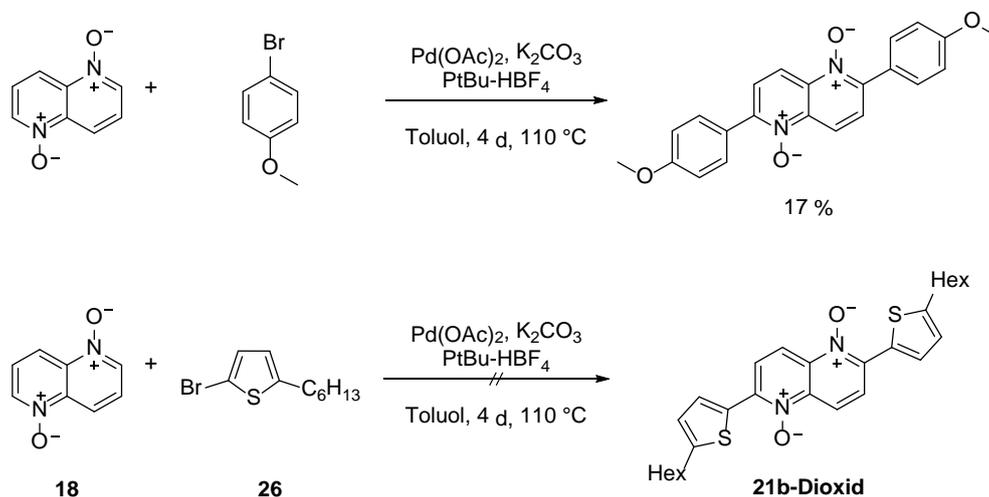
Um die ineffiziente Synthese von 2,6-Dichlornaphthyridin zu umgehen, gab es zwei Ansätze entlang der Syntheseroute, an der angesetzt wurde (Schema 3.11). Einerseits analog der Bachelorarbeit von R. Maceicyk⁶⁴ mittels Palladium-katalysierter Funktionalisierung von Naphthyridin-*N,N'*-Dioxid, andererseits direkte Funktionalisierung von 1,5-Naphthyridin.



Schema 3.11: Synthetische Zugangsmöglichkeiten zu 2,6-disubstituierten 1,5-Naphthyridinen.

Über die direkte Funktionalisierung von Pyridin-*N*-Oxiden Fagnou *et al.* berichtet.⁶⁵ Heterozyklische Systeme wie Thiophene als Kupplungspartner wurden dabei jedoch nicht untersucht.

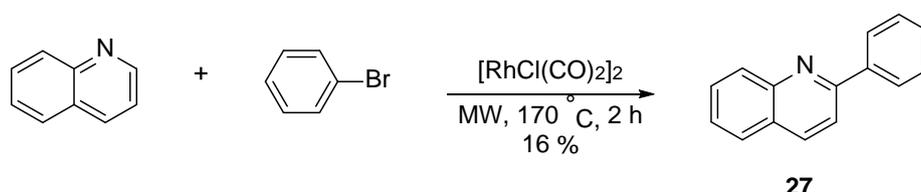
Maceicyk konnte bei der Palladium-katalysierten Kupplung von Naphthyridin-*N,N*-Dioxid mit 4-Bromanisol das gewünschte Produkt in 17 % Ausbeute erhalten. Unter identischen Bedingungen erfolgte mit 2-Brom-5-hexylthiophen kein Umsatz zu **21b-Dioxid** (Schema 3.12).



Schema 3.12: Versuch der Synthese von **21b-Dioxid** analog der direkten Funktionalisierung von 1,5-Naphthyridin-1,5-dioxid mit Anisol.

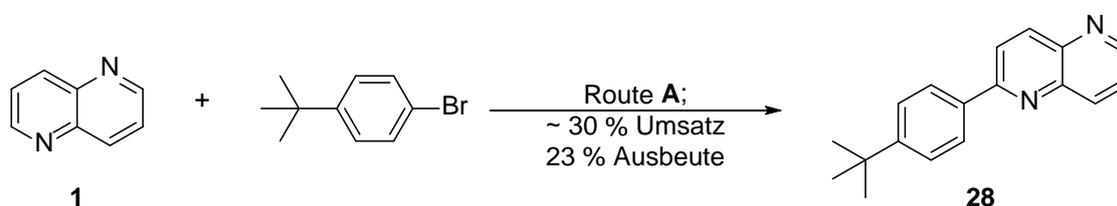
Der schnellste Zugang zu 2,6-disubstituierten Naphthyridinen wäre jedoch offensichtlich eine direkte CH-aktivierende Reaktion am unsubstituierten Naphthyridin.

In der Literatur finden sich verschiedene Möglichkeiten, Pyridine und Chinoline auf diesem Wege zu funktionalisieren. Zum einen mittels Di- μ -chlortetracarbonyldirhodium(I) und Brombenzolen als Kupplungsreagenz in 1,4-Dioxan unter erhöhtem Druck bei 170 °C in der Mikrowelle (Route **A**).⁶⁶ An Chinolin gelang die Reaktion mit einer Ausbeute von 16 % (Schema 3.13).



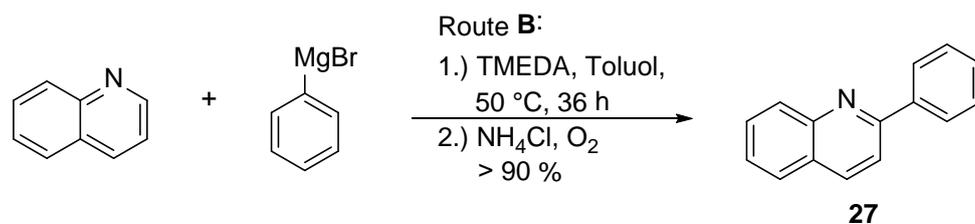
Schema 3.13: Direkte Rh(I)-katalysierte Kupplung von Phenylbromid an Chinolin (Route **A**).

Die Übertragung auf 1,5-Naphthyridin war jedoch nur mäßig erfolgreich. Unter den genannten Bedingungen konnte lediglich das Monokupplungsprodukt **28** erhalten werden (Schema 3.14). Die Ausbeute an isolierter Reinsubstanz betrug 23 %. Disubstituiertes Produkt konnte auch bei einer Steigerung der eingesetzten Menge an 4-*tert*-Butylbrombenzol auf 6 Äquivalente nicht beobachtet werden.



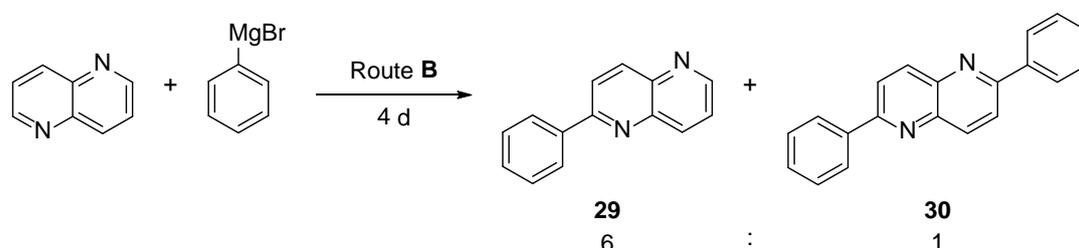
Schema 3.14: Rhodium-katalysierte Kupplung von 1,5-Naphthyridin mit *tert*-Butylbrombenzol zum Monokupplungsprodukt **28**.

Eine weitere getestete Möglichkeit der direkten Funktionalisierung läuft mittels Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Phenylmagnesiumbromid in Toluol für 1,5 Tage bei 50 °C und anschließender Oxidation mittels Luftsauerstoff (Route **B**) (Schema 3.15).⁶⁷ Auch hier wurde zunächst erfolgreich die publizierte Reaktion an Chinolin nachvollzogen. Sie lief mit hervorragenden 90 % fast quantitativ ab.



Schema 3.15: TMEDA-unterstützte direkte Phenylierung von Chinolin.

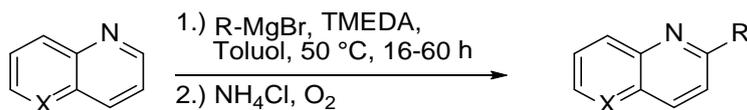
Bei der Reaktion von 1,5-Naphthyridin mit Phenylmagnesiumbromid konnte nach 4 Tagen Reaktionszeit vollständiger Umsatz des Naphthyridins beobachtet werden. Das Verhältnis von mono- zu disubstituiertem Produkt betrug nach Auswertung der Massenspur der UPLC-MS-Messung etwa 6:1 (Schema 3.16).



Schema 3.16: TMEDA-unterstützte Kupplung von Phenylmagnesiumbromid mit 1,5-Naphthyridin.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte N. Wollscheid in seiner Bachelorarbeit diese Synthese zunächst an Chinolin optimieren und auf Naphthyridin übertragen. Weiterhin sollte die Substitution an Chinolin und schließlich an Naphthyridin mit Thienylmagnesiumbromid erfolgen (Tabelle 3.7).⁶⁸ Lediglich die direkte Funktionalisierung von Chinolin mit Phenyl- und 4-*tert*-Butylphenylmagnesiumbromid lieferte gute bis sehr gute Ergebnisse (Ansatz C und D). Die Substitution mit Thiophen war ebenfalls erfolgreich, wenn auch mit mäßiger Ausbeute (Ansatz A). Hingegen zeigte die Reaktion mit 3-Hexylthiophen-2-ylmagnesiumbromid keinen Umsatz, vermutlich kommt es hier zu sterischer Hinderung durch die Hexyl-Seitenkette (Ansatz B). Auch ließ sich keine der Reaktionen auf Naphthyridin übertragen (Ansatz E und F).

Tabelle 3.7: TMEDA-vermittelte Kupplung von Chinolin und 1,5-Naphthyridin mit Grignardreagenzien.



Ansatz	X	Rest	Ausbeute
A	CH	Thiophen-2-yl	12 %
B	CH	3-Hexylthiophen-2-yl	0 %
C	CH	Phenyl	93 %
D	CH	4- <i>tert</i> -Butylphenyl	66 %
E	N	Phenyl	0 %
F	N	4- <i>tert</i> -Butylphenyl	0 %

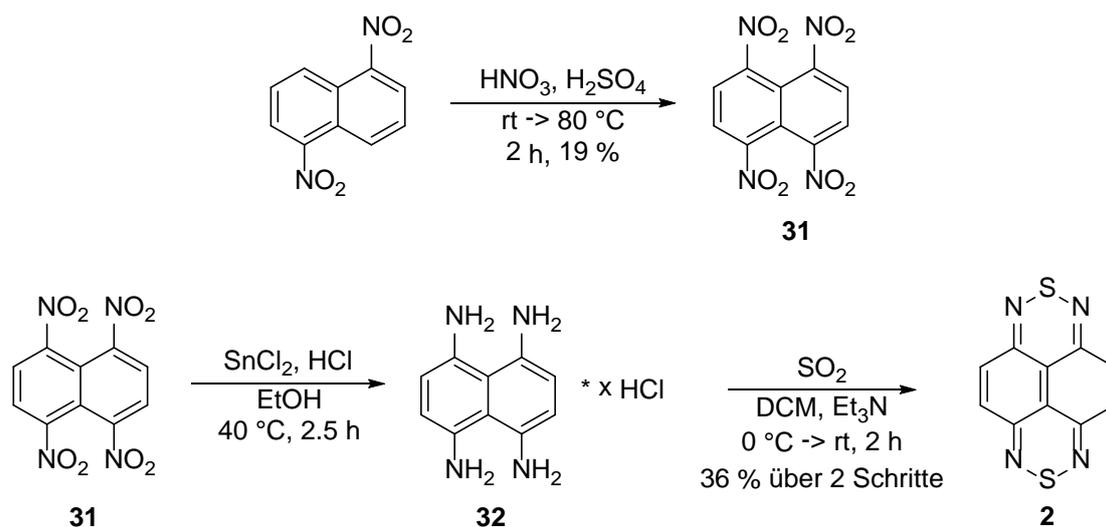
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine direkte Funktionalisierung von 1,5-Naphthyridin prinzipiell möglich ist. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen besteht noch Optimierungsbedarf.

3.3 Naphthobisthiadiazin

3.3.1 Synthese und Charakterisierung von Naphthobisthiadiazin

Naphthobisthiadiazin ist ein starker Akzeptor mit chinoider Struktur. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, handelt es sich sowohl in Bezug auf Struktur als auch seine elektronischen Eigenschaften um einen Hybriden zwischen den Akzeptoren Benzothiadiazol und Naphthalindiimid (NDI), die bereits hinreichend in organisch-elektronischen Bauteilen auf ihre Eigenschaften hin untersucht worden sind (s. Abbildung 2.8).^{33, 34}

Analog der literaturbekannten Syntheseroute wurde Naphthobisthiadiazin ausgehend von 1,5-Dinitronaphthalin hergestellt (Schema 3.17).^{35, 69} Hierzu wurde das Edukt mittels Nitriersäure in 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin **31** überführt, durch Zinnchlorid in salzsaurem Milieu reduziert zu **32** und anschließend durch Schwefeldioxid ins gewünschte Produkt überführt.



Schema 3.17: Synthese von Naphthobisthiadiazin **2**.

Es handelt sich bei Naphthobisthiadiazin um einen dunkelgrünen, metallisch glänzenden Feststoff, der bei 501 nm ein Absorptionsmaximum aufweist.

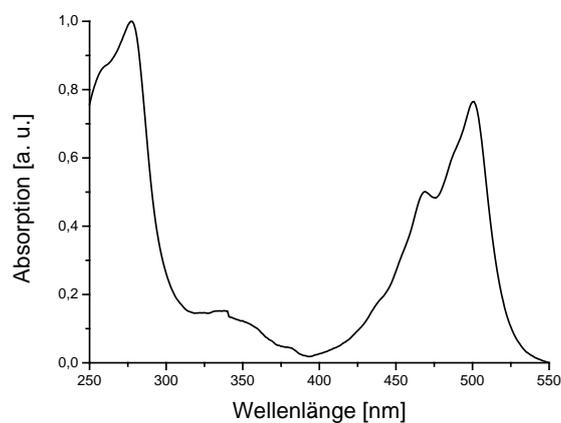


Abbildung 3.11: Absorptionsspektrum von Naphthobisthiadiazin.

Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 4,47 ppm. Dies belegt die chinoide Struktur von Naphthobisthiadiazin.

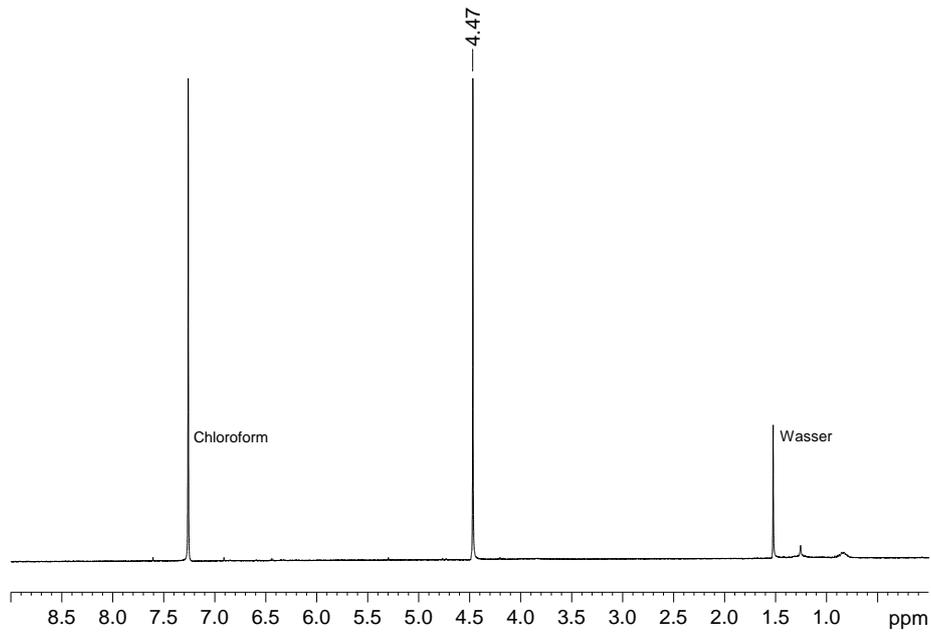


Abbildung 3.12: ^1H NMR-Spektrum von Naphthobisthiadiazin.

In Abbildung 3.13 ist das CV-Spektrum gezeigt. Es zeigt zwei reversible Reduktionen bei -1,34 V bzw. -1,81 V und eine reversible Oxidation bei 0,36 V. Zudem findet eine irreversible Oxidation bei 0,58 V statt. Beim Zurückfahren der Spannung von +0,75 V in negative Spannungsbereiche tritt zudem eine Reduktion bei 0,06 V auf zu der es kein Oxidationssignal gibt.

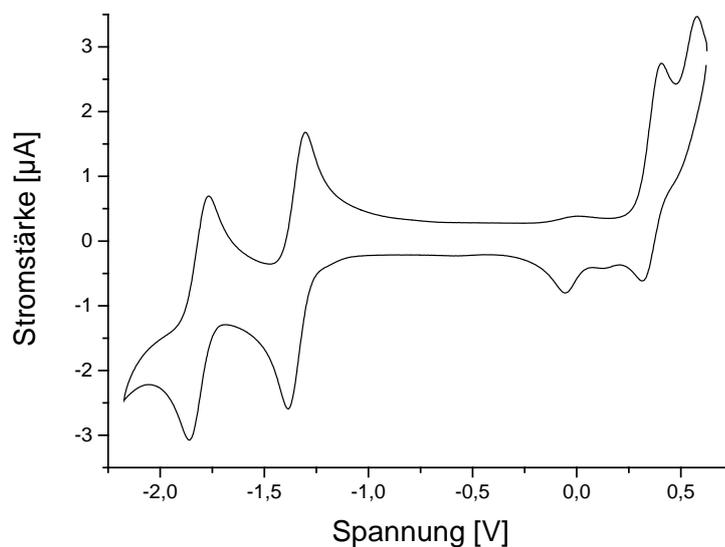
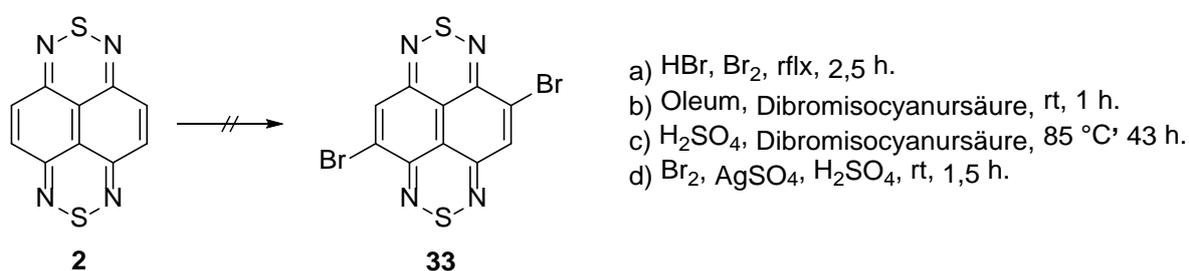


Abbildung 3.13: CV-Spektrum von Naphthobisthiadiazin **2**.

3.3.2 Versuch der Synthese von 2,6-disubstituiertem Naphthobisthiadiazin

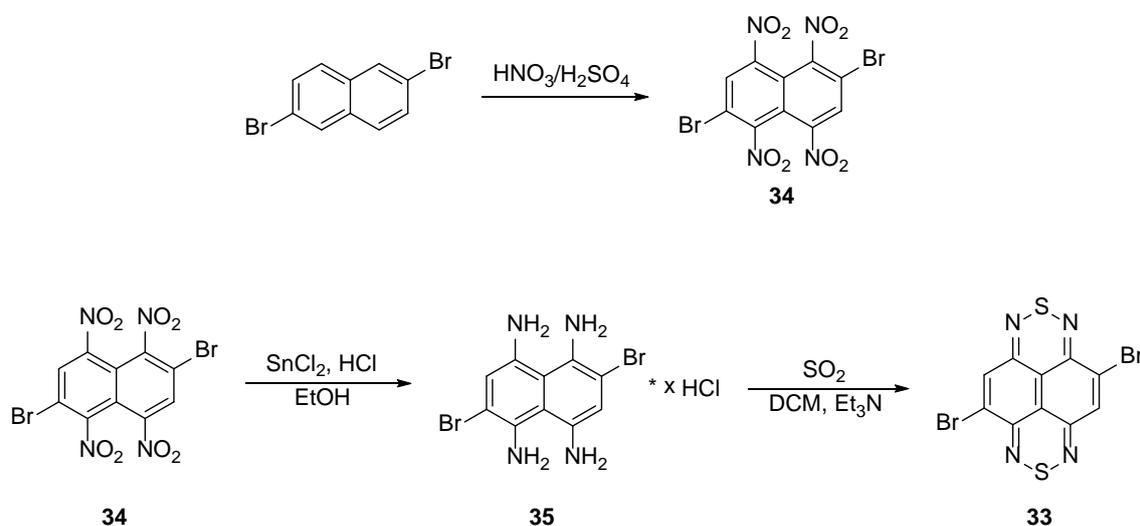
Ziel war es, Naphthobisthiadiazin mit Donoren wie Thiophen in 2,6-Position zu funktionalisieren, um dadurch Donor-Akzeptor-Donor-Moleküle zu erhalten, die in der organischen Elektronik Verwendung finden könnten. Im einfachsten Fall müsste dazu Naphthobisthiadiazin zunächst bromiert werden.

Es wurden verschiedene Bromierungsreagenzien und Bedingungen getestet, die jedoch alle nicht zielführend waren (Schema 3.18).⁷⁰ Es kam stets zur Zersetzung des Edukts, selbst unter vergleichsweise milden Bedingungen.



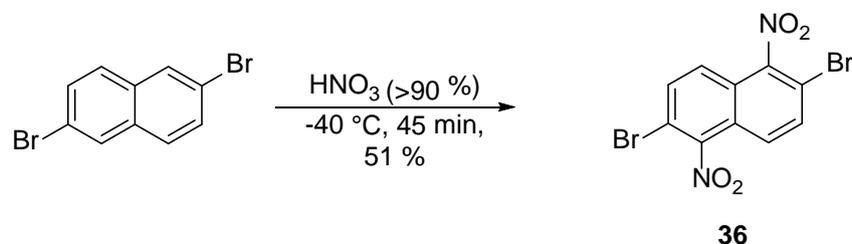
Schema 3.18: Versuche der Bromierungen von Naphthobisthiadiazin.

Um diesen Schritt der Bromierung an einem schwerlöslichen Substrat zu umgehen, wurde die in Schema 3.19 dargestellte Syntheseroute zur Darstellung von 2,6-Dibromnaphthobisthiadiazin **33** eingeschlagen, bei der 2,6-Dibromnaphthalin vierfach nitriert und anschließend analog der in Schema 3.17 gezeigten Synthese von unsubstituiertem Naphthobisthiadiazin reduziert und cyclisiert wird.



Schema 3.19: Geplante Syntheseroute von 2,6-Dibromnaphthobisthiadiazin **33** ausgehend von 2,6-Dibromnaphthalin.

Jedoch gestaltete sich hier die Nitrierung von 2,6-Dibromnaphthalin überraschend schwierig. Die direkte Synthese von 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetranitronaphthalin **34** war nicht möglich. Mit rauchender Salpetersäure bei -40 °C konnte zwar 2,6-Dibrom-1,5-dinitronaphthalin **36** synthetisiert werden (Schema 3.20), jedoch war die selektive Tetranitrierung nicht möglich.



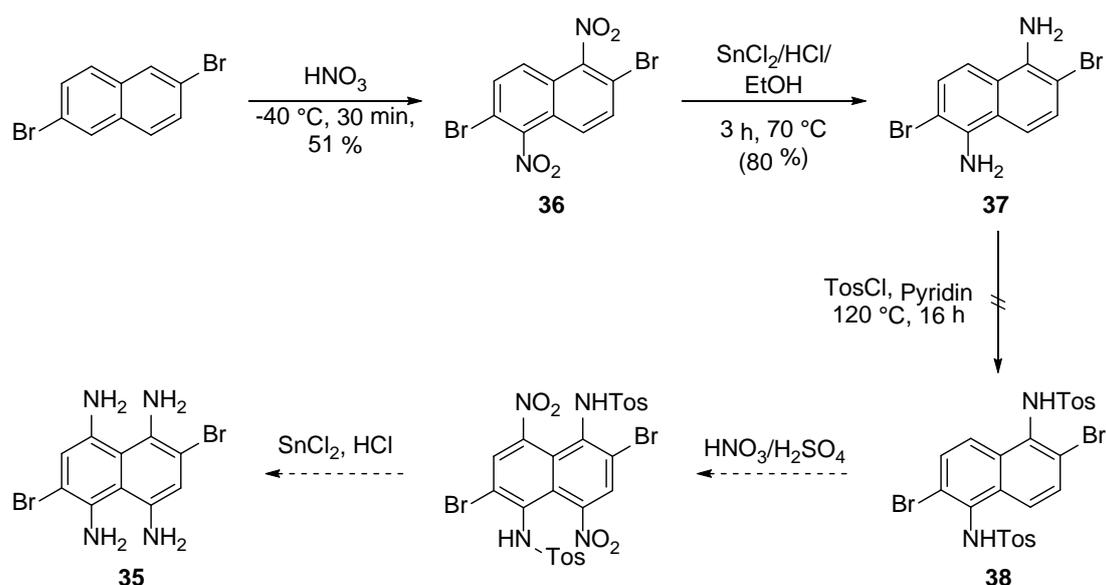
Schema 3.20: Nitrierung von 2,6-Dibromnaphthalin zu 2,6-Dibrom-1,5-dinitronaphthalin.

Unter den in Tabelle 3.8 gezeigten Bedingungen wurde versucht, das gewünschte Zielmolekül **34** zu erhalten. Es kam jedoch stets zur Bildung von Gemischen verschiedener regioisomerer mehrfachnitrierter Produkte, deren Trennung sich weder durch Kristallisation noch durch Säulenchromatographie als möglich erwies. Spektroskopische Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produkts **34** konnten in keinem der untersuchten Fälle festgestellt werden.

Tabelle 3.8: Versuch der Synthese von 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetranitronaphthalin.

Edukt	Reaktionsbedingungen
2,6-Dibrom-1,5-dinitronaphthalin	H_2SO_4 , $20\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ 2 h
2,6-Dibromnaphthalin	1.) HNO_3 , -40 °C , 45 Min. 2.) H_2SO_4 , $20\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ 2 h
2,6-Dibromnaphthalin	1.) HNO_3 , -40 °C , 45 Min. 2.) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $20\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$, 2 h
2,6-Dibromnaphthalin	1.) HNO_3 , -40 °C , 45 Min. 2.) H_2SO_4 , $20\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ 2 h 3.) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $20\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$, 2 h

Als letzte Option wurde die in Schema 3.21 dargestellte ausgedehnte Synthesesequenz erarbeitet. Zuvor hergestelltes 2,6-Dibrom-1,5-dinitronaphthalin **36** sollte nach Hydrierung und Schützung als Tosylat selektiv nitriert und anschließend gleichzeitig entschützt und hydriert werden. Jedoch erwies sich 1,5-Diamino-2,6-dibromnaphthalin **37** als instabil und konnte nicht weiter zum Tosylat **38** umgesetzt werden.



Schema 3.21: Versuch der Synthese von 1,4,5,8-Tetraamino-2,6-dibromnaphthyridin **35**.

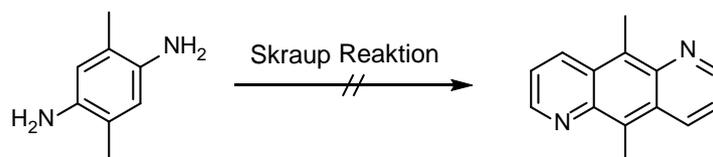
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die Synthese substituierter Naphthobisthiadiazine als höchst schwierig herausgestellt hat. Damit ist auch ein Einsatz als Akzeptor in organisch-elektronischen Bauteilen möglicherweise nicht realisierbar.

3.4 1,5-Anthrazolin

3.4.1 Synthese des Grundkörpers

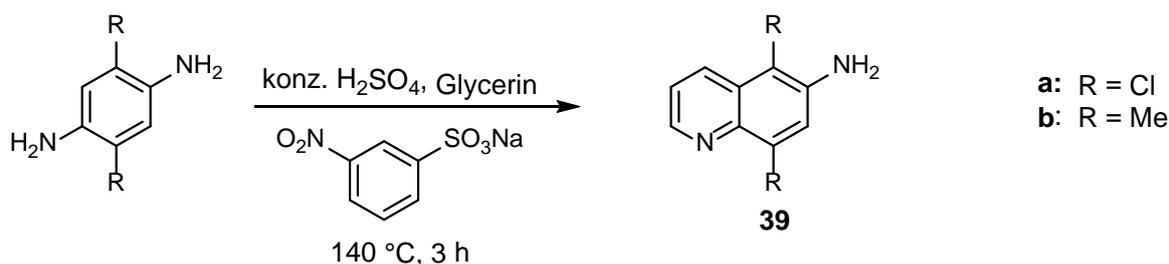
Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt, ist der synthetische Zugang zu 1,5-Anthrazolin höchst anspruchsvoll. So lassen sich Phenylendiamin über Skraupreaktion („the worst witch’s brew“⁷¹) ausschließlich zum angularen Anellierungsprodukt 1,10-Phenanthrolin umsetzen, nicht jedoch zum linearen 1,5-Anthrazolin (s. Schema 2.2).

Des Weiteren wurde ein Zustandekommen der Reaktion mit substituierten Diaminen wie *para*-Diamino-*para*-xylo (*para*-Dimethyl-*para*-phenylendiamin) gänzlich ausgeschlossen (Schema 3.22). Somit sind bis dato sowohl das komplett unsubstituierte als auch an den äußeren Ringen unsubstituiertes 1,5-Anthrazolin nicht literaturbekannt.



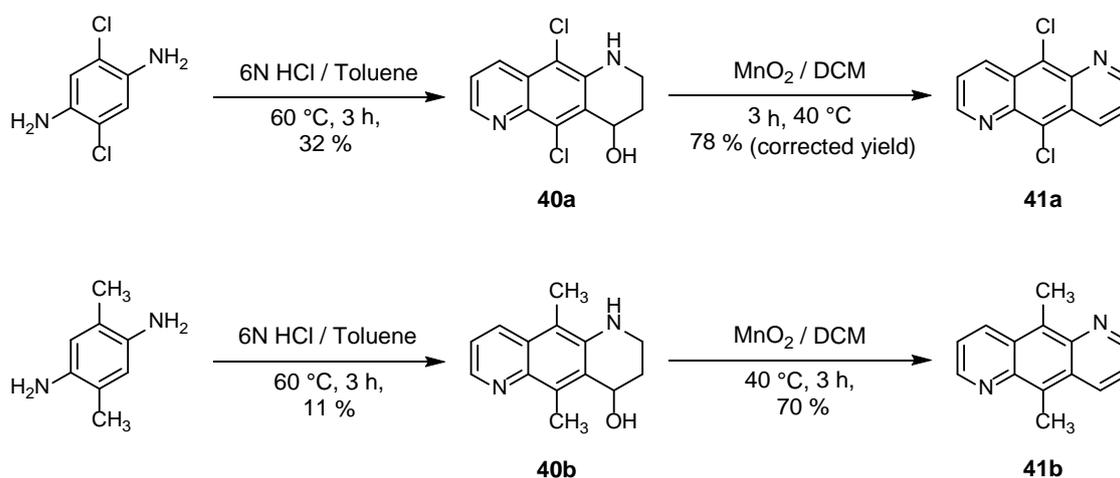
Schema 3.22: Keine Reaktion von *para*-Diamino-*para*-xylol zu 9,10-Dimethyl-1,5-anthrazolin.

Um diese Sachverhalte auf ihren Wahrheitsgehalt hin zu untersuchen, wurden die kommerziell erhältlichen Verbindungen 2,5-Dimethyl-1,4-phenyldiamin und 2,5-Dichlor-1,4-phenyldiamin einer Skraupreaktion unterworfen, ähnlich den Bedingungen zur Synthese von 1,5-Naphthyridin aus 3-Aminopyridin (vgl. Kapitel 3.2.1). Nach einer Reaktionszeit von 3 h konnte in beiden Fällen nur einfache Zyklisierung zum jeweiligen 6-Aminochinolin **39** festgestellt werden (Schema 3.23). Durch Erhöhung der Reaktionszeit kam es zwar zur Bildung des gewünschten Anthrazolins, in gleichem Maße jedoch auch zur Zersetzung der in der Reaktionslösung befindlichen Verbindungen aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen.



Schema 3.23: Einseitige Ringschlussreaktion von *para*-disubstituierten Phenyldiaminen unter Skraup-Bedingungen zu den entsprechenden 6-Aminochinolinen **39**.

Aus diesem Grund wurde mit der Doebner-Miller-Variante der Skraupreaktion eine wesentlich mildere, in einem Zweiphasensystem aus halbkonzentrierter Salzsäure und Toluol ablaufende Reaktion getestet. Dabei wurde Acrolein nicht *in situ* aus Glycerin und Schwefelsäure erzeugt, sondern direkt hinzugefügt (Schema 3.24).⁷²



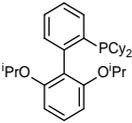
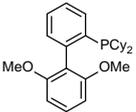
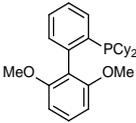
Schema 3.24: Doebner-Miller-Reaktion von *para*-disubstituierten Phenyldiaminen zu 9,10-funktionalisierten 1,5-Anthrazolinen.

Interessanterweise kam es nur einseitig zur Aromatisierung des Pyridinrings und es wurden 9,10-Dichlor-5,6,7,8-tetrahydroanthrazolin-8-ol **40a** bzw. 9,10-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrazolin-8-ol **40b** gebildet. Diese wurden isoliert und mittels Braunstein zu den entsprechenden 9,10-disubstituierten 1,5-Anthrazolinen **41** umgesetzt.

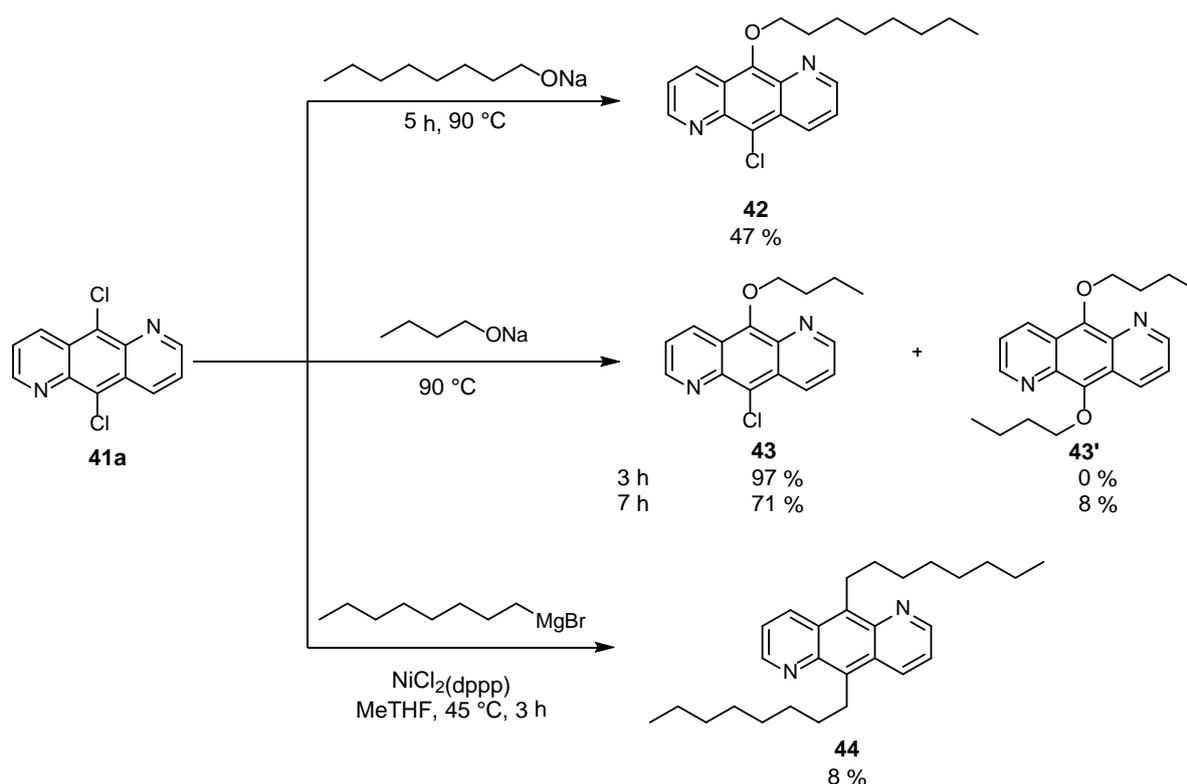
3.4.2 Versuch der Postfunktionalisierung von 9,10-Dichloranthrazolin

Da die Verbindungen **41a** und **41b** selbst wenig interessant sind für den Einsatz in der organischen Elektronik, wurde nun ein synthetischer Zugang gesucht, um das Chlorid **41a** in alkyl- und phenylsubstituierte Verbindungen zu überführen. Obwohl sich Chloride meist weniger gut als Abgangsgruppen in C-C-Kreuzkupplungsreaktionen eignen, wurden verschiedene Ansätze untersucht, um sowohl löslichkeitsvermittelnde als auch die elektronischen Eigenschaften beeinflussende Substituenten in 9,10-Position einzuführen. Die untersuchten Reaktionen sind in Tabelle 3.9 gezeigt. Weder die durchgeführten Kupplungsreaktionen nach Buchwald-Hartwig⁷³, Suzuki⁷⁴, Stille und Kumada⁷⁵, noch der Versuch der Ethersynthese^{76, 77} oder die Rosenmund-von-Braun-Reaktion⁷⁸ führte dabei zum gewünschten Produkt.

Tabelle 3.9: Versuche der Funktionalisierung von 9,10-Dichloranthrazolin **41a**.

Reagenzien	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen
Phenol, KOH	Phenol	100 °C, 16 h
Natriumphenolat	Toluol	120 °C, 16 h
Phenylmagnesiumbromid, NiCl ₂ (dppp)	THF	50 °C, 1 h
PhMgBr, NiCl ₂ (dppp)	THF	MW, 80 °C, 1 h
Phenol, Pd(OAc) ₂ , K ₃ PO ₄ , 	Phenol	100 °C, 24 h
4-Octyl-tributylstannylnbenzol, [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂], LiCl	THF	60 °C, 16 h
4-Octylphenylboronsäure, Pd(dba) ₂ , K ₃ PO ₄ , 	Toluol	110 °C, 2 d
3-Pyridylboronsäure, Pd(dba) ₂ , K ₃ PO ₄ , 	Toluol	110 °C, 2 d
CuCN	DMF	150 °C, 4 h

Lediglich die in Schema 3.25 gezeigten Substitutionsreaktionen mit zwei verschiedenen Natriumalkanolaten sowie die Kumada-Kupplung mit Octylmagnesiumbromid führten zu einer Umsetzung. Mit Natriumoctanolat konnte in 47 %iger Ausbeute das Monosubstitutionsprodukt 9-Chlor-10-octyloxanthrazolin **42** erhalten werden. Mit Natriumbutanolat erfolgte nach 3 h Reaktionszeit nahezu quantitativer Umsatz zu 9-Chlor-10-butoxyanthrazolin **43**. Erhöhung der Reaktionszeit führte zwar zur Bildung des disubstituierten Produktes **43'**, jedoch begann gleichzeitig die Zersetzung von sowohl Produkt als auch Intermediat. Ein Maximum an Disubstitutionsprodukt wurde nach 7 h Reaktionszeit mit einer Ausbeute von 8 % erreicht. In der Nickel-katalysierten Kumada-Kupplung mit Octylmagnesiumbromid konnten 8 % 9,10-Dioctyl-1,5-anthrazolin **44** erhalten werden.



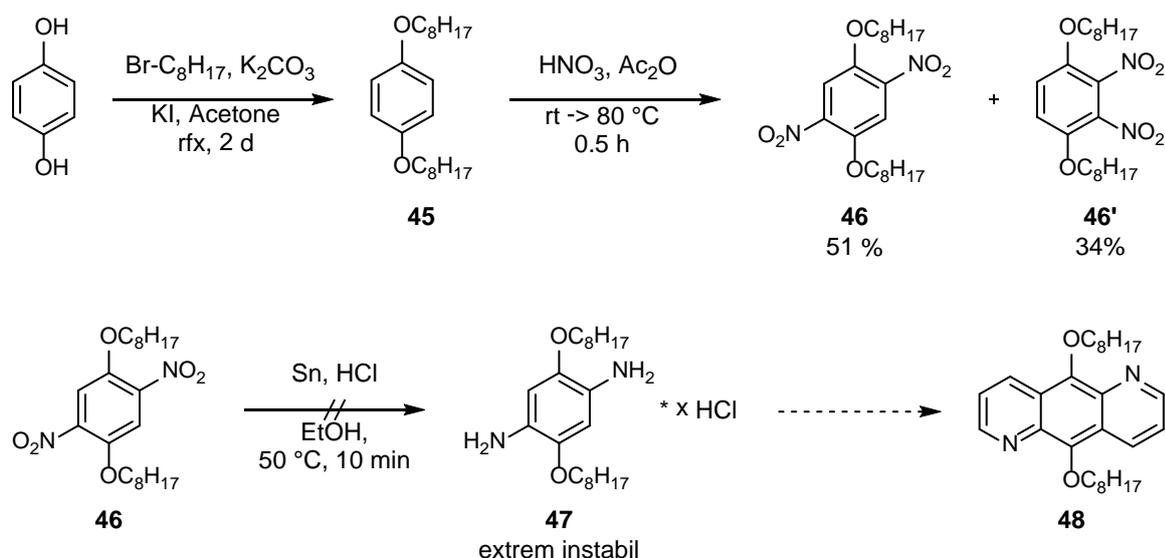
Schema 3.25: Erfolgreiche Funktionalisierungen von 9,10-Dichloranthrazolin.

Aus diesen wenig zufriedenstellenden Ergebnissen wurde gefolgert, dass sich 9,10-Dichloranthrazolin nicht als Ausgangsverbindung für die Synthese der als Ziel gesetzten Anthrazolinderivate eignet. Besonders der Zugang zu phenylsubstituierten Derivaten war von hohem Interesse aufgrund der Vergleichsmöglichkeiten mit den entsprechenden Anthracenanaloga.^{40, 41, 42}

3.4.3 Direkter Zugang zu 9,10-disubstituierten Alkyl- und Alkoxyanthrazolinen

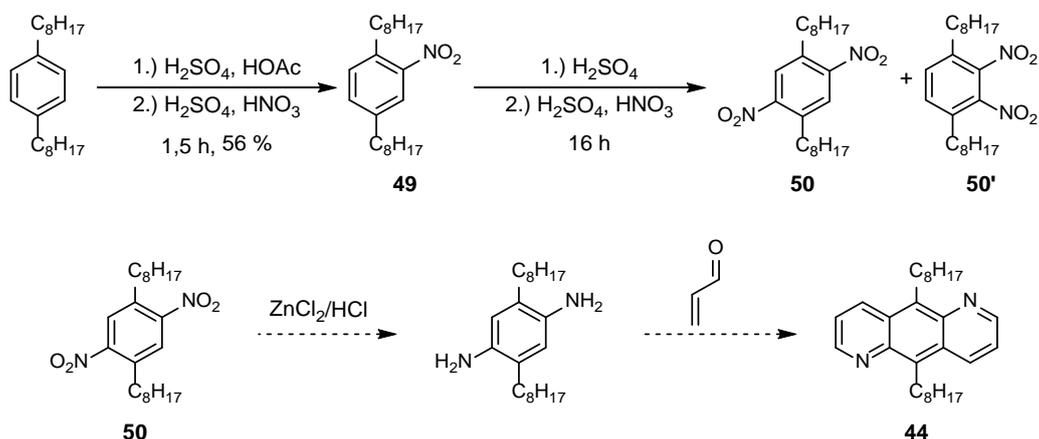
Um den Schritt der Postfunktionalisierung zu umgehen, wurde an zwei Verbindungen der Versuch unternommen, löslichkeitsvermittelnde Gruppen bereits vor der Anellierung des Phenylendiamin-Derivates einzuführen.

Einerseits wurde Hydrochinon zu *para*-Dioctyloxybenzol **45** verethert und anschließend nitriert (Schema 3.26).^{79, 80} Nach Hydrierung des entstandenen *para*-Dioctyloxy-*para*-dinitrobenzols **46** war eine Weiterverarbeitung jedoch nicht mehr möglich, da das erhaltene Phenylendiamin **47** zu instabil war, was vermutlich auf den starken Elektronenüberschuss zurückzuführen ist.



Schema 3.26: Versuch der Synthese von 2,5-Dioctyl-1,4-phenyldiamin **48**. Zur Regioselektivität bei der Nitrierung von *para*-Dialkoxybenzolen vgl. Literatur.

Andererseits sollte 9,10-Dioctylanthrazolin **44** auf direktem Wege ausgehend von *para*-Dioctylbenzol synthetisiert werden (Schema 3.27). Hier stellte sich die Nitrierung als nicht überwindbares Hindernis dar, da im Gegensatz zu *para*-dialkoxylierten Benzolen wesentlich harschere Bedingungen gewählt werden müssen, keinerlei Selektivität vorliegt und die Trennung der erhaltenen Gemische nicht gelang.



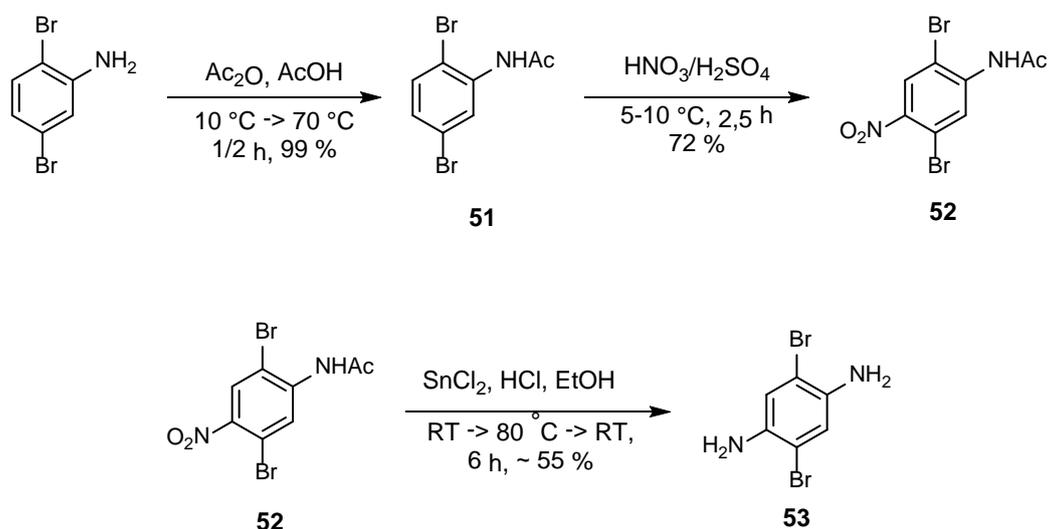
Schema 3.27: Versuch der Synthese von 2,5-Dioctyl-1,4-dinitrobenzol.

3.4.4 Synthese von 9,10-Dibromanthrazolin

Da weder die Funktionalisierung von 9,10-Dichloranthrazolin noch die direkte Synthese alkyl- oder alkoxy-substituierter Anthrazoline mittels Doebner-Miller-Reaktion zielführend waren, wurde 9,10-Dibromanthrazolin analog der Synthese von **41a** und **41b** hergestellt. Hiervon

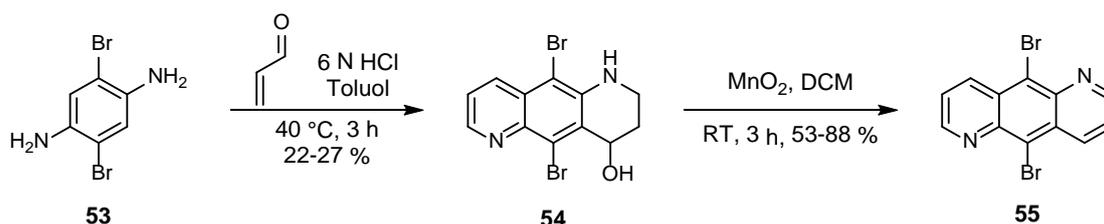
wurde aufgrund der höheren Reaktivität von Bromiden in Kreuzkupplungsreaktionen ein einfacherer Zugang zu sämtlichen 9,10-funktionalisierten Anthrazolinderivaten erwartet.

Ausgehend von 2,5-Dibromanilin wurde nach Schützung der Aminogruppe als Acetanilid, Nitrierung und schließlich gleichzeitige Entschützung und Hydrierung *para*-Dibrom-*para*-phenylendiamin **53** erhalten (Schema 3.28).^{81, 82}



Schema 3.28: Synthese von 2,5-Dibrom-1,4-phenylendiamin **53**.

Durch leichte Variation der Reaktionsbedingungen erfolgte danach die Anellierung zu 5,10-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-*g*]chinolin-4-ol **54**, gefolgt von Kondensation und Oxidation mit Braunstein zu 9,10-Dibromanthrazolin **55** (Schema 3.29).



Schema 3.29: Synthese von 9,10-Dibromanthrazolin **55** über Doebner-Miller-Reaktion und anschließende aromatische Oxidation.

Die genaue Struktur der auftretenden Zwischenstufe nach der Zyklisierung war zunächst nicht klar. Es wurde vermutet, dass es sich um 9,10-Dibrom-7,8-dihydroanthrazolin **56** handelte. Ebenso wurden die entsprechenden Dihydroprodukte bei den Synthesen von **41a** und **41b** vermutet (Abbildung 3.14).

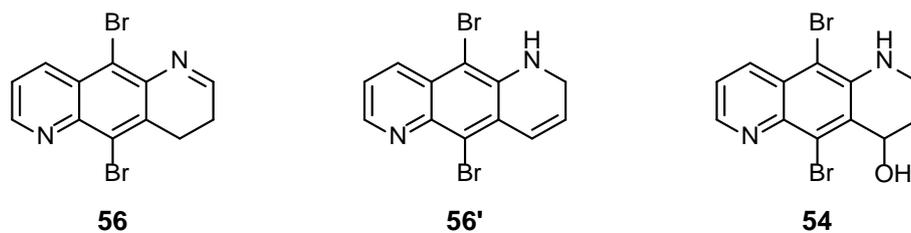


Abbildung 3.14: Denkbare Zwischenstufen der Doebner-Miller-Reaktion, basierend auf dem postulierten Mechanismus (**56** und **56'**) sowie tatsächliche Struktur (**54**).⁸³

Jedoch konnte mittels Kristallstrukturanalyse gezeigt werden, dass es sich tatsächlich um Verbindung **54** handelt (Abbildung 3.15).

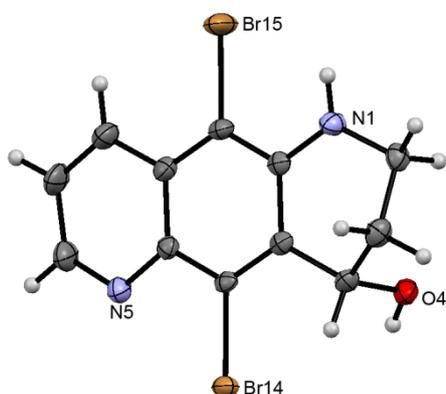


Abbildung 3.15: Kristallstruktur von Verbindung **54**. Die Kristallisation erfolgte spontan nach dem Entfernen des Lösungsmittels DCM am Rotationsverdampfer.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse deckt sich auch mit den Daten aus der massenspektrometrischen Analyse (s. Kapitel 5.3.9.5). Des Weiteren findet sich im IR-Spektrum eine breite Bande um 3360 cm^{-1} , bei welcher es sich um die O-H- und N-H-Valenzschwingungen handelt. Die intensive Bande bei 1595 cm^{-1} rührt von der N-H-Deformationsschwingung her.

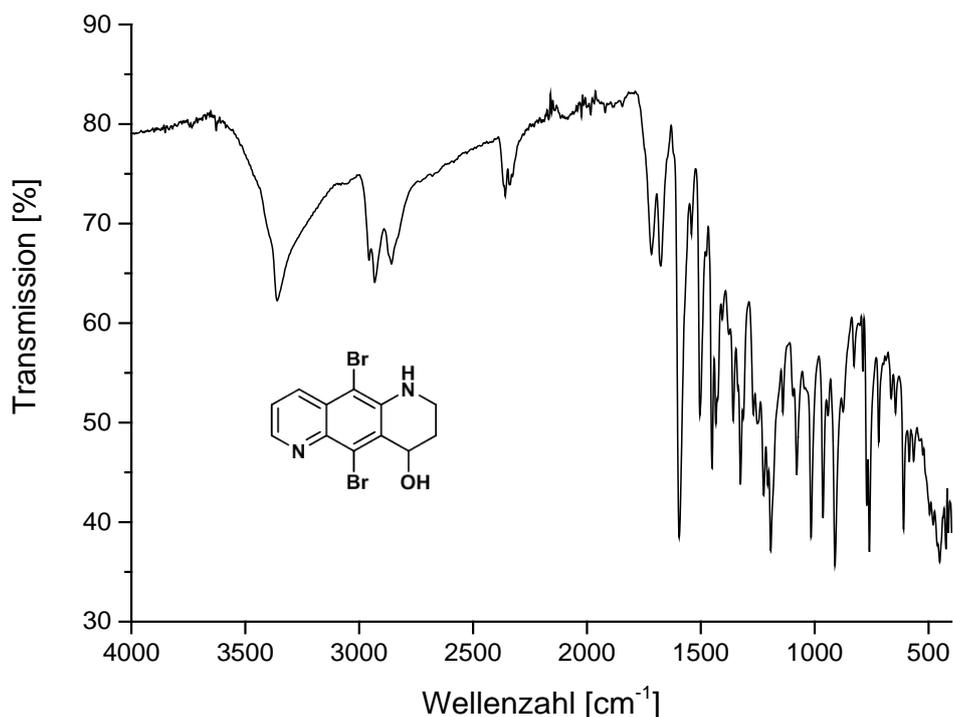


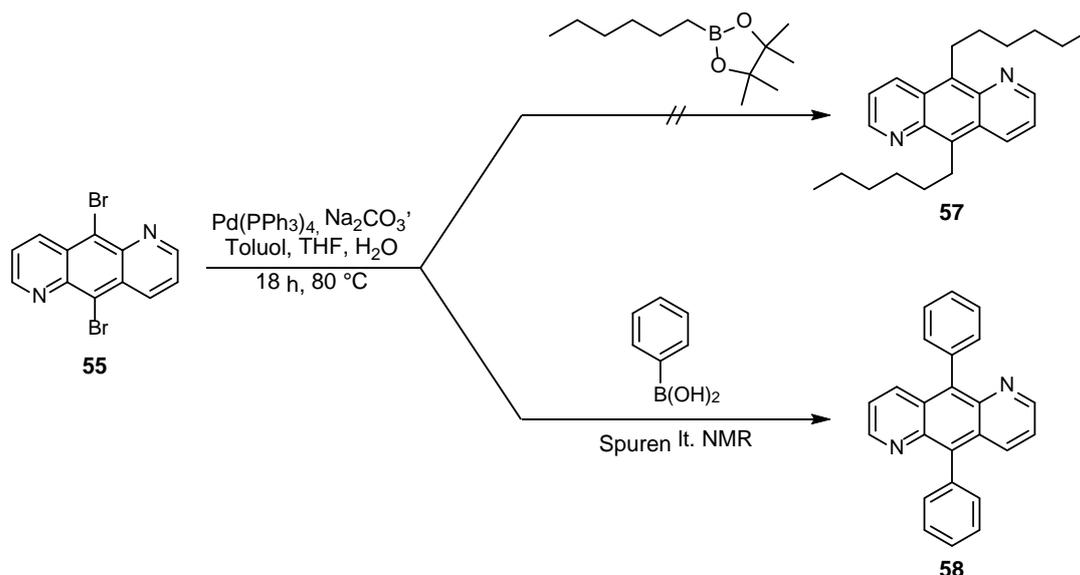
Abbildung 3.16: IR-Spektrum von 5,10-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]chinolin-4-ol.

Im NMR-Spektrum findet sich ein Dublett vom Dublett bei 5.25 ppm (s. Kapitel 5.3.9.5). Hierbei handelt es sich um das kohlenstoffgebundene Proton der CHOH-Gruppe des nicht-aromatischen Rings. Ein olefinisches Proton in Nachbarstellung zu Stickstoff (N=CH) wäre vermutlich wesentlich weiter tieffeldverschoben. Verbindung **56'**, die laut Mechanismus der Doebner-Miller-Reaktion wahrscheinlicher wäre^[83], kann dadurch ausgeschlossen werden, dass es zwei olefinische Protonen und nur eine CH₂-Gruppe gäbe.

Die IR- und NMR-Spektren der Verbindungen **41a** und **41b** weisen vergleichbare Signale auf. Des Weiteren stimmen auch hier die Daten der Massenspektrometrie mit den entsprechenden Tetrahydropyridochinolinolen überein. Daher wird bei diesen Verbindungen ebenfalls davon ausgegangen, dass es sich um die entsprechenden Tetrahydropyridochinolinole handelt. Geeignete Einkristalle konnten leider nicht zur Bestätigung erhalten werden.

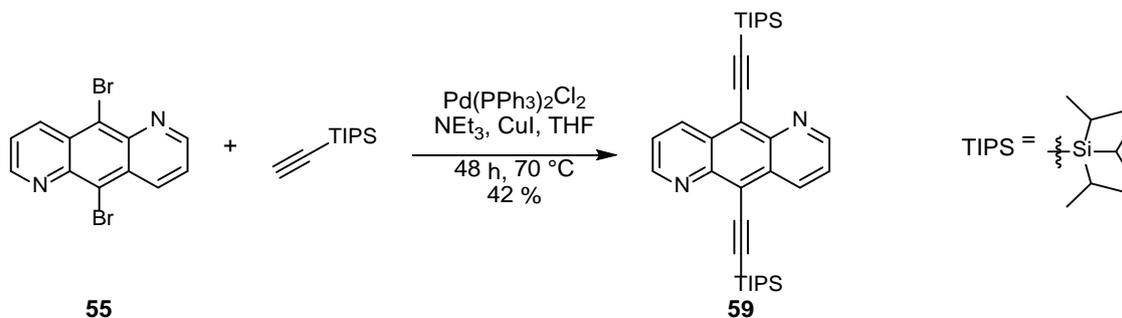
3.4.5 Postfunktionalisierung von 9,10-Dibrom-1,5-anthrazolin

Mit dem im Vergleich zu 9,10-Dichlor-1,5-anthrazolin reaktiveren 9,10-Dibrom-1,5-anthrazolin wurden nun Kupplungsreaktionen getestet. Die Suzuki-Kupplung mit Hexylboronsäurepinakolester lieferte kein Produkt; mit Phenylboronsäure kam es laut NMR-spektroskopischer Auswertung lediglich zur Bildung von Spuren des Produkts 9,10-Diphenyl-1,5-anthrazolin **58** (Schema 3.30).⁸⁴



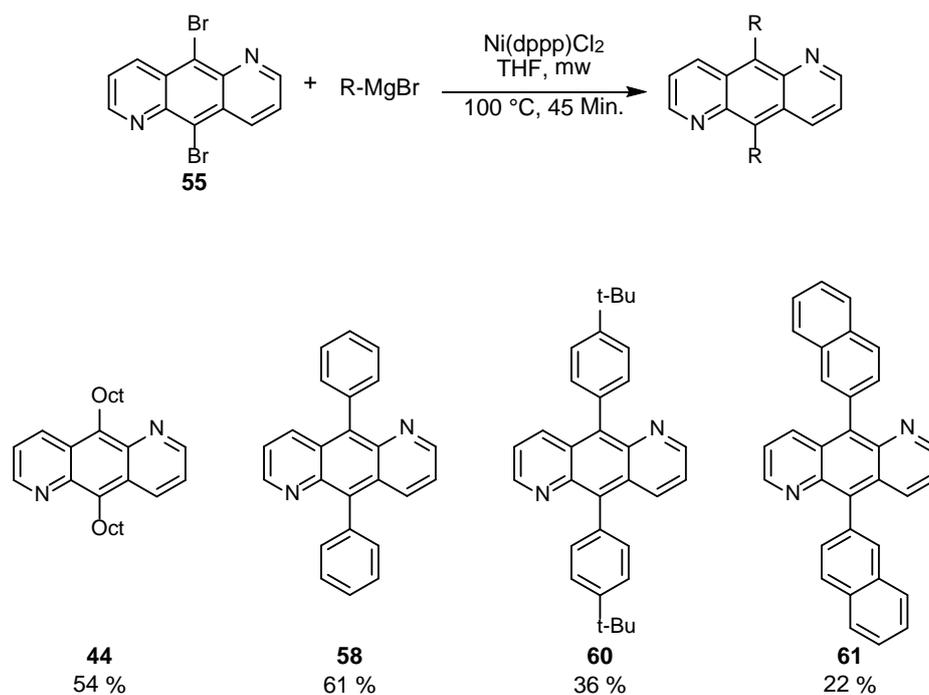
Schema 3.30: Mittels Suzuki-Kupplung keine Reaktion zu 9,10-Dihexyl-1,5-anthracolin **57**, nur minimaler Umsatz zu 9,10-Diphenyl-1,5-anthracolin **58**.

Positive Ergebnisse wurden schließlich bei der Kupplung unter Sonogashira-Bedingungen mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid als Katalysator und Triethylamin als Base erhalten. Auf diesem Wege wurde 9,10-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-1,5-anthracolin **59** in 42 % Ausbeute erhalten (Schema 3.31).⁸⁵



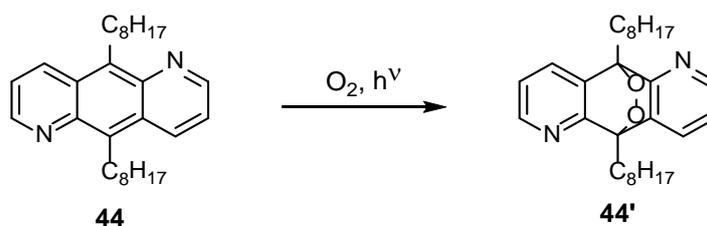
Schema 3.31: Funktionalisierung von 9,10-Dibrom-1,5-anthracolin mittels Sonogashira-Reaktion.

Als universell einsetzbar für verschiedene Kupplungsreaktionen erwies sich die Kumada-Kupplung unter Druck im Mikrowellenreaktor bei 100 °C und einer Reaktionszeit von 45 Minuten. Hiermit konnten die entsprechenden Dioctyl-, Diphenyl-, Bis(4-*tert*-butylphenyl)- und Bis(naphthalin-2-yl)-Derivate synthetisiert werden (Schema 3.32).⁸⁶



Schema 3.32: Synthese der Anthrazolinderivate **44**, **58**, **60** und **61** mittels Kumada-Kupplung.

Sowohl von **58** als auch von **59** konnten aufgrund hoher Kristallinität Kristalle erhalten werden (s. Kapitel 6.1). Viele Versuche, **44** zu kristallisieren, gelangen aufgrund der hervorragenden Löslichkeit nicht. Schließlich konnten Kristalle erhalten werden, bei denen es sich jedoch um *endo*-Peroxodioctylanthrazolin handelte (Schema 3.33).



Schema 3.33: Oxidation von 9,10-Dioctylanthrazolin **44** zum korrespondierenden *endo*-Peroxid **44'**.

Der dimere Charakter und die Packung dieser Dimere im Kristall ist in Abbildung 3.17 gezeigt. Die Dimere wiederum lagern sich in Reihen übereinander an, zwischen denen aufgrund des großen Abstands vermutlich keinerlei Wechselwirkung stattfindet.

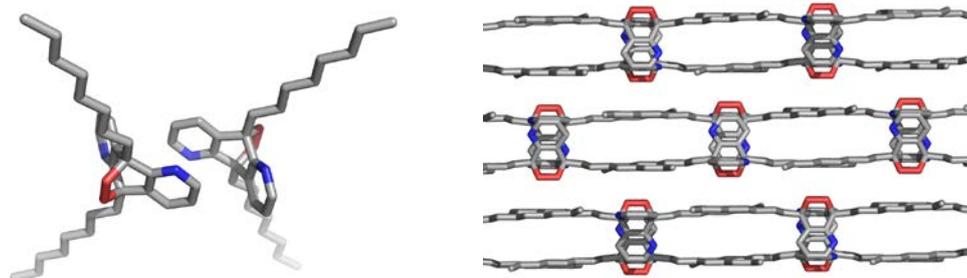


Abbildung 3.17: Orientierung von endo-Peroxodioctylanthrazolin **44'** im Kristall.

Der Effekt, dass derartige Systeme leicht unter dem Einfluss von Sauerstoff und Licht oxidiert werden, ist bekannt.⁸⁷ Er lässt sich erklären durch den biradikalischen Charakter von C9 und C10 des zentralen Rings des Heterozyklus.

3.4.6 Einsatz 9,10-disubstituierter 1,5-Anthrazoline als Matrixmaterialien in OLEDs

Die Verbindungen **58** und **60** konnten erfolgreich als Matrixmaterialien in einer Emitterschicht mit Ir(ppy)₃ OLEDs eingesetzt werden. Bis(4-*tert*-butylphenyl)-1,5-Anthrazolin **60** zeigt eine moderate Effizienz, was möglicherweise wie bei 2,6-Bis(5-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **21b** auf Kristallisation zurückzuführen ist. Dagegen konnten mit 9,10-Diphenyl-1,5-anthrazolin **58** die Effizienzen gesteigert werden (Abbildung 3.18).

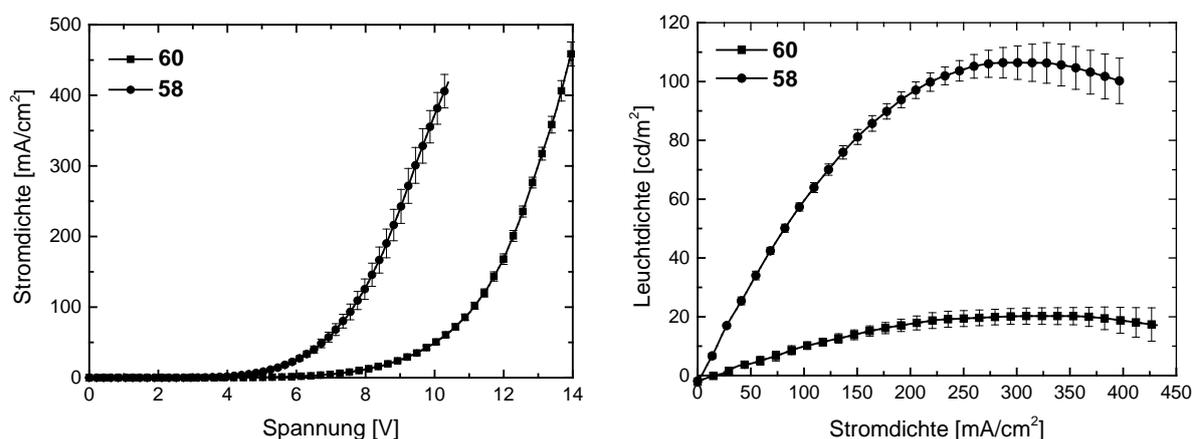


Abbildung 3.18: Kennlinien der OLEDs von **58** und **60**.

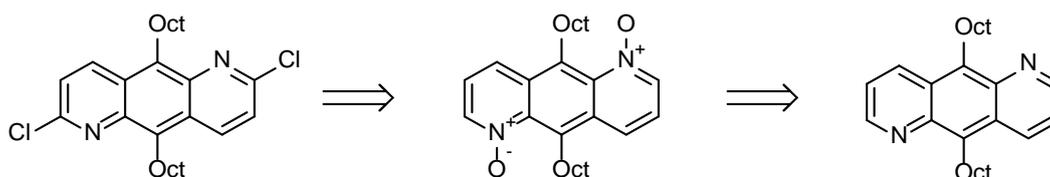
Auch 9,10-Bis(naphthalin-2-yl)-1,5-anthrazolin **61** bietet sich als Matrixmaterial für OLEDs an. Durch die großen Naphthylreste ist das Molekül entlang der Biarylachse verdrillt und dadurch amorph. So war beispielsweise eine Kristallisation nicht möglich, wohingegen die

Substanz in verschiedenen halogenierten und halogenfreien organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

3.4.7 Funktionalisierung von 9,10-Dioctyl-1,5-anthrazolin in 2,6-Position

3.4.7.1 Versuch der Synthese von 1,5-Anthrazolin-1,5-N,N'-Dioxid

Um 1,5-Anthrazolin in 2,6-Position zu funktionalisieren und anschließend zu polymerisieren, sollte derselbe Weg eingeschlagen werden wie zuvor bei 1,5-Naphthyridin. Die retrosynthetische Planung ist in Schema 3.34 gezeigt. Nach Oxidation des Stickstoffs und Chlorierung wäre die o. g. Position für Polymerisationen, beispielsweise unter den von Yamamoto publizierten Bedingungen, verfügbar. Daneben könnten auch elektronenreiche Substituenten wie Thiophene eingeführt werden, um kleine Donor-Akzeptor-Donor-Moleküle zu erhalten, die potentiell für die Anwendung in OLEDs von Interesse wären.



Schema 3.34: Geplante Synthese von 2,6-Dichlor-9,10-dioctyl-1,5-anthrazolin.

In Tabelle 3.10 sind die untersuchten Bedingungen für die Oxidation von 9,10-Dioctyl-1,5-anthrazolin **44** aufgeführt. Nach Sharpless *et al.*^[56] in einer zweiphasigen Reaktionsmischung mit Wasserstoffperoxid und DCM, katalysiert durch MTO, konnte auch nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen kein Umsatz festgestellt sondern nur das eingesetzte Edukt quantitativ zurückgewonnen werden. 1,5-Naphthyridin ist im Gegensatz zu **44** in geringem Maße wasserlöslich, was einen Grund für die Oxidierbarkeit in diesem Zweiphasengemisch darstellt.

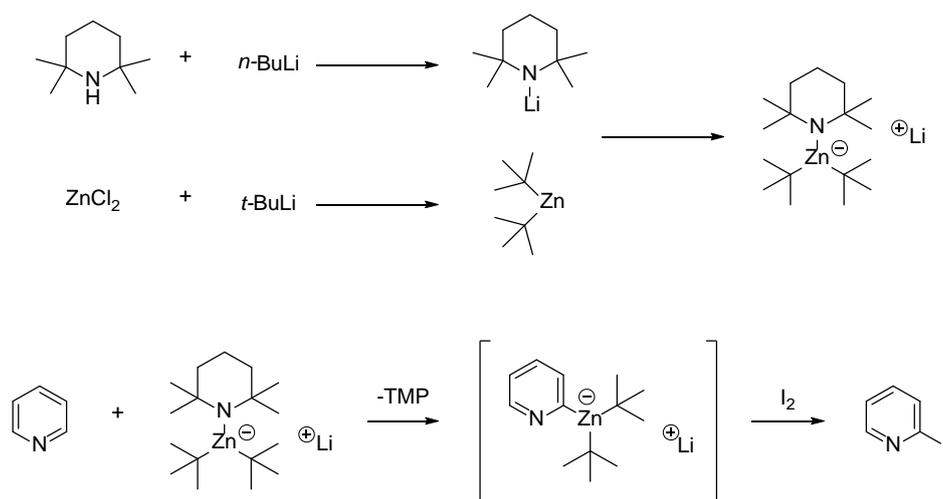
Tabelle 3.10: Versuch der Oxidation von 9,10-Dioctylanthrazolin **44**.

Ox.mittel	Kat.	LM	Temperatur	Dauer	Bemerkung
H ₂ O ₂	MTO	DCM	RT	10 d	-
<i>m</i> CPBA	MTO	CHCl ₃	60 °C	3 d	Zersetzung des Edukts
<i>m</i> CPBA	-	CHCl ₃	RT	48 h	Zersetzung des Edukts

Aus diesem Grund wurde auf mCPBA zurückgegriffen, was ein relativ mildes, organisch lösliches Oxidationsmittel ist. Doch auch hier konnte weder bei Raumtemperatur, noch bei Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels Chloroform Umsatz zu 9,10-Dioctyl-1,5-anthrazolinmono- oder -dioxid festgestellt werden. Auch das eingesetzte Edukt war nicht zurückzugewinnen, da es zersetzt worden ist.

3.4.7.2 Versuch der Synthese von 2,6-Diod-1,5-anthrazolin

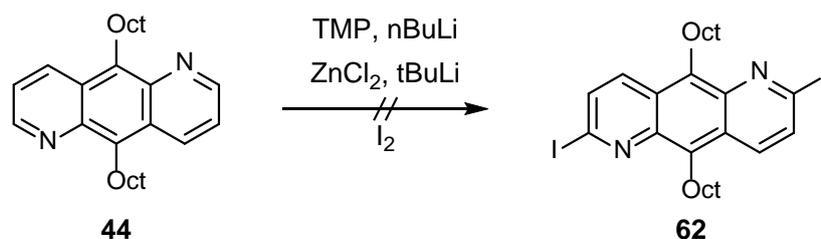
Um **44** direkt in das entsprechende 2,6-Diodid zu überführen, wurde die von Kondo *et al.* publizierte direkte *ortho*-Funktionalisierung mit TMP-Zinkat getestet.⁸⁸ Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Schema 3.35 dargestellt. Durch Zugabe von Di-*tert*-butylzink, das aus Zink(II)-chlorid und *tert*-Butyllithium erhalten wird, zu Lithiumtetramethylpiperidin wird TMP-Zinkat erhalten.



Schema 3.35: Mechanismus der Iodierung mit TMP-Zinkat am Beispiel von Pyridin.

Dieses TMP-Zinkat reagiert mit Pyridinen und Chinolinen zum entsprechenden Di-*tert*-butyl(pyridin-2-yl)zinkat, was durch Addition von elementarem Iod zur Reaktionslösung zu 2-Iodpyridin bzw. -chinolin abgefangen wird.

Mit 9,10-Dioctylanthrazolin konnte jedoch kein Umsatz zum gewünschten Produkt festgestellt werden (Schema 3.36). Stattdessen wurde das eingesetzte Edukt vollständig zurück erhalten.



Schema 3.36: Versuch der direkten Iodierung von 9,10-Dioctylanthrazolin **44** mittels TMP-Zinkat und Iod.

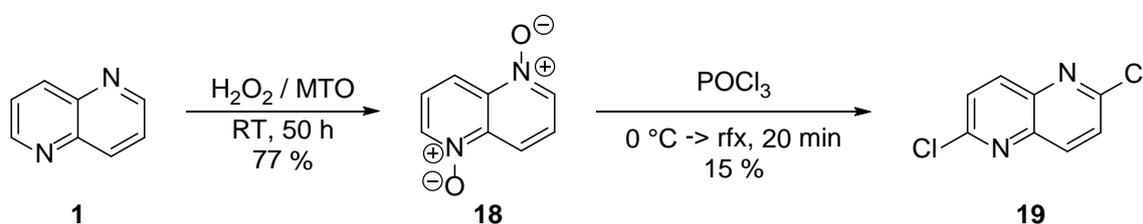
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die erfolgreichen Möglichkeiten der Funktionalisierung für 1,5-Naphthyridine nicht so einfach auf 9,10-disubstituierte 1,5-Anthrazoline übertragen lassen. Weder die Oxidation zum *N,N'*-Dioxid noch Deprotonierung mit anschließender Halogenierung sind aufgrund der mangelnden Reaktivität möglich.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger mono- und polymerer Akzeptor- und Donor-Akzeptor-Materialien, die aufgrund halbleitender Eigenschaften Verwendung in geeigneten organisch-elektronischen Bauteilen finden.

4.1 Synthese donorsubstituierter 1,5-Naphthyridine, Polymerisation und Anwendung als Matrixmaterial in OLEDs

Die Funktionalisierung von 1,5-Naphthyridin in 2,6-Position wurde in der Literatur bereits beschrieben. Durch die Entwicklung einer optimierten Synthese von 1,5-Naphthyridin-*N,N'*-dioxid mittels Wasserstoffperoxid und katalytischen Mengen Methyltrioxorhenium (Schema 4.1) konnten relativ leicht ausreichende Mengen Ausgangsmaterialien für weitere Funktionalisierung erhalten werden. Gegenüber den auch für Pyridine und Chinoline gängigen Oxidationsmethoden, die für Naphthyridin Ausbeuten von unter 40 % mit starken Verunreinigungen im Produkt erzeugten, konnten Ausbeuten von bis zu 77 % erzielt werden.



Schema 4.1: Optimierte Synthese von 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin.

Dies ermöglichte die Funktionalisierung als 2,6-Dichlorid **19** und im Anschluss die symmetrische Kupplung mit Thiophen und alkylsubstituierten Thiophenen. Sowohl Stille-Kreuzkupplung mit den entsprechenden Stannanen, als auch Kumada-Kreuzkupplung mit Thienyl-Magnesiumbromiden lieferte die entsprechenden Donor-Akzeptor-Donor-Oligomere **21a-c** (Abbildung 4.1). Die Alkylsubstituenten sorgen für eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, so dass die Verbindungen sowohl aus Lösung per Spincoating prozessiert werden können, als auch aufgrund ihres geringen Molekulargewichts und der hohen thermischen Stabilität sublimierbar sind.

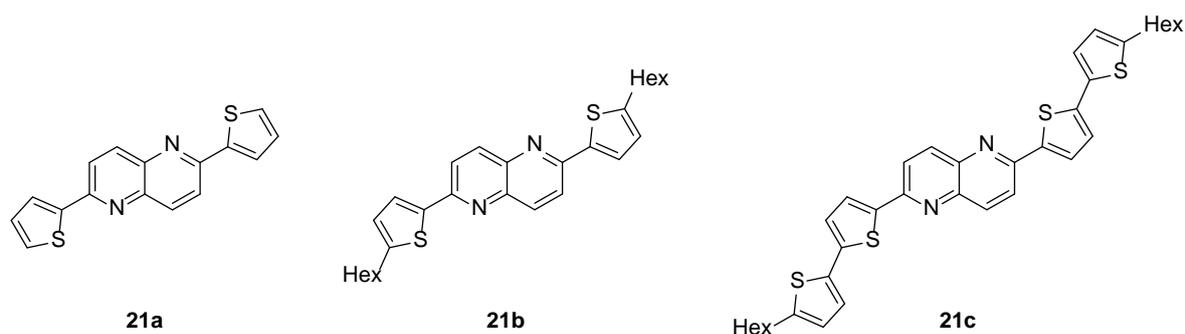


Abbildung 4.1: Mittels Kreuzkupplungsreaktionen synthetisierte Donor-Akzeptor-Donor-Oligomere.

Die Ergebnisse sowohl quantenmechanischer Rechnungen als auch der experimentellen Untersuchungen weisen auf halbleitende Eigenschaften dieser Moleküle hin, vermutlich sogar ambipolares Verhalten. Aufgrund der hohen Kristallinität der Materialien konnte dies jedoch nicht durch den Einbau in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) bestätigt werden.

Aufgrund ihrer geeigneten Grenzorbitalenergien wurde **21b** als Matrixmaterial mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ als Emitter in OLEDs eingebaut. Die besseren Resultate lieferten dabei mittels Vakuumsublimation prozessierte Bauteile.

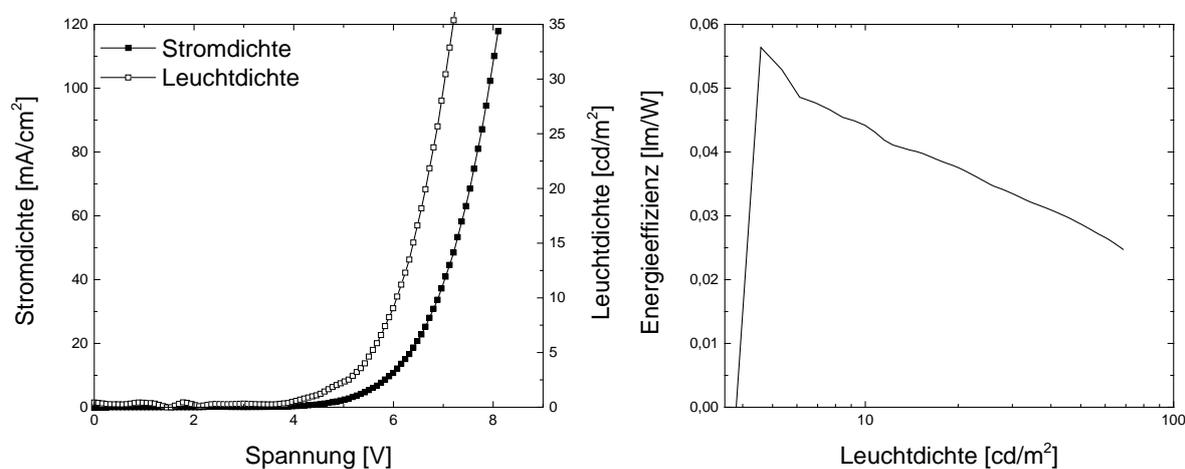
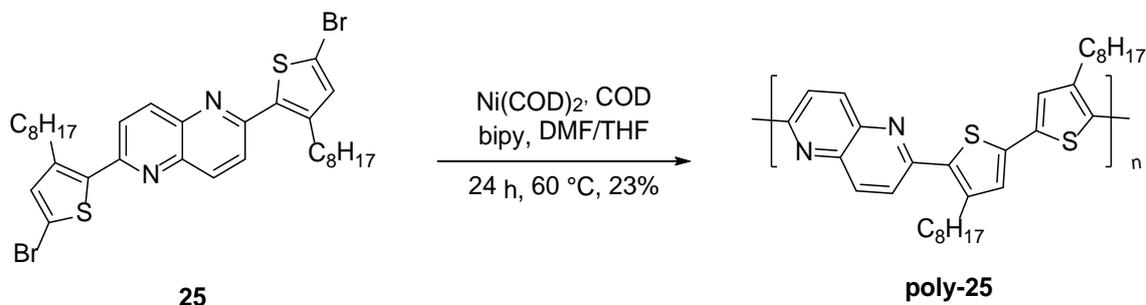


Abbildung 4.2: Kennlinien der OLEDs mit **21b** als Matrixmaterial.

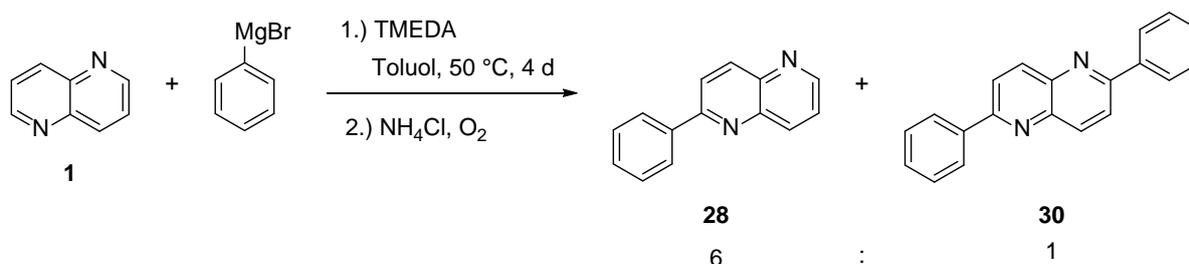
Mit **poly-25** konnte ein entsprechendes Donor-Akzeptor-Polymer synthetisiert werden. Dabei handelt es sich um das erste und einzige Copolymer mit Naphthyridin als Akzeptor das bisher synthetisiert worden ist. Dazu wurde zunächst 2-Brom-3-octylthiophen *via* Kumada-Kreuzkupplung mit 2,6-Dichlornaphthyridin zur Reaktion gebracht und nach Überführung in das entsprechende Bromid unter den von Yamamoto entwickelten Bedingungen polymerisiert (Schema 4.2). Das so erhaltene Polymer weist aufgrund der Alkylsubstituenten

eine hinreichende Löslichkeit auf, um für die Untersuchung hinsichtlich seiner halbleitenden Eigenschaften in organisch-elektronischen Bauelementen aus Lösung prozessiert zu werden. Diese Untersuchungen konnten von den Kooperationspartnern jedoch nicht vor Beendigung dieser Arbeit abgeschlossen werden.



Schema 4.2: Yamamoto-Polymerisation von 2,6-Bis(5-brom-3-octylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **25** zu **poly-25**.

Um einen direkteren Zugang zu substituierten Naphthyridinen zu entwickeln, wurden erste vielversprechende Versuche zur direkten Arylierung von 1,5-Naphthyridin unternommen. Unterstützt durch den Einsatz von TMEDA konnte 1,5-Naphthyridin mit Phenylmagnesiumbromid zu einem 6:1-Gemisch aus 2-Phenyl- und 2,6-Diphenyl-1,5-naphthyridin umgesetzt werden (Schema 4.3).



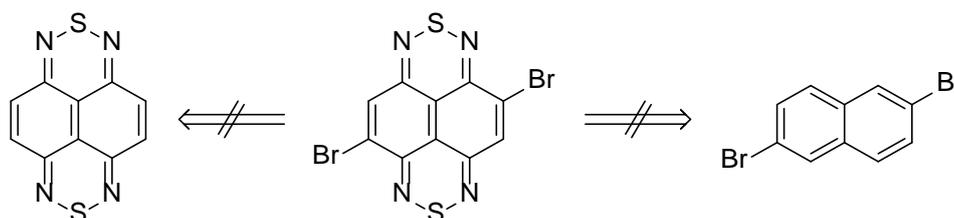
Schema 4.3: TMEDA-unterstützte direkte Arylierung von 1,5-Naphthyridin.

Damit konnte gezeigt werden, dass prinzipiell 2,6-disubstituierte Derivate von 1,5-Naphthyridin auch ohne die aufwändige Synthese des 2,6-Dichlorids erhalten werden können.

4.2 Synthese und Charakterisierung von Naphthobisthiadiazin

Die Synthese des Akzeptors Naphthobisthiadiazin konnte entsprechend der Literaturvorgaben nachvollzogen werden.

Eine Funktionalisierung mit Brom konnte mit den in der Literatur beschriebenen Methoden zur Funktionalisierung reaktionsträger elektronenarmer Aromaten nicht erzielt werden (Schema 4.4). Die Vielzahl an untersuchten Methoden zeigt, dass die Synthese von 2,6-Dibromnaphthobisthiadiazin auf diesem Wege nicht möglich ist.



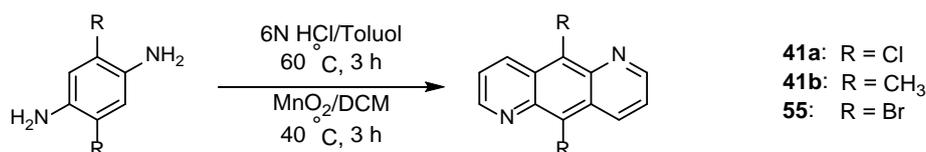
Schema 4.4: Versuche der Synthese von 2,6-Dibromnaphthobisthiadiazin.

Der synthetische Zugang über eine alternative Route ausgehend von 2,6-Dibromnaphthalin war ebenfalls nicht erfolgreich.

Da Naphthobisthiadiazin jedoch auch als unsubstituierter Grundkörper bisher wenig untersucht worden ist, wurde eine vollständige Charakterisierung durchgeführt.

4.3 Synthese und Funktionalisierung von 1,5-Anthrazolinen

Erstmals konnten ausschließlich 9,10-disubstituierte 1,5-Anthrazoline synthetisiert werden. Der Zugang per Doebner-Miller-Reaktion galt bisher als nicht möglich. Dies konnte durch Synthese der drei Verbindungen 9,10-Dichlor-, 9,10-Dimethyl- und 9,10-Dibrom-1,5-anthrazolin (**41a**, **41b** und **55**) widerlegt werden (Schema 4.5).



Schema 4.5: Doebner-Miller-Reaktion von Phenylendiaminen zu 9,10-disubstituierten Anthrazolinen.

9,10-Dibrom-1,5-anthrazolin **55** ließ sich erfolgreich mittels Sonogashira- und Kumada-Kreuzkupplung zu einer Reihe von alkyl- und arylsubstituierten Anthrazolinen umsetzen. Die aufgrund ihrer Eigenschaften aussichtsreichsten Kandidaten **58** und **60** wurden ebenfalls in OLEDs als Matrixmaterialien mit Ir(ppy)₃ als phosphoreszentem Emitter eingesetzt.

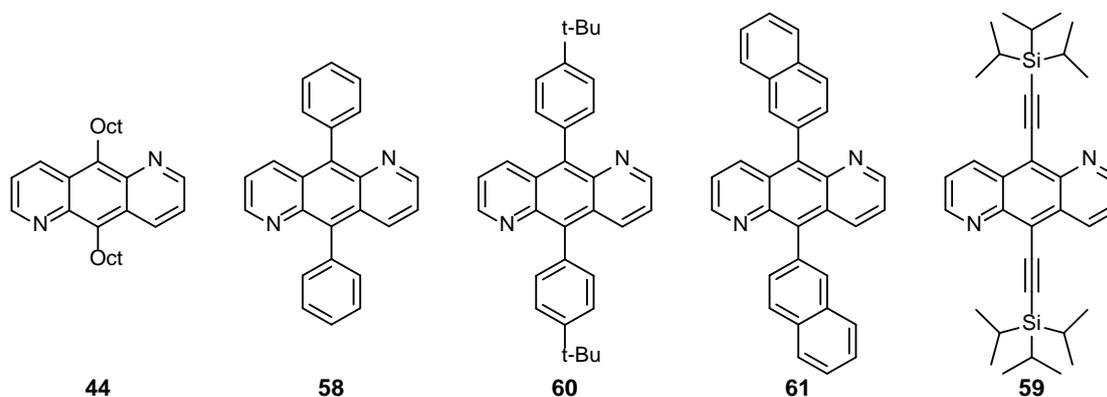


Abbildung 4.3: Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, neuen 9,10-disubstituierten 1,5-Anthrazoline.

Dabei hat sich gezeigt, dass **58** deutlich besseres Verhalten zeigt als **60**, was vermutlich auf dessen geringere Kristallinität zurückzuführen ist. Aufgrund der Analogie der Materialien von ebenfalls erfolgreich in OLEDs untersuchten 9,10-disubstituierten Anthracenen bietet sich auch hier noch die Möglichkeit an, die Verbindungen als Elektronentransportmaterialien zu testen.

Die Verbindungen 9,10-Diphenyl-1,5-anthrazolin **58** und 9,10-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-1,5-anthrazolin **60** konnten erfolgreich als Matrixmaterialien in einer Emitterschicht mit Ir(ppy)₃ OLEDs eingesetzt werden. **60** zeigt eine moderate Effizienz, was möglicherweise wie bei 2,6-Bis(5-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin auf Kristallisation zurückzuführen ist. Dagegen konnten mit **58** die Effizienzen gesteigert werden (Abbildung 4.4).

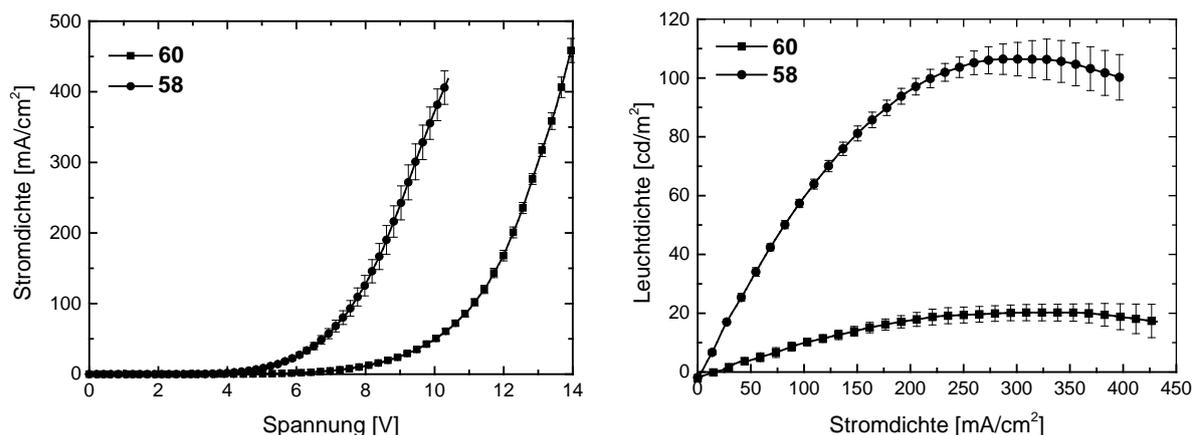


Abbildung 4.4: Kennlinien der OLEDs von 9,10-Diphenyl-1,5-anthrazolin **58** und 9,10-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-1,5-anthrazolin **60**.

Da auch 9,10-Bis(naphthalin-2-yl)-1,5-anthrazolin **61** amorph ist und aufgrund seiner elektrochemischen Eigenschaften geeignet erscheint, ist es ebenfalls ein vielversprechender Kandidat für die Verwendung als Matrixmaterial in OLEDs und wird gerade vom Kooperationspartner getestet. Das alkylierte Derivat **59** hingegen ist in dieser Form für die organische Elektronik noch wenig interessant, bietet aber eine Vielzahl weiterer Funktionalisierungsmöglichkeiten. Das Dioctylderivat **44** ist aufgrund seiner hervorragenden Löslichkeit der geeignetste Kandidat für zweifache Funktionalisierung in der Peripherie und anschließende Verwendung als (Co-)Monomer in Polymerisationen.

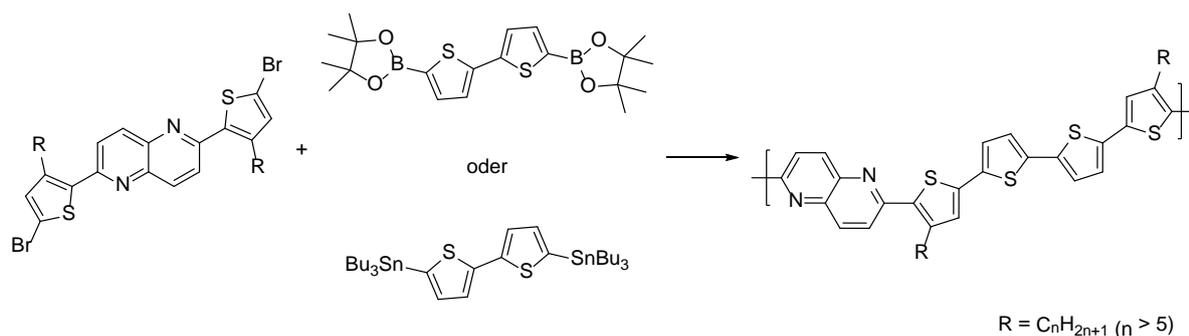
4.4 Ausblick

Der Zugang zu effizienten elektronenhalbleitenden Materialien stellt ein wichtiges interdisziplinäres Forschungsgebiet dar. Durch die seit wenigen Jahren voranschreitende Marktreife von OLEDs besteht auch weiterhin ein großes Potential für neue und optimierte Strukturen, sowohl hinsichtlich der Synthese von Molekülen, als auch der Architektur von Bauteilen. In Hinblick auf diese Aspekte besteht bei den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Moleküle noch weiterer Forschungsbedarf.

Zum einen stehen noch Untersuchungen hinsichtlich der halbleitenden Eigenschaften des Thiophen-Naphthyridin-Copolymers aus. Da dieses Polymer im Gegensatz zu den Oligomeren **21a-c** keine Kristallinität mehr besitzt, sollte der Einbau als Halbleiter in Dünnschichttransistoren und gegebenenfalls als lichtabsorbierendes Material in organischen Solarzellen funktionale Bauteile liefern.

Die Synthese über Yamamoto-Polymerisation erwies sich als unerwartet anspruchsvoll. Dies könnte an der Chelatisierung von Nickel durch die einander zugewandten Schwefel- und

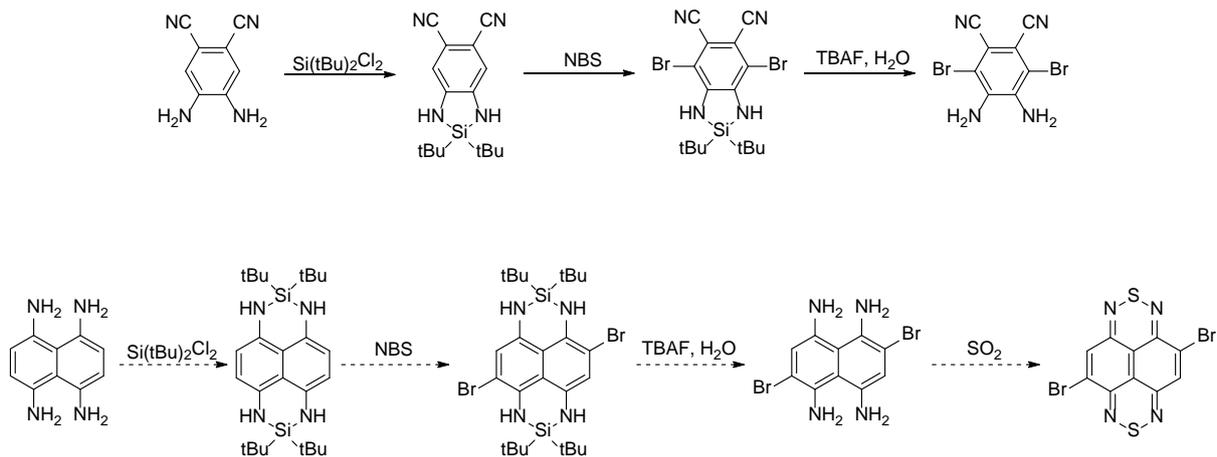
Stickstoffatome liegen. Möglicherweise kommen zusätzlich aufgrund der Alkylsubstituenten sterische Effekte zum Tragen, die die Reaktivität hemmen. Daher könnten weitere Polymerisationsmethoden wie z. B. Copolymerisation nach Suzuki oder Stille angewandt werden (Schema 4.6). Durch die Vergrößerung des Anteils an elektronenschiebenden Einheiten im Polymer würde sich zusätzlich ein interessanter Vergleich in Hinblick auf die halbleitenden Eigenschaften im Transistor ergeben.



Schema 4.6: Mögliche Copolymerisation von 2,6-Bis(5-brom-3-alkylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin nach Suzuki oder Stille.

Auch die TMEDA-unterstützte direkte Arylierung von 1,5-Naphthyridin sollte weiter untersucht werden. Ließe sich diese Art der Funktionalisierung mit Thiophenen durchführen, ergäbe sich ein höchst attraktiver da einfacherer Zugang zu den in dieser Arbeit hergestellten Donor-Akzeptor-Oligomeren.

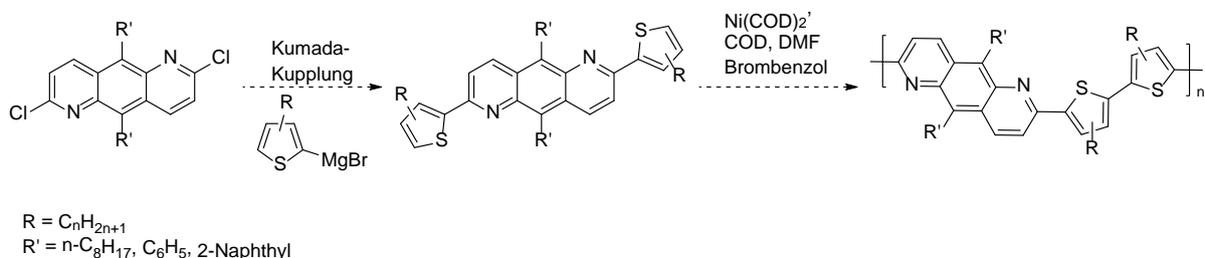
Da die Bromierung von Naphthobisthiadiazin unter sämtlichen bekannten Reaktionsbedingungen nicht zum erwarteten Produkt geführt hat, sollte über andere Synthesewege nachgedacht werden, da dieses Molekül aufgrund seiner chinoiden Struktur ein hoch interessantes Akzeptormolekül für die organische Elektronik darstellt. Im Arbeitskreis Müllen am MPIP Mainz wird 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril durch Bromierung von einem als Diazasilol geschützten Diamin erhalten (Schema 4.7).⁸⁹ Die Schützung macht das Molekül sowohl stabiler, da es weniger elektronenreich ist, andererseits wird es reaktiver und lässt sich mittels NBS bromieren, wobei es sich um ein sehr mildes Bromierungsreagenz handelt.



Schema 4.7: Synthese von 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril nach J. Wudarczyk, AK Prof. Müllen sowie möglicher Transfer auf die Synthese von 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraaminonaphthalin.

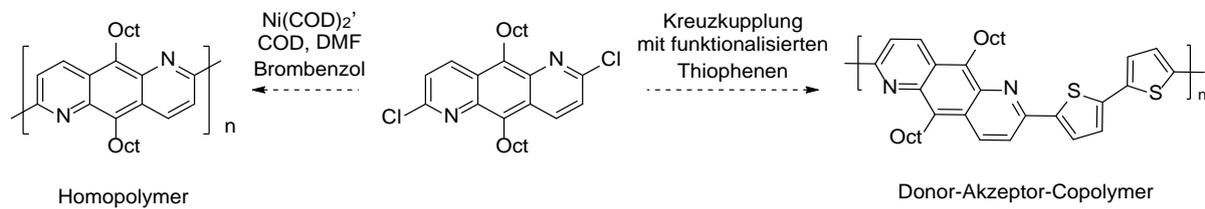
Diese Synthese lässt sich möglicherweise auch auf 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin übertragen.

Auch bei 1,5-Anthrazolin handelt es sich um ein höchst interessantes, in der organischen Elektronik kaum erforschtes Akzeptormolekül, so dass auch hier weitere Forschungsuntersuchungen unternommen werden sollten. Gelänge es erst einmal, 1,5-Anthrazolin in 2,6-Position zu halogenieren, ergäbe sich dadurch eine große Bandbreite an möglichen Derivaten. Dazu zählt einerseits die Substitution mit Donoren wie Thiophen, so dass Oligomere vergleichbar den 2,6-Bis(thiophen-2-yl)-1,5-naphthyridinen zugänglich wären und damit auch die entsprechenden Polymere (Schema 4.8). Bei den kleinen Molekülen ließe sich durch die Wahl der Substituenten in 9,10-Position möglicherweise beeinflussen, ob das Molekül sehr gut kristallisiert (TIPS-Acetylenreste) oder eher amorph ist (Phenyl-, Naphthylreste).



Schema 4.8: Mögliche Funktionalisierung und anschließende Polymerisation von 2,6-Dichlor-9,10-dioctyl-1,5-anthrazolin.

Andererseits könnte es sowohl zu Polyanthrazolin homopolymerisiert werden, als auch vergleichbar mit der oben vorgestellten Copolymerisation von 2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin *via* Stille- oder Suzuki-Kreuzkupplung umgesetzt werden (Schema 4.9).



Schema 4.9: Weitere Möglichkeiten der Polymerisation von 1,5-Anthrazolin.

Sollte die TMEDA-unterstützte direkte Arylierung von 1,5-Naphthyridin möglich werden, wäre dies auch ein einfacherer sowie kostengünstiger Zugang zu arylsubstituierten 1,5-Anthrazolinen und der obige Schritt der Halogenierung ließe sich umgehen.

Alle diese vorgestellten Vorschläge zur Fortführung der behandelten Projekte könnten dazu dienen, effizientere organisch-elektronische Bauteile zu erhalten. Dabei dürfen die Aspekte der einfachen und effizienten Synthese sowie Aufarbeitung nicht aus den Augen verloren werden, um eine potentielle großtechnische Anwendung z. B. in Druckprozessen möglichst kostengünstig realisieren zu können.

5. Experimenteller Teil / Experimental Part

5.1 General Remarks

All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in heat-gun dried glassware under argon atmosphere using the common Schlenk-technique. Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, abcr GmbH, Acros Organics or kindly donated by Prof. G. Helmchen and were used as received. Solvents were purchased from the store of the Theoretikum or chemical store at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg and if necessary distilled prior to use. All absolute solvents were dried by a MB SPS-800 using drying columns. IUPAC names of the compounds described in the experimental section were generated with the program ACD/ChemSketch 12.00 by Advanced Chemistry Development Inc. Atom numberings were assigned arbitrarily.

5.2 Analysis and Equipment

Column chromatography was performed using silica gel purchased from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany) (particle size: 0.032-0.062 mm). For thin layer chromatography Polygram Sil G/UV 254 plates from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany) were used and examined under UV-light irradiation (254 nm and 365 nm).

Melting points (m. p.) were measured in open glass capillary tubes on a Melting Point Apparatus MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK) and are not corrected to normal conditions.

NMR Spectroscopy: All NMR spectra (^1H , ^{13}C) were recorded at room temperature on Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) and Bruker Avance III 600 (600 MHz). Deuterated solvents (CDCl_3 , d_6 -DMSO, d_8 -THF, d_4 -MeOD) were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) and are referenced relative to residual undeuterated solvent peak.⁹⁰ The following abbreviations were used in the listings of the ^1H -NMR resonances to describe multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), dd (doublet of doublet), m (multiplet). Coupling constants (J) were given in Hertz (Hz). All NMR spectra were integrated and processed using TopSpin 3.2.

Mass spectrometry: Mass spectra (MS) and high resolution mass spectra (HRMS) were recorded in the University of Heidelberg mass spectrometry facility of the organic chemical institute. Following machines were used: EI-MS (electron ionization mass spectrometry) on a JEOL JMS-700 and ESI-MS (electrospray ionization mass spectrometry) on a Finnigan LCQ quadrupole ion trap or a Waters UPLC-SQD2 (APCI, atmospheric-pressure chemical ionization). Molecule fragments were given as a mass-to-charge proportion (m/z).

Infrared (IR) Spectroscopy: IR spectra were recorded neat on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer.

Elemental analysis (EA): Elemental analysis was performed by the microanalytical laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL (before June 2012) and an Elementar Vario MICRO cube instrument. Values were given in mass percent. The abbreviations calc. (calculated) and exp. (experimental) were used.

UV-VIS and Emission Spectroscopy: Absorption spectra were recorded on a Jasco V-660 or V-670, emission spectra were recorded on a Jasco FP-6500 at room temperature.

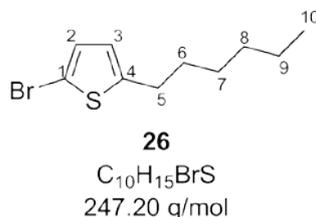
Cyclic voltammetry (CV) was performed at room temperature with a VERSASTAT3-200 potentiostat (Princeton Applied Research) using a platinum working electrode, a 0.1 M solution of $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$ or $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$, DCM or THF as solvent and ferrocene/ferrocenium as reference redox system (internal or external standard).

Gel Permeation Chromatography (GPC) was performed with Jasco intelligent RI- and UV/Vis-detectors (RI-2031Plus, UV-2075Plus). Number- (M_n) and weight average (M_w) molecular weights and polydispersities (PDI) were determined by GPC versus polystyrene standards. Measurements were carried out at room temperature in chloroform (flow rate 1 mL/min) with PSS-SDV columns (8.0 mm x 30.0 mm, 5 μm particles, 10^2 -, 10^3 - and 10^5 - Å pore size). All GPC-spectra were analyzed and processed by PSS WinGPC Unity Build 9350.

5.3 Syntheses and Analytics

5.3.1 Bromination of alkylthiophenes

5.3.1.1 2-Bromo-5-hexylthiophene **26**⁶²



A solution of 2-hexylthiophene (5.00 g, 5.35 mL, 29.7 mmol) in DMF (25 mL) was cooled to 0 °C in the absence of light and NBS (6.34 g, 35.6 mmol, 1.2 equiv.) was added. The mixture was allowed to warm to room temperature, stirred overnight and then poured into H₂O (150 mL). The aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄, and the solvent was removed *in vacuo*. The resulting orange oil was purified via column chromatography (silica gel, PE) yielding the title compound as a colourless oil (7.25 g, 29.3 mmol, 99 %).

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 6.84 (d, ³J = 3.7 Hz, 1 H, H₂), 6.53 (d, ³J = 3.7 Hz, 1 H, H₃), 2.74 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, H₅), 1.69-1.57 (m, 2 H, H₆), 1.41-1.24 (m, 6 H, H₇₋₉), 0.89 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H, H₁₀).

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 147.80 (C₄), 129.51 (C₂), 124.47 (C₃), 108.68 (C₁), 31.66, 31.56, 30.48 (C₅), 28.80, 22.70, 14.21 (C₁₀).

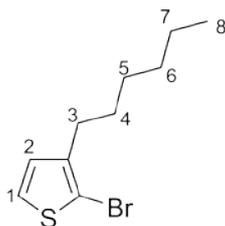
IR-neat

ν [cm⁻¹] = 2954 (ν-C_{aliph}-H), 2925, 2854, 2361, 1445, 1377, 1215, 1046, 960, 787, 725, 502, 473, 418.

HR-MS (HR-EI)

[M]⁺ = C₁₀H₁₅⁷⁹BrS calcd.: 246.0077 found: 246.0085 diff.: +0.8 mmu.

[M]⁺ = C₁₀H₁₅⁸¹BrS calcd.: 248.0056 found: 248.0038 diff.: -1.8 mmu.

5.3.1.2 2-Bromo-3-hexylthiophene **22a**⁵⁹**22a**

C₁₀H₁₅BrS
247.20 g/mol

A solution of 3-hexylthiophene (1.00 g, 5.94 mmol) in DMF (5 mL) was cooled to 0 °C in the absence of light and NBS (1.06 g, 5.94 mmol, 1.0 equiv.) was added. The mixture was allowed to warm to room temperature, stirred overnight and then diluted with DCM. The solution was extracted with H₂O (2 x 20 mL) and brine. The combined aqueous layers were extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. The resulting light yellow oil was purified via flash column chromatography (silica gel, petroleum ether) yielding the title compound as a colourless oil (1.08 g, 4.37 mmol, 74 %).

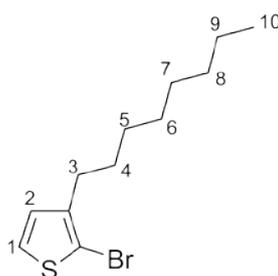
¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 7.18 (d, ³J = 5.5 Hz, 1 H, *H*1), 6.79 (d, ³J = 5.5 Hz, 1 H, *H*2), 2.56 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, *H*3), 1.63-1.51 (m, 2 H, *H*4), 1.40-1.24 (m, 6 H, *H*5-7), 0.89 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H, *H*8).

HR-MS (HR-EI)

[M] ⁺ = C ₁₀ H ₁₅ ⁸¹ BrS	calcd.: 248.0057	found: 248.0073	diff.: +1.6 mmu.
[M] ⁺ = C ₁₀ H ₁₅ ⁷⁹ BrS	calcd.: 246.0078	found: 246.0071	diff.: -0.7 mmu.

Further analytical data according to literature.

5.3.1.3 2-Bromo-3-octylthiophene **22b**⁵⁹**22b**

C₁₂H₁₉BrS
275.25 g/mol

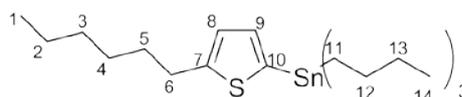
A solution of 3-octylthiophene (5.00 g, 25.5 mmol) in DMF (25 mL) was cooled to 0 °C in the absence of light and NBS (4.55 g, 25.6 mmol, 1.0 equiv.) was added. The mixture was allowed to warm to room temperature, stirred overnight and then poured into H₂O (150 mL). The aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄, and the solvent was removed *in vacuo*. The resulting light yellow oil was purified via flash column chromatography (silica gel, petroleum ether) yielding the title compound as a colourless oil (6.95 g, 25.3 mmol, 99 %).

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 7.18 (d, ³J = 5.6 Hz, 1 H, H1), 6.79 (d, ³J = 5.6 Hz, 1 H, H2), 2.56 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H3), 1.64-1.50 (m, 2 H, H4), 1.39-1.21 (m, 10 H, H5-9), 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H, H10).

Further analytical data according to literature.

5.3.2 Syntheses of 2-(tributylstannyl)thiophenes for Stille cross coupling

5.3.2.1 2-Hexyl-5-(tributylstannyl)thiophene **20a**⁵⁷**20a**

C₂₂H₄₂SSn
457.34 g/mol

A solution of *n*-BuLi (15.3 mL, 1.6 M in hexane, 24.5 mmol) was added dropwise to a solution of 2-hexylthiophene (4 mL, 3.74 g, 22.2 mmol) in anhydrous THF (16 mL) at -25 °C. After 1 h of stirring at -25 °C, Bu₃SnCl (6.4 mL, 23.3 mmol) was added slowly. The reaction mixture was

allowed to warmed up to room temperature and stirred overnight. After dilution with DCM (40 mL), the organic phase was successively washed with saturated aqueous NH_4Cl (2x) and water and dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent under reduced pressure yielded a colourless oil (10.1 g, 22.1 mmol, 99 %) which was directly used in the next step without further purification.

^1H NMR (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 6.99 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 1 H, *H9*), 6.90 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 1 H, *H8*), 2.86 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, *H6*), 1.75-1.50 (m, 8 H, *H11*, *H5*), 1.45-1.03 (m, 18 H, *H2*, *H3*, *H4*, *H12*, *H13*), 0.95-0.85 (m, 12 H, *H1*, *H14*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 151.77 (*C7*), 135.33 (*C9*), 133.88 (*C10*), 125.40 (*C8*), 31.93, 31.76, 30.11 (*C6*), 29.12, 29.09, 27.42, 22.74, 14.22, 13.80, 10.89.

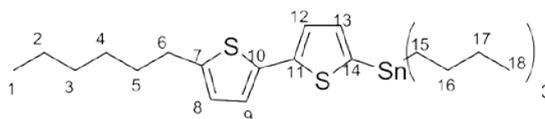
IR-neat

ν [cm^{-1}] = 2955 ($\nu\text{-C}_{\text{aliph}}\text{-H}$), 2925, 2871, 2852, 1463, 1376, 1072, 933, 875, 795, 690, 662, 598, 513.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{SSn}$ calcd.: 458.2029 found: 458.2011 diff.: -1.8 mmu.

5.3.2.2 5-Hexyl-5'-(tributylstannyl)-2,2'-bithiophene **20b**⁵⁷



20b

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{S}_2\text{Sn}$
539.47 g/mol

A solution of *n*-BuLi (1.31 mL, 1.6 M in hexane, 2.20 mmol) was added dropwise to a solution of 5-hexyl-2,2'-bithiophene (500 mg, 2.00 mmol) in anhydrous THF (2 mL) at -25 °C. After 1 h of stirring at -25 °C, Bu_3SnCl (684 mg, 566 μL , 2.10 mmol) was added slowly. The reaction mixture was allowed to warmed up to room temperature and stirred overnight. After dilution

with diethyl ether (10 mL), the organic phase was successively washed with saturated aqueous NH_4Cl (2x) and water and dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent under reduced pressure yielded a light green oil (1.05 g, 1.95 mmol, 98 %) which was directly used in the next step without further purification.

 $^1\text{H NMR}$ (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 7.21 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, *H13*), 7.04 (d, $^3J = 3.3$ Hz, 1 H, *H12*), 6.97 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, *H9*), 6.66 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, *H8*), 2.78 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, *H6*), 1.71-1.51 (m, 8 H, *H16*, *H5*), 1.42-1.24 (m, 12 H, *H2*, *H3*, *H4*, *H17*), 1.20-1.00 (m, 6 H, *H15*), 0.95-0.85 (m, 12 H, *H1*, *H18*).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

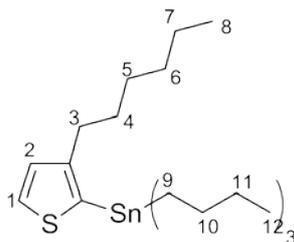
δ (ppm) = 145.11 (*C7*), 143.48 (*C11*), 136.14 (*C12*), 135.92 (*C14*), 135.21 (*C10*), 124.79 (*C8*), 124.36 (*C13*), 123.21 (*C9*), 31.73, 30.32 (*C6*), 29.10, 28.90, 28.00, 27.40 (*C17*), 22.73, 14.22 (*C1*), 13.80 (*C18*), 11.01.

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 2954, 2924, 2871, 2852, 1463, 1417, 1376, 1072, 940, 867, 791, 741, 69, 665, 598, 498.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{S}_2\text{Sn}$ calcd.: 540.1906 found: 540.1895 diff.: -1.1 mmu.

5.3.2.3 3-Hexyl-2-(tributylstannyl)thiophene **23a**⁵⁹**23a**

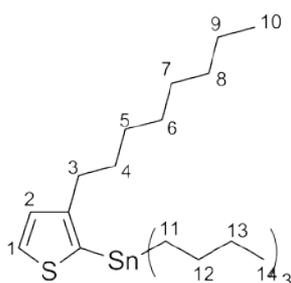
C₂₂H₄₂SSn
457.34 g/mol

A solution of *n*-BuLi (2.73 mL, 1.6 M in hexane, 4.37 mmol) was added dropwise to a solution of 2-bromo-3-hexylthiophene (1.08 g, 4.37 mmol) in anhydrous THF (4 mL) at -78 °C. After 1 h of stirring at -78 °C, Bu₃SnCl (1.48 g, 1.23 mL, 4.37 mmol) was added slowly. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight. The resulting solution was diluted with Et₂O, washed with aqueous saturated NH₄Cl and water and dried over MgSO₄. Evaporation of the solvent under reduced pressure yielded a light yellow oil (1.98 g, 4.33 mmol, 99 %) which was directly used in the next step without further purification.

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 7.53 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, H1), 7.10 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, H2), 2.60 (t, ³J = 8.0 Hz, 2 H, H3), 1.67-1.49 (m, 8 H, H4, H9), 1.40-1.26 (m, 12 H, H5, H6, H7, H10), 1.16-1.05 (m, 6 H, H11), 0.94-0.85 (m, 12 H, H8, H12).

Further analytical data according to literature.

5.3.2.4 3-Octyl-2-(tributylstannyl)thiophene **23b**⁵⁹**23b**

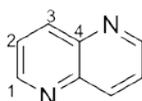
C₂₄H₄₆SSn
485.40 g/mol

A solution of *n*-BuLi (13.6 mL, 1.6 M in hexane, 21.8 mmol) was added dropwise to a solution of 2-bromo-3-octylthiophene (5.45 g, 19.8 mmol) in anhydrous THF (60 mL) at -78 °C. After 1 h of stirring at -78 °C, Bu₃SnCl (7.73 g, 6.4 mL, 23.8 mmol) was added slowly. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 5 h. The resulting solution was quenched with water. The organic phase was separated, washed with water (2x) and brine (2x) and dried over MgSO₄. Evaporation of the solvent under reduced pressure yielded a light yellow oil (10.5 g, 19.7 mmol, 99 %) which was directly used in the next step without further purification.

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 7.53 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, H₁), 7.10 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, H₂), 2.59 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H, H₃), 1.61-1.51 (m, 8 H, H₄, H₁₁), 1.38-1.26 (m, 16 H, H₅, H₆, H₇, H₈, H₉, H₁₂), 1.15-1.07 (m, 6 H, H₁₃), 0.93-0.85 (m, 12 H, H₁₀, H₁₄).

Further analytical data according to literature.

5.3.3 Synthesis of 2,6-dichloro-1,5-naphthyridine 195.3.3.1 1,5-Naphthyridine **1**⁵³**1**

C₈H₆N₂
130.15 g/mol

3-Aminopyridine (5.00 g, 53.1 mmol) was suspended in 50.0 mL half-concentrated sulfuric acid. Glycerol (10.0 g, 8.00 mL, 109 mmol) was added and the mixture was heated to 60 °C.

Then sodium 3-nitrobenzenesulfonate (15.0 g, 66.6 mmol) was added in small portions. The suspension was heated to 150 °C until the reaction was completed as indicated by TLC (~3 h). The reaction mixture was allowed to cool to room temperature, poured onto ice, basified by the addition of a concentrated solution of sodium hydroxide and extracted with ethyl acetate. Purification via column chromatography (silica gel, PE:EE 1:1 → 1:2) gave 539 mg (4.14 mmol, 8 %) 1,5-naphthyridine.

¹H NMR (300.51 MHz, (CD₃)₂SO)

δ (ppm) = 9.01 (dd, *J* = 4.0 Hz, *J* = 1.7 Hz, 2 H, *H1*), 8.44 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.7 Hz, 2 H, *H3*),
7.80 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 4.0 Hz, *H2*).

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, (CD₃)₂SO)

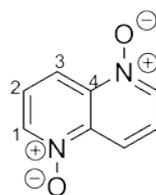
δ (ppm) = 151.35 (C1), 143.29 (C4), 136.89 (C3), 124.78 (C2).

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 3014, 2872, 2777, 2683, 2542, 1636, 1578, 1492 (ν-C=C), 1416, 1375, 1317, 1267,
1226, 1194, 1125, 1017, 920, 834, 816, 789, 606, 469.

Further analytical data according to literature.

5.3.3.2 1,5-Naphthyridine-1,5-dioxide **18**



18
C₈H₆N₂O₂
162.15 g/mol

a) By peracetic acid

1,5-Naphthyridine (500 mg, 3.84 mmol), acetic acid (12.5 mL) and hydrogen peroxide (6.00 mL, 35 % in water) were heated to 70 °C for 8 h. The reaction mixture was basified by addition of aqueous potassium hydroxide and extracted with 6 × 50 mL chloroform. The organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated to give

234 mg (1.44 mmol, 38 %) of 1,5-naphthyridine-1,5-dioxide as yellow crystals (decomp. > 230 °C).

b) By hydrogen peroxide/MTO

A mixture of 1,5-naphthyridine (1.00 g, 7.68 mmol) and MTO (20.0 mg, 80.2 μmol) in DCM (6 mL) was treated with 2.8 mL of 35 % aqueous H₂O₂ (31.7 mmol) and stirred for ~30 h at room temperature. Then another portion of MTO (20.0 mg, 80.2 μmol) and 2.8 mL H₂O₂ were added and the suspension was stirred for an additional 40 h. The biphasic reaction mixture was then treated with a catalytic amount of MnO₂ (5 mg) and stirred until oxygen evolution ceased (~1 h). The product was filtered off and washed with water and a small amount of acetone and dried *in vacuo*. Yield: 965 mg (5.95 mmol, 77 %).

¹H NMR (300.51 MHz, (CD₃)₂SO)

δ (ppm) = 8.72 (d, *J* = 6.2 Hz, 2 H, *H1*), 8.29 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, *H3*), 7.69 (dd, *J* = 8.9 Hz, *J* = 6.1 Hz, 2 H, *H2*).

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, (CD₃)₂SO)

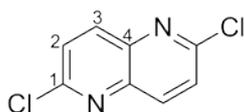
δ (ppm) = 137.43 (*C1*), 124.87 (*C2*), 116.09 (*C3*). *C4* could not be observed due to low solubility.

HR-MS (HR-EI)

[M]⁺ = C₈H₆O₂N₂ calcd.: 162.0430 found: 162.0414 diff.: -1.6 mmu.

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 3127 (ν-C_{aryl}-H), 1547, 1518, 1410, 1282, 1245 (ν-N⁺-O⁻), 1181, 1145, 1070, 960, 787, 584, 553.

5.3.3.3 2,6-Dichloro-1,5-naphthyridine **19**⁵⁴**19**

$C_8H_4Cl_2N_2$
199.04 g/mol

1,5-Naphthyridine-1,5-dioxide (500 mg, 3.08 mmol) was added to cold, freshly distilled phosphoryl chloride (20 mL), and the mixture was refluxed for 30 min. After cooling, the solution was carefully poured onto ice and neutralized with aqueous ammonia. The mixture was extracted with dichloromethane. The combined organic layers were dried over anhydrous $MgSO_4$ and the solvent was evaporated under reduced pressure. Column chromatography (silica gel, DCM) provided 2,6-dichloro-1,5-naphthyridine as colourless crystals (91.0 mg, 457 μ mol, 15 %, m. p. 232 °C).

1H NMR (300.51 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm) = 8.26 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H_3), 7.64 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H_2).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.48 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm) = 151.78 (C1), 142.64 (C4), 139.29 (C3), 127.03 (C2).

HR-MS (HR-EI)

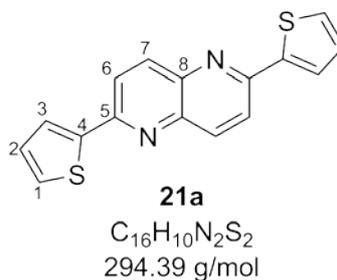
$[M]^+ = C_8H_4N_2^{37}Cl_2$	calcd.: 201.9693	found: 201.9686	diff.: -0.7 mmu.
$[M]^+ = C_8H_4N_2^{35}Cl^{37}Cl$	calcd.: 199.9722	found: 199.9729	diff.: +0.7 mmu.
$[M]^+ = C_8H_4N_2^{35}Cl_2$	calcd.: 197.9751	found: 197.9747	diff.: -0.4 mmu.

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 3066, 3044, 3012 (ν - C_{aryl} -H), 2918, 2360, 1968, 1573, 1472, 1323, 1288, 1269, 1203, 1142, 1082 (δ -C-Cl), 884, 842, 629, 477, 450.

5.3.4 Syntheses of 2,6-bis(thiophene-2-yl)-1,5-naphthyridines

5.3.4.1 2,6-Bis(thiophene-2-yl)-1,5-naphthyridine **21a**



A flame dried Schlenk flask was charged with 2,6-dichloro-1,5-naphthyridine (50.0 mg, 251 μ mol), bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (35.2 mg, 50.2 μ mol), 2-(tributylstannyl)thiophene (258 mg, 692 μ mol), lithium chloride (63.8 mg, 1.51 mmol) and dry THF (2 mL) under an atmosphere of argon. The mixture was heated to reflux for 24 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, diluted with THF, filtered through celite and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:2 \rightarrow 1:1) to afford 2,6-bis(thiophen-2-yl)-1,5-naphthyridine (63.4 mg, 215 μ mol, 86 %) as yellow crystals (m. p. 257 $^{\circ}$ C).

¹H NMR (300.51 MHz, C₄D₈O)

δ (ppm) = 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H7), 8.16 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H6), 7.86 (dd, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H, H3), 7.57 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H, H1), 7.15 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.7 Hz, 2 H, H2).

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, C₄D₈O)

δ (ppm) = 153.46 (C5), 146.16 (C4), 144.05 (C8), 138.10 (C7), 130.34 (C1), 129.02 (C2), 127.53 (C3), 122.13 (C6).

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 3067 (ν -C_{aryl}-H), 1579 (ν -C=C), 1482, 1424, 1367, 1330, 1299, 1255, 1232, 1191, 1118, 1059, 980, 843, 827, 716, 621, 574, 495, 481.

HR-MS (HR-EI)

[M]⁺ = C₁₆H₁₀N₂S₂ calcd.: 294.0285 found: 294.0289 diff.: +0.4 mmu.

Elemental Analysis

$C_{16}H_{10}N_2S_2$	calcd.	C 65.28	H 3.42	N 9.52	S 21.78.
	found	C 65.00	H 3.37	N 9.36	S 21.59.

UV/Vis

$\epsilon = 38593 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (390 nm).

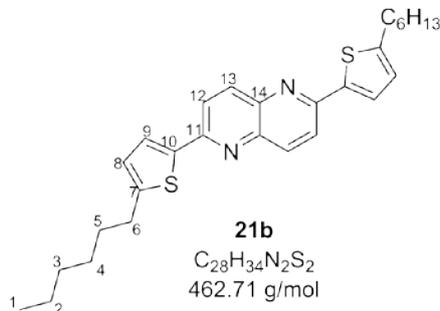
λ_{max} (absorption) = 390 nm.

λ_{max} (emission) = 406 nm.

$\Delta E = 3.06 \text{ V}$ (absorption edge 404 nm).

CV (THF/ Bu_4NPF_6)

$E_{\text{red}} = -2.27 \text{ V}$ LUMO = -2.83 eV HOMO = -5.89 eV.

5.3.4.2 2,6-Bis(5-hexylthiophene-2-yl)-1,5-naphthyridine 21b**a) By Stille cross coupling**

A flame dried Schlenk flask was charged with 2,6-dichloro-1,5-naphthyridine (50.0 mg, 251 μmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (35.2 mg, 50.2 μmol), 5-hexyl-2-(tributylstannyl)thiophene (310 mg, 678 μmol), lithium chloride (63.8 mg, 1.51 mmol) and dry THF (2 mL) under an atmosphere of argon. The mixture was heated to reflux for 24 h. Then the reaction mixture was cooled to room temperature, diluted with THF, filtered through celite and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:1) to afford 2,6-bis(5-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridine (97.8 mg, 211 μmol , 84 %) as yellow crystals (m. p. 132 °C).

b) By Kumada cross coupling

To a solution of 2,6-dichloronaphthyridine (100 mg, 502 μmol) and $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (5.45 mg, 10.1 μmol , 2 mol%) in 4 mL dry diethyl ether, a solution of freshly prepared (5-hexylthiophen-2-yl)magnesium bromide (373 mg 2-bromo-5-hexylthiophene [1.51 mmol, 3 equiv.], 40.3 mg Mg turnings [1.66 mmol, 3.3 equiv.], 6.5 mL diethyl ether)⁹¹ was added dropwise. The brownish reaction mixture was heated to reflux over night. The resulting solution was poured into a sat. aq. solution of NH_4Cl . The organic layer was separated and the aqueous solution was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:1) to afford 186 mg of **21b** (403 μmol , 80 %).

 ^1H NMR (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, *H*13), 7.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, *H*12), 7.53 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2 H, *H*9), 6.83 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2 H, *H*8), 2.87 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, *H*6), 1.80-1.67 (m, 4 H, *H*5), 1.46-1.27 (m, 12 H, *H*2,3,4), 0.90 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, *H*1).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 152.41 (*C*11), 150.61 (*C*7), 143.01 (*C*14), 142.04 (*C*10), 137.09 (*C*13), 126.36 (*C*9), 125.63 (*C*8), 121.02 (*C*12), 31.72, 31.66, 30.70 (*C*6), 28.90, 22.72, 14.22 (*C*1).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 2952, 2919, 2841, 1581, 1486, 1463, 1420, 1327, 1259, 1220, 1186, 1112, 1057, 9976, 867, 828, 800, 777, 727, 709, 623, 516.

HR-MS (HR-ESI)

$[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{S}_2$ calcd.: 463.2236 found: 463.2239 diff.: +0.3 mmu.

Elemental Analysis

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2$	calcd.	C 72.68	H 7.41	N 6.05	S 13.86
	found	C 72.76	H 7.42	N 5.95	S 13.69.

UV/Vis

$\epsilon = 91914 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (403 nm).

λ_{max} (absorption) = 403 nm.

λ_{max} (emission) = 422 nm.

$\Delta E = 2.96 \text{ V}$ (absorption edge 419 nm).

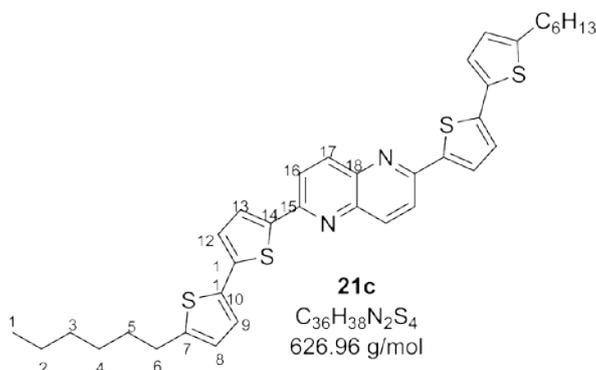
CV (THF/ Bu_4NPF_6):

$E_{\text{red}} = -2.22 \text{ V}$

LUMO = -2.88 eV

HOMO = -5.84 eV.

5.3.4.3 2,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-dithiophene]-5-yl)-1,5-naphthyridine **21c**



A flame dried Schlenk flask was charged with 2,6-dichloro-1,5-naphthyridine (100 mg, 502 μmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (70.5 mg, 100 μmol), 5-Hexyl-5'-(tributylstannyl)-2,2'-bithiophene (732 mg, 1.36 mmol), lithium chloride (128 mg, 3.01 mmol) and dry THF (4 mL) under an atmosphere of argon. The mixture was heated to reflux for 48 h. Then the reaction mixture was cooled to room temperature, diluted with THF, filtered through celite and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, DCM) to afford 2,6-bis(5'-hexyl-2,2'-dithienyl)-1,5-naphthyridine (140 mg, 225 μmol , 44 %) as orange crystals and 137 mg monocoupling product (contaminated with Bu_3SnCl). The monocoupling product was used again in a coupling reaction and yielded 98.0 mg (156 μmol) product. Total yield: 238 mg, 380 μmol , 76 % (m. p. 184 °C).

$^1\text{H NMR}$ (400.18 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 8.28 (d, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 2 H, H_{17}), 7.96 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, H_{16}), 7.60 (d, $^3J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H, H_{13}), 7.15 (d, $^3J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H, H_{12}), 7.13 (d, $^3J = 3.5 \text{ Hz}$, 2 H, H_9), 6.73 (d, $^3J = 3.4 \text{ Hz}$, 2 H, H_8), 2.82 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 4 H, H_6), 1.75-1.65 (m, 4 H, H_5), 1.45-1.27 (m, 12 H, $H_{2,3,4}$), 0.90 (t, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 6 H, H_1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 152.11 (C15), 146.60 (C7), 143.19 (C18), 142.49, 141.84, 137.08 (C17), 134.83 (C10), 127.16 (C13), 125.21 (C8), 124.34 (C9), 123.99 (C16), 121.13 (C12), 31.72 (2 C), 30.40 (C6), 28.92 (C4), 22.73, 14.24 (C1).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 3066, 2952, 2925, 2848, 1580, 1488, 1466, 1340, 1262, 1116, 1068, 1039, 861, 838, 790, 723, 623, 514.

HR-MS (HR-ESI)

$[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_4$ calcd.: 626.1917 found: 626.1938 diff.: +2.1 mmu.

Elemental Analysis

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_4$	calcd.	C 68.97	H 6.11	N 4.47
	found	C 67.85	H 6.08	N 4.29.

UV/Vis

$\varepsilon = 78356 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (453 nm).

λ_{max} (absorption) = 434 nm.

λ_{max} (emission) = 485 nm.

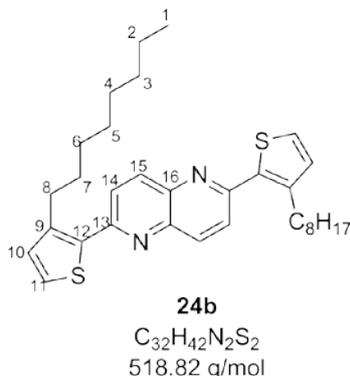
$\Delta E = 2.58 \text{ V}$ (absorption edge 481 nm).

CV (DCM/ Bu_4NClO_4):

$E_{\text{red}} = -2.00 \text{ V}$ LUMO = -3.10 eV HOMO = -5.68 eV.

5.3.5 Synthesis of poly-25

5.3.5.1 2,6-Bis(3-octylthiophene-2-yl)-1,5-naphthyridine **24b**⁶¹



A flame dried Schlenk flask was charged with 2,6-dichloro-1,5-naphthyridine (100 mg, 502 μ mol), Ni(dppp)Cl₂ (5.45 mg, 10.1 μ mol), dry THF (4 mL) and a freshly prepared solution of 3-octylthiophen-2-yl-magnesium bromide (2-bromo-3-octylthiophen [415 mg, 1.51 mmol], magnesium [40.3 mg, 1.66 mmol, 2 mL Et₂O) under an inert gas atmosphere. The mixture was heated to reflux for 48 h. Then the reaction mixture was cooled to room temperature, poured into water and extracted with diethyl ether. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:1) to afford 2,6-bis(3-octylthiophene-2-yl)-1,5-naphthyridine (765 mg, 1.47 μ mol, 85 %) as yellow crystals (m. p. 62 °C).

¹H NMR (500.13 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 8.34 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H15), 7.89 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H14), 7.37 (d, ³J = 5.1 Hz, 2 H, H11), 7.04 (d, ³J = 5.0 Hz, 2 H, H10), 3.06 (t, ³J = 7.9 Hz, 4 H, H8), 1.78-1.67 (m, 4 H, H7), 1.45-1.18 (m, 20 H, H2-6), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, H1).

¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 153.94 (C16), 142.99 (C9), 142.44 (C13), 137.32 (C15), 137.15 (C12), 131.32 (C10), 126.68 (C11), 124.23 (C14), 32.01, 30.85 (C7), 29.98, 29.79, 29.59, 29.41, 22.80, 14.24 (C1).

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 3094, 3078, 2953, 2921, 2850, 1575, 1483, 1464, 1430, 1422, 1326, 1188, 1124, 996, 930, 837, 830, 756, 731, 719, 700, 660, 625, 616, 602, 522, 411.

HR-MS (HR-ESI)

$[M+H]^+ = C_{32}H_{42}N_2S_2$ calcd.: 518.2789 found: 518.2758 diff.: -3.1 mmu.

Elemental Analysis

$C_{36}H_{38}N_2S_4$	calcd.	C 68.97	H 6.11	N 4.47
	found	C 67.85	H 6.08	N 4.29.

UV/Vis

$\epsilon = 56370 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (377 nm).

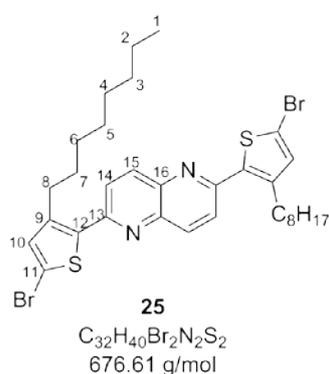
λ_{max} (absorption) = 377 nm.

λ_{max} (emission) = 427 nm.

$\Delta E = 3.01 \text{ V}$ (absorption edge 412 nm).

CV (DCM/ Bu_4NClO_4)

$E_{\text{red}} = -2.16 \text{ V}$ LUMO = -2.94 eV HOMO = -5.95 eV.

5.3.5.2 2,6-Bis(5-bromo-3-octylthiophene-2-yl)-1,5-naphthyridine **25⁶²**

To a solution of 2,6-bis(3-octylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridine (329 mg, 634 μmol) in a 1:1 mixture of DMF and DCM (7 mL) NBS (226 mg, 1.27 mmol, 2 equiv.) was added in the absence of light. The mixture was stirred overnight and then poured into H_2O (150 mL). The aqueous layer was extracted with Et_2O (3 x 30 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, and the solvent was removed *in vacuo*. The resulting orange oil was purified via

column chromatography (silica gel, PE:DCM 3:1) yielding the title compound as yellow crystals (354 mg, 523 μ mol, 83 %; m. p. 63 °C).

$^1\text{H NMR}$ (600.24 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 8.29 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, *H15*), 7.80 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, *H14*), 6.99 (s, 2 H, *H10*), 2.95 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 4 H, *H8*), 1.77-1.61 (m, 4 H, *H7*), 1.40-1.19 (m, 20 H, *H2-6*), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, *H1*).

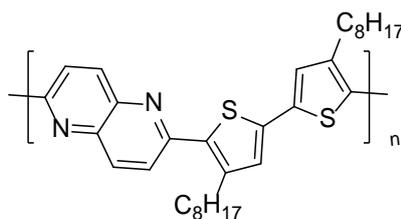
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.93 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 152.89 (C13), 143.33 (C9), 142.44 (C16), 139.14 (C12), 137.44 (C15), 134.01 (C10), 123.60 (C14), 114.84 (C11), 32.00, 30.61 (C7), 30.01 (C8), 29.69, 29.54, 29.37, 22.80, 14.26 (C1).

HR-MS (HR-ESI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{40}^{81}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$	calcd.: 678.0959	found: 678.0985	diff.: +2.6 mmu.
$[\text{M}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{40}^{81}\text{Br}^{79}\text{BrN}_2\text{S}_2$	calcd.: 676.0979	found: 676.0959	diff.: -2.0 mmu.
$[\text{M}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{40}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$	calcd.: 674.9999	found: 674.0997	diff.: -0.2 mmu.

5.3.5.3 *poly-25*



poly-25

A mixture of $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (297 mg, 1.08 mmol, 2.25 equiv.), COD (117 mg, 1.08 mmol, 2.25 equiv.) and bipy (169 mg, 1.08 mmol, 2.25 equiv.) in DMF (2.00 mL) was stirred at 50 °C for 30 min. A solution of 2,6-Bis(5-bromo-3-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridine (325 mg, 480 μ mol) in a mixture of THF and DMF (4 + 2 mL) was added and the reaction was stirred at 70 °C for 24 h. Bromobenzene (0,79 mg, 5 μ mol, 1 mol%) was added. The mixture was stirred for additional 30 min and then poured into a 2:1 mixture of MeOH/HCl. The precipitate was filtered off and the solid was subjected to Soxhlet extraction (MeOH \rightarrow acetone \rightarrow chloroform). The chloroform extracts gave 18 mg (7 %) of a red solid.

^1H NMR (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 8.02-7.72, 7.71-7.36, 6.91-6.77, 6.72-6.49, 3.12-2.55, 1.90-1.16, 1.16-0.68 (all m).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 152.18, 142.85, 141.83, 138.87, 137.57, 137.07, 136.41, 125.01, 122.65, 32.33, 32.24, 32.19, 32.06, 30.62, 30.46, 30.15, 30.06, 29.94, 29.85, 29.80, 29.73, 29.64, 29.50, 29.44, 23.03, 22.96, 22.92, 22.83, 14.40, 14.35, 14.31, 14.25.

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 2952, 2920, 2850, 1576, 1522, 1483, 1442, 1418, 1375, 1302, 1246, 1120, 1022, 822, 822, 719, 625, 511.

UV/Vis

λ_{max} (absorption) = 453 nm.

λ_{max} (emission) = 544 nm.

ΔE = 2.29 V (absorption edge 542 nm).

CV (DCM/ Bu_4NClO_4)

E_{red} = -2.04 V

LUMO = -3.06 eV

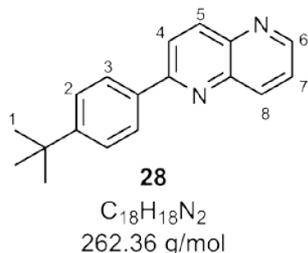
HOMO = -5.35 eV.

GPC

M_n = 4800 g/mol, M_w = 5400 g/mol, PDI = 1.1; M_n = 2500 g/mol, M_w = 2500 g/mol, PDI = 1.0.

5.3.6 Direct arylation reactions

5.3.6.1 Synthesis via Route A: 2-(4-*tert*-butylphenyl)-1,5-naphthyridine **28**⁶⁶

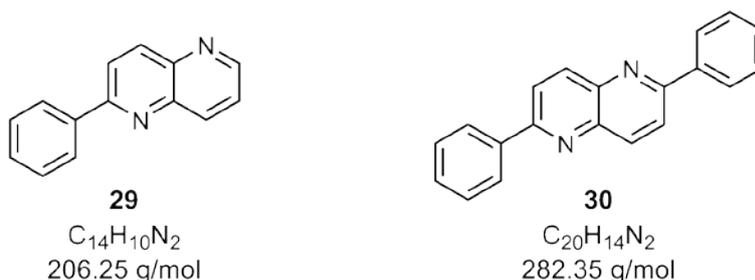


To a flame-dried Schlenk tube [RhCl(CO)₂]₂ (15.0 mg, 40.0 μmol) 1,5-naphthyridine (100 mg, 768 μmol), 4-*tert*-butyl magnesium bromide (378 mg, 1.77 mmol, 2.3 equiv.) and 1,4-dioxane (3 mL) were added under an inert atmosphere. The reaction was heated to 170 °C in a microwave reactor for 2 h and then diluted with water. The aqueous layer was extracted with DCM (3x50 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:1) yielded the title compound as colourless crystals (95 mg, 362 μmol, 23 %).

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 8.94 (dd, ³J = 4.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, *H*6), 8.49-8.40 (m, 2 H), 8.16-8.07 (m, 3 H), 7.64 (dd, ³J = 8.6 Hz, ³J = 4.2 Hz, 1 H, *H*7), 7.61-7.53 (m, 2 H), 1,39 (s, 9 H, *H*1).

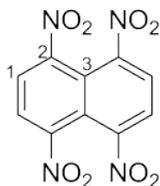
5.3.6.2 Synthesis via Route B: 2-phenyl-1,5-naphthyridine **29** and 2,6-diphenyl-1,5-naphthyridine **30**⁶⁷



A solution of phenylmagnesium bromide (1.12 g, 6.15 mmol, 8 equiv.) and TMEDA (230 μL, 1.54 mmol) in 1 mL toluene was stirred for 30 min. Then 1,5-naphthyridine (100 mg, 768 μmol) was added. The reaction solution was stirred for 4 d at 50 °C and then poured into a sat. aq. solution of NH₄Cl. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with EE. The crude product mixture was filtered through a pad of silica and analysed by UPLC-MS (inlet method: ACN-W_10-100_col4, MS method: apci_pos_200). According to the mass trace, the ratio of XX to XX was 6:1. Due to low consumption to the desired disubstituted product no further work-up or characterization was undertaken.

5.3.7 Synthesis of naphtho[1,8-*cd*:4,5-*c'd'*]bis[1,2,6]thiadiazine 2

5.3.7.1 1,4,5,8-Tetranitronaphthalene **31**⁶⁹



31

C₁₀H₄N₄O₈
308.16 g/mol

1,5-Dinitronaphthalene (4.90 g, 22.5 mmol) was added to a solution of fuming nitric acid (14 mL) and concentrated sulfuric acid (12.5 mL). The reaction mixture was kept at 20 °C during the addition. Subsequently, the reaction mixture was slowly heated to 80 °C and kept there for 2 h. After cooling the reaction mixture to room temperature, it was poured onto ice. The yellow precipitate was filtered off and washed with water and ethanol. Recrystallization from acetone yielded 1,4,5,8-tetranitronaphthalene (1.34 g, 4.35 mmol, 19 %).

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 8.83.

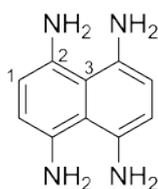
¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 147.17 (C2), 128.61 (C1), 118.41 (C3).

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 3041, 2827, 1556 (ν_a-N=O), 1497, 1403, 1269, 1231, 1155, 1118, 832, 760, 640, 623.

Further analytical data according to literature.

5.3.7.2 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalene **32**⁶⁹**32**

$C_{10}H_{12}N_4$
188.23 g/mol

A suspension of 1,4,5,8-tetraaminonaphthalene (1.00 g, 3.25 mmol) in 30 mL ethanol was added to a solution of tin chloride (12.3 g, 64.9 mmol) in 50 mL concentrated hydrochloric acid. The yellow solution was stirred for 2.5 h at 40 °C. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated under reduced pressure, the precipitate was filtered off and washed with 2 M HCl, and the product was dried *in vacuo* to afford an off-white solid (1.14 g, quantitative yield, decomp. > 180 °C).

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 8.46 (bs, 8 H, N-H₂), 7.15 (s, 4 H, C_{aryl}-H).

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, CDCl₃)

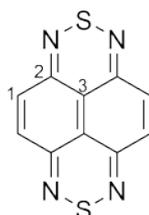
δ (ppm) = 126.84 (C3), 121.95 (C2), 118.44 (C1).

HR-MS (HR-EI)

[M]⁺ = C₁₀H₁₂N₄ calcd.: 188.1062 found: 188.1050 diff.: -1.2 mmu.

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 2796, 2528, 1642, 1575, 1556, 1527, 1496, 1435, 1413, 1401, 1348, 1278, 1121, 1078, 1065, 831, 822, 751, 629, 594, 461, 455, 416.

5.3.7.3 *Naphtho[1,8-cd:4,5-c'd']bis[1,2,6]thiadiazine 2*³⁵**2** $C_{10}H_4N_4S_2$
244.30 g/mol

To a slurry of 1,4,5,8-tetraaminonaphthalene (1.10 g) in 100 mL of dry dichloromethane, 9 mL of dry triethylamine were added. The mixture was stirred while anhydrous SO_2 was purged through the reaction mixture. At the start the reaction was quite exothermic and cooling was effected by placing an ice bath around the flask. After 30 minutes the ice bath was removed and the mixture was purged with SO_2 for another 90 minutes. The mixture was quenched by adding it to 250 mL of water. The solid was collected by filtration, washed with water and dried under reduced pressure to afford 366 mg (1.50 mmol, 36 % over to steps) of a dark green solid (m. p. 295 °C).

 1H NMR (300.51 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 4.47 (s). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (75.48 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 161.66 (C2), 136.25 (C1). C3 could not be observed due to low solubility.**IR-neat** ν [cm^{-1}] = 3045 (ν - C_{aryl} -H), 2359, 1586, 1402, 1353 (ν_s -N=O), 1130, 964, 822, 786, 745, 537, 497, 456.**HR-MS** (HR-EI) $[M]^+ = C_{10}H_4N_4S_2$ calcd.: 243.9877 found: 243.9859 diff.: -1.8 mmu.

Elemental Analysis

$C_{10}H_4N_4S_2$	calcd.	C 49.16	H 1.65	N 22.93
	found	C 47.17	H 2.22	N 21.08.

UV/Vis

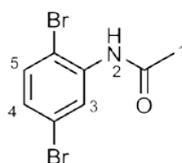
$\varepsilon = 31808 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (497 nm).

λ_{max} (absorption) = 277 nm.

λ_{max} (emission) = 539 nm.

CV (DCM/ Bu_4NClO_4)

$E_{\text{red1}} = -1.34 \text{ V}$, $E_{\text{red2}} = -1.81 \text{ V}$, $E_{\text{ox1}} = +0.36 \text{ V}$.

5.3.8 Synthesis of 2,5-dibromobenzene-1,4-diamine 53**5.3.8.1 N-(2,5-dibromophenyl)acetamide 51⁸¹****51**

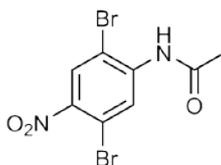
$C_8H_7Br_2NO$
292.96 g/mol

Acetic anhydride (33 mL) was added dropwise at 0 °C to 2,5-dibromoaniline (25.0 g, 99.6 mmol) in glacial acetic acid (36 mL). After the addition was completed, the mixture was heated to 70 °C for 20 min and then cooled to room temperature. The solution was poured into 50 mL of water. The off-white solid was collected by filtration, washed with water and dried *in vacuo* to afford 28.8 g (98.1 mmol, 99 %) of the title compound.

¹H NMR (300.51 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm) = 8.58 (bs, 1 H, H_3), 7.57 (bs, 1 H, H_2), 7.37 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, H_5), 7.10 (dd, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, 1 H, H_4), 2.24 (s, 3 H, H_1).

Further analytical data according to literature.

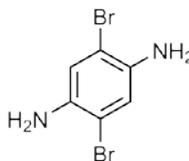
5.3.8.2 *N*-(2,5-dibromo-4-nitrophenyl)acetamide **52**⁸²**52** $C_8H_6Br_2N_2O_3$
337.96 g/mol

N-(2,5-dibromophenyl)acetamide (5.00 g, 17.1 mmol) was added in small portions to a cooled mixture of 17 mL of concentrated H_2SO_4 and 17 mL of concentrated HNO_3 . The mixture was stirred for 2 h while the temperature was kept under 10 °C. The resulting solution was added to 100 g of crushed ice. The precipitate was collected by filtration and purified via column chromatography (aluminium oxide, EE) to afford the title compound as a colourless solid (2.96 g, 8.76 mmol, 51 %).

¹H NMR (300.51 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm) = 8.96 (s, 1 H, $C_{aryl}-H$), 8.19 (s, 1 H, $C_{aryl}-H$), 7.75 (bs, 1 H, N-H), 2.30 (s, 3 H, CH_3).

Further analytical data according to literature.

5.3.8.3 2,5-Dibromobenzene-1,4-diamine **53**⁸²**53** $C_6H_6Br_2N_2$
265.94 g/mol

A solution of $SnCl_2$ (23.7 g, 125 mmol) in 25 mL of conc. HCl was added to as suspension of 2,5-dibromo-4-nitroaniline (5.38 g, 15.9 mmol) in 60 mL of ethanol. The mixture was stirred for 20 min at room temperature, then refluxed for additional 30 min and again stirred at room temperature for 6 h. The precipitate was filtered off, washed with conc. HCl and dried *in vacuo*. Yield could not be determined due to residues of tin chloride. This compound is air and light sensitive (oxidation) (decomp. > 195 °C).

$^1\text{H NMR}$ (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 6.91 (s, 2 H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 3.69 (bs, 4 H, N-H_2).

No valuable $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum could be obtained due to low solubility.

HR-MS (HR-EI)

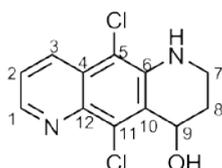
$[\text{M}]^+ = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2^{81}\text{Br}_2$	calcd.: 267.8857	found: 267.8842	diff.: -1.5 mmu.
$[\text{M}]^+ = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	calcd.: 265.8878	found: 265.8887	diff.: +0.9 mmu.
$[\text{M}]^+ = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2^{79}\text{Br}_2$	calcd.: 263.8897	found: 263.8910	diff.: +1.3 mmu.

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 2966, 2724, 2506, 1894, 1591, 1534, 1516, 1480, 1455, 1375, 1286, 1190, 1127, 1081, 1023, 876, 773, 594, 462, 442.

5.3.9 Syntheses of 5,10-disubstituted pyrido[2,3-g]quinolines via Doebner-Miller-Reaction

5.3.9.1 5,10-Dichloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]quinoline-4-ol **40a**⁷²



40a

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$
269.13 g/mol

To a suspension of 2,5-dichlorobenzene-1,4-diamin (2.00 g, 11.3 mmol) in 50 mL of 6 M hydrochloric acid, 20 mL of toluene were added. After heating to 60 °C, acrolein (1.13 mL, 0.95 g, 16.9 mmol) was added dropwise via cannula. After stirring for 1 h, another portion of acrolein was added. After additional 2 h the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and basified with aqueous potassium hydroxide. Extraction with ethyl acetate and column chromatography (silica gel, DCM:MeOH 60:1) gave the title compound as a yellow powder (913 mg, 3.39 mmol, 30 %) (decomp. > 225 °C).

¹H NMR (300.51 MHz, CD₃OD)

δ (ppm) = 8.58 (dd, *J* = 4.2 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H, *H1*), 8.36 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H, *H3*),
7.50 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 4.2 Hz, 1 H, *H2*), 5.45 (t, *J* = 2.8 Hz, 1 H, *H9*), 3.65-3.43
(m, 2 H, *H7*, *H7'*), 2.21-2.10 (m, 1 H, *H8/8'*), 1.91-1.77 (m, 1 H, *H8/8'*).

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, CD₃OD)

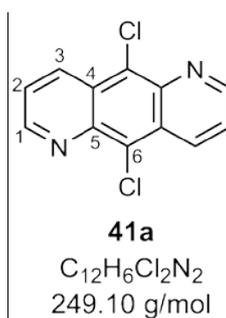
δ (ppm) = 146.88 (C1), 141.74 (C6), 138.32 (C12), 134.11 (C11), 131.77 (C3), 129.15 (C4),
127.97 (C10), 124.03 (C2), 107.75 (C5), 63.34 (C9), 36.09 (C7), 29.88 (C8).

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 3367 (ν-O-H), 2963 (ν-C_{alkyl}-H), 2864 (ν-C_{alkyl}-H), 1590, 1508, 1455 (δ-C_{alkyl}-H),
1439, 1358, 1327, 1314, 1233, 1209, 1193, 1019, 974, 913, 765 (δ-C_{aryl}-H).

HR-MS (HR-EI)

[M] ⁺ = C ₁₂ H ₁₀ ³⁷ Cl ₂ N ₂ O	calcd.: 272.0111	found: 272.0129	diff.: +1.8 mmu.
[M] ⁺ = C ₁₂ H ₁₀ ³⁵ Cl ³⁷ ClN ₂ O	calcd.: 270.0140	found: 270.0147	diff.: +0.7 mmu.
[M] ⁺ = C ₁₂ H ₁₀ ³⁵ Cl ₂ N ₂ O	calcd.: 268.0170	found: 268.0191	diff.: +2.1 mmu.

5.3.9.2 5,10-Dichloropyrido[2,3-g]quinoline 41a

To a solution of 5,10-Dichloro-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]quinoline-4-ol (906 mg, 3.37 mmol) in 25 mL DCM a large excess of manganese(IV) dioxide was added. The black suspension was stirred at 40 °C for 3 h. The mixture was allowed to cool to room temperature and directly purified by column chromatography (silica gel, DCM:MeOH 100:1) to afford 476 mg (1.91 mmol, 83 % corrected yield) of 9,10-dichloroanthrazoline and 290 mg (1.16 mmol, 32 %) re-isolated starting material (decomp. > 280 °C).

$^1\text{H NMR}$ (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 9.21 (dd, $J = 3.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H, *H1*), 8.98 (dd, $J = 8.9$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2 H, *H3*),
7.63 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 2 H, *H2*).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 153.06 (C1), 140.94 (C5), 134.26 (C3), 129.85 (C6), 127.10 (C4), 122.72 (C2).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 3012 ($\nu\text{-C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 2924, 1606, 1515 ($\nu\text{-C=N}$), 1454, 1398, 1351, 1328, 1250, 1149,
1043 ($\nu\text{-C}_{\text{aryl}}\text{-Cl}$), 956, 890, 794 ($\delta\text{-C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 754, 726, 601, 494.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$ calcd.: 247.9908 found: 247.9911 diff.: +0.3 mmu.

Elemental Analysis

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$	calcd.	C 57.86	H 2.43	N 11.25
	found	C 57.75	H 2.58	N 11.20.

UV/Vis

$\varepsilon = 6052 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (408 nm).

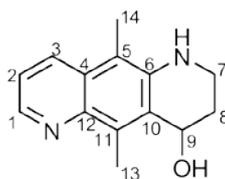
λ_{max} (absorption) = 259 nm.

λ_{max} (emission) = 448 nm.

$\Delta E = 2.93 \text{ V}$ (absorption edge 423 nm).

CV (DCM/ Bu_4NClO_4):

$E_{\text{red}} = -1.78 \text{ V}$ LUMO = -3.32 eV HOMO = -6.25 eV.

5.3.9.3 5,10-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]quinoline-4-ol **40b**⁷²**40b**

C₁₄H₁₆N₂O
228.30 g/mol

To a suspension of 2,5-dimethylbenzene-1,4-diamin (1.00 g, 7.34 mmol) in 35 mL of 6 N hydrochloric acid, 12 mL of toluene were added. After heating to 60 °C, acrolein (0.98 mL, 0.82 g, 14.7 mmol) was added dropwise via cannula. After stirring for 2 h, another portion of acrolein was added. After additional 60 min. the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and basified with aqueous potassium hydroxide. Extraction with ethyl acetate and column chromatography (aluminium oxide, EE) gave the title compound as yellow crystals (167 mg, 731 μmol, 10 %).

¹H NMR (300.51 MHz, CD₃OD)

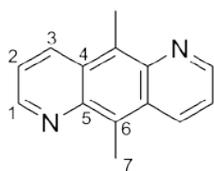
δ (ppm) = 8.47 (dd, *J* = 4.1 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H, *H*1), 8.25 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H, *H*3), 7.32 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 4.1 Hz, 1 H, *H*2), 5.23 (t, *J* = 2.7 Hz, 1 H, *H*9), 3.61-3.34 (m, 2 H, *H*7, *H*7'), 2.82 (s, 3 H, *H*13), 2.31 (s, 3 H, *H*14), 2.17-2.06 (m, 1 H, *H*8/8'), 1.93-1.79 (m, 1 H, *H*8/8').

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, CD₃OD)

δ (ppm) = 144.65 (*C*1), 142.49 (*C*6), 142.10 (*C*12), 135.41 (*C*11), 131.99 (*C*3), 129.77 (*C*4), 127.39 (*C*10), 121.67 (*C*2), 109.66 (*C*5), 63.48 (*C*9), 36.47 (*C*7), 31.35 (*C*8), 12.93 (*C*13), 10.94 (*C*14).

HR-MS (HR-EI)

[M]⁺ = C₁₄H₁₆N₂O calcd.: 228.1262 found: 228.1262 diff.: +/-0.0 mmu.

5.3.9.4 5,10-Dimethylpyrido[2,3-g]quinoline **41b****41b**

C₁₄H₁₂N₂
208.26 g/mol

To a solution of 5,10-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]quinoline-4-ol (163 mg, 714 μ mol) in 12 mL DCM, a large excess of manganese(IV) dioxide was added. The black suspension was stirred at 40 °C for 3 h. The mixture was allowed to cool to room temperature and directly purified by column chromatography (aluminium oxide, EE) to afford 115 mg (0.55 mmol, 77 %) of 9,10-Dimethylanthrazoline (m. p. 187 °C).

¹H NMR (500.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 9.06 (dd, ³*J* = 3.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H, *H*1), 8.66 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2 H, *H*3), 7.45 (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 3.8 Hz, 2 H, *H*2), 3.24 (s, 6 H, *H*7).

¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 150.29 (*C*1), 142.82 (*C*5/*C*6), 134.02 (*C*3), 131.74 (*C*5/*C*6), 127.31 (*C*4), 120.50 (*C*2), 12.47 (*C*7).

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 2987 (ν -C_{alkyl}-H), 2921 (ν -C_{alkyl}-H), 2854 (ν -C_{alkyl}-H), 2362, 1675, 1604, 1573 (ν -C=N), 1517, 1452, 1394, 1372, 1348, 1031, 790 (δ -C_{aryl}-H), 759.

HR-MS (HR-EI)

[M]⁺ = C₁₄H₁₂N₂ calcd.: 208.1001 found: 208.1008 diff.: +0.7 mmu.

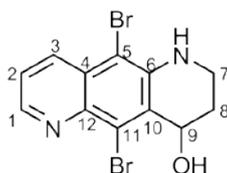
Elemental Analysis

C ₁₄ H ₁₂ N ₂	calcd.	C 80.74	H 5.81	N 13.45
	found	C 80.09	H 5.85	N 13.23.

UV/Vis $\varepsilon = 8357 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (408 nm). λ_{max} (absorption) = 259 nm. λ_{max} (emission) = 447 nm. $\Delta E = 2.93 \text{ V}$ (absorption edge 423 nm).**CV** (DCM/ Bu_4NClO_4): $E_{\text{red}} = -2.19 \text{ V}$

LUMO = -2.91 eV

HOMO = -5.84 eV.

5.3.9.5 5,10-Dibromo-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]quinoline-4-ol **54**⁷²**54** $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$
358.03 g/mol

To a suspension of 2,5-dibromobenzene-1,4-diamin (1.00 g, 3.76 mmol) in 20 mL of 6 M hydrochloric acid, 10 mL of toluene were added. After heating to 40 °C, acrolein (0.50 mL, 0.42 g, 7.52 mmol) was added dropwise via cannula. After stirring for 1 h, another portion of acrolein was added. After additional 2 h the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and basified with aqueous potassium hydroxide. The precipitate was filtered off and washed with ethyl acetate. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate. Column chromatography (silica gel, DCM/MeOH 50:1) gave the title compound as a light brown powder (282 mg, 788 μmol , 21 %).

 $^1\text{H NMR}$ (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 8.74 (dd, $^3J = 4.1 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, *H1*), 8.31 (dd, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, *H3*), 7.41 (dd, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J = 4.2 \text{ Hz}$, 1 H, *H2*), 5.51-5.46 (m, 1 H, *H9*), 5.27 (bs, 1 H, *NH*) 3.72-3.60 (m, 1 H), 3.54-3.44 (m, 1 H), 2.34-2.24 (m, 1 H), 2.01-1.87 (m, 1 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

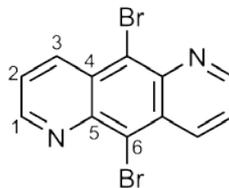
δ (ppm) = 147.13 (C1), 133.23 (C3), 123.36 (C2), 65.59 (C9), 36.22, 28.47. C_q could not be determined due to low solubility.

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 3360 (ν -O-H), 2932 (ν - C_{alkyl} -H), 2858 (ν - C_{alkyl} -H), 2359, 1716, 1676, 1595, 1504, 1450 (δ - C_{alkyl} -H), 1434, 1358, 1326, 1224, 1193, 1079, 1016, 963, 911, 771 (δ - C_{aryl} -H), 760, 719, 609.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}^+] = \text{C}_{12}\text{H}_{10}^{81}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$	calcd.: 359.9118	found: 359.9077	diff.: -4.1 mmu.
$[\text{M}^+] = \text{C}_{12}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}$	calcd.: 357.9139	found: 357.9140	diff.: +0.1 mmu.
$[\text{M}^+] = \text{C}_{12}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$	calcd.: 355.9160	found: 355.9137	diff.: -2.3 mmu.

5.3.9.6 5,10-Dibromopyrido[2,3-g]quinolone 55**55**

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$
338.00 g/mol

To a solution of 5,10-Dibromo-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]quinoline-4-ol (200 mg, 559 μmol) in 15 mL dichloromethane, a large excess of manganese(IV) dioxide was added. The black suspension was stirred at room temperature for 3 h and directly purified by column chromatography (silica gel, DCM) to afford 175 mg (517 μmol , 93 %) of 9,10-dibromoanthrazoline (decomp. > 230 $^\circ\text{C}$).

 ^1H NMR (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 9.20 (dd, $J = 3.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H, $H1$), 9.04 (dd, $J = 8.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H, $H3$), 7.63 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 2 H, $H2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 153.49 (C1), 142.56, 137.27 (C3), 129.10, 125.26, 123.08 (C2).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 3069, 3007 ($\nu\text{-C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 2361, 1677, 1605, 1513 ($\nu\text{-C=N}$), 1396, 1319, 1243, 1149, 1041 ($\nu\text{-C}_{\text{aryl}}\text{-Br}$), 936, 881, 795 ($\delta\text{-C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 752, 703, 600, 588.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{12}\text{H}_6^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2$ calcd.: 337.8877 found: 337.8880 diff.: +0.3 mmu.

Elemental Analysis

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$	calcd.	C 42.64	H 1.79	N 8.29
	found	C 42.90	H 1.86	N 8.09.

UV/Vis

$\varepsilon = 5899 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (410 nm).

λ_{max} (absorption) = 261 nm.

λ_{max} (emission) = 453 nm.

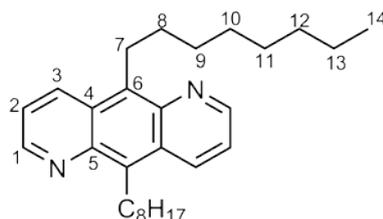
$\Delta E = 2.91 \text{ V}$ (absorption edge 426 nm).

CV (DCM/ Bu_4NClO_4):

$E_{\text{red}} = -1.70 \text{ V}$ LUMO = -3.40 eV HOMO = -6.31 eV.

5.3.10 Postfunctionalization reactions of 5,10-Dibromopyrido[2,3-g]quinoline

5.3.10.1 5,10-Dioctylpyrido[2,3-g]quinolone **44**⁸⁶



44

$C_{28}H_{40}N_2$
404.63 g/mol

To a suspension of 9,10-dibromoanthrazoline (200 mg, 592 μmol) and $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (16.0 mg, 29.4 μmol) in 5 mL dry THF a solution of octylmagnesium bromide in diethyl ether (2 M, 651 μL , 1.30 μmol) was added dropwise. The brown mixture was placed in a microwave reactor at 100 $^\circ\text{C}$ for 1 h. The resulting black solution was quenched with water and extracted with DCM three times. The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO_4 and the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:1). Yield: 128 mg, 318 μmol , 54 % (m. p. 81 $^\circ\text{C}$).

^1H NMR (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 9.04 (dd, $^3J = 3.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, *H1*), 8.65 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, *H3*), 7.43 (dd, $^3J = 3.7$ Hz, $^3J' = 8.9$ Hz, 2 H, *H2*), 3.83 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 4 H, *H7*), 1.82-1.69 (m, 4 H, *H8*), 1.60-1.47 (m, 4 H, *H9*), 1.44-1.19 (m, 16 H, *H9-12*), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, *H14*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 150.30 (*C1*), 142.59 (*C5*), 137.05 (*C6*), 133.82 (*C3*), 126.60 (*C4*), 120.49 (*C2*), 32.06, 32.05, 30.43 (*C9*), 29.78, 29.48, 26.60 (*C7*), 22.82, 14.25 (*C14*).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 2952, 2915, 2869, 2850, 1604, 1519, 1467, 1398, 1358, 1263, 1044, 1032, 815, 792, 761, 720, 673, 634, 612, 597.

HR-MS (HR-EI)

$[M]^+ = C_{28}H_{40}N_2$ calcd.: 404.3192 found: 404.3185 diff.: -0.7 mmu.

UV/Vis

$\epsilon = 9936 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (411 nm).

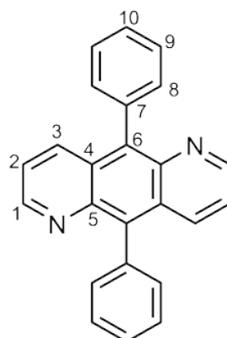
λ_{max} (absorption) = 260 nm.

λ_{max} (emission) = 451 nm.

$\Delta E = 2.91 \text{ V}$ (absorption edge 426 nm).

CV (DCM/ Bu_4NClO_4):

$E_{\text{red}} = -2.20 \text{ V}$ LUMO = -2.90 eV HOMO = -5.81 eV.

5.3.10.2 5,10-Diphenylpyrido[2,3-g]quinolone **58**⁸⁶**58**

$C_{24}H_{16}N_2$
332.41 g/mol

To a suspension of 9,10-dibromoanthrazoline (50 mg, 148 μmol) and $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (4.00 mg, 7.40 μmol) in 2.5 mL dry THF a solution of octylmagnesium bromide in diethyl ether (2.9 M, 112 μL , 325 μmol) was added dropwise. The brown mixture was placed in a microwave reactor at 100 $^\circ\text{C}$ for 1 h. The resulting black solution was quenched with water and extracted with DCM three times. The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO_4 and the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:1). Yield: 29.8 mg, 89.7 μmol , 61 % (decomp. > 340 $^\circ\text{C}$).

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 8.99 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, *H1*), 8.20 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H, *H3*), 7.65-7.58 (m, X H, *HX*), 7.56-7.50 (m, X H, *HX*), 7.30 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^3J' = 8.8$ Hz, 2 H, *H2*).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.76 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 151.72 (C1), 142.48, 138.93, 137.39, 135.58 (C3), 131.68, 128.32, 127.91, 127.70, 120.79 (C2).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 3050, 3018, 1607, 1512, 1438, 1397, 1354, 1275, 1225, 1168, 1158, 1071, 1043, 1031, 950, 923, 800, 768, 745, 697, 666, 645, 606, 505.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$	calcd.: 332.1314	found: 332.1305	diff.: -0.9 mmu.
$[\text{M}-\text{H}]^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_2$	calcd.: 331.1236	found: 331.1233	diff.: -0.3 mmu.

Elemental Analysis

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$	calcd.	C 86.72	H 4.85	N 8.43
	found	C 85.78	H 5.28	N 8.58.

UV/Vis

$\epsilon = 6093 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (378 nm).

λ_{max} (absorption) = 257 nm.

λ_{max} (emission) = 448 nm.

$\Delta E = 2.95 \text{ V}$ (absorption edge 421 nm).

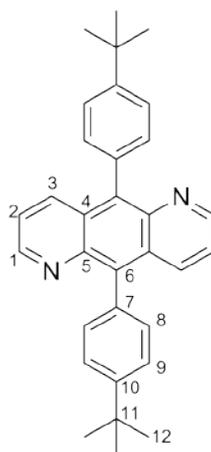
CV (DCM/ Bu_4NClO_4):

$E_{\text{red}} = -1.99 \text{ V}$

LUMO = -3.11 eV

HOMO = -6.06 eV.

5.3.10.3 5,10-Bis(4-*tert*-butylphenyl)pyrido[2,3-*g*]quinoline **60**⁸⁶



60

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2$
444.62 g/mol

To a suspension of 9,10-dibromoanthrazoline (345 mg, 1.02 mmol) and $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (27.7 mg, 51.0 μmol) in 18 mL dry THF a solution of 4-(*tert*-butyl)phenylmagnesium bromide in diethyl ether (0.5 M, 4.49 mL, 2.25 μmol) was added dropwise. The brown mixture was placed in a microwave reactor at 100 °C for 45 min. The resulting black solution was quenched with water and extracted with DCM three times. The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO_4 and the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (silica gel, DCM : PE 1:1). Yield: 152 mg, 342 μmol , 34 % (decomp. > 230 °C).

$^1\text{H NMR}$ (300.51 MHz, CDCl_3)

CT231B2

δ (ppm) = 9.01 (dd, $^3J = 3.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, *H1*), 8.24 (dd, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.6 \text{ Hz}$, 2 H, *H3*), 7.63 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 4 H, *H9*), 7.47 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 4 H, *H8*), 7.30 (dd, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, $^3J' = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H, *H2*), 1.47 (s, 9 H, *H12*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 151.62 (C1), 150.31 (C10), 142.48 (C5), 138.82 (C6), 135.99 (C3), 134.18 (C7), 131.38 (C8), 127.90 (C4), 125.31 (C9), 120.59 (C2), 34.89 (C11), 31.65 (C12).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 2959, 2900, 2864, 1606, 1506, 1459, 1398, 1354, 1267, 1202, 1118, 1105, 1026, 1018, 949, 905, 823, 802, 768, 730, 680, 605, 564.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2$ calcd.: 444.2566 found: 444.2548 diff.: -1.8 mmu.

UV/Vis

$\varepsilon = 9052 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (385 nm)

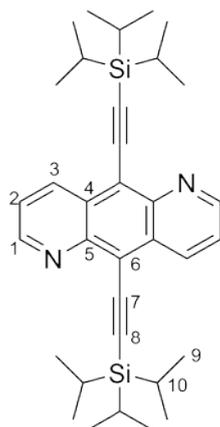
λ_{max} (absorption) = 258 nm.

λ_{max} (emission) = 459 nm.

$\Delta E = 2.87 \text{ V}$ (absorption edge 432 nm).

CV (DCM/ Bu_4NClO_4)

$E_{\text{red}} = -2.04 \text{ V}$ LUMO = -3.06 eV HOMO = -5.93 eV.

5.3.10.4 5,10-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pyrido[2,3-g]quinolone **59⁸⁵****59**

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Si}_2$
540.94 g/mol

A suspension of 9,10-dibromoanthrazoline (150 mg, 444 μmol) in 2 mL dry THF and 2 mL dry triethylamine is purged with argon for 1 h. Then $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (6.23 mg, 8.88 μmol) and copper iodide (1.69 mg, 8.88 μmol) were added and the mixture was stirred for 15 min. After

addition of TIPS-acetylene (243 mg, 1.33 mmol) the reaction mixture was heated to 60 °C for 2 d. The completion of the reaction was regularly checked *via* TLC and finally quenched by the addition of sat. aqueous solution of NH₄Cl and extracted with DCM three times. The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO₄ and the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 3:1). Yield: 98.9 mg, 183 μmol, 31 % (m. p. 216 °C).

¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 9.11 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H, H1), 8.97 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H3), 7.52 (dd, ³J = 3.9 Hz, ³J' = 8.7 Hz, 2 H, H2), 1.35-1.22 (m, 42 H, H9-10).

¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 152.81 (C1), 146.09 (C5), 135.64 (C3), 130.15 (C4), 122.28 (C2), 121.46 (C6), 107.18 (C8), 102.28 (C7), 19.03 (C10), 11.73 (C9).

IR-neat

ν [cm⁻¹] = 2941, 2862, 2135, 1604, 1514, 1457, 1402, 1388, 1365, 1232, 1150, 1046, 992, 919, 882, 823, 767, 667, 656, 570.

HR-MS (HR-EI)

[M]⁺ = C₃₄H₄₈N₂Si₂ calcd.: 540.3356 found: 540.3377 diff.: +2.1 mmu.

Elemental Analysis

C ₃₄ H ₄₈ N ₂ Si ₂	calcd.	C 75.49	H 8.94	N 5.18
	found	C 74.31	H 9.01	N 4.89.

UV/Vis

ε = 19359 L*mol⁻¹*cm⁻¹ (443 nm).

λ_{max} (absorption) = 267 nm.

λ_{max} (emission) = 458 nm.

ΔE = 2.71 V (absorption edge 458 nm).

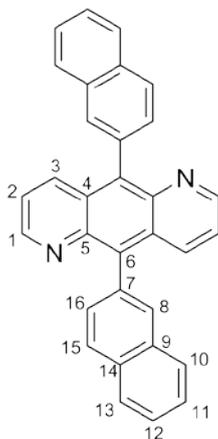
CV (DCM/ Bu_4NClO_4):

$E_{\text{red}} = -1.69 \text{ V}$

LUMO = -3.41 eV

HOMO = -6.12 eV.

5.3.10.5 5,10-Bis(naphthalene-2-yl)pyrido[2,3-g]quinolone **61**⁸⁶



61

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2$
432.53 g/mol

To a suspension of 9,10-dibromoanthrazolin (200 mg, 592 μmol) and $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (16.0 mg, 29.6 μmol) in 10 mL dry THF a solution of freshly prepared naphthalen-2-ylmagnesium bromide (400 mg 2-bromonaphthalene [1.93 mmol, 3 equiv.], 70.4 mg Mg turnings [2.90 mmol, 4.5 equiv.], 3 mL diethyl ether) was added dropwise. The brown mixture was placed in a microwave reactor at 100 °C for 45 min. The resulting black solution was added to water and subsequently extracted with EE and DCM. The combined organic layers were washed with a sat. aq. solution of NH_4Cl , dried over anhydrous MgSO_4 and the solvent mixture was removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (silica gel, PE:DCM 1:5). Yield: 56.2 mg, 130 μmol , 22 % (decomp. > 350 °C).

$^1\text{H NMR}$ (300.51 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 8.99 (dd, $^3J = 3.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, *H1*), 8.27 (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, *H3*), 8.09 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, *H15*), 8.05-7.98 (m, 4 H, *H8*, *H10*), 7.98-7.90 (m, 2 H, *H13*), 7.71 (dd, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, *H16*), 7.63-7.52 (m, 4 H, *H11*, *H12*), 7.29 (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^4J = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 151.80 (C1), 142.73 (C4), 138.94 (C6), 135.70 (C3), 134.99 (C7), 133.43, 133.14 (C9+14), 130.61 (C8), 129.98 (C16), 128.39 (C13), 128.09 (C10), 127.92 (C5), 127.78 (C15), 126.44, 126.41 (C11+12), 120.95 (C2).

IR-neat

ν [cm^{-1}] = 3052, 2923, 2853, 1608, 1597, 1513, 1505, 1399, 1354, 1269, 1134, 934, 856, 850, 820, 812, 802, 795, 765, 745, 675, 627, 604, 574.

HR-MS (HR-EI)

$[\text{M}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2$ calcd.: 432.1627 found: 432.1623 diff.: -0.4 mmu

Elemental Analysis

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$	calcd.	C 88.86	H 4.66	N 6.48
	found	C 87.26	H 5.28	N 5.71.

UV/Vis

$\varepsilon = 17019 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

λ_{max} (absorption) = 259 nm.

λ_{max} (emission) = 464 nm.

$\Delta E = 2.87 \text{ V}$ (absorption edge 432 nm).

CV (THF/ Bu_4NPF_6)

$E_{\text{red}} = -2.01 \text{ V}$ LUMO = -3.09 eV HOMO = -5.96 eV.

6. Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten

Die Röntgenstrukturen wurden aufgenommen von Sonja Pfrommer, Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg. Die Messungen erfolgten mittels Bruker APEX-II CCD unter Molybdän-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden gelöst von Dr. Frank Rominger, Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, unter Verwendung der Software SHELXTL. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome z. T. nicht dargestellt und lediglich Heteroatome nummeriert.

2,6-Dichlor-1,5-naphthyridin **19**

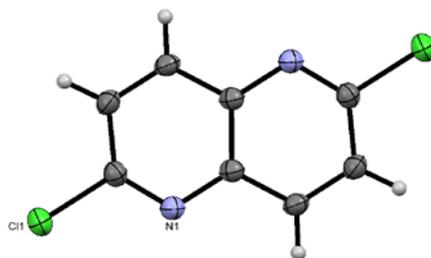


Tabelle 6.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **19**.

Strukturkennzeichen	ct8	
Summenformel	C ₈ H ₄ Cl ₂ N ₂	
Molmasse	199.03	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 3.7854(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.286(2) Å	$\beta = 99.772(4)^\circ$
	c = 9.1908(19) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	386.96(14) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.708 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.770 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	1.19 x 0.06 x 0.03 mm ³	

Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	2.88 bis 28.36 °
Indexgrenzen	-5≤h≤5, -14≤k≤15, -12≤l≤12
Gemessene Reflexe	3963
Unabhängige Reflexe	959 (R(int) = 0.0213)
Beobachtete Reflexe	874 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.98 and 0.46
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	959 / 0 / 55
Goodness-of-fit on F ²	1.08
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.082
Max/min Restelektronendichte	0.49 und -0.19 eÅ ⁻³

2,6-Bis(thiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **21a**

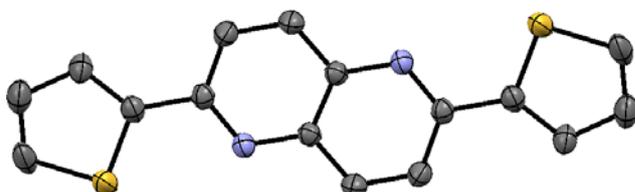


Tabelle 6.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **21a**.

Strukturkennzeichen	ct4
Summenformel	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ S ₂
Molmasse	294.38
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Z	4
Gitterkonstanten	a = 10.2560(15) Å α = 90 ° b = 17.124(3) Å β = 103.762(3) ° c = 7.8116(11) Å γ = 90 °
Zellvolumen	1332.5(3) Å ³

Dichte (berechnet)	1.467 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.388 mm ⁻¹
Kristallform	plate
Kristallgröße	0.35 x 0.17 x 0.08 mm ³
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	2.04 bis 28.31 °
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 10
Gemessene Reflexe	13906
Unabhängige Reflexe	3306 (R(int) = 0.0452)
Beobachtete Reflexe	2754 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 and 0.88
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten/Restraints/Parameter	3306 / 0 / 181
Goodness-of-fit an F ²	1.04
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.045, wR2 = 0.108
Max/min Restelektronendichte	0.36 und -0.30 eÅ ⁻³

2,6-Bis(5-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **21b**

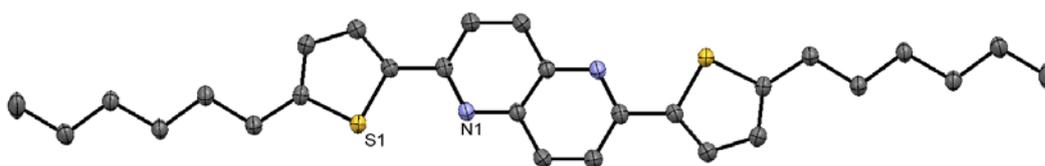


Tabelle 6.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **21b**.

Strukturkennzeichen	ct6
Summenformel	C ₂₈ H ₃₄ N ₂ S ₂
Molmasse	462.69
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Z	1
Gitterkonstanten	a = 5.5963(5) Å α = 81.427(1) ° b = 7.8038(7) Å β = 81.515(1) °

	$c = 15.2317(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 69.614(1)^\circ$
Zellvolumen	$613.28(9) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	1.253 g/cm^3
Absorptionskoeffizient μ	0.236 mm^{-1}
Kristallform	plate
Kristallgröße	$0.30 \times 0.04 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	1.36 bis 29.31°
Indexgrenzen	$-7 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 10$, $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	12627
Unabhängige Reflexe	3306 ($R(\text{int}) = 0.0269$)
Beobachtete Reflexe	2742 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.00 and 0.93
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	3306 / 0 / 146
Goodness-of-fit an F^2	1.06
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.040$, $wR2 = 0.103$
Max/min Restelektronendichte	0.39 und -0.20 e\AA^{-3}

2,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-1,5-naphthyridin **21c**

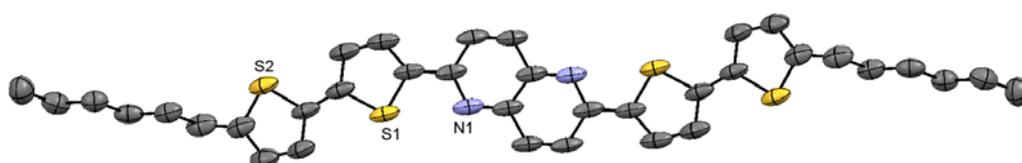


Tabelle 6.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **21c**.

Strukturkennzeichen	ct10
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_4$
Molmasse	626.92
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	2

Gitterkonstanten	$a = 18.3319(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 5.9734(5) \text{ \AA}$ $\beta = 115.960(2)^\circ$ $c = 16.4274(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1617.4(2) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	1.287 g/cm^3
Absorptionskoeffizient μ	0.322 mm^{-1}
Kristallform	plate
Kristallgröße	$0.27 \times 0.21 \times 0.03 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	1.24 bis 25.47°
Indexgrenzen	$-22 \leq h \leq 22$, $-7 \leq k \leq 6$, $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	16340
Unabhängige Reflexe	2987 ($R(\text{int}) = 0.0307$)
Beobachtete Reflexe	2016 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.92
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	2987 / 0 / 190
Goodness-of-fit an F^2	1.04
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.042$, $wR2 = 0.095$
Max/min Restelektronendichte	0.19 und -0.31 e\AA^{-3}

2,6-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin **24a**

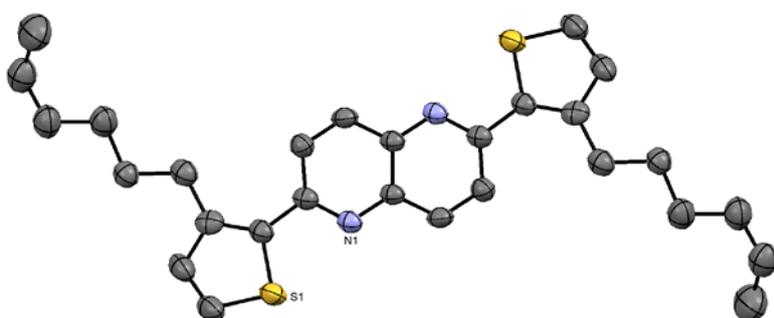
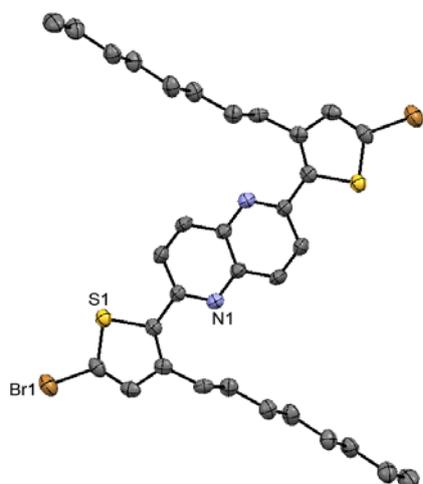


Tabelle 6.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **24a**.

Strukturkennzeichen	ct13
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2$
Molmasse	462.69

Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Z	2
Gitterkonstanten	a = 8.100(2) Å α = 90 ° b = 8.904(3) Å β = 101.023(9) ° c = 17.432(5) Å γ = 90 °
Zellvolumen	1234.1(6) Å ³
Dichte (berechnet)	1.245 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.234 mm ⁻¹
Kristallform	needle
Kristallgröße	0.270 x 0.060 x 0.050 mm ³
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	2.381 bis 21.959 °
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	7526
Unabhängige Reflexe	1517 (R(int) = 0.0633)
Beobachtete Reflexe	1034 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.86
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	1517 / 121 / 164
Goodness-of-fit an F ²	1.04
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.128
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.27 und -0.17 eÅ ⁻³

2,6-Bis(5-brom-3-octylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin 25Tabelle 6.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **25**.

Strukturkennzeichen	ct18
Summenformel	$C_{32}H_{40}Br_2N_2S_2$
Molmasse	676.60
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 17.9983(16)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 4.8741(4)$ Å $\beta = 96.225(3)^\circ$ $c = 17.9205(17)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1562.8(2)$ Å ³
Dichte (berechnet)	1.438 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	2.751 mm ⁻¹
Kristallform	plate
Kristallgröße	$0.130 \times 0.120 \times 0.020$ mm ³
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	1.138 bis 25.412°
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 14$, $-4 \leq k \leq 5$, $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	9303
Unabhängige Reflexe	2842 ($R(\text{int}) = 0.0293$)
Beobachtete Reflexe	2234 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.82

Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	2842 / 0 / 173
Goodness-of-fit an F^2	1.06
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.042, wR2 = 0.081
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.61 und -0.40 $e\text{\AA}^{-3}$

5,10-Dichlorpyrido[2,3-g]chinolin 41a

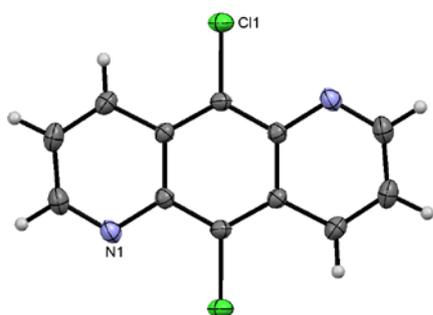


Tabelle 6.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **41a**.

Strukturkennzeichen	ct2
Summenformel	$C_{12}H_6Cl_2N_2$
Molmasse	249.09
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 3.8391(3) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.0218(6) \text{\AA}$ $\beta = 93.405(1)^\circ$ $c = 14.3517(10) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	496.20(6) \AA^3
Dichte (berechnet)	1.667 g/cm^3
Absorptionskoeffizient μ	0.619 mm^{-1}
Kristallform	platte
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.03 mm^3
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	2.67 bis 35.08 $^\circ$

Indexgrenzen	$-6 \leq h \leq 6, -13 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	7950
Unabhängige Reflexe	2125 ($R(\text{int}) = 0.0285$)
Beobachtete Reflexe	1616 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.98 and 0.84
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	2125 / 0 / 73
Goodness-of-fit on F^2	1.05
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.041, wR2 = 0.094$
Max/min Restelektronendichte	0.46 und $-0.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

5,10-Dimethylpyrido[2,3-g]chinolin 41b



Tabelle 6.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **41b**.

Strukturkennzeichen	ct1
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molmasse	208.26
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 7.6255(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.3882(4) \text{ \AA}$ $\beta = 100.137(5)^\circ$
	$c = 12.8513(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Zellvolumen	519.79(6) Å ³
Dichte (berechnet)	1.331 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.080 mm ⁻¹
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.29 x 0.14 x 0.08 mm ³
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	2.71 bis 25.09 °
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -6 ≤ k ≤ 6, -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	5158
Unabhängige Reflexe	919 (R(int) = 0.0207)
Beobachtete Reflexe	814 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	None
Max/min Transmission	0.99 and 0.98
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	919 / 0 / 87
Goodness-of-fit an F ²	1.13
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.036, wR2 = 0.102
Max/min Restelektronendichte	0.13 und -0.19 eÅ ⁻³

5,10-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-g]chinolin-4-ol **54**

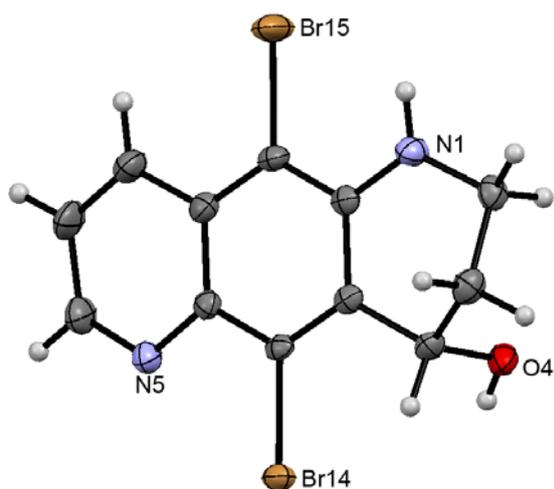
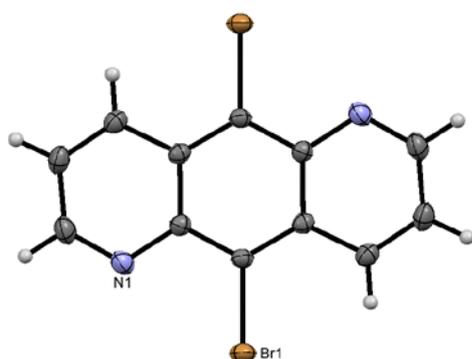


Tabelle 6.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **54**.

Strukturkennzeichen	ct20
Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O
Molmasse	358.04

Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Z	4
Gitterkonstanten	a = 8.9622(7) Å α = 90 ° b = 7.2229(6) Å β = 104.0292(15) ° c = 18.1643(14) Å γ = 90 °
Zellvolumen	1140.76(16) Å ³
Dichte (berechnet)	2.085 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	7.089 mm ⁻¹
Kristallform	plate
Kristallgröße	0.150 x 0.140 x 0.070 mm ³
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	2.311 bis 27.509 °
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 9, -16 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	10107
Unabhängige Reflexe	2585 (R(int) = 0.0234)
Beobachtete Reflexe	2272 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.67 and 0.51
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	2585 / 0 / 158
Goodness-of-fit on F ²	1.12
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.024, wR2 = 0.052
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.40 und -0.29 eÅ ⁻³

5,10-Dibrompyrido[2,3-g]chinolin 55Tabelle 6.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **55**.

Strukturkennzeichen	ct9	
Summenformel	C ₁₂ H ₆ Br ₂ N ₂	
Molmasse	338.01	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 3.9306(1) Å	α = 90 °
	b = 9.3778(2) Å	β = 93.342(2) °
	c = 13.9397(4) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	512.95(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	2.188 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	7.869 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.59 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.62 bis 29.73 °	
Indexgrenzen	-5 ≤ h ≤ 5, -12 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	6395	
Unabhängige Reflexe	1458 (R(int) = 0.0223)	
Beobachtete Reflexe	1327 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.69 and 0.09	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1458 / 0 / 73	
Goodness-of-fit on F ²	1.15	

R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.020, wR2 = 0.050
Max/min Restelektronendichte	0.62 und -0.27 eÅ ⁻³

5,10-Dioctyl-5,10-dihydro-5,10-epidioxypyrido[2,3-g]chinolin 44'

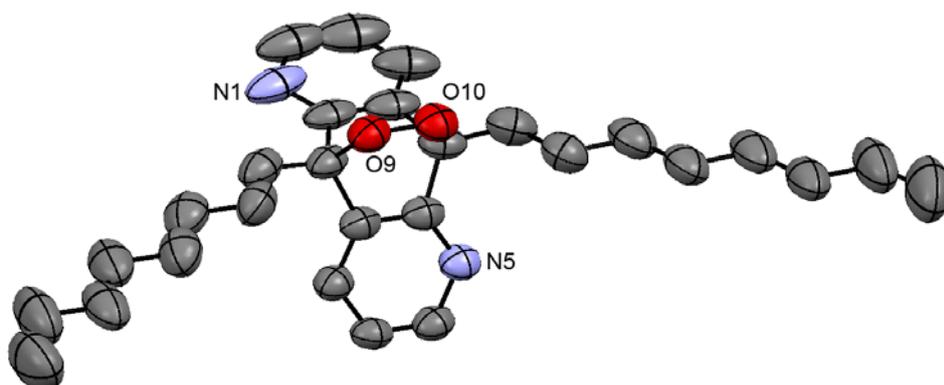


Tabelle 6.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 44'.

Strukturkennzeichen	ct15
Summenformel	C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₂
Molmasse	436.62
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	8
Gitterkonstanten	a = 20.517(2) Å α = 90 ° b = 11.7317(13) Å β = 94.042(3) ° c = 21.467(3) Å γ = 90 °
Zellvolumen	5154.2(10) Å ³
Dichte (berechnet)	1.125 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.070 mm ⁻¹
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.150 x 0.110 x 0.040 mm ³
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.902 bis 19.781 °
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	9651
Unabhängige Reflexe	2336 (R(int) = 0.0481)

Beobachtete Reflexe	1328 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.85
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	2336 / 350 / 290
Goodness-of-fit on F^2	1.07
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.066$, $wR_2 = 0.180$
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.23 und $-0.17 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

5,10-Bis(4-*tert*-butylphenyl)pyrido[2,3-*g*]chinolin **60**

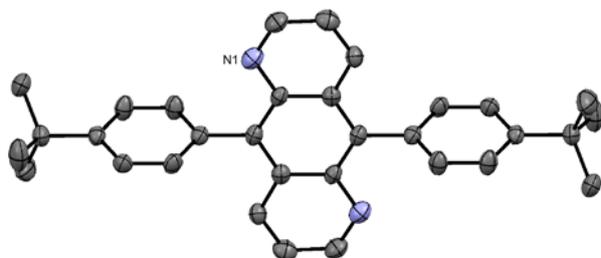


Tabelle 6.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **60**.

Strukturkennzeichen	ct14
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2$
Molmasse	444.59
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 8.6867(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.5492(11) \text{ \AA}$ $\beta = 107.2504(16)^\circ$ $c = 8.2491(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1200.96(13) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	1.229 g/cm^3
Absorptionskoeffizient μ	0.071 mm^{-1}
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	$0.150 \times 0.110 \times 0.080 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	colourless

Gemessener Theta-Bereich	2.321 bis 25.317 °
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 9
Gemessene Reflexe	15270
Unabhängige Reflexe	2186 (R(int) = 0.0392)
Beobachtete Reflexe	1703 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.92
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten/Restraints/Parameter	2186 / 0 / 154
Goodness-of-fit an F ²	1.41
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.188
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.28 eÅ ⁻³

5,10-Bis[(triisopropylsilyl)-ethinyl]-pyrido-[2,3-g]chinolin **59**

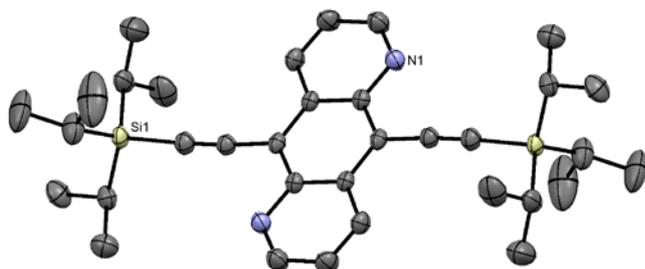


Tabelle 6.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **59**.

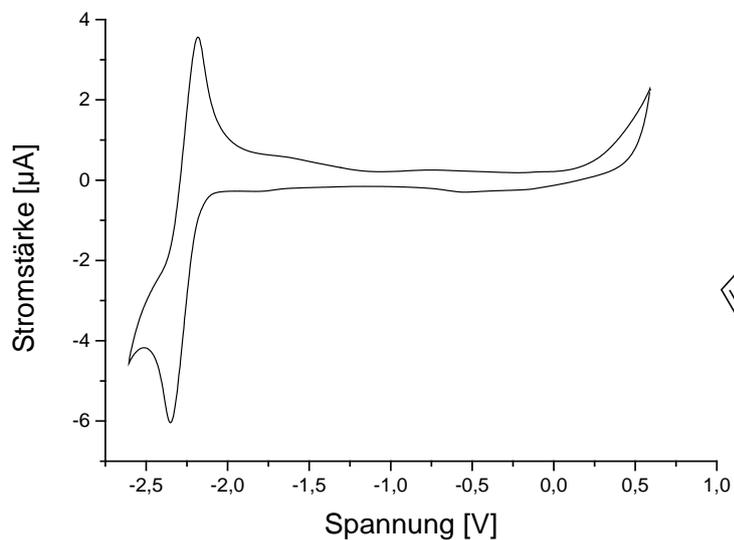
Strukturkennzeichen	ct16
Summenformel	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ Si ₂
Molmasse	540.92
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$:H
Z	9
Gitterkonstanten	a = 27.666(2) Å α = 90 ° b = 27.666(2) Å β = 90 ° c = 11.2383(9) Å γ = 120 °
Zellvolumen	7449.4(13) Å ³
Dichte (berechnet)	1.085 g/cm ³

Absorptionskoeffizient μ	0.130 mm ⁻¹
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.120 x 0.110 x 0.110 mm ³
Kristallfarbe	yellow
Gemessener Theta-Bereich	1.472 bis 25.018 °
Indexgrenzen	-32 ≤ h ≤ 32, -32 ≤ k ≤ 32, -13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	23993
Unabhängige Reflexe	2923 (R(int) = 0.0681)
Beobachtete Reflexe	2188 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.87
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	2923 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F ²	1.04
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.111
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.46 und -0.23 eÅ ⁻³

6.2 Cyclovoltammogramme

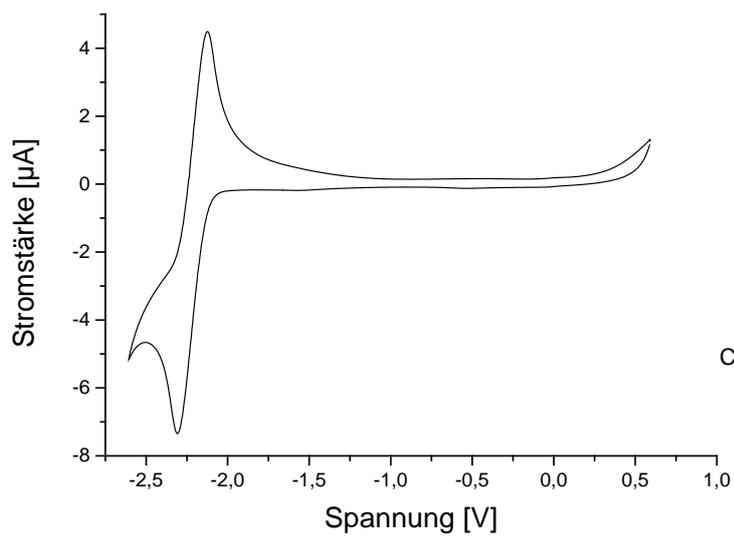
2,6-Bis(thiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin 21a

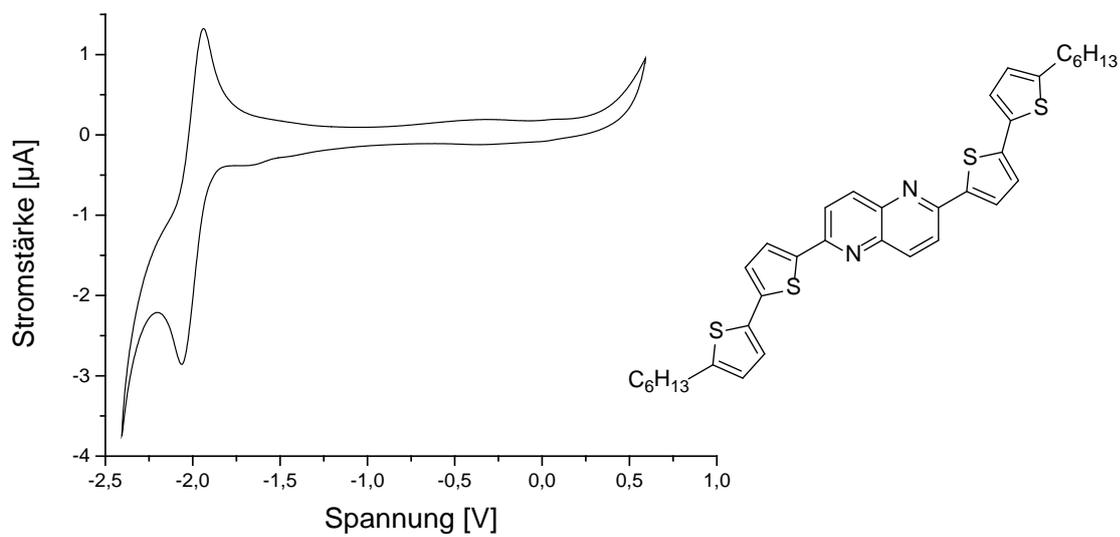
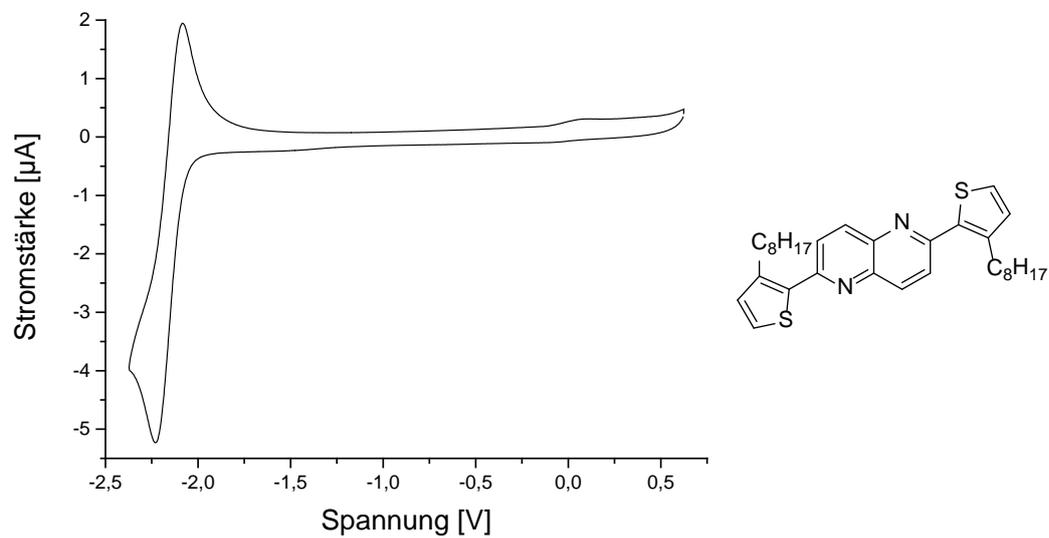
THF/ Bu_4NPF_6 ; Ref.: Fc/Fc^+

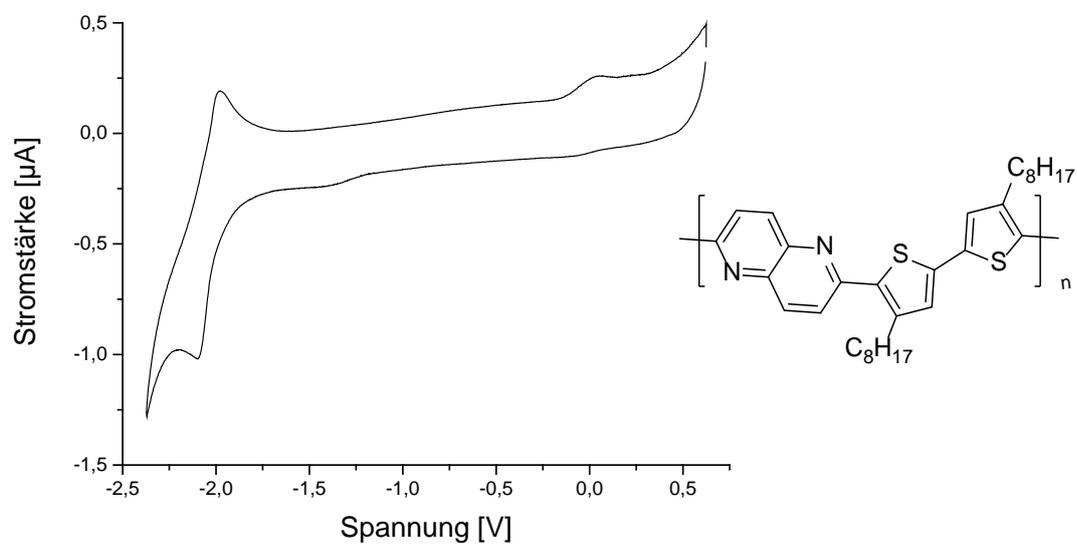
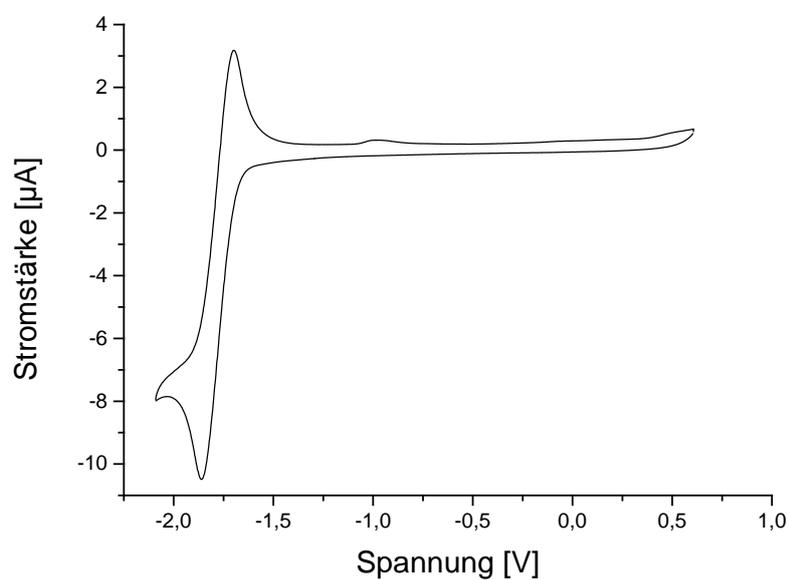


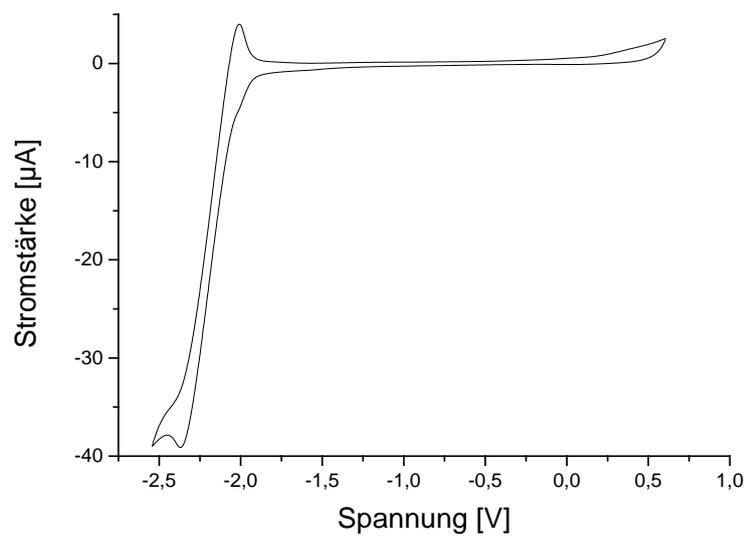
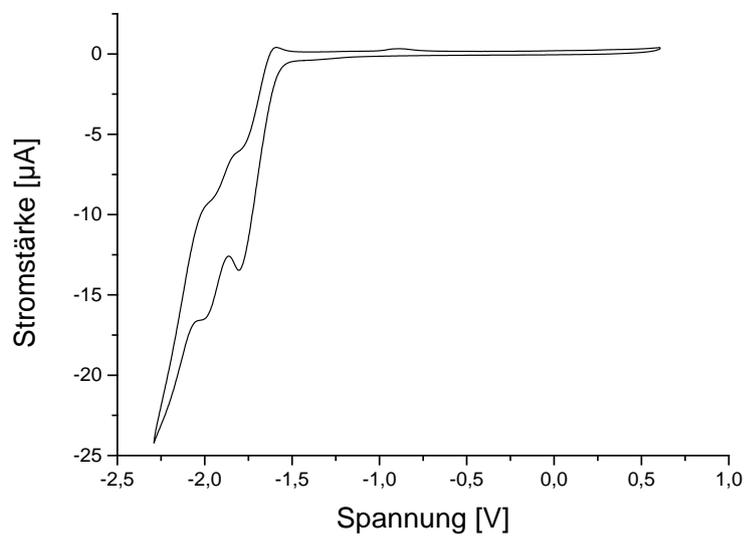
2,6-Bis(5-hexylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin 21b

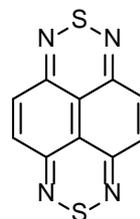
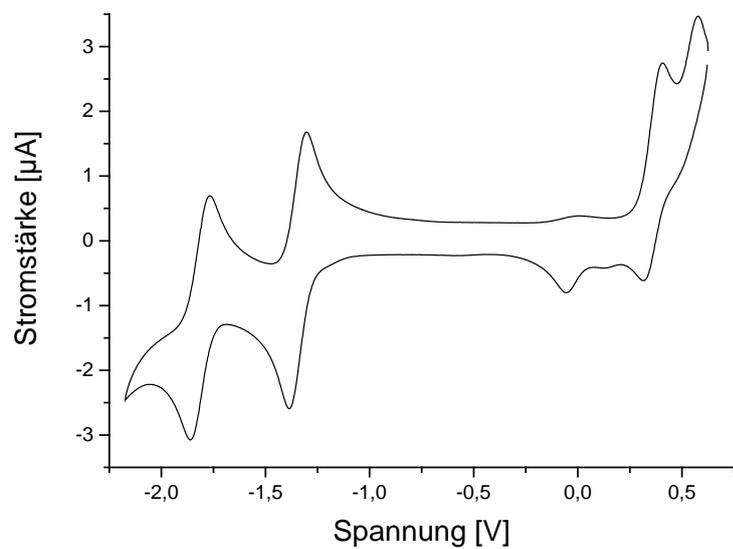
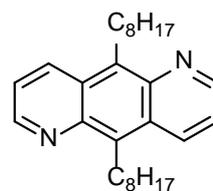
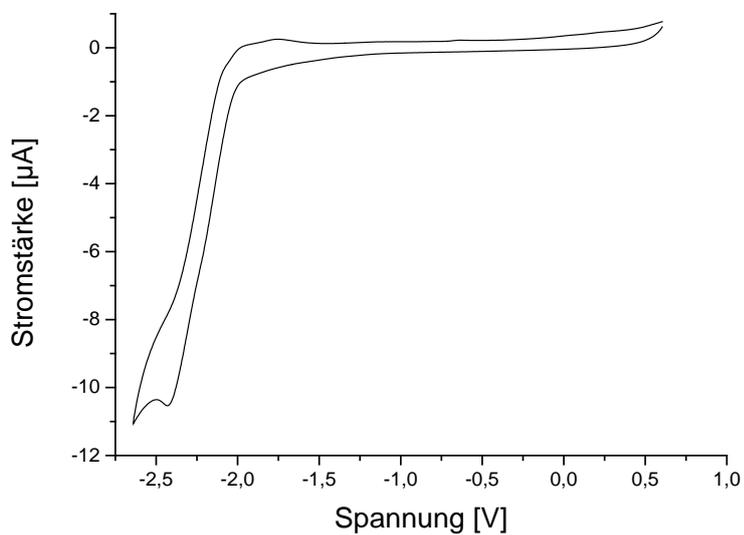
THF/ Bu_4NPF_6 ; Ref.: Fc/Fc^+

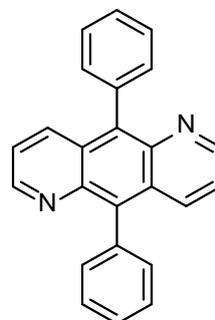
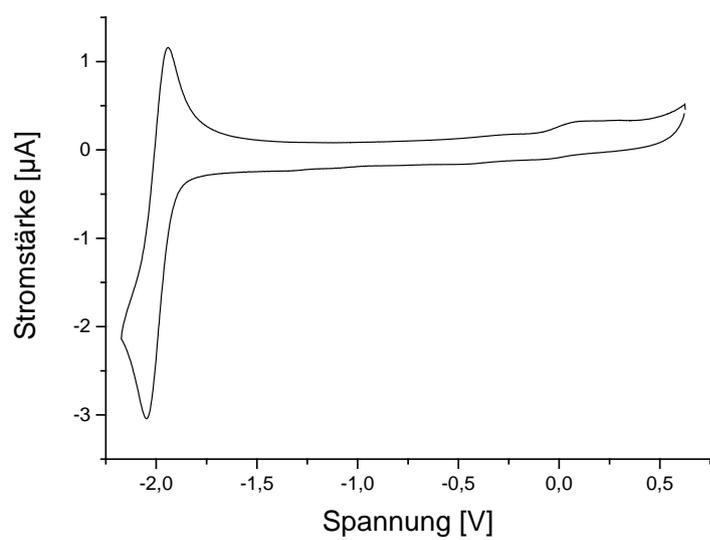
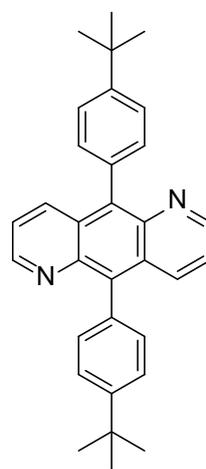
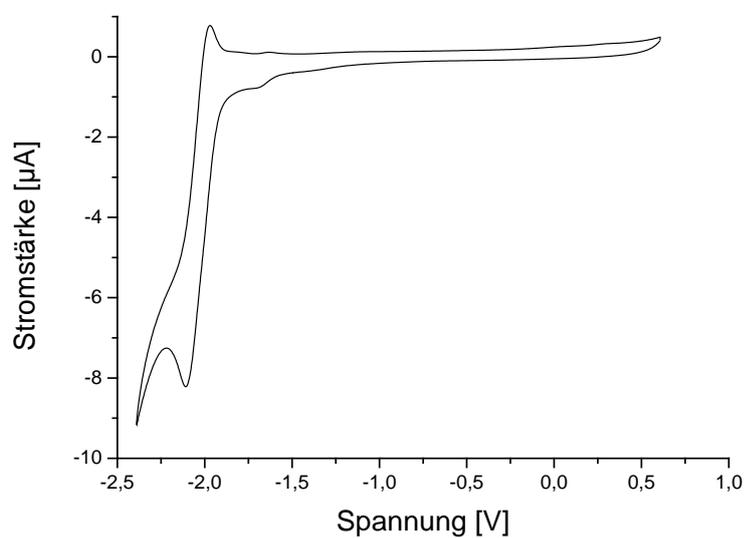


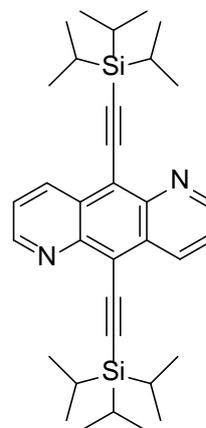
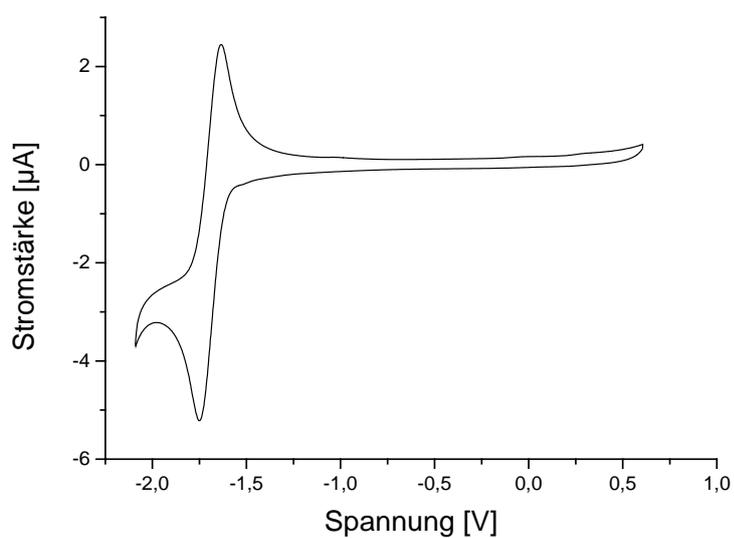
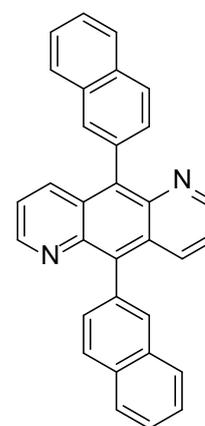
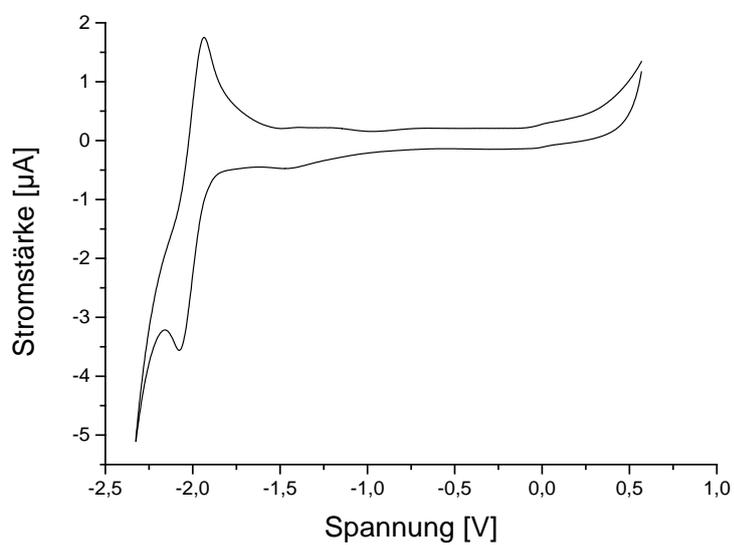
2,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-dithiophen]-5-yl)-1,5-naphthyridin 21cTHF/ Bu_4NPF_6 ; Ref.: Fc/Fc⁺**2,6-Bis(3-octylthiophen-2-yl)-1,5-naphthyridin 24b**DCM/ Bu_4NClO_4 ; Ref.: Fc/Fc⁺

Poly-25DCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺**5,10-Dichlorpyrido[2,3-g]chinolin 41a**DCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺

5,10-Dimethylpyrido[2,3-g]chinolin 41bDCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺**5,10-Dibromopyrido[2,3-g]chinolin 55**DCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺

Naphthobisthiadiazin 2DCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺**5,10-Dioctylpyrido[2,3-g]chinolin 44**DCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺

5,10-Diphenylpyrido[2,3-g]chinolin 58DCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺**5,10-Bis(4-*tert*-butylphenyl)pyrido[2,3-g]chinolin 60**DCM/Bu₄NClO₄; Ref.: Fc/Fc⁺

5,10-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]pyrido[2,3-g]chinolin 59DCM/ Bu_4NClO_4 ; Ref.: Fc/Fc⁺**5,10-Bis(naphthalin-2-yl)pyrido[2,3-g]chinolin 61**THF/ Bu_4NPF_6 ; Ref.: Fc/Fc⁺

7. Literaturverzeichnis

- ¹ a) Akamatu, H.; *Kagaku* **1954**, *24*, 282-7. b) Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29* (2), 213–218.
- ² Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977** (16), 578.
- ³ http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
- ⁴ <http://www.smarttvradar.com/9959/samsung-ces-roundup-curved-oled-evolution-kit-and-new-smart-tvs/>
- ⁵ Klauk, H. *Organic Electronics*, Wiley, **2006**.
- ⁶ Zhou, K.; Dong, H.; Zhang, H.-I.; Hu, W. *PCCP Phys. Chem. Ch. Ph.* **2014**, *16* (41), 22448–22457.
- ⁷ Murphy, A. R.; Fréchet, Jean M J. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1066–1096.
- ⁸ Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*; de Gruyter, **2007**.
- ⁹ Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1296–1323.
- ¹⁰ a) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. b) Veres, J.; Ogier, S.; Lloyd, G.; de Leeuw, D. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 4543. c) Facchetti, A.; Yoon, M. H.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705.
- ¹¹ Klauk, H.; Gundlach, D. J.; Nichols, J. A.; Jackson, T. N. *IEEE Trans. Electron Devices* **1999**, *46*, 1258.
- ¹² Majewski, L. A.; Schroeder, R.; Grell, M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3620.
- ¹³ Tate, J.; Rogers, J. A.; Jones, C. D. W.; Vyas, B.; Murphy, D. W.; Li, W. J.; Bao, Z. A.; Slusher, R. E.; Dodabalapur, A.; Katz, H. E. *Langmuir* **2000**, *16*, 6054. b) Cai, X. Y.; Burand, M. W.; Newman, C. R.; da Silva, D. A.; Pappenfus, T. M.; Bader, M. M.; Bredas, J. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14590
- ¹⁴ Kawase, T.; Shimoda, T.; Newsome, C.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Thin Solid Films* **2003**, *438*, 279. b) Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. *Science* **2000**, *290*, 2123. c) Sele, C. W.; von Werne, T.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 997.
- ¹⁵ Lefenfeld, M.; Blanchet, G.; Rogers, J. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1188. b) Makela, T.; Jussila, S.; Kosonen, H.; Backlund, T. G.; Sandberg, H. G. O.; Stubb, H. *Synth. Met.* **2005**, *153*, 285. c) Lee, K. S.; Smith, T. J.; Dickey, K. C.; Yoo, J. E.; Stevenson, K. J.; Loo, Y. L. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2409.
- ¹⁶ Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (34), 3876–3892.
- ¹⁷ Shukla, D.; Nelson, S. F.; Freeman, D. C.; Rajeswaran, M.; Ahearn, W. G.; Meyer, D. M.; Carey, J. T. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (24), 7486–7491.
- ¹⁸ Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, Thomas T. M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (16), 3061.
- ¹⁹ Bunz, U. H. F.; Engelhart, J. U.; Lindner, B. D.; Schaffroth, M. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (14), 3898–3910.

- ²⁰ a) Tverskoy, O.; Rominger, F.; Peters, A.; Himmel, H.-J.; Bunz, Uwe H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (15), 3557–3560. b) Miao, S.; Brombosz, S. M.; Schleyer, Paul v. R.; Wu, J. I.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Hardcastle, K. I.; Bunz, Uwe H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (23), 7339–7344.
- ²¹ Miao, S.; Appleton, A. L.; Berger, N.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Hardcastle, K. I.; Bunz, U. H. F. *Chem-Eur. J.* **2009**, *15* (20), 4990–4993.
- ²² Liang, Z.; Tang, Q.; Xu, J.; Miao, Q. *Adv. Mat.* **2011**, *23* (13), 1535–1539.
- ²³ Lindner, B. D. *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2013**.
- ²⁴ a) Bunz, U. H. F. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*(4), 757-1063. b) Engelhart, J. U.; Tverskoy, O.; Bunz, Uwe H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (43), 15166–15169. c) He, Z.; Mao, R.; Liu, D.; Miao, Q. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4190-4193.
- ²⁵ a) Lindner, B. D.; Zhang, Y.; Höfle, S.; Berger, N.; Teusch, C.; Jesper, M.; Hardcastle, K. I.; Qian, X.; Lemmer, U.; Colsmann, A.; Bunz, Uwe H. F.; Hamburger, M. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, *1* (36), 5718–5724. b) Liang, Z.; Tang, Q.; Mao, R.; Liu, D.; Xu, J.; Miao, Q. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (46), 5514–5518.
- ²⁶ Ruggli, P.; Preiswerk, E. *Helv. Chim. Acta.* **1939**, *22* (1), 478–495.
- ²⁷ Verfahren zur Herstellung von 1,5-Naphthyridin und dessen Substitutionsprodukten, DE507637 (C)
- ²⁸ a) Bobranski, B.; Sucharda, E. *Roczniki Chemii* **1927**, *7*, 192-203. b) Bobranski, B.; Sucharda, E. *Roczniki Chemii* **1927**, *7*, 241-3. c) Bobranski, B.; Sucharda, E. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1927**, *60B*, 1081-4. d) Klisiecki, L.; Sucharda, E. *Roczniki Chemii* **1927**, *7*, 204-17.
- ²⁹ Brown, S. B. *Dissertation*, University of Texas at Austin, **1976**.
- ³⁰ Liao, S.-H.; Shiu, J.-R.; Liu, S.-W.; Yeh, S.-J.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-T.; Chow, T. J.; Wu, C.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (2), 763–777.
- ³¹ Wang, K.-Y.; Chen, C.; Liu, J.-F.; Wang, Q.; Chang, J.; Zhu, H.-J.; Li, C. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (33), 6693–6704.
- ³² Yamamoto, T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1996**, *34* (6), 997–1001. b) Yamamoto, T.; Nakajima, H.; Hayashida, N.; Shiraishi, K.; Kokubo, H. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11* (8-12), 658–664. c) Saito, N.; Yamamoto, T. *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals.* **1995**, *69* (1–3), 539–540. d) Saito, N.; Yamamoto, T. *Macromolecules.* **1995**, *28* (12), 4260–4267.
- ³³ Kim, Y.; Lim, E. *Polymers* **2014**, *6* (2), 382–407.
- ³⁴ a) Schmidt, G. C.; Höft, D.; Haase, K.; Hübler, A. C.; Karpov, E.; Tkachov, R.; Stamm, M.; Kiriya, A.; Haidu, F.; Zahn, D. R. T.; Yan, H.; Facchetti, A. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (26), 5149. b) Singh, T. B.; Erten, S.; Günes, S.; Zafer, C.; Turkmen, G.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Sariciftci, N. S.; Icli, S. *Organic Electronics.* **2006**, *7* (6), 480–489.
- ³⁵ Haddon, R. C.; Kaplan, M. L.; Marshall, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (4), 1235-1239.
- ³⁶ Strassner, T.; Fabian, J. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10* (1), 33–41.
- ³⁷ a) Gieren, A.; Lamm, V.; Haddon, R. C.; Kaplan, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (24), 7277–7281. b) Boutique, J. P.; Riga, J.; Verbist, J. J.; Delhalle, J.; Fripiat, J. G.; Andre, J. M.; Haddon, R. C.; Kaplan, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (10), 2691–2697.

- c) Boutique, J. P.; Pfister-Guillouzo, G.; Riga, J.; Verbist, J. J.; Fripiat, J. G.; Delhalle, J.; Haddon, R. C.; Kaplan, M. L. *J. Electron Spectrosc.* **1984**, *34* (2), 199–202.
- ³⁸ Imai, Y.; Johnson, E. F.; Katto, T.; Kurihara, M.; Stille, J. K. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13* (10), 2233–2249.
- ³⁹ Tonzola, C. J.; Alam, M. M.; Kaminsky, W.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (44), 13548–13558.
- ⁴⁰ Balaganesan, B.; Shen, W.-J.; Chen, C. H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (30), 5747–5750.
- ⁴¹ Ho, M.-H.; Balaganesan, B.; Chen, Chin H. Fred. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52* (6), 484–495.
- ⁴² Jo, W. J.; Kim, K.-H.; No, H. C.; Shin, D.-Y.; Oh, S.-J.; Son, J.-H.; Kim, Y.-H.; Cho, Y.-K.; Zhao, Q.-H.; Lee, K.-H.; Oh, H.-Y.; Kwon, S.-K. *Synthetic Metals* **2009**, *159* (13), 1359-1364.
- ⁴³ https://www.tvt.kit.edu/21_1617.php.
- ⁴⁴ Kappaun, S.; Slugovc, C.; List, E. J. *International journal of molecular sciences* **2008**, *9* (8), 1527–1547.
- ⁴⁵ Schanze, K. S.; Reynolds, J. R.; Boncella, J. M.; Harrison, B. S.; Foley, T. J.; Bouguettaya, M.; Kang, T.-S. *Synthetic Met.* **2003**, *137* (1-3), 1013–1014.
- ⁴⁶ Egbe, Daniel A. M.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (5), 1338.
- ⁴⁷ Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. G. *Coordin. Chem. Rev.* **2011**, *255* (21-22), 2401–2425.
- ⁴⁸ Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Phys. Rev. B.* **2007**, *75* (12).
- ⁴⁹ Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley, 2008.
- ⁵⁰ Wu, S.; Han, S.; Zheng, Y.; Zheng, H.; Liu, N.; Wang, L.; Cao, Y.; Wang, J. *Organic Electronics* **2011**, *12* (3), 504–508.
- ⁵¹ Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556–4573.
- ⁵² Yersin, H. *Transition Metal and Rare Earth Compounds*, Springer, **2004**; Vol. 241; pp 1-26.
- ⁵³ a) Hamada, Y.; Takeuchi, I. *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 1857-1862. b) Becker, H. G. O. *et al.*, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley **2001**.
- ⁵⁴ Singh, A. N.; Thummel, R. P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6459-6470.
- ⁵⁵ Kokatla, H. P.; Thomson, P. F.; Bae, S.; Doddi, V. R.; Lakshman, M. K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7842-7848.
- ⁵⁶ Copèret, C; Adolfsson, H.; Khuong, T.-A. V.; Yudin, A. K.; Sharpless, K. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1740-1741.
- ⁵⁷ Tian, N.; Thiessen, A.; Schiewek, R.; Schmitz, O. J.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Holder, E. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (7), 2718–2725.
- ⁵⁸ C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- ⁵⁹ Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroğlu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (15), 5586–5608.

- ⁶⁰ Wan, M.; Wu, W.; Sang, G.; Zou, Y.; Liu, Y.; Li, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47* (16), 4028–4036.
- ⁶¹ Minamitsuji, Y.; Kawaguchi, A.; Kubo, O.; Ueyama, Y.; Maegawa, T.; Fujioka, H. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (10), 1861–1866.
- ⁶² Wex, B.; Jradi, F. M.; Patra, D.; Kaafarani, B. R. *Tetrahedron* **2010**, *66* (45), 8778–8784.
- ⁶³ Kobayashi, N.; Koguchi, R.; Kijima, M. *Macromolecules* **2006**, *39* (26), 9102–9111.
- ⁶⁴ R. Macezyk *CH-Aktivierung an 1,5-Naphthyridin-1,5-dioxid*, Bachelorarbeit, Arbeitskreis Prof. Dr. U. Bunz, **2011**.
- ⁶⁵ Campeau, L.-C.; Rousseaux, S.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (51), 18020–18021.
- ⁶⁶ Berman, A. M.; Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (45), 14926–14927.
- ⁶⁷ Zhuo, F.-F.; Xie, W.-W.; Yang, Y.-X.; Zhang, L.; Wang, P.; Yuan, R.; Da, C.-S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (7), 3243–3249.
- ⁶⁸ N. Wollscheid, Bachelorarbeit, Arbeitskreis Prof. Dr. U. Bunz, **2014**.
- ⁶⁹ a) Vitske, V.; König, C.; Hübner, O.; Kaifer, E.; Himmel, H.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (1), 115–126.
- ⁷⁰ a) C. Thalacker, C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8098–8105. b) Z. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8–9. c) F. Chaignon, M. Borgström, S. Karlsson, E. Blart, F. Odobel, L. Hammarström, *Chem. Commun.* **2007**, 64–66.
- ⁷¹ Li, J. J. *Name reactions in heterocyclic chemistry*, Wiley, **2005**, S. 488.
- ⁷² Matsugi, M.; Tabusa, F.; Minamikawa, J.-i. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41* (44), 8523–8525.
- ⁷³ Burgos, C. H.; Barder, T. E.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45* (26), 4321–4326.
- ⁷⁴ Yin, J.; Rainka, M. P.; Zhang, X.-X.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1162–1163.
- ⁷⁵ Kauffman, J. M. *Synthesis* **2001**, *2001* (02), 0197–0199.
- ⁷⁶ Gooßen, L. J.; Rodríguez, N.; Linder, C.; Lange, P. P.; Fromm, A. *ChemCatChem* **2010**, *2* (4), 430–442.
- ⁷⁷ Zacharias, D. E.; Case, F. H. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (11), 3878–3882.
- ⁷⁸ Harris, N. V.; Smith, C.; Bowden, K. *J. Med. Chem.* **1990**, *33* (1), 434–444.
- ⁷⁹ Detert, H.; Schollmeyer, D.; Sugiono, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001* (15), 2927.
- ⁸⁰ Shopsowitz, K.; Lelj, F.; MacLachlan, M. J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1285–1294.
- ⁸¹ Lamba, J. J. S.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (26), 11723–11736.
- ⁸² Moroni, M.; Le Moigne, J.; Pham, T. A.; Bigot, J.-Y. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1964–1972.
- ⁸³ Wang, Z. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Bd. 3, Wiley, **2009**, S. 924–929.
- ⁸⁴ Kotha, S.; Ghosh, A. K.; Deodhar, K. D. *Synthesis* **2004** (4), 549–557.

- ⁸⁵ Lindner, B. D.; Engelhart, J. U.; Märken, M.; Tverskoy, O.; Appleton, A. L.; Rominger, F.; Hardcastle, K. I.; Enders, M.; Bunz, Uwe H. F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (15), 4627–4633.
- ⁸⁶ Niimi, K.; Kang, M. J.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Takimiya, K. *Org. Lett.* **2011**, *13* (13), 3430–3433.
- ⁸⁷ Kotani, H.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (49), 15999–16006.
- ⁸⁸ Kondo, Y.; Shilai, M.; Uchiyama, M.; Sakamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (14), 3539–3540.
- ⁸⁹ laufende Doktorarbeit Jakob Wudarczyk, Arbeitskreis Prof. Dr. K. Müllen, MPIP Mainz.
- ⁹⁰ Fulmer, G. R.; Miller, Alexander J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
- ⁹¹ Minamitsuji, Y.; Kawaguchi, A.; Kubo, O.; Ueyama, Y.; Maegawa, T.; Fujioka, H. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (10), 1861–1866.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die mich in den letzten Jahren unterstützt und begleitet haben. Besonderer Dank gilt:

- Dr. Manuel Hamburger für die herausfordernde Themenstellung und intensive Betreuung. Ohne dein Wissen, deinen oft selbstlosen Einsatz und deine stets offene Tür wäre ich oft aufgeschmissen gewesen. Es war mir eine Ehre und hat trotz der zahllosen Rückschläge Spaß gemacht, Teil des (Es-gibt-keinen-)AK Hamburger zu sein.
- meinem Doktorvater Prof. Dr. Uwe Bunz für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis und die gelegentlichen Anregungen.
- Prof. Dr. Klaus Müllen für die Übernahme des Koreferats und die vielen interessanten Anregungen während der Projekttreffen.
- Kerstin Windisch für organisatorische und bürokratische Belange. Ohne dich wären wir alle verloren in den Wirren der Bürokratie.
- Kerstin Brödner für die synthetische Unterstützung, besonders gegen Ende, den Einkauf von Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Schokolade, das Reparieren von Pumpen und Rotis und vieles mehr.
- Dr. Frank Rominger und Sonja Pfrommer für das Messen und Lösen der Kristallstrukturen.
- Tanja Coelho, Christian Henke und Dr. Jürgen Graf für die Aufnahme der NMR-Spektren.
- Norbert Nieth, Doris Lang, Iris Mitsch und Dr. Jürgen Gross für die Aufnahme der Massenspektren.
- Cornelia Vetter, Alexandra Dittes und Ute Gärtner für das Messen der Elementaranalysen.
- Ulrich Gruber und Silke Bender für die zahlreichen Glasbläserarbeiten.
- Holger Lambert für sämtliche Computerbelange.
- Peter Helm für die Annahme diverser Päckchen.
- Martin Dörner für die Versorgung mit Gerüchten (und Chemikalien).
- dem ganzen Arbeitskreis für eine schöne und lehrreiche Zeit – in jeglicher Hinsicht ;-)
- meinem Labor für eine äußerst angenehme Atmosphäre. Elias für Mittwochabende und das Ausreizen körperlicher Grenzen, Andreas für Tanz und Malte für seine nahezu unendliche Gelassenheit und stoisches Ertragen sämtlicher meiner Launen.
- Manuel H., Elias, Jan F., Manuel S. und Jenny fürs Korrekturlesen.
- und Manuel S. nochmal einen Extradank für Kristalle.

- Stefan Höfle und Christian Kayser vom KIT für den Bau der OLEDs. Milan Alt und Janusz Schinke vom iL für die vielen – wenn auch vergeblichen – Versuche, funktionierende Transistoren zu bauen.
- allen Freunden für die gemeinsam verbrachte Zeit, ob beim Fußball gucken, Grillen, Wandern, Feiern oder sporteln.
- all jenen, die die Anwesenheit in diesem Institut erträglicher gemacht haben, durch Gespräche in den Weiten der Flure und Asyl in fremden Kaffeezimmern.
- Philipp für die gemeinsamen Jahre. Meine Studienzeit in Heidelberg wird immer mit dir in Verbindung stehen.
- meiner Familie für die jahrelange Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Ohne euch hätte ich es nie so weit gebracht.

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

„Neuartige monomere und polymere stickstoffhaltige Akzeptormaterialien – Synthese, Eigenschaften und Anwendung in der Organischen Elektronik“

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides satt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den _____

Ort und Datum

Unterschrift