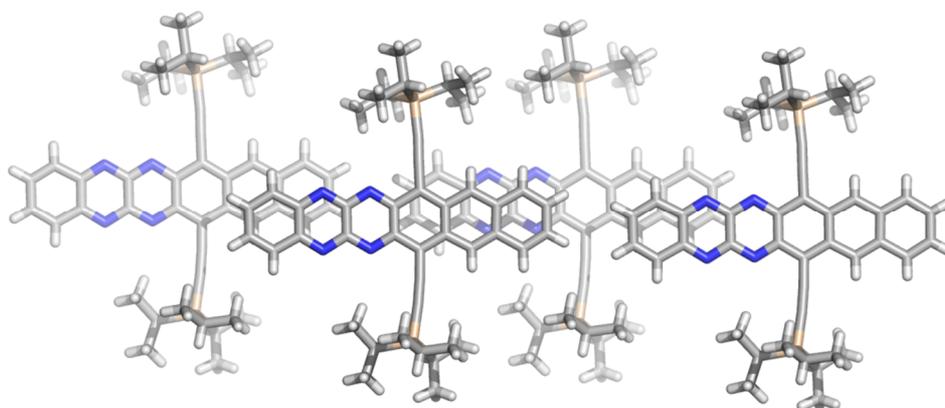


**Elektronenarme N-Heteroacene:
Ein Weg zu neuen Elektronentransportmaterialien**



von

Benjamin Daniel Lindner

Inaugural-Dissertation

Heidelberg

2013

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Benjamin Daniel Lindner
aus Dettelbach

Oktober 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2013

**Elektronenarme N-Heteroacene:
Ein Weg zu neuen Elektronentransportmaterialien**

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

Prof. Dr. Oliver Trapp

Aus kleinem Anfang entspringen alle Dinge.

Marcus Tullius Cicero

Meiner Familie und Silu in Liebe gewidmet.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen in Fachzeitschriften:

B. D. Lindner, B. A. Coombs, M. Schaffroth, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, F. Rominger, M. Hamburger,* and U. H. F. Bunz,* *From Thia- to Selenadiazoles: Changing Interaction Priority*, **Org. Lett.** **2013**, *15*, 666-669.

J. U. Engelhart, # B. D. Lindner, # O. Tverskoy, M. Schaffroth, F. Rominger, and U. H. F. Bunz,* *Reactions of Large Tetraaza-N,N'-dihydroacenes: Formation of Unexpected Adducts and an Unstable Tetraazahexacene*, **J. Org. Chem.** **2013**, *78*, 1249-1253.

B. D. Lindner, J. U. Engelhart, M. Märken, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, K. I. Hardcastle, M. Enders, and U. H. F. Bunz,* *Synthesis and Optical Properties of Diaza- and Tetraazatetracenes*, **Chem. Eur. J.** **2012**, *18*, 4627-4633.

B. A. Coombs, B. D. Lindner, R. M. Edkins, F. Rominger, A. Beeby* and U. H. F. Bunz,* *Photophysical property trends for a homologous series of bis-ethynylsubstituted Benzochalcogendiazoles*, **New J. Chem.** **2012**, *36*, 550-553.

B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel and U. H. F. Bunz,* *Stable Hexacenes through Nitrogen Substitution*, **Angew. Chem. Int. Ed.** **2011**, *50*, 8588-8591.

Poster:

„Large N-Heteroacenes“

International Symposium on Electronic/Optic Functional Molecules 2012
Shanghai, China

J. U. Engelhart, # B. D. Lindner, # F. Paulus, U. H. F. Bunz*

„Large N-Heteroacenes via Pd-catalyzed Substitution“

Forum of Molecular Catalysis 2011
Heidelberg, Deutschland

J. U. Engelhart, # B. D. Lindner, # O. Tverskoy, U. H. F. Bunz*

„A Series of Bis-Triazolyl Benzochalcogendiazole Trimers as Metal Ion Sensors“

13th Belgian Organic Synthesis Symposium 2012
Leuven, Belgium

J. J. Bryant, B. D. Lindner, U. H. F. Bunz*

Vortrag:

„Large N-Heteroacenes – Synthesis and Characterization“, University of Osaka,
20. Juni 2013. Osaka, Japan.

Weitere Publikationen in Fachzeitschriften, an denen während der Dissertation mitgearbeitet wurden:

S. C. Hayden, J. J. Bryant, M. A. Mackey, K. Höfer, B. D. Lindner, V. P. Nguyen, A. Jäschke and U. H. F. Bunz*, *Antimicrobial Activity of Water Soluble Triazole Phenazine Clickamers Against E. coli*, **Chem. Eur. J.** **2013**, accepted.

J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger and U. H. F. Bunz,* *Partially Fluorinated Tetraazaacenes by Nucleophilic Aromatic Substitution*, **J. Org. Chem.** **2013**, DOI: 10.1021/jo401824g.

J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger and U. H. F. Bunz,* *Pd-Catalyzed Coupling of Non-Activated Dibromoarenes to 2,3-Diaminoarenes: Formation of N,N'-Dihydropyrazines*, **Chem. Eur. J.** **2013**, DOI: 10.1002/chem.201303277.

B. D. Lindner, # Y. Zhang, # S. Höfle, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz* and M. Hamburger,* *N-Fused Quinoxalines and Benzoquinoxalines as Attractive Emitters for Organic Light Emitting Diodes*, **J. Mat. Chem. C** **2013**, 1, 5718-5724.

M. Schaffroth, B. D. Lindner, V. Vasilenko, F. Rominger and U. H. F. Bunz,* *Alkynylated Diazadioxacenes: Syntheses and Properties*, **J. Org. Chem.** **2013**, 78, 3142-3150.

U. H. F. Bunz,* J. U. Engelhart, # B. D. Lindner# and M. Schaffroth, # *Large N-Heteroacenes: New Tricks for Very Old Dogs?*, **Angew. Chem. Int. Ed.** **2013**, 52, 3810-3821.

J. J. Bryant, B. D. Lindner, and U. H. F. Bunz,* *Water-Soluble Bis-triazolyl Benzochalcogendiazole Cycloadducts as Tunable Metal Ion Sensors*, **J. Org. Chem.** **2013**, 78, 1038-1044.

J. J. Bryant, # Y. Zhang, # B. D. Lindner, E. A. Davey, A. L. Appleton, X. Qian, and U. H. F. Bunz,* *Alkynylated Phenazines: Synthesis, Characterization, and Metal-Binding Properties of Their Bis-triazolyl Cycloadducts*, **J. Org. Chem.** **2012**, 77, 7479-7486.

J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger and U. H. F. Bunz,* *Large Azaacenes: Pyridine Rings Reacting Like Carbonyl Groups*, **Org. Lett.** **2012**, 14, 1008-1011.

Beide Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	6
2.1	Grundlagen der Organischen Elektronik	6
2.1.1	Organische Dünnschichttransistoren	6
2.1.2	Elektronenhalbleiter	10
2.2	Pentacen und seine funktionalisierten Derivate	12
2.2.1	Vom Pentacen zum TIPS-Pentacen	12
2.2.2	Pentacenderivate und höhere Acene als OTFT-Materialien.....	13
2.3	N-Heteroacene	15
2.3.1	Unsubstituierte N-Heteroacene.....	15
2.3.2	Funktionalisierte N-Heteroacene durch Kondensation	19
2.3.3	Funktionalisierte N-Heteroacene über Alkinylierung von Chinonen	21
2.3.4	Funktionalisierte N-Heteroacene über Pd-katalysierte Aminierung.....	24
2.3.5	Weitere N-Heteroacene	26
2.4	Pd-katalysierte Aminierung	27
3	Ergebnisse und Diskussion	32
3.1	Zielsetzung	32
3.2	Optische und Elektronische Eigenschaften	32
3.3	Kristallstrukturanalyse	34
3.4	Azatetracene	35
3.4.1	Synthese	35
3.4.2	Optische und Elektronische Eigenschaften	39
3.4.3	Kristallstrukturanalyse	44
3.4.4	Zusammenfassung.....	51

3.5 Azapentacene	52
3.5.1 Synthese	52
3.5.2 Optische und elektronische Eigenschaften.....	54
3.5.3 Kristallstrukturanalyse	57
3.5.4 Zusammenfassung.....	60
3.6 Azahexacene	61
3.6.1 Synthese	62
3.6.2 Optische und elektronische Eigenschaften.....	66
3.6.3 Kristallstrukturanalyse	70
3.6.4 Zusammenfassung.....	73
3.7 Azaheptacene	74
3.7.1 Synthese	74
3.7.2 Optische Eigenschaften	81
3.7.3 Kristallstrukturanalyse	85
3.7.4 Zusammenfassung.....	87
3.8 Acenochalkogenadiazole	88
3.8.1 Tetrafluorphenazinothiadiazol und Azatetracenothiadiazol	88
3.8.2 Benzochalkogenadiazole	103
3.8.3 Größere Acenochalkogenadiazole.....	110
4 Experimenteller Teil / Experimental Section	123
4.1 General Remarks	123
4.2 Syntheses of Common Starting Compounds and Substances	125
4.3 General Procedures	126
4.3.1 General Procedure 1 (GP1): Pd-catalyzed Aromatic Amination of <i>o</i> -Diamins and 2,3-Dichloroquinoxaline Derivatives	126
4.3.2 General Procedure 2 (GP2): Oxidation of Dihydroazaacenes.....	127
4.3.3 General Procedure 3 (GP3): Selen-Insertion in <i>o</i> -Diamines.....	127
4.4 Syntheses of Precursor	128

4.5	Syntheses of Azatetracenes	133
4.5.1	Syntheses of Diazatetracenes	133
4.5.2	Syntheses of Tetraazatetracenes	135
4.6	Syntheses of Azapentacenes	146
4.7	Syntheses of Azahexacenes	153
4.8	Syntheses of Di- and Tetrahydroheptacenes	161
4.9	Syntheses of Acenochalkogenadiazoles	171
5	Zusammenfassung	178
5.1	Linear anellierte Azaacene.....	179
5.2	Syntheseansätze zu Azaheptacenderivaten	183
5.3	Acenochalkogenadiazole.....	185
5.4	Ausblick	189
6	Literaturverzeichnis	191
7	Anhang / Supporting Information	197
7.1	Computational Studies of Acenochalkogenadiazoles	197
7.1.1	FMOs of Acenochalkogenadiazoles	197
7.1.2	Stabilization of the diazole dimers compared to the isolated molecules	198
7.1.3	Cartesian coordinates of computational studied molecules.....	202
7.2	Cyclic Voltammetry Data.....	207
7.3	Formulas.....	214

Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen

A ⁻	Anion
a. u.	willkürliche Einheiten (<i>arbitrary units</i>)
Abs	Absorption
Ar	Arylrest
brine	gesättigte Kochsalzlösung
Bu	Butyl
calcd.	calculated
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E ^{0/-1}	Erstes Reduktionspotential
E ^{-1/-2}	Zweites Reduktionspotential
Em	Emission
equiv./ Äquiv.	equivalents/ Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
EWG	Elektronenziehende Gruppe (<i>elektron withdrawing group</i>)
Exp	Experimentell
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen
FMO	Grenzorbitale (<i>frontier molecular orbital</i>)
Gap	Energielücke
GP	General Procedure
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie
HR	Hochauflösung (<i>High Resolution</i>)
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of pure and applied chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante

Kat.	Katalysator
L	Ligand
LUMO	niedrigstes nicht besetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
Me	Methyl
mmu	milli mass unit
mp	Schmelzpunkt (melting point)
MS	Massenspektrometrie
neat	ohne weiteres Lösungsmittel
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OFET	organischer Feldeffekttransistor (<i>organic field-effect transistor</i>)
OLED	organische Leuchtdiode (<i>organic light emitting diode</i>)
OPV	organische Photovoltaik (<i>organic photovoltaics</i>)
OTFT	organischer Dünnschichttransistor (<i>organic thin-film transistor</i>)
OTS	Octadecyltrimethoxysilan
<i>p</i>	para
ppm	parts per million
R	beliebiger Rest
Red	Reduktion
refl	unter Rückfluss sieden
RT/rt	Raumtemperatur/room temperature
SAM	Selbstorganisierende Monoschicht (<i>self-assembled monolayer</i>)
T	Temperatur
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TES	Triethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
TIPSA	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl-acetylen
TIPS-PEN	TIPS-Pentacen

TIPS-TAP	TIPS-Tetraazapentacen
TLC	Dünnschichtchromatographie (<i>thin layer chromatography</i>)
TMS	Trimethylsilyl
UV	Ultraviolettes Licht
UV/Vis oder UV-Vis	Spektroskopie im ultravioletten/sichtbaren (<i>visible</i>) Bereich
X	Halogen (falls nicht anders definiert)
δ	chemische Verschiebung
ϵ	Extinktionskoeffizient
K_f	strahlende Desaktivierung
λ_{\max}	Absorptionsmaximum
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit / -mobilität
μ_e	Elektronenbeweglichkeit
μ_h	Lochbeweglichkeit
τ_f	Lebenszeit
Φ	Austrittsarbeit
Φ_f	Quantenausbeute

Mit arabischen Ziffern sind Verbindungen bezeichnet, die im Text genannt werden. Die vom Autor hergestellten bzw. im Theoretischen Teil diskutierten Verbindungen sind in der Formelzusammenstellung 7.3 zusammengefasst. Die Klassifizierung der Verbindungen in a, b, c und d bezieht sich auf die Seitengruppen der Moleküle (a = ⁱPr; b = Et; c = Me; d = ^tBu).

Diese Arbeit wurde mit Microsoft Office Professional Plus 2013 und OriginLab Corporation OriginPro 9G verfasst. Sämtliche Formeln und Schemata wurden mit CambridgeSoft ChemDraw Ultra 12.0 gezeichnet. Kristallstrukturdaten wurden mit CCDC Mercury 3.1 Development analysiert und mit The PyMOL Molecular Graphics System 1.5 visualisiert. Die NMR-Spektren wurden mit MestReC 4.7 ausgewertet.

Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung großer, linear anellierter N-Heteroacene. Durch gezielte Derivatisierung sollten ihre Materialeigenschaften auf Basis literaturbekannter Kriterien für einen effektiven Elektronentransport optimiert werden.

So konnten N-Heteroacene bis hin zu Azahexacenen über unterschiedliche Kupplungsmethoden dargestellt werden. Dabei wurde der Pd-katalysierten Aminierung eine erhöhte Beachtung geschenkt, da durch diese gleichsam junge und effektive Methode elegante Synthesewege möglich sind. Aber auch klassische Methoden fanden Einsatz, sodass eine Vielzahl neuer Verbindungen dargestellt werden konnte. Ansätze, die Klasse der Azaacene durch Azaheptacene zu erweitern, blieben dagegen bis zuletzt ohne Erfolg.



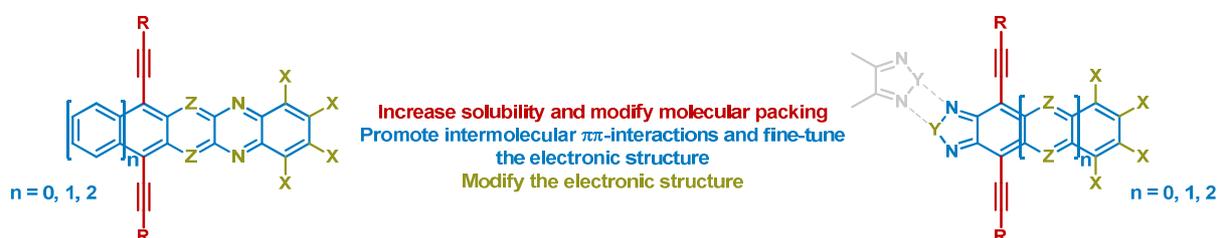
Darüber hinaus wurde der Einfluss des Heteroatoms in einer Serie von Acenothiadiazolonen und Acenoselenadiazolonen untersucht. Dabei zeigte der Austausch des Schwefelatoms gegen das elektropositivere und voluminösere Selenatom bemerkenswerte Veränderungen in optischen und elektronischen Eigenschaften, sowie in der Festkörpermorphologie der Heteroacene.

Mit dem Ziel, potente Elektronenhalbleiter darzustellen, wurden die einzelnen Fragmente der N-Heteroacene systematisch variiert und optimiert, woraus ein besseres Verständnis dieser Verbindungsklasse resultierte. Durch gezielte Modifikationen der Struktur konnten dabei Morphologie, Löslichkeit, elektronische Struktur und Stabilität angepasst werden, woraus etliche potentielle Ladungstransportmaterialien resultieren.

Short Summary

Aim of the presented work was the synthesis and characterization of large, linear anellated N-heteroacenes. Moreover, their material properties should be optimized for effective electron transport based on criteria known from literature.

The Pd-catalyzed amination has been given increased attention, as this effective method opens up elegant approaches. However, classical methods have also found steady use, so that a variety of new compounds could be prepared. Approaches to extend the azaacene ring-structure up to the length of azaheptacenes have been failed.



Furthermore, the influence of the heteroatom on a series of acenothiadiazoles and acenoselenadiazoles was investigated. The replacement of the sulfur atom by the more electropositive and bulky selenium atom resulted in remarkable changes in the optical and electronic properties, as well as in the solid state morphology of the heteroacene.

With the motivation to synthesize potent electron transport materials, individual fragments of N-heteroacenes were systematically varied and optimized, resulting in a better understanding of this class of compounds. Minimal modifications to the structure were found to have a large impact on the morphology, solubility, stability and electronic structure.

1 Einleitung

1977 veröffentlichten MacDiarmid, Shirakawa und Heeger ihre ersten Resultate zur Leitfähigkeit von halogendotierten Polyacetylenen.¹ Diese Arbeit gilt heute als Grundstein der Organischen Elektronik, zeigte sie doch, dass elektrische Leitfähigkeit nicht allein anorganischen Materialien vorbehalten ist. Um die Bedeutung ihrer Pionierarbeit zu untermauern, wurde diesen Wissenschaftlern im Jahre 2000 der Nobelpreis für Chemie verliehen.

Noch immer ist die Organische Elektronik ein junges Feld, die erhoffen lässt, eine energieeffiziente und kostengünstige Alternative zu gängigen elektronischen Bauteilen zu werden. Doch schon jetzt besticht sie durch neue Verarbeitungs- und Einsatzmöglichkeiten, wie beispielsweise flexible und transparente Solarzellen, die als stromerzeugende Elemente in Kleidung integriert werden oder in Autodächern eingearbeitet einen Blick in den Himmel ermöglichen könnten (Abbildung 1).^{2,3}



Abbildung 1: Flexible, transparente Solarzellen aus organischen Materialien.^{2,3}

Die Organische Elektronik bildet ein interdisziplinäres Forschungsgebiet an der Grenze von Chemie, Physik, Materialwissenschaft, Elektrotechnik und Maschinenbau. Typischerweise wird sie über drei Bauteile definiert: Organische lichtemittierende Dioden (OLED, *organic light emitting diodes*), die in Displays zum Einsatz kommen, organische Solarzellen (OPV, *organic photovoltaics*), die Sonnenlicht in elektrische Energie umwandeln und organische Feldeffekttransistoren (OFET, *organic field-effect*

¹ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.

² Konzeptfahrzeug der Daimler AG in Kooperation mit BASF SE. ©Daimler AG.

³ ITO-freies organisches Solarzellenmodul auf einem flexiblen Substrat. ©Fraunhofer ISE.

transistor) bzw. organische Dünnschichttransistoren (OTFT, *organic thin-film transistor*), die als Schaltungen in der Elektronik Anwendung finden. Dabei ist dieses Gebiet nicht nur auf akademischer Ebene aktuell und interessant, sondern beginnt schon jetzt unser Leben in vielen Bereichen zu durchdringen und zu beeinflussen. Als kleine Auswahl seien hierfür Bildschirme, Beleuchtungen und E-Ink Displays genannt. Um auch weiterhin einen rasanten Fortschritt dieser Technologie zu ermöglichen, besteht allerdings ein immenser Forschungsbedarf auf diesem Gebiet. Für die Organische Chemie bedeutet dies die Optimierung und Weiterentwicklung bekannter halbleitender Verbindungen und die Generierung neuer Materialien. Hohe Relevanz trägt dabei die chemische Stabilität und eine einfache, großtechnisch einsetzbare Prozessierbarkeit.

Eine etablierte Klasse organischer Materialien sind Acene; also linear anellierte, aromatische Systeme auf Kohlenwasserstoffbasis. Acene besitzen ideale optische, elektronische und morphologische Voraussetzungen für eine effiziente Anwendung in der Organischen Elektronik. So wurde der Einsatz von Anthracen- und Tetracenderivaten als aktiver Emitter in OLEDs bereits mehrfach dokumentiert.⁴ Größere Acene wie Pentacenderivate, werden aufgrund ihrer attraktiven Ladungstransporteigenschaften und einer fein abstimmbaren elektronischen Struktur vorwiegend in OTFTs genutzt (Abbildung 2).⁵ Aufgrund ihrer energetischen Situation kommt ihnen dabei zumeist die Rolle des organischen Lochhalbleiters zu.

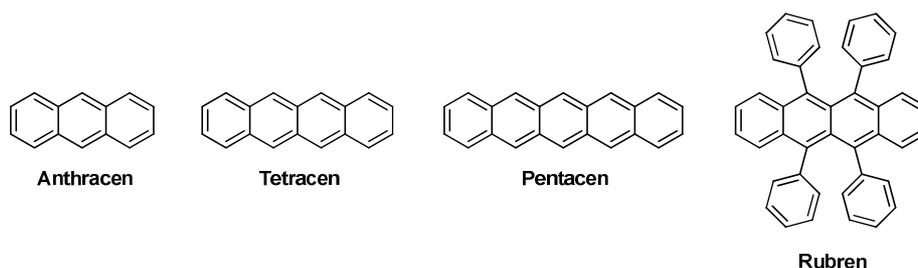


Abbildung 2: Grundkörper der wichtigsten Acene in der Organischen Elektronik, sowie Rubren.

Dagegen existieren bislang nur wenige stabile und einfach prozessierbare Acene, die einen Elektronentransport ermöglichen. Für diese Funktion wurden im Arbeitskreis

⁴ J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.

⁵ J. E. Anthony, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.

Bunz die N-Heteroacene, oder auch Azaacene genannt, als aussichtsreiche Materialklasse identifiziert.⁶ Dabei wird mindestens eine CH-Einheit im aromatischen Gerüst der Acene durch ein N-Atom ersetzt. Die strukturelle Ähnlichkeit im Aufbau verspricht vergleichbare morphologische Eigenschaften (Abbildung 3). So kombinieren die Azaacene die attraktiven Transporteigenschaften der Acene mit einem energetisch tiefliegenden LUMO, was die Elektroneninjektion begünstigen sollte. Ein höherer Stickstoffgehalt sollte außerdem eine erhöhte Stabilität gegenüber Oxidation bewirken und einen effektiven Elektronentransport an der Luft ermöglichen.

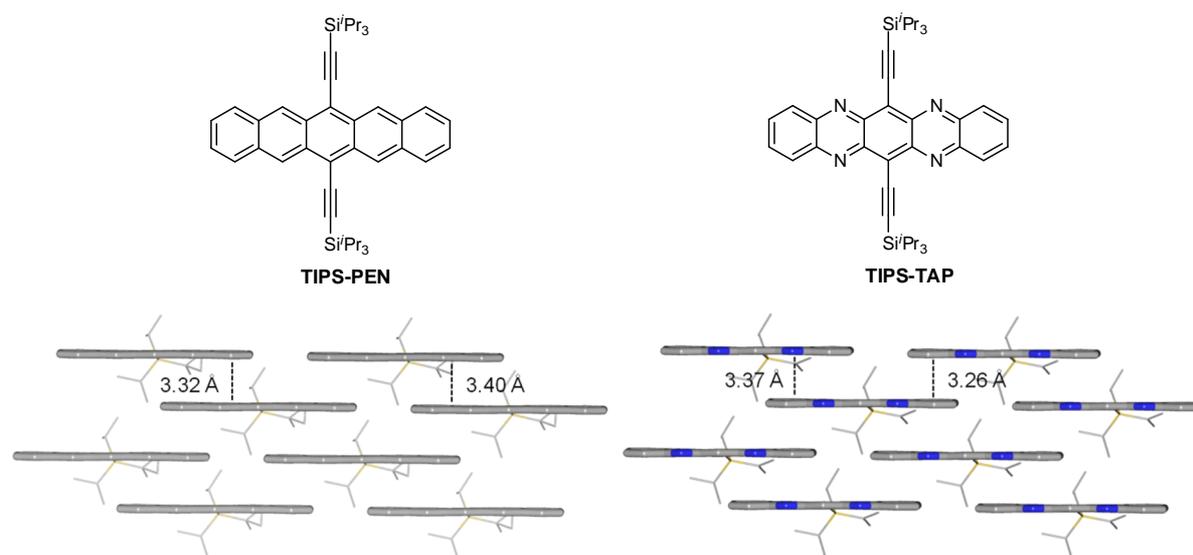


Abbildung 3: Veranschaulichendes Beispiel für die strukturelle und morphologische Ähnlichkeit von TIPS-Pentacen (**TIPS-PEN**) und TIPS-Tetraazapentacen (**TIPS-TAP**).⁷

Die vorliegende Arbeit setzt ihren Fokus auf die Synthese und Charakterisierung neuer elektronenhalbleitender Materialien unter Verwendung und Optimierung etablierter Synthesestrategien. Der Pd-katalysierten Aminierung sollte dabei eine erhöhte Aufmerksamkeit zuteil kommen, da sich durch diese relativ junge und gleichsam potente Methode eine breite Vielfalt an neuen Materialien erschließen lassen sollte.

Im Detail sollten Verbindungen dargestellt werden, welche optimale Voraussetzungen für einen effizienten Elektronentransport besitzen. Die wichtigsten Optimierungsgrößen sind in Abbildung 4 aufgezeigt. Der Ladungstransport verläuft allgemein über

⁶ U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780-6789.

⁷ S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 4990-4993.

die miteinander wechselwirkenden Acenkerne und wird verbessert durch kurze Distanzen und hohen Orbitalüberlapp der Nachbarmoleküle. Vor allem Letzteres kann durch große, linear anellierte Systeme erreicht werden. Die Ausdehnung des aromatischen π -Systems stabilisiert zugleich die elektronische Struktur des Systems, was durch Einbindung von N-Atomen in den Kern oder durch zusätzliche elektronenziehende Substituenten (EWG, *electron withdrawing group*) verstärkt werden kann. Voluminöse Seitengruppen ermöglichen bzw. verbessern die Löslichkeit der Materialien in gängigen organischen Lösungsmitteln unter gleichzeitiger Modifikation der Morphologie.

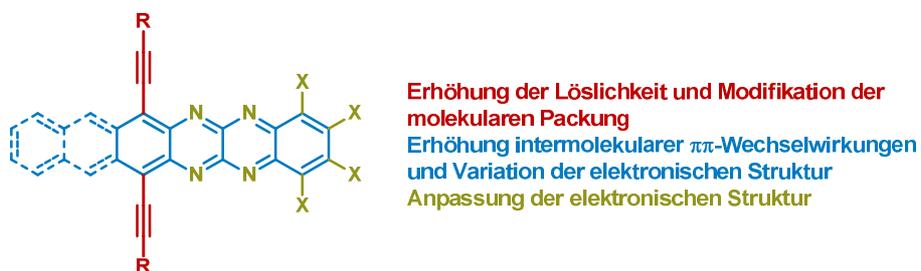


Abbildung 4: Optimierungsgrößen für die Entwicklung neuer organischer Halbleiter auf Acenbasis.

Des Weiteren sollte anhand einer Serie von Acenothiadiazolen und Acenoselendiazolen untersucht werden, welchen Einfluss der Austausch des Heteroatoms auf die elektronische Struktur, Festkörpermorphologie und intermolekulare Wechselwirkungen dieser Systeme hat (Abbildung 5). Auch hier stehen Acengröße, Stickstoffgehalt und Substitutionsmuster in einem empfindlichen Gleichgewicht zueinander und bilden die Voraussetzungen für einen ausgeprägten Ladungstransport.

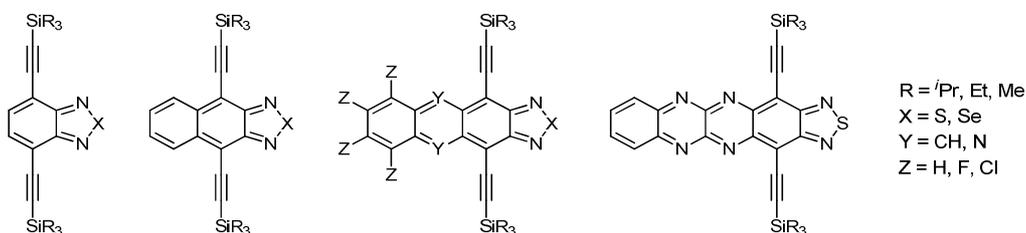


Abbildung 5: Grundkörper der in dieser Arbeit diskutieren Selen- und Thiadiazole.

Die dargestellten Verbindungen sollten anschließend vollständig charakterisiert und auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht werden, um hieraus attraktive Kandidaten für eine Anwendung in OTFTs zu erkennen und auszuwählen. Darüber

hinaus sollten die Verbindungen vergleichend studiert werden, um Rückschlüsse auf Konstruktionsprinzipien und Optimierungsansätze ziehen zu können. Dies ermöglicht künftig eine rationale Darstellung halbleitender Materialien.

Die attraktivsten Vertreter der hier dargestellten N-Heteroacene sollten im Rahmen der Dissertation von Paulus⁸ und unter Mithilfe weiterer Kooperationspartner im Bauteil getestet werden. Die daraus entstehenden Messresultate sind folglich nicht in dieser Arbeit enthalten.

⁸ F. Paulus, *laufende Dissertation*, Universität Heidelberg.

2 Kenntnisstand

2.1 Grundlagen der Organischen Elektronik

2.1.1 Organische Dünnschichttransistoren

Der Aufbau eines einfachen BG/TC-OTFTs (bottom gate/top contact) ist in Abbildung 6 gezeigt. Ein Feldeffekttransistor besteht aus drei Elementen: Einem Isolator, einem halbleitenden Film und drei Elektroden, wobei die Source- (Quelle) und Drain- (Senke) Elektroden im direkten Kontakt mit und die Gate-Elektrode isoliert von der Halbleiterschicht ist. Ein dotierter Silizium-Wafer fungiert häufig als Substrat (Träger) des Bauteils und als Gate-Elektrode. Die isolierende Schicht zwischen Gate und Halbleiter bildet ein Isolator aus Siliziumdioxid. Auch oberflächenbehandelte Siliziumdioxide, häufig mit Octadecyltrimethoxysilan (OTS), werden als Isolator verwendet, da es neben der isolierenden auch eine strukturgebende Funktion auf den Halbleiterfilm ausübt und Fallenzustände eliminiert. Das halbleitende Material wird auf den Isolator aufgedampft oder aus einem Lösungsmittel abgeschieden. Die Morphologie des Films ist dabei entscheidend für die Qualität des Bauteils. Zuletzt werden die Source- und Drain-Elektroden auf den halbleitenden Film aufgedampft, wobei bevorzugt edle Metalle wie Gold verwendet werden.

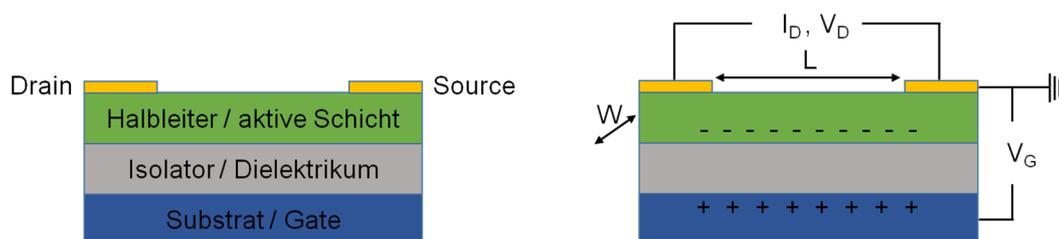


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer BG/TC-OTFT.

Um den Transistor zu betreiben wird zwischen Source- und Gate-Elektrode eine Spannung angelegt, die ein elektrisches Feld generiert, so dass die Ladungsträger in den Halbleiter injiziert werden können. Durch das Anreichern der Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleiter bildet sich ein Leitungs kanal. Der Leitwert σ der Halbleitergrenzfläche lässt sich somit durch Variation der Spannung V_G anpassen. Durch Anlegen einer Spannung V_D zwischen Source und Drain wird ein Stromfluss I_D entlang des Kanals ermöglicht, wobei V_G größer sein muss als die Schwellspannung V_{th} (*threshold voltage*), die benötigt wird um transportierbare

Ladungen in den Halbleiter zu injizieren. Der Drainstrom I_D ist proportional zum Leitwert, welcher wiederum proportional zur Ladungsträgerdichte n und Beweglichkeit μ ist.⁹

Als organisches Ladungstransportmaterial werden in OTFTs konjugierte Polymere oder niedermolekulare Verbindungen mit delokalisiertem Elektronensystem verwendet. Einige etablierte Vertreter sind in Abbildung 7 aufgezeigt. Polymere Halbleiter besitzen den Vorteil, dass für sie bereits mehrere effektive Abscheidungstechniken entwickelt wurden, die für die Prozessierung zu Bauteilen dienlich sind. Allerdings ist ihre Beweglichkeit oftmals geringer als für niedermolekulare Halbleiter, was mit der Morphologie, also der Anordnung der Moleküle im Festkörper, zusammenhängt.

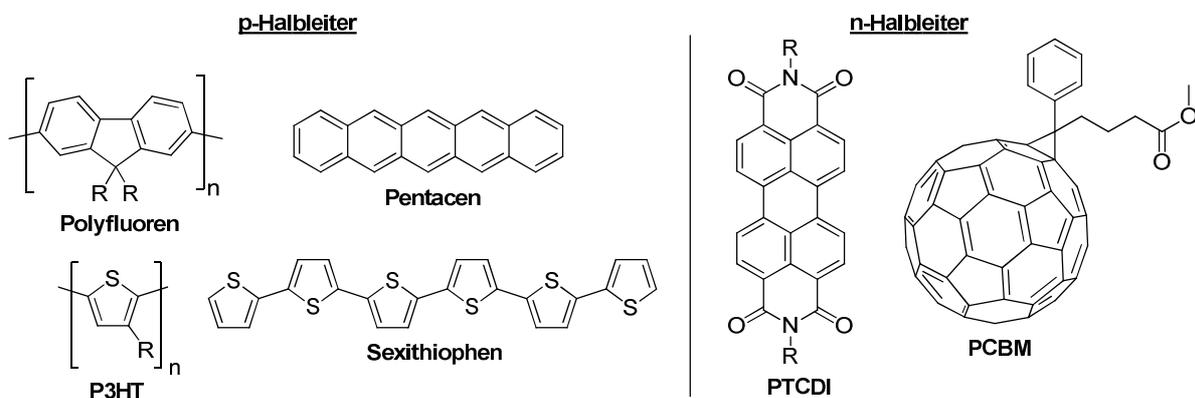


Abbildung 7: Gängige organische Halbleiter.

Organische Halbleiter können in Lochhalbleiter (p-Halbleiter), Elektronenhalbleiter (n-Halbleiter) und ambipolare Halbleiter (leiten Elektronen und Löcher) unterteilt werden. Vereinfacht kann gesagt werden, dass ein n-Typ Material eine hohe Elektronenbeweglichkeit im Vergleich zu seiner Lochbeweglichkeit besitzt und Elektronen (statt Löcher) aus gängigen Kontaktmaterialien leicht zu injizieren sind. Lochhalbleiter besitzen hingegen eine hohe Lochbeweglichkeit. Diese Klassifizierung ist jedoch vage, da die Übergänge zwischen den Typen fließend sind und die Ladungstransporteigenschaften im Bauteil markant von den verwendeten Elektrodenmaterialien abhängen. Die Elektronenaffinität und das Ionisationspotential, bzw. die LUMO und HOMO-Energien sind also relativ zur Austrittsarbeit Φ der Elektroden im Bauteil zu

⁹ H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications*, Wiley-VCH, 2006.

betrachten (Abbildung 8, links). Die rechte Graphik in Abbildung 8 verdeutlicht dies anhand der Au/Pentacen-Grenzfläche.¹⁰ Das LUMO von Pentacen liegt energetisch weit oberhalb des Fermi Levels für Au. Diese Energiebarriere macht eine Elektroneninjektion sehr schwer. Dagegen werden Löcher einfach injiziert, was ein Grund dafür ist, dass Pentacen ein so exzellenter p-Typ Halbleiter ist.

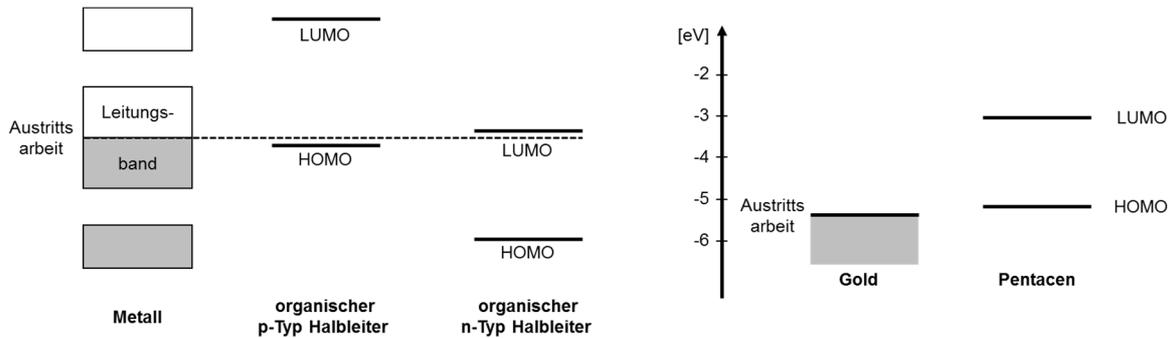


Abbildung 8: *links:* Schematische Darstellung von n-Typ und p-Typ Halbleitern, *rechts:* Energieschema einer Au/Pentacen-Grenzfläche.¹⁰

So könnte theoretisch gesehen aus den meisten p-Halbleitern durch Austausch des Elektrodenmaterials ein n-Halbleiter resultieren. Ein Beispiel hierfür ist Pentacen.¹¹ Jedoch werden in der Praxis bevorzugt Ag- oder Au-Elektroden in OTFTs verbaut, welche durch ihren edlen Charakter die Stabilität des Bauteils erhöhen. Die Austrittsarbeit Φ von Gold liegt für eine (111)-Oberfläche bei -5.31 eV¹² und somit nahe der HOMO-Energien etlicher p-Halbleiter. Die LUMO-Energien liegen bei den meisten potentiellen Transportmaterialien jedoch deutlich über diesem Wert, weshalb für n-Typ Halbleiter oft Ag-Elektroden ($\Phi = -4.74$ eV) oder unedlere Metalle wie Al-Elektroden ($\Phi = -4.26$ eV) eingesetzt werden. Anzumerken ist, dass diese Werte für die reinen Metalle ermittelt wurden und im Bauteil davon abweichen.

Ein Ladungstransportmaterial wird nicht nur an dessen Ladungsträgerinjektion gemessen, sondern wird auch durch die Verteilung der Halbleiter FMOs und eine niedrige Reorganisationsenergie bei Aufnahme und Abgabe eines Ladungsträgers beeinflusst. Diese Voraussetzungen werden exzellent durch rigide, mehrkernige

¹⁰ A. Kahn, N. Koch, W. Gao, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, 41, 2529-2548.

¹¹ N. Benson, C. Melzer, R. Schmechel, H. v. Seggern, *physica status solidi (a)* **2008**, 205, 475-487.

¹² *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87 ed., CRC Press, **2006-2007**.

aromatische Systeme wie dem Pentacen realisiert. Daneben erfüllt diese Klasse noch eine weitere wichtige Qualifikation. Wie bereits genannt, ist die Morphologie ein entscheidender Faktor, der den Ladungstransport dramatisch beeinflusst. Niedermolekulare Moleküle wie Pentacen sind in der Regel polykristallin und können hochgeordnete Kristallpackungen ausbilden. Bestehen dabei zwischen den Nachbarmolekülen ausgeprägte $\pi\pi$ -Wechselwirkungen, ist ein Ladungstransport möglich. Der Ebenenabstand der wechselwirkenden π -Systeme sollte idealerweise maximal dem zweifachen Van-der-Waals Radius von Kohlenstoff entsprechen, also 3.40 \AA .⁴ Der Überlapp zwischen Nachbarmolekülen ist abhängig von der Verteilung und Gestalt der wechselwirkenden Molekülorbitale, sowie der Anordnung der Moleküle zueinander.¹³ Resultierend ist die Ladungsträgerbeweglichkeit anisotrop, da der Ladungstransport entlang gestapelter π -Systeme oder konjugierter Ketten besser verläuft.

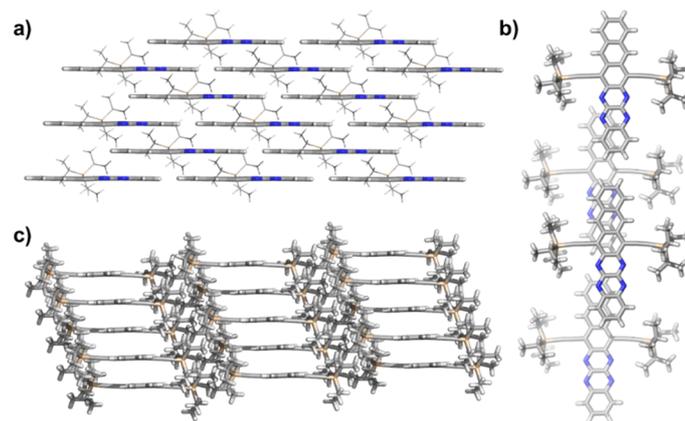


Abbildung 9: Kristallstruktur eines Azahexacens mit Ziegelmauermotiv.

Eine bevorzugte Packungsstruktur ist das hochgeordnete Ziegelmauermotiv, in dem der Ladungstransport durch die π -Stapelung in zwei Dimensionen bevorzugt ist (Abbildung 9). In der dritten Dimension ist der Transport hingegen durch die isolierenden Silylethynylgruppen gehemmt (Abbildung 9c). Das Packungsverhalten im Kristall kann aber nur näherungsweise verlässliche Aussagen über die Transporteigenschaften geben, da die molekulare Packung nicht notwendigerweise die mesoskopische Ordnung im meist polykristallinen Dünnsfilm eines Bauteils wiedergeben muss.

¹³ J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil, *PNAS* **2002**, 99, 5804-5809.

2.1.2 Elektronenhalbleiter

Noch immer sind die meisten organischen Ladungstransportmaterialien Lochhalbleiter, wobei Pentacen das gängigste p-Typ Material ist. Die Nachteile der Reaktivität an Luft und der schlechten Löslichkeit werden durch seine leichte Zugänglichkeit, gute Sublimationseigenschaften und seine hohe Lochbeweglichkeit kompensiert.¹⁴ Die Zahl der bekannten n-Halbleiter ist deutlich geringer, auch wenn auf diesem Gebiet eine rasante Entwicklung zu beobachten ist.^{15,16} Die höchsten Elektronenmobilitäten werden derzeit mit Fullerenen¹⁷ und Perylendiimidderivaten¹⁸ erreicht. Leider besitzen diese Verbindungen nur eine begrenzte chemische Stabilität gegenüber Umgebungsbedingungen wie Sauerstoff und Feuchtigkeit.^{19,20} Aber auch unter Schutzgasatmosphäre existieren Probleme, da der Ladungstransport bei n-Typ Materialien über reaktive Carbanionen verläuft, die entweder eine Zersetzung der Verbindung initiieren können oder aber auch mit Fallenzuständen im Bauteil, also funktionelle Gruppen oder Verbindungen mit energetisch tiefer liegenden FMOs, abreagieren können.²¹ Ein Ansatz, die Stabilitätsprobleme der n-Halbleiter in den Griff zu bekommen, ist die energetische Herabsetzung der Transportniveaus unter die LUMO Lage von Sauerstoff bzw. bauteilweisespezifischer Fallenzustände. Für die Stabilität unter Raumbedingungen gibt die Literatur verschiedene Werte an, die zwischen -4.0 eV ^{16,22} und -4.6 eV ²³ liegen, wobei auch vermerkt wird, dass dies lediglich Richtwerte sind und in der Praxis stark von Faktoren wie der Kristallpackung

¹⁴ M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917-922.

¹⁵ C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451.

¹⁶ A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577-2632.

¹⁷ S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4581-4583.

¹⁸ P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2517-2519.

¹⁹ R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121-123.

²⁰ G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Noguez, X. Pan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242-245.

²¹ L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature* **2005**, *434*, 194-199.

²² B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259-15278.

²³ Y. Hosoi, D. Tsunami, H. Ishii, Y. Furukawa, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 139-143.

beeinflusst werden. Die gängigste Methode das LUMO energetisch herabzusetzen, ist die Funktionalisierung mit elektronenziehenden Gruppen. Einige n-Typ Materialien, wie die in Abbildung 10 dargestellten Fluorverbindungen **F₁₆CuPc**,²⁴ **DFH-4T**²⁵ und **Perfluorpentacen**,²⁶ konnten über diesen Ansatz gegenüber Raumbedingungen stabilisiert werden. Dennoch sind ihre Ladungsträgermobilitäten derzeit noch nicht mit ihren p-Typ Analoga konkurrenzfähig. Dies liegt auch daran, dass die LUMOs der n-Typ Halbleiter einen Knoten mehr besitzen als ihre entsprechenden HOMOs und daher größere Moleküle nötig sind um zu p-Typ Halbleitern vergleichbare Transferintegrale zu erreichen.¹³

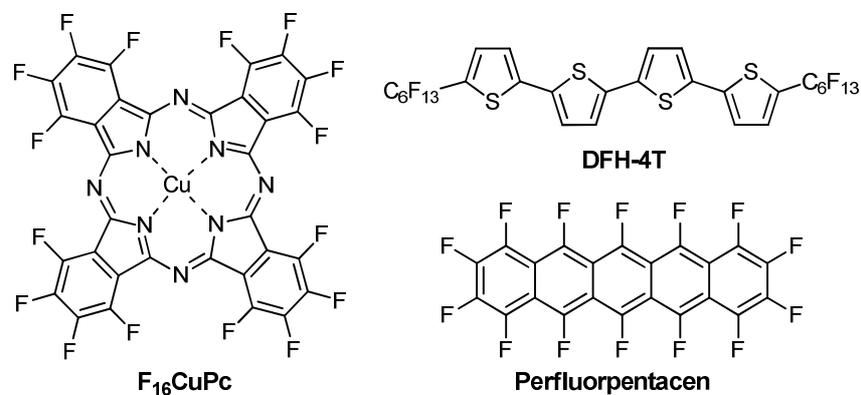


Abbildung 10: Struktur der n-Typ Halbleiter **F₁₆CuPc** und **DFH-4T** und **Perfluorpentacen**.^{24,25,26}

So ist es offensichtlich, dass das Design von n-Typ Materialien von vielen ineinandergreifenden Faktoren abhängt, weshalb derzeit noch ein hoher Forschungs- und Optimierungsbedarf besteht um die Anwendung von n-Typ Halbleitern voranzutreiben.

²⁴ S. Hoshino, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, M. Misaki, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 953-954.

²⁵ A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 33-38.

²⁶ Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138-8140.

2.2 Pentacen und seine funktionalisierten Derivate

2.2.1 Vom Pentacen zum TIPS-Pentacen

1929 synthetisierte Clar erstmals Pentacen.²⁷ Heute, mehr als 80 Jahre später, ist es die Referenzsubstanz für organische p-Halbleiter schlechthin (Abbildung 11, oben). Dabei erreicht das aufgedampfte, polykristalline Pentacen Lochbeweglichkeiten von bis zu $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, bzw. $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Einkristall.^{28,29} Die Nachteile sind jedoch die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was die Möglichkeiten der Bauteilpräparation stark limitiert. Zudem ist der mittlere Ring im Pentacen äußerst reaktiv und bildet unter Einfluss von Sauerstoff Endoperoxide.

Neuen Schwung bekam diese Verbindungsklasse durch die Arbeiten von Anthony *et al.*, welche auf die Funktionalisierung von Pentacen abzielten.^{4,5} Einführung von Seitengruppen sollte die Löslichkeit erhöhen und folglich die Aufreinigung und Prozessierung erleichtern. Zugleich erhoffte man sich durch die Einführung von spezifischen Substituenten die Packungseigenschaften hin zu π -Stapeln modifizieren zu können, um die Effizienz des Ladungstransports zu erhöhen. Aus seinen Bemühungen heraus resultierte das **TIPS-Pen** (Abbildung 11, unten), welches in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.³⁰

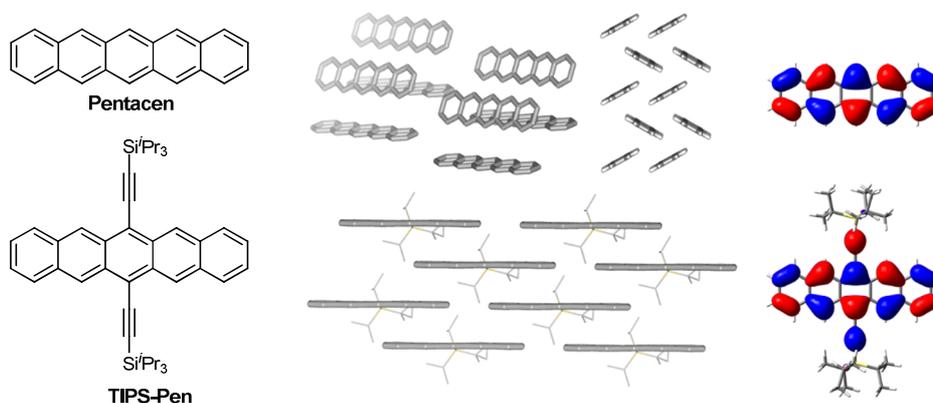


Abbildung 11: *oben:* Fischgrättemotiv und HOMO von **Pentacen**; *unten:* Ziegelmauermotiv und HOMO von **TIPS-Pen**.

²⁷ E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1929**, 62, 350-359.

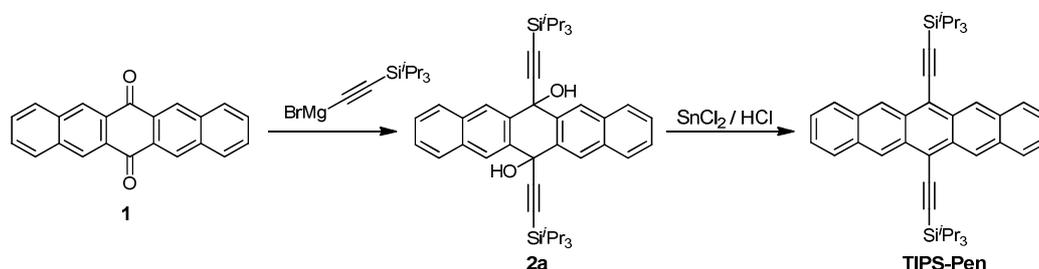
²⁸ H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 5259-5263.

²⁹ O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3061-3063.

³⁰ J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9482-9483.

Darüber hinaus zwingen die voluminösen Seitengruppen das **TIPS-Pen** in ein Ziegelmauermotiv mit hohen $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten. Diese Packung sollte dem Fischgrätmotiv des „nackten“ Pentacen (Abbildung 11, oben) weit überlegen sein.³¹ Ein weiterer Effekt ist die erhöhte Stabilität von **TIPS-Pen**, die durch die Substitution am reaktiven mittleren Ring hervorgerufen wird,³² bei annähernd gleichbleibender Verteilung des HOMO.

Die Einführung der TIPS-Gruppen in 6,13-Position gelang Anthony über die literatubekannteste Umsetzung von Pentacenchinon **1** mit Metallorganyle, in diesem Fall TIPS-MgBr (Schema 1). Das entstandene Diol **2a** wird *in situ* mit einer gesättigten Lösung von SnCl₂ in 10 %iger HCl zum **TIPS-Pen** umgesetzt.



Schema 1: Zweistufige Synthese von **TIPS-Pen** nach Anthony.

Der Erfolg aus der systematischen Einführung und Modifikation der Seitengruppen zeigt sich an den Lochbeweglichkeiten von bis zu $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für lösungsprozessierte Filme des **TIPS-Pen**.³⁴

2.2.2 Pentacenderivate und höhere Acene als OTFT-Materialien

Im letzten Jahrzehnt folgten zahlreiche Pentacenderivate und Materialien die auf dem Bauprinzip von **TIPS-Pen** beruhen. Dabei zeigten einige von diesen Verbindungen beeindruckende Mobilitäten in p-Kanal OTFTs, von denen die vier effizientesten Vertreter in Abbildung 12 zu sehen sind.

³¹ J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15-18.

³² W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071-15082.

³³ C. F. H. Allen, A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1253-1260.

³⁴ Y. Diao, B. C. K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 665-671.

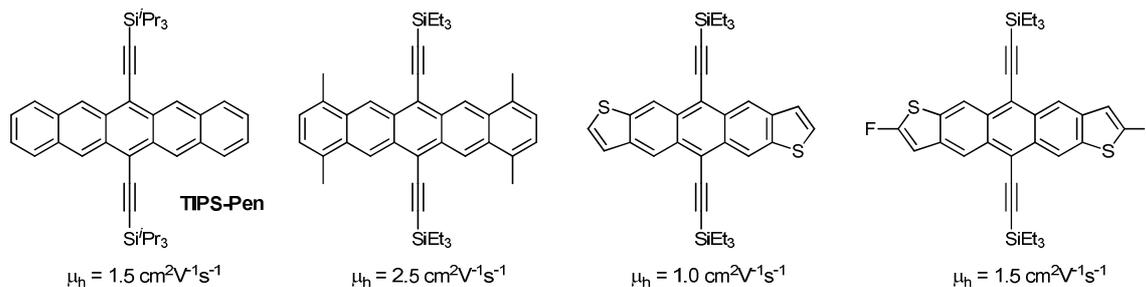


Abbildung 12: (Hetero-)Acenderivate mit ihrer maximalen Mobilität in p-Kanal OTFTs.¹⁶

Daneben wurden Hexacene und Heptacene sowie ein Nonacen dargestellt.^{35,36,37} Mit zunehmender Anzahl linear anellierter Aromaten erhöht sich das Potential der π Systeme im Kristall zu überlappen, was bereits als notwendige Bedingung für den Ladungstransport genannt wurde. Allerdings nimmt mit der Größe des Acensystems auch die Neigung zur Bildung von Dimeren und Endoperoxiden zu.³⁸ Die Stabilisierung größerer Systeme gelingt in manchen Fällen durch Substitution mit sterisch abschirmenden Gruppen, was aber zumeist auch die π -Stapelung im Kristall negativ beeinflusst. Auch der Ansatz elektronenziehende Gruppen einzuführen, um der oxidativen Zersetzung entgegenzuwirken, zeigt nur bedingt Erfolg. Während inzwischen schon etliche Pentacenderivate in OTFTs erfolgreich angewendet wurden, gibt es nur ein einziges Literaturbeispiel für die Anwendung von linearen Hexacenen, wobei die Lochmobilitäten mit $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nicht an die Werte von **TIPS-Pen** und dessen Derivate heranreichen.³⁶

Funktionalisierte Acene sind hoch attraktive Materialien für die Anwendung als Halbleiter in OFETs. Ihre Stabilität, Löslichkeit, Morphologie, Grenzorbitallage und -verteilung können gezielt und leicht modifiziert werden. Diese Voraussetzungen machen sie zu einer hervorragenden Vorlage für die Darstellung von neuen Elektronentransportmaterialien. Wie oben beschrieben ist ein bewährter Ansatz hierzu die LUMO-Energien an die Austrittsarbeit des bauteilweisespezifischen Elektrodenmaterials anzupassen um die Elektroneninjektion zu optimieren. Vor allem die

³⁵ M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.

³⁶ B. Purushothaman, S. R. Parkin, M. J. Kendrick, D. David, J. W. Ward, L. Yu, N. Stingelin, O. D. Jurchescu, O. Ostroverkhova, J. E. Anthony, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8261-8263.

³⁷ B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013-7017.

³⁸ B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060-2063.

Einführung von Halogensubstituenten erweist sich in der Praxis als erfolgreiches Konzept und führte zu einigen Verbindungen mit n-Kanal Mobilitäten in der Größenordnung von $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 13).³⁹

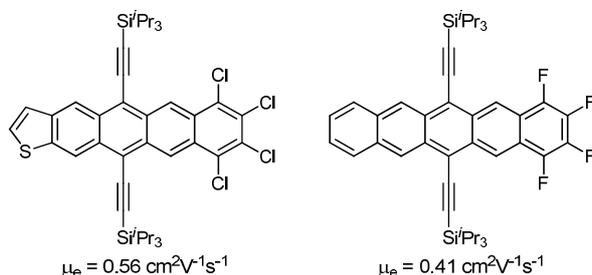


Abbildung 13: Acenderivate mit ihrer maximalen Mobilität in n-Kanal OTFTs.³⁹

Die derzeitige Elektronenbeweglichkeit der halogenierten Acene liegt deutlich unter den erreichten Werten für Fullerene und Perylendiimidderivate, wobei die Acene als n-Halbleiter in OTFTs weit weniger erforscht sind.

Ein weiterer Ansatz aus lochhalbleitenden Acenen Elektronenhalbleiter zu erhalten setzt auf die Einführung elektronegativer Heteroatome, wie O oder N, in das aromatische Gerüst. Diese Herangehensweise ermöglicht vollkommen neue Synthesestrategien und stellt den Wissenschaftler vor neue Möglichkeiten und Herausforderungen.

2.3 N-Heteroacene

2.3.1 Unsubstituierte N-Heteroacene

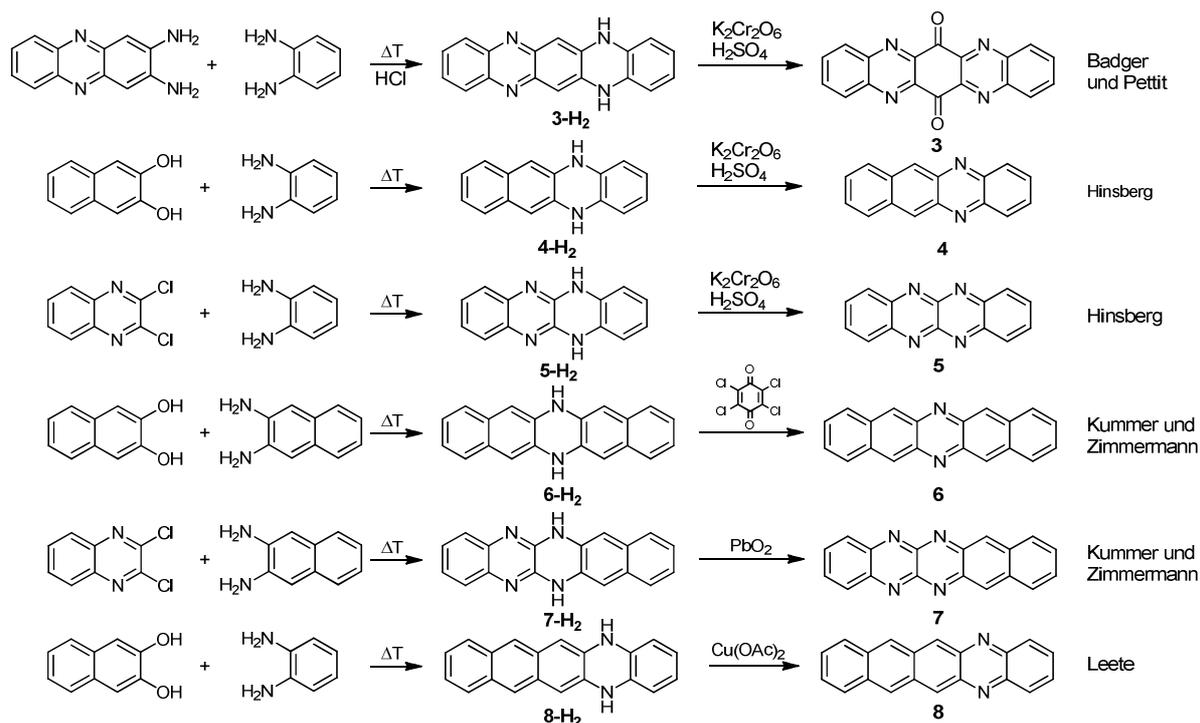
Erste Arbeiten auf dem Gebiet der N-Heteroacene reichen bis in das 19. Jahrhundert zurück. Veröffentlichungen von Fischer und Hepp beschreiben unter anderem das Homofluoridin **3-H₂**, welches sich durch Kondensation von salzsaurem 2,3-Diaminophenazin und o-Phenylendiamin bildet (Schema 2).^{40,41}

³⁹ J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3876-3892.

⁴⁰ O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1890**, 23, 2789-2793.

⁴¹ O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1895**, 28, 293-301.

Spätere Oxidationsversuche durch Badger und Pettit ergaben jedoch nicht das Azaacen, sondern allenfalls das *p*-Chinon **3**.⁴² Anfang des 20. Jahrhunderts beschrieb Hinsberg eine homologe Reihe linear anellierter Dihydroazaacene, von denen er jedoch nur **4-H₂** und **5-H₂** oxidieren konnte.⁴³ Die Synthese der Azapentacene **6** und **7** gelang erst in den 1960er Jahren durch Zimmermann und Kummer, welche die Dihydroverbindungen **6-H₂** und **7-H₂** mit *p*-Chloranil bzw. Bleidioxid oxidierten.⁴⁴



Schema 2: Klassische Synthesen von N-Heteroacenen.

Die ersten OTFTs mit N-Heteroacenen als Ladungstransportmaterial wurden 2003 von Nuckolls publiziert. Für seine Untersuchungen verwendete er unter anderem Hinsbergs Dihydrodiazapentacene **6-H₂** und dessen Strukturisomer **8-H₂**, welches von Leete erstmals publiziert wurde (Schema 2).^{45,46} Trotz des simplen Aufbaus seiner OTFTs konnte er für aufgedampfte Filme von **8-H₂** Lochmobilitäten bis $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. für **6-H₂** Lochmobilitäten bis $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ messen. Diese

⁴² G. M. Badger, R. Pettit, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1951**, 3211-3215.

⁴³ O. Hinsberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1901**, 319, 257-286.

⁴⁴ F. Kummer, H. Zimmermann, *Ber. Bunsen-Ges.* **1967**, 71, 1119-1126.

⁴⁵ Q. Miao, T.-Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10284-10287.

⁴⁶ E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3734-3739.

Werte sind deutlich schlechter als die Vergleichswerte von Pentacen, dafür sind **6-H₂** und **8-H₂** aber luftstabil und einfacher zu prozessieren.

Einige Jahre später veröffentlichte Miao weitere Untersuchungen an **6-H₂**. Hierfür wurden die Materialien auf einer SAM (*self-assembled monolayer*) beschichteten SiO₂-Oberfläche aufgedampft. In seiner Studie erklärt er die geringe Ladungsträgermobilität von **6-H₂** anhand der kristallinen Anordnung des „nackten“ Pentacens.⁴⁷ **6-H₂** und **Pentacen** haben nahezu identische HOMO-Energien und packen in einem Fischgrätmotiv, allerdings existiert in **6-H₂** eine longitudinale Verschiebung der Moleküle zueinander (Abbildung 14). Für die Erklärung von diesem Phänomen verweist er auf ein Model von Wijs,⁴⁸ das die Verschiebung mit der Minimierung intermolekularer Abstoßungen begründet. Daraus resultiert nach Bredas⁴⁹ die schlechte Ladungsträgermobilität. Einen Beleg hierfür findet er in den drei unterschiedlichen Kristallmorphologien, die er in aufgedampften Filmen von **6-H₂** beobachten konnte. Nur für eines dieser Polymorphe konnte Miao hohe Lochmobilitäten (bis zu 0.45 cm² V⁻¹ s⁻¹) erreichen, was an dessen effektiverem ππ-Überlapp liegt.

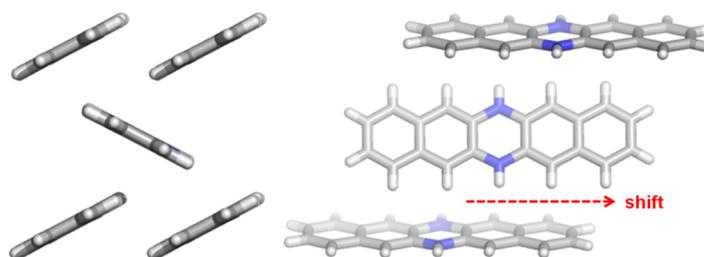


Abbildung 14: NH-induzierte Verschiebung entlang der Molekülachse von **6-H₂**.

Durch Chlorierung von **6-H₂** in 5,7,12,14-Position gelangten Chao und Tao zu **9-H₂** (Schema 3), welches beeindruckende Lochmobilitäten bis 1.4 cm² V⁻¹ s⁻¹ an Luft zeigt. Allerdings wurde hierfür zwischen **9-H₂** und SAM eine Pentacen Pufferschicht aufgedampft.⁵⁰ Interessanterweise konnten unter ähnlichen Bedingungen auch für das oxidierte Derivat **9** akzeptable Lochleitermobilitäten von bis zu 0.13 cm² V⁻¹ s⁻¹ ermittelt

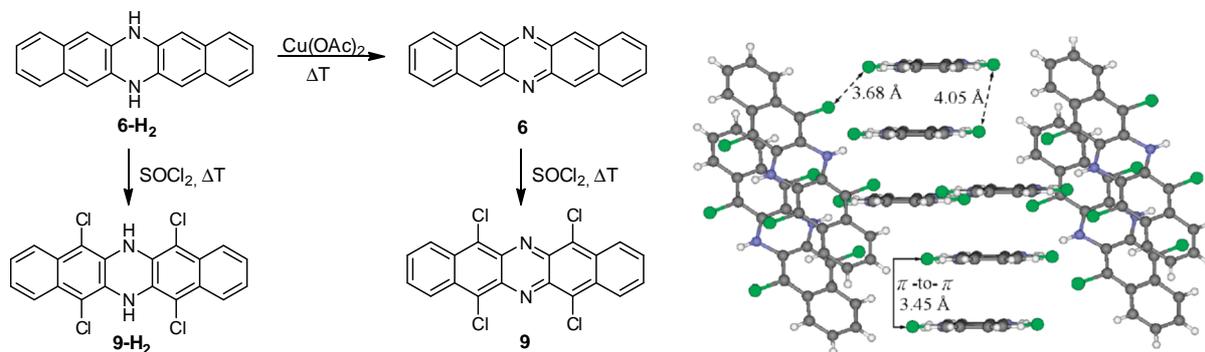
⁴⁷ Q. Tang, D. Zhang, S. Wang, N. Ke, J. Xu, J. C. Yu, Q. Miao, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1400-1405.

⁴⁸ C. C. Mattheus, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323-6330.

⁴⁹ J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5004.

⁵⁰ S.-Z. Weng, P. Shukla, M.-Y. Kuo, Y.-C. Chang, H.-S. Sheu, I. Chao, Y.-T. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2071-2079.

werden, wenngleich man für die oxidierten Azaacene aufgrund der abgesenkten Grenzorbitale n-Kanal Aktivität erwarten würde.⁵¹



Schema 3: links: Synthese der N-Heteroacene **9-H₂** und **9** nach Chao und Tao; **rechts:** Molekulare Packung von **9-H₂** (Wiedergabe mit Genehmigung von *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 2071-2079. Copyright (2009) American Chemical Society).⁵⁰

Die Modifikation des Acengerüsts mit einer Pyrazineinheit und gleichzeitige Substitution mit elektronenziehenden Substituenten wie Chlor reicht demnach nicht aus um einen p-Halbleiter in einen n-Halbleiter zu konvertieren.

Bereits einige Jahre zuvor identifizierte Chao in einer theoretischen Studie eine Reihe von Azaacenen als potentiell interessante Materialien zur Anwendung als n-Halbleiter (Abbildung 15).⁵² Diese Derivate zeigen kleine Reorganisationsenergien λ - und vielversprechende Ionisationspotentiale.

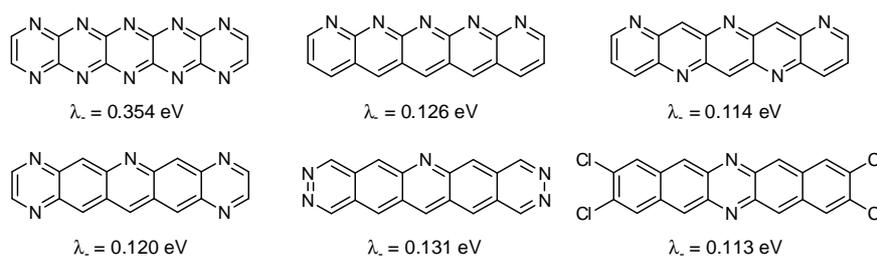


Abbildung 15: Potentielle n-Typ Halbleiter aus der theoretischen Studie von Chao.⁵²

Houk und Winkler erweiterten diese Studie und berechneten eine Serie von Azaacenen im Detail (Abbildung 16).⁵³ Die Einführung von Nitrilsubstituenten führte

⁵¹ X.-D. Tang, Y. Liao, H. Geng, Z.-G. Shuai, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18181-18191.

⁵² H.-Y. Chen, I. Chao, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2003-2007.

⁵³ M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1805-1815.

dabei in den berechneten Materialien zur Absenkung der LUMO-Energien unter geringer Zunahme der Reorganisationsenergien und bewirkte eine Selbstassoziation in der molekularen Anordnung.

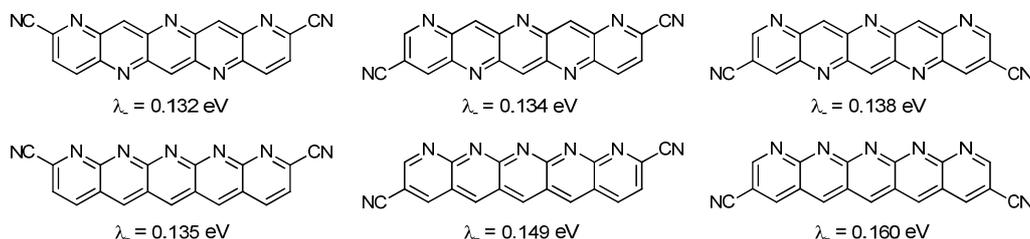
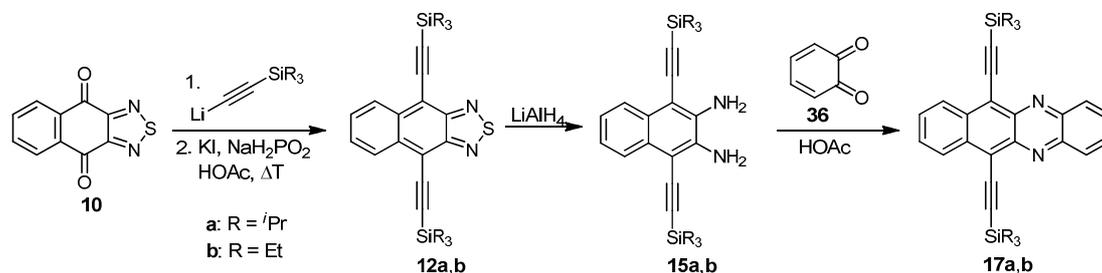


Abbildung 16: Potentielle n-Typ Halbleiter aus der theoretischen Studie von Winkler.⁵³

Ogleich mit dem luftstabilen **9** erstmals ein Azaacen vermessen wurde ist die schlechte Prozessierbarkeit und das Packungsverhalten eine große Problematik. Auch die von Chao und Winkler theoretisch beschriebenen Akzeptoren besitzen wohl diesen negativen Begleiteffekt. Um dem entgegenzutreten haben Bunz *et al.* die Funktionalisierung nach Anthony für die Azaacene eingeführt.

2.3.2 Funktionalisierte N-Heteroacene durch Kondensation

Die thermische Kondensation ist aufgrund der Vielfalt an einsetzbaren Kondensationspartnern eine attraktive und geläufige Methode um zu Heteroacenen zu gelangen bzw. um Dihydropyrazin- und Pyrazineinheiten aufzubauen. Das erste „große“ Azaacen das Bunz *et al.* über diese Methode darstellen konnten, war das TIPS-Diazatetracene **17a** und dessen weniger stabiles TES-Derivat **17b** (Schema 4).⁵⁴



Schema 4: Syntheseroute für die Diazatetracene **17a,b** nach Bunz *et al.*.

⁵⁴ S. Miao, S. M. Brombosz, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339-7344.

Beide Verbindungen wurden über Addition des entsprechenden Lithiumorganyls an das literaturbekannte Chinon **10** generiert. Das intermediär gebildete Diol reagierte mit einem Gemisch aus Kaliumiodid und Natriumhypophosphit in Eisessig weiter zum Thiadiazol **12a** bzw. **12b**. Reduktive Ringöffnung mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte die Diamine **15a** und **15b**, welche in einer Kondensationsreaktion mit frisch hergestelltem *o*-Chinon **36** zu den Diazatetracenen **17a,b** umgesetzt werden konnten. Auch bei diesen Materialien bewirkt die Einführung von Silylethynylseitengruppen eine starke Modifikation der kristallinen Packung (Abbildung 17).

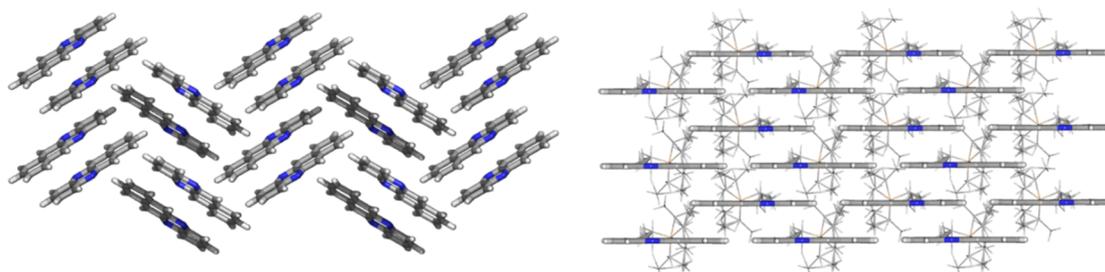
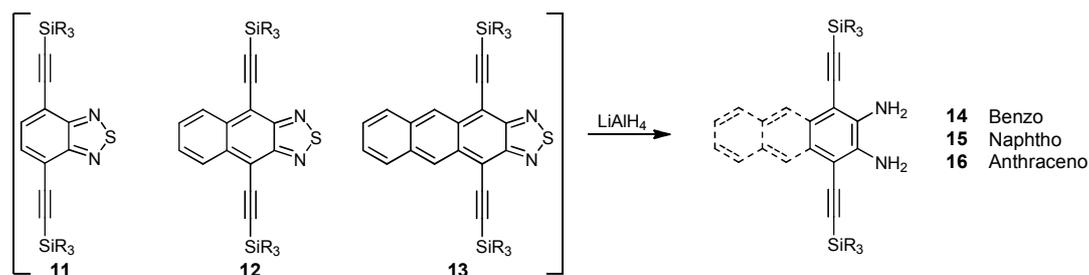


Abbildung 17: *links:* Kristallpackung von **4**; *rechts:* Kristallpackung von **17a**.

Während das unsubstituierte Diazatetracen **4** ein Fischgrätmotiv ähnlich dem des „nackten“ Pentacen bildet, kristallisieren die Diazatetracene **17a** und **17b** im Ziegelmauermotiv mit Isolation der π -Systeme in dritter Dimension. Der Überlapp zu den nächsten Nachbarn ist erwartungsgemäß gering, da die voluminösen Seitengruppen den verhältnismäßig kleinen Acenkern abschirmen, was aber dennoch das hohe Potential dieser Klasse zeigt. Quantenchemische Rechnungen (Spartan´10, B3LYP 6-311+G**) ergeben für das Modellsystem **17c** (TMS anstatt TIPS) ein LUMO von -3.29 eV, was in Anbetracht des relativ kleinen aromatischen Systems mit nur einer Pyrazineinheit und keinen EWGs überraschend niedrig ist.

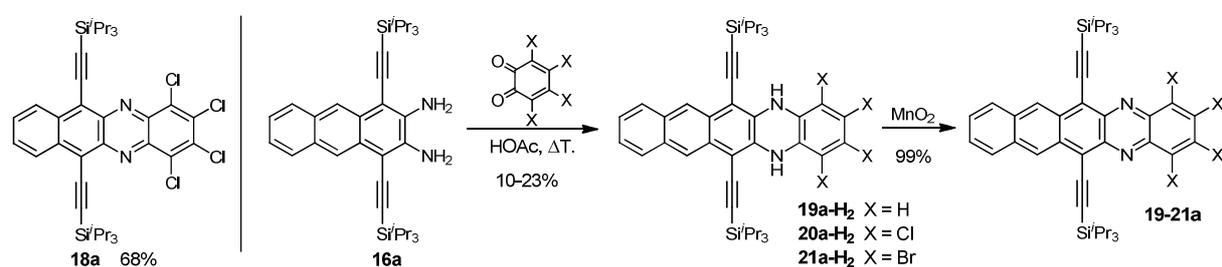
Neben dem Thiadiazol **12** wurden von Bunz *et al.* die homologen Thiadiazole **11** und **13** dargestellt, welche selbst interessante photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften besitzen (Schema 5).⁵⁵ Nach reduktiver Ringöffnung entstanden daraus die Diamine **14** bis **16**, welche beim Aufbau einer Vielzahl attraktiver Materialien dienlich sind.

⁵⁵ A. L. Appleton, S. Miao, S. M. Brombosz, N. J. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, B. M. Lawrence, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5222-5225.



Schema 5: Synthese der *o*-Diaminoprecursor **14-16**.

Aus den entsprechenden *o*-Diaminen waren neben den Azatetracenen **17a,b** und **18a**⁵⁶ auch die Azapentacenderivate **19-21a** zugänglich (Schema 6).



Schema 6: Synthese der Diazapentacene **19-21a** und Struktur von Diazatetracenen **18a**.

Die Ausbeuten der höheren Homologen waren jedoch gering und es entstanden hauptsächlich die Dihydrovorstufen, welche nach Oxidation mit aktiviertem Braunstein in das entsprechende Azaacen überführt werden konnten.

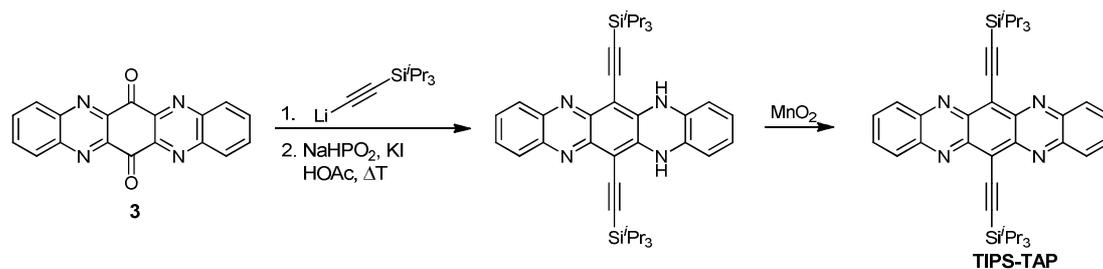
2.3.3 Funktionalisierte N-Heteroacene über Alkinylierung von Chinonen

Eine weitere Route zu Azaacenen ist die Umsetzung von Chinonen mit Metallorganen nach Anthony.³⁰ Ein attraktiver Baustein hierfür ist das von Badger und Pettit dargestellte Tetraazapentacenchinon **3**, welches durch Lithiumorganyle ethinyliert werden kann. Nach Deoxygenierung und anschließender Oxidation mit aktiviertem Braunstein gelang Bunz *et al.* die Synthese des gut löslichen **TIPS-TAP** (Schema 7).⁷ Miao konnte es sowohl für aufgedampftes als auch lösungsprozessiertes **TIPS-TAP** durchschnittliche Elektronenmobilitäten von $1.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zeigen.^{57,58}

⁵⁶ A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J. L. Bredas, S. R. Marder, U. H. Bunz, *Nature communications* **2010**, 1, 91.

⁵⁷ Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1535-1539.

⁵⁸ D. Liu, X. Xu, Y. Su, Z. He, J. Xu, Q. Miao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 6222-6227.



Schema 7: Synthese des symmetrischen Tetraazapentacens **TIPS-TAP**.

Die hervorragenden Halbleitereigenschaften von **TIPS-TAP** motivierten Miao eine Serie von Azapentacenen darzustellen und auf deren Loch- (an Luft) und Elektronenmobilitäten (im Vakuum) zu untersuchen (Abbildung 18).^{59,60}

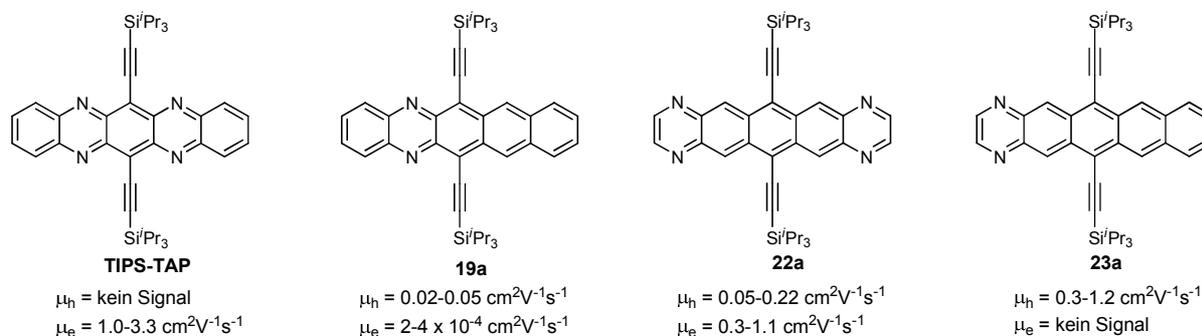


Abbildung 18: Von Miao gemessene Mobilitäten für Azapentacene.

Azaacen **23a**, welches das energetisch höchste LUMO (-3.35 eV) unter den vier Verbindungen besitzt, zeigte ausschließlich Lochmobilitäten. Die Azapentacene **19a** und **22a** zeigten hingegen ambipolaren Ladungstransport. **TIPS-TAP** ist ein reiner n-Typ Halbleiter und besitzt die höchsten Mobilitäten der vier getesteten Materialien. Dies begründet Miao mit dem energetisch tief liegenden LUMO (-3.81 eV) von **TIPS-TAP** und dessen kompakte molekulare Packung in der zweidimensionalen Ziegelmauerstruktur (Abbildung 19, rechts). Das Strukturisomer **22a** mit seinem höher liegenden LUMO und seinen limitierten π -Wechselwirkungen im Kristall (Abbildung 19, links) zeigte vergleichsweise niedrige Elektronenleitereigenschaften. Die Performance ist also stark abhängig von der Position der Pyrazineinheiten im Acengerüst.

⁵⁹ Z. Liang, Q. Tang, R. Mao, D. Liu, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5514-5518.

⁶⁰ Q. Miao, *Synlett* **2012**, 2012, 326-336.

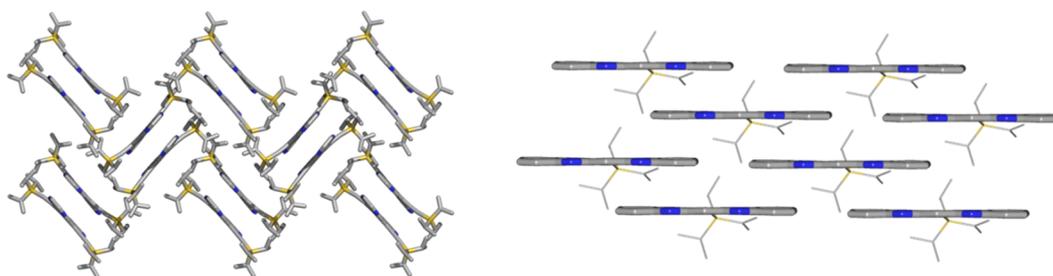


Abbildung 19: *links*: Molekulare Packung von **22a**; *rechts*: Molekulare Packung von **TIPS-TAP**.

Neben Azapentacenen mit Pyrazineinheit im Gerüst wurden von Zhang fünf Derivate mit endständigen Pyridinringen synthetisiert und in OTFTs getestet (Abbildung 20).^{61,62} **26a** und **28a** zeigten die besten Ergebnisse. Diese ambipolaren Halbleiter besitzen eine hohe, ausbalancierte Loch- und Elektronenmobilität, die jeweils $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ übersteigt.

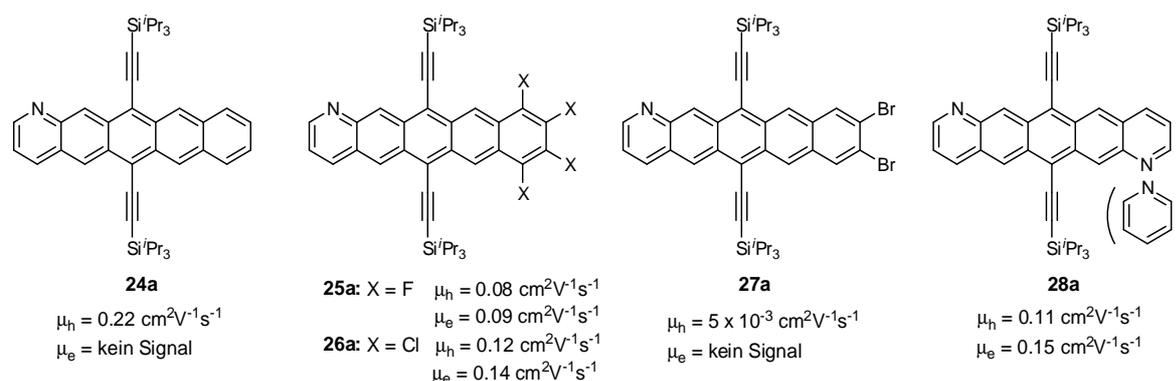


Abbildung 20: Azapentacene **24-28a** nach Zhang und deren Mobilitäten in OFETs.

Die Ergebnisse von Miao und Zhang zeigen, dass aus elektronischer Sicht ein elektronenarmer N-Heterozyklus ausreicht, um aus Pentacen einen ambipolaren Halbleiter zu machen. Die besten Elektronenbeweglichkeiten wurden allerdings für die stickstoffreichen Azapentacene **TIPS-TAP** und **22a** gemessen.

⁶¹ Y.-Y. Liu, C.-L. Song, W.-J. Zeng, K.-G. Zhou, Z.-F. Shi, C.-B. Ma, F. Yang, H.-L. Zhang, X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16349-16351.

⁶² C.-L. Song, C.-B. Ma, F. Yang, W.-J. Zeng, H.-L. Zhang, X. Gong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2880-2883.

2.3.4 Funktionalisierte N-Heteroacene über Pd-katalysierte Aminierung

Trotz einiger attraktiver Verbindungen liefern die klassischen Methoden nur begrenzten Spielraum um linear anellierte Azaacene mit hohem Stickstoffgehalt aufzubauen und sie mit elektronenziehenden Substituenten zu funktionalisieren. Vor allem die schlechten Ausbeuten für die höheren Azapentacene machten die Entwicklung neuer Methoden unumgänglich.

Dieses Problem konnte durch Anwendung der Pd-katalysierten Aminierung gelöst werden.⁶³ Als Testsystem wurde das TIPS-Diamin **15a** gewählt und mit 2,3-Dichlorchinoxalinen umgesetzt. Die CCl-Bindung ist dabei durch den Stickstoff in Nachbarschaft reaktiver als konventionelle Halogenide und weist eher die Reaktivität eines Säurechlorids auf. Trotz literaturbekannter Beispiele blieben erste Versuche die Kupplung palladiumfrei durchzuführen ohne Erfolg.^{64,65} Basierend auf Buchwalds Arbeiten wurden verschiedene Katalysator/Ligand-Systeme im basischen Milieu getestet, wobei für eine effektive Kupplung ein elektronenreicher, sterisch anspruchsvoller Ligand benötigt wurde.⁶⁶ Als ideale Bedingungen erwiesen sich Pd(dba)₂ und der RuPhos Ligand **L1** in reinem Diisopropylethylamin, oder auch Hünig Base genannt, bei 120 °C (Schema 8).

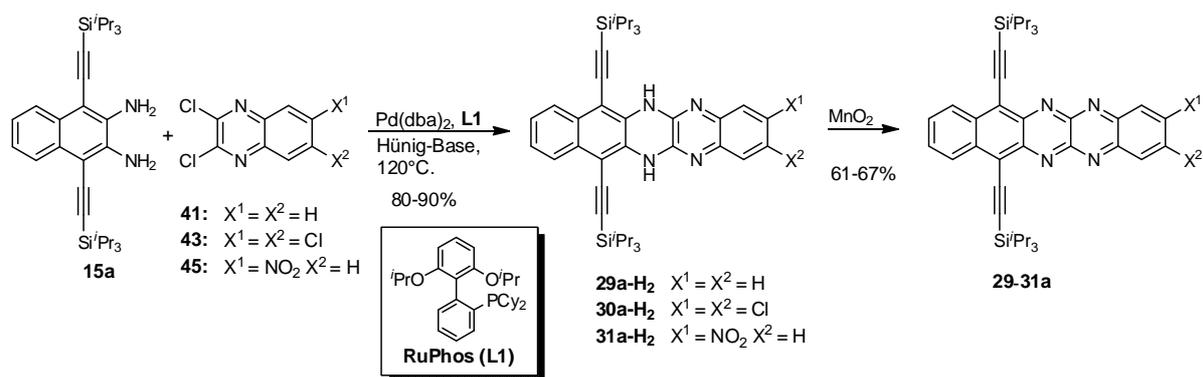
Die Pd-katalysierte Aminierung ermöglicht den Zugang zu den Dihydroazaacenen **29a-H₂** bis **31a-H₂** in hohen Ausbeuten, welche durch Oxidation mit aktiviertem Braunstein in die Azapentacene **29-31a** überführt werden konnten. Die erhaltenen Derivate zeigen gute Voraussetzungen für halbleitende Materialien. Die Azapentacene **29a** und **30a** packen in einem Ziegelmauermotiv mit versetzten Stapeln ähnlich dem **TIPS-TAP**. Theoretische Rechnungen zeigten für die EWG-substituierten Derivate LUMO-Energien bis unter -4.0 eV, was durch elektrochemische Messungen unterstützt werden konnte.

⁶³ O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3557-3560.

⁶⁴ A. Guirado, J. I. López-Sánchez, A. Cerezo, D. Bautista, J. Gálvez, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2254-2259.

⁶⁵ G. J. Richards, J. P. Hill, N. K. Subbaiyan, F. D'Souza, P. A. Karr, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat, T. Mori, K. Ariga, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8914-8923.

⁶⁶ D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338-6361.



Schema 8: Pd-katalysierte Synthese der Tetraazapentacene **29-31a**.

Vor kurzem entdeckte auch Miao die Vorzüge der Metall-katalysierten Kupplung für den Aufbau seiner Systeme und veröffentlichte die Synthese von **32a-H₂**, einem Strukturisomer von **29a-H₂** (Abbildung 21).⁶⁷

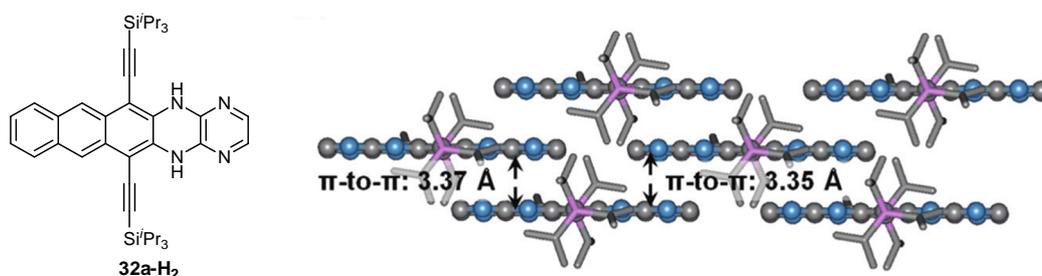


Abbildung 21: Strukturformel und molekulare Packung von **32a-H₂** (Wiedergabe mit Genehmigung *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 1050–1053. Copyright (2012) American Chemical Society).⁶⁷

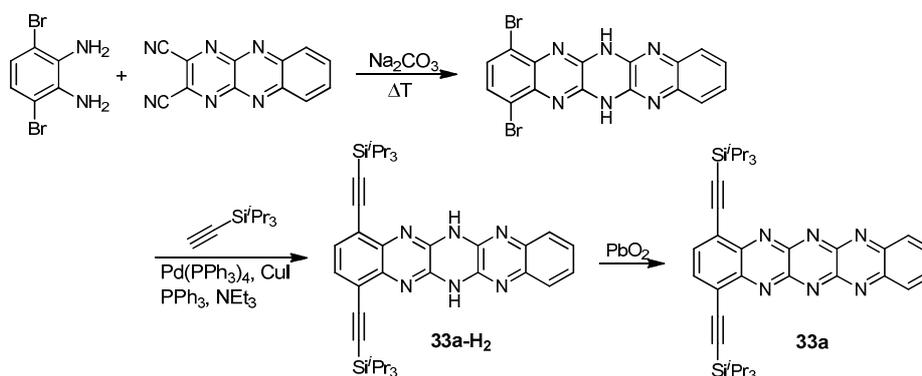
Aus Arbeiten im Arbeitskreis Bunz ist bekannt, dass diese Systeme nicht in ihre Acenform oxidiert werden können, da endständige Pyridin- und Pyrazineinheiten zu Pyridonen und weiteren Zersetzungsprodukten abreagieren.⁶⁸ Dennoch ist die Dihydroverbindung **32a-H₂** keineswegs uninteressant. So zeigte **32a-H₂** in OTFTs Lochmobilitäten bis zu $0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und eine starke Lösungsmittelabhängigkeit in seiner Absorption.

⁶⁷ Z. He, D. Liu, R. Mao, Q. Tang, Q. Miao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1050-1053.

⁶⁸ J. U. Engelhart, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **2011**.

2.3.5 Weitere N-Heteroacene

2012 veröffentlichte Miao eine Serie von strukturisomeren Hexaazapentacenen, welches die Pyrazineinheiten mittig im Acengerüst tragen. Die Syntheseroute für das Hexaazapentacen **33a** ist in Schema 9 gezeigt.⁶⁹ Das anellierte Ringsystem wurde nicht Pd-katalysiert aufgebaut, folgte aber dem Bauprinzip eine aktivierte Pyrazineinheit mit einem *o*-Diamin zu koppeln. Die palladiumfreie Kupplung war vermutlich möglich, da die späte Einführung der löslichkeitsfördernden Seitengruppen drastische Reaktionsbedingungen (>150 °C) ermöglichte.



Schema 9: Synthese von Hexaazapentacen **33a** nach Miao.

Die so erhaltenen Azapentacene besitzen die energetisch niedrigsten LUMO Levels aller bisher bekannten Azapentacene (-4.32 eV), macht sie aber auch zu äußerst starken Oxidationsmitteln, welche befähigt sind Dihydroanthracen zu Anthracen zu oxidieren. Bemühungen die oxidierten Verbindungen in OFETs zu verbauen scheiterten an ihrer thermischen Instabilität und ihrem hohen Oxidationspotential. So zeigt sich, dass für stabile N-Heteroacene ein sensibles Gleichgewicht zwischen der Acengröße einerseits und der Anzahl an elektronenarmen Heteroaromaten und funktionellen Seitengruppen andererseits existieren muss. Die Motivation, mehr Stickstoff einzuführen, stößt schnell an elektronische Grenzen. Daher ist die Anpassung weiterer Parameter wie Acengröße, Substituenten und Packungseigenschaften notwendig, um effektivere n-Halbleiter zu konstruieren.

Neben den genannten Methoden existiert eine Vielzahl weiterer Routen, um zu linear anellierten, aber auch zu abgeknickten Azaacenen und pyrenanellierten Azaacenen

⁶⁹ Z. He, R. Mao, D. Liu, Q. Miao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4190-4193.

zu gelangen (Abbildung 22).^{6,70,71,72} Auch die beiden letztgenannten Klassen besitzen attraktive Anwendungsmöglichkeiten, zumeist mit dem Ziel eines optischen oder elektronischen Einsatzes.

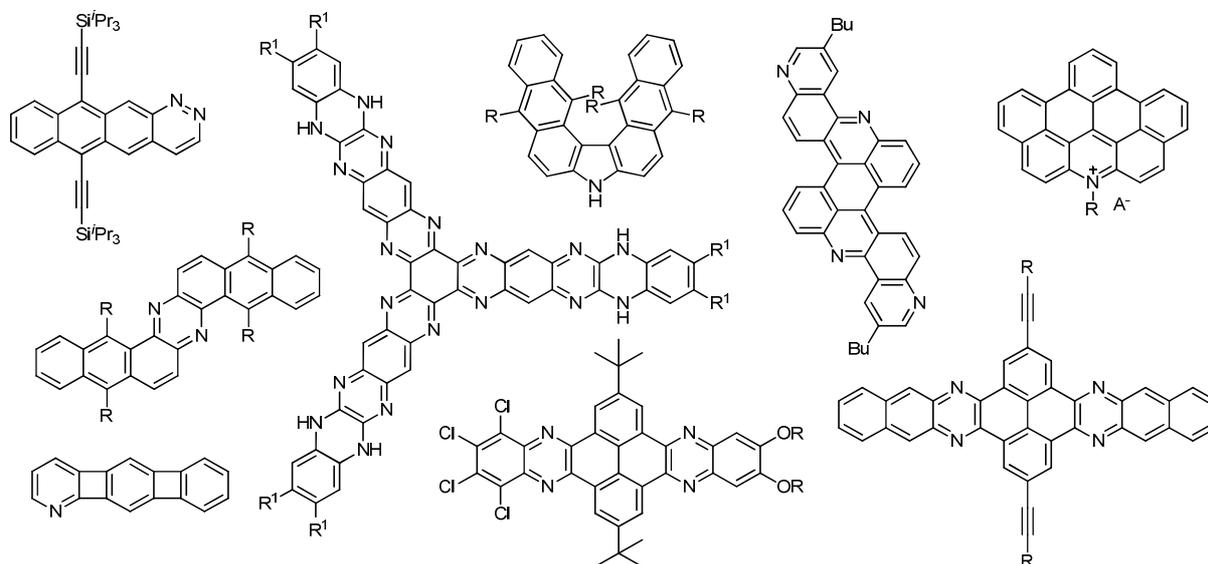


Abbildung 22: Beispiele verschiedener N-Heteroacene.

Da die Klasse der N-Heteroacene jedoch noch relativ unerforscht ist, beschreiben die Veröffentlichungen derzeit oft nur die Charakterisierung der Materialien und bisweilen sind nur vereinzelt Beispiele einer erfolgreichen praktischen Anwendung dokumentiert.

2.4 Pd-katalysierte Aminierung

Die Pd-katalysierte Kreuzkupplungen sind derzeit die wohl gängigste und effizienteste Methode, um an Arylhalogeniden durch Austausch des Halogenatoms neue CC-Bindungen zu knüpfen. Verschiedene Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Reagenzien, allen voran Bor- und Zinnorganyle, können hierbei das Kohlenstoffnukleophil zur Verfügung stellen. Schon in den 1990er Jahren waren die Mechanismen und einzelnen Zwischenschritte der meisten katalytischen Kreuzkupplungsvarianten

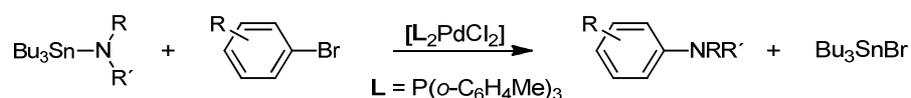
⁷⁰ U. H. F. Bunz, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 953-968.

⁷¹ U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810-3821.

⁷² G. J. Richards, J. P. Hill, T. Mori, K. Ariga, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5005-5017.

detailliert bekannt und verstanden, sodass sich diese Methodik zügig verbreitete und weiterentwickeln konnte.⁷³

Die Metall-katalysierte Knüpfung von CN-Bindungen entwickelte sich hingegen deutlich langsamer. Die erste Veröffentlichung hierzu stammt von Migita *et al.* aus dem Jahr 1983 und beschreibt die Pd-katalysierte Umsetzung von Tributylzinnamiden mit Arylbromiden (Schema 10).⁷⁴ Die Anwendung dieser Methode war allerdings auf einige wenige Substrate limitiert und es folgten in den nächsten zehn Jahren so gut wie keine Veröffentlichungen zu diesem Thema.



Schema 10: Pd-katalysierte Aminierung nach Migita *et al.*.

Ein Grund hierfür war die späte Aufklärung des reduktiven Eliminierungsschritts, der wichtige Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf und die notwendigen Reaktionsbedingungen gibt. Hinzu kam, dass die Methode nach Migita eine stöchiometrische Menge an temperatur- und luftempfindlichen Tributylzinnamid voraussetzte.

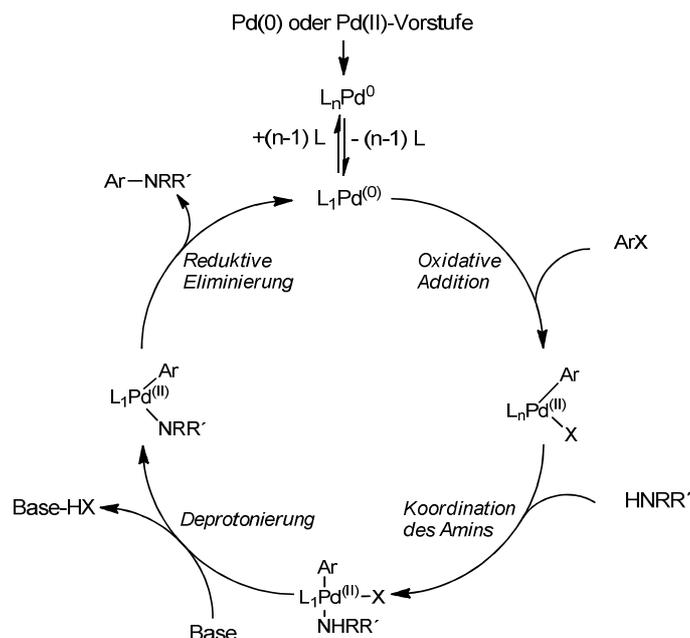
Buchwald⁷⁵ und Hartwig⁷⁶ lösten dieses Problem durch den Einsatz starker Basen, was die Verwendung eines freien Amins ermöglichte. Heute ist der Mechanismus im Detail aufgeklärt und aus keinem Lehrbuch wegzudenken (Schema 11). Die genauen Bedingungen der Pd-katalysierten Aminierung resultieren aus den jeweiligen Reaktionspartnern. So sind sterischer Anspruch und Acidität des Amins, wie auch elektronische Eigenschaften des Elektrophils entscheidende Kriterien für den Reaktionsverlauf und helfen bei der Wahl von Ligand, Pd-Quelle, Base, Lösungsmittel und Temperatur.

⁷³ J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2046-2067.

⁷⁴ M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, 12, 927-928.

⁷⁵ A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348-1350.

⁷⁶ J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609-3612.



Schema 11: Katalysezyklus der Pd-katalysierten Aminierung.

Als Liganden werden heute meist elektronenreiche, sterisch anspruchsvolle Bialkylarylphosphine eingesetzt (sogenannte Buchwald-Liganden), welche die Kupplung erheblich beschleunigen und in ihrer Effizienz steigern können (Abbildung 23).^{66,77}

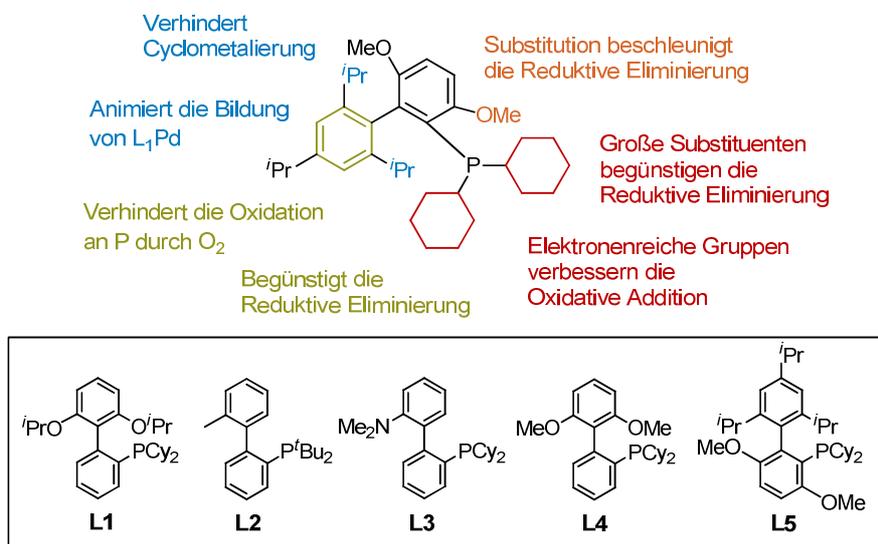
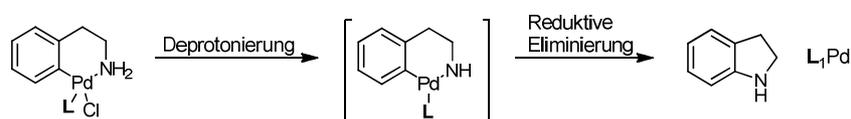


Abbildung 23: Strukturelle Details am Beispiel des BrettPhos Liganden L5.

⁷⁷ D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 27-50.

Zu erklären ist dies einerseits durch den Elektronenreichtum, welcher die vermutlich geschwindigkeitsbestimmende oxidative Addition erleichtert. Andererseits bewirkt der sterische Anspruch der Liganden eine Beschleunigung der reduktiven Eliminierung und darüber hinaus die Bildung der katalytisch aktiven L_1Pd -Spezies.⁷⁸ Zudem sind die Bialkylbiarylphosphine kostengünstig und in einer enormen Vielfalt leicht zugänglich.⁷⁹ Die gängigsten Liganden sind derzeit BrettPhos (**L5**), welcher für die Umsetzung primärer Amine eingesetzt wird, und RuPhos (**L1**), der zumeist für die sterisch anspruchsvolleren sekundären Amine empfohlen wird.

Ein weiteres Kriterium ist die Pd-Quelle. Wird ein Pd(II)-Salz wie $Pd(OAc)_2$ eingesetzt muss dieses zunächst zur aktiven Pd(0)-Spezies reduziert werden. Das schlägt sich wiederum auf die Reaktionsgeschwindigkeit nieder und verlangt nach einem Reduktionsmittel. In der Regel übernimmt diese Rolle das überschüssige Amin, vorausgesetzt es besitzt ein β -H-Atom. Die Verwendung von Pd(0)-Spezies wie $Pd_2(dba)_3$ kann hingegen die Reaktion verhindern, da der dba-Ligand stark an das Metall koordiniert. Eine attraktive Lösung bietet der Einsatz eines stabilen Präkatalysators, der Ligand und Metall in sich eint. Die von Buchwald entwickelten Präkatalysatoren (Schema 12) zeichnen sich aus durch eine verkürzte Reaktionszeit bei geringerer notwendiger Katalysatormenge.⁸⁰ Um den Präkatalysator zu aktivieren werden starke Basen wie Natrium-*tert*-butanolat benötigt, die den Katalysator bereits bei tiefen Temperaturen aktivieren können. Bei Verwendung schwacher Basen wie Kaliumcarbonat sind hingegen höhere Temperaturen ($> 80\text{ }^\circ\text{C}$) notwendig. Jedoch sind die Präkatalysatoren nach Buchwald nicht für jeden Liganden zugänglich und benötigen einen Mehraufwand in der Darstellung, was ihre großtechnische Anwendung unattraktiv macht.



Schema 12: Freisetzung der aktiven L_1Pd -Spezies aus dem Präkatalysator.

⁷⁸ L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905-12906.

⁷⁹ S. Kaye, Joseph M. Fox, Frederick A. Hicks, Stephen L. Buchwald, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 789-794.

⁸⁰ M. R. Biscoe, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6686-6687.

Häufig finden die Reaktionen in Toluol oder 1,4-Dioxan statt, wobei auch eine Vielzahl anderer Lösungsmittel zum Einsatz kommt. Wichtig ist vor allem, dass die Lösungsmittel befähigt sind, die eingesetzten anorganischen Basen zu lösen, welche in der Pd-katalysierten Aminierung systemabhängig gewählt werden müssen.

Heute ist die Pd-katalysierte Aminierung längst nicht mehr auf einfache Arylbromide, -iodide oder -triflate begrenzt. Selbst Arylchloride und sterisch anspruchsvolle Substrate lassen sich mit einer Vielzahl an mehr oder minder nukleophilen Aminen effizient umsetzen. Entscheidend dabei ist die Wahl der Reaktionsbedingungen, die für jedes Kupplungspaar neu optimiert werden müssen. Dabei geben die beiden Substrate Aufschluss über das zu verwendende Katalysator/Liganden-System bzw. die Notwendigkeit eines Präkatalysators. Stehen diese Parameter fest, müssen Lösungsmittel, Base und Temperatur darauf abgestimmt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zielsetzung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger linearer N-Heteroacene für die Anwendung als Ladungstransportmaterialien in OTFTs. Denn obwohl in der Literatur zahlreiche Azaacenderivate beschrieben wurden, ist ihre Tauglichkeit hinsichtlich einer Anwendung in organisch-elektronischen Bauteilen nur für einige wenige Beispiele untersucht worden.^{60,71} Hierbei wurden Derivate von Azatetracenen bis hin zu den Azahexacenen synthetisiert und auf optische und elektronische Eigenschaften, sowie Stabilität und Festkörpermorphologie untersucht. Von großem Interesse war die Veränderung in den Eigenschaften bei zunehmender Anzahl linear anellierter Ringe und Einführung unterschiedlicher Substituenten. Die neu dargestellten Systeme sollten im Ziegelmauermotiv packen, einen geringen Ebenenabstand und hohe $\pi\pi$ -Interaktionen zu Nachbarmolekülen aufzeigen. Der Vergleich von Strukturvarianten sollte Aussagen und Trends für ein Bauprinzip ermöglichen. Des Weiteren war die Verteilung und energetische Lage der Grenzorbitale von hohem Interesse, sodass letztlich aus diesen Materialien die vielversprechendsten Vertreter ausgewählt werden können um deren Transporteigenschaften in OTFTs zu untersuchen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es die linearen Azaacene um Azaheptacene zu erweitern. Dies scheiterte jedoch an der Instabilität bzw. Reaktivität dieser Klasse.

Zusätzlich wurde eine Serie von N-Heteroacenen mit endständig anelliertem Chalkogenadiazolring dargestellt um den Einfluss des Chalkogenatoms auf materialwissenschaftlich relevante Eigenschaften analysiert.

3.2 Optische und Elektronische Eigenschaften

Vor allem die größeren Heteroacene wie Azapentacene und Azahexacene sind als aktive Materialien in OTFTs interessant. Dabei wären sie attraktiv als Elektronentransportmaterialien,^{70,71} da die pyrazinartigen Strukturen die Oxidation erschweren, ihre Reduktion aber erleichtern. Von Bedeutung sind daher die ersten Reduktionspotentiale, die für die stabilen Azaacene durch elektrochemische

Messungen ermittelt werden können. Anhand eines Referenz-Redox-Systems kann daraus das Energieniveau der LUMOs hergeleitet werden.

Auch anhand der Absorptions- und Emissionsspektren können Aussagen über die elektronische Struktur der Azaacene getroffen werden. Charakteristisch ist die in Abbildung 24 dargestellte bathochrome Verschiebung der energieärmsten Absorptionsbande mit zunehmender Anzahl anellierter Aromaten. Wegen der nicht vollkommen kongruenten Verteilung der FMOs ist es zudem möglich die Energielücke durch Variation des Substitutionsmusters zu beeinflussen.^{37,56}

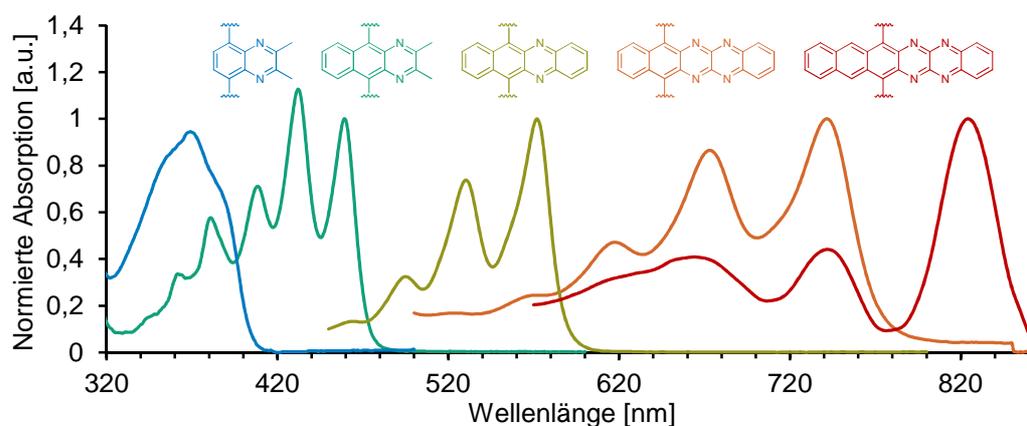


Abbildung 24: Schematische Darstellung der langwelligsten Absorptionsbande für eine Serie von Azaacenen.

Neben dieser Korrelation können anhand der spektralen Feinstruktur Aussagen über elektronische Wechselwirkungen wie Charge-Transfer-Effekte getroffen werden. Außerdem kann aus dem energieärmsten Übergang im Absorptionsspektrum und der elektrochemisch ermittelten LUMO-Energien die Lage des HOMOs experimentell bestimmt werden.⁸¹

Nicht von allen Verbindungen konnten die LUMO-Energien experimentell bestimmt werden. Zudem war der Fehler aus den experimentellen Daten und den Näherungen der Cyclovoltammetrie systematisch und nicht zu vernachlässigen, weshalb den Resultaten theoretisch ermittelte Werte gegenübergestellt wurden. Hierfür wurden die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Azaacene anhand von TMS-substituierten Modellverbindungen (mit **c** gekennzeichnet) berechnet. Für

⁸¹ C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367-2371.

quantenchemische Rechnungen wurden die Programme Spartan'10 oder Gaussian09 genutzt. Die angewendete DFT-Methode setzte sich aus dem Austausch-Funktional B3 und dem Korrelations-Funktional LYP zusammen. Falls nicht anders vermerkt wurde in der gesamte Arbeit der Basissatz 6-311+G** angewendet, um den Fehler, der aus der Vernachlässigung von Konfigurations-Wechselwirkungen resultiert, konstant zu halten und vergleichende Aussagen treffen zu können.

3.3 Kristallstrukturanalyse

Eine wesentliche Vorbedingung für einen effektiven Ladungstransport ist die Wechselwirkung nächster Nachbarn im kristallinen Zustand.^{4,13} Innerhalb dieser Arbeit wurden anhand der intermolekularen Anordnung im Festkörper Voraussagen über potentielle Transporteigenschaften getroffen. Die Diskussion ist dabei ausschließlich auf den möglichen Ladungstransport im Kristall bezogen. Dabei werden Faktoren wie Strukturmotiv, Ebenenabstand und Überlapp zwischen den einzelnen Molekülen bzw. Molekülebenen analysiert und diskutiert. Die Schichtabstände wurden bestimmt, indem eine Ebene durch alle C- oder N-Gerüstatome eines Acensystems aufgespannt wurde und deren mittlere Distanz zur nächsten parallelen Nachbarebene gemessen wurde. Der Überlapp zweier Nachbarmoleküle wurde qualitativ betrachtet, indem der Blickwinkel zu einer Molekülebene senkrecht eingestellt wurde und der Überlapp mit einem Molekül der nächsten Nachbarebene betrachtet wurde.

In Bauteilen wie OTFTs kann sich die Morphologie jedoch von der Packung im Kristall unterscheiden, weshalb die hier beschriebenen Eigenschaften als Indiz anzusehen sind. Es ist aber ein empirischer Trend zwischen dem Packungsmotiv im Kristall und Transporteigenschaften im Bauteil zu beobachten, wobei der detaillierte Überlapp und die Ebenenabstände eine hohe Aussagekraft besitzen.^{4,5,60}

Die bevorzugte Methode für die Erzeugung von Kristallen war eine Kristallisation aus Pentan und einigen Tropfen Methylenchlorid. Konnten durch dieses Verfahren keine (geeigneten) Kristalle erhalten werden, wurde die in Chloroform gelöste Verbindung im geschlossenen NMR-Röhrchen im Kühlschrank bei 5 °C bis zur Kristallbildung aufbewahrt. Alle in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen wurden in ihrer kristallographisch bereinigten Form visualisiert. Falls es der Übersicht dienlich war, wurden dabei Seitengruppen oder Lösungsmiteileinschlüsse ausgeblendet.

3.4 Azatetracene

Tetracene sind die kleinsten Acene, die aufgrund der energetischen Lage ihrer Grenzorbitale und einer vorteilhaften Morphologie Einsatz in OFETs finden.^{4,82,83} Somit sind auch Azatetracene eine interessante Klasse, welche grundsätzlich eine hohe Stabilität aufweisen und über Monate bei Raumtemperatur an der Luft gelagert werden können.

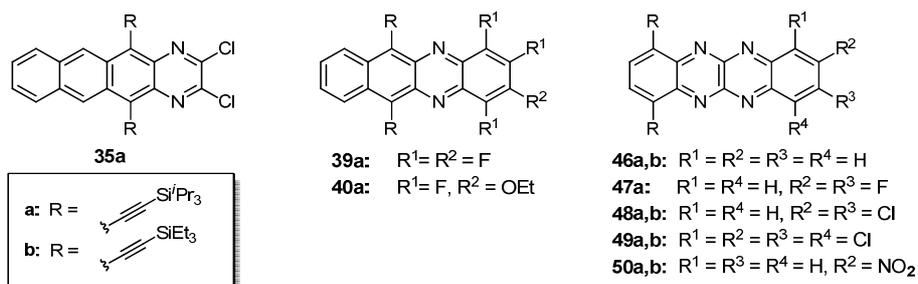


Abbildung 25: In dieser Arbeit dargestellte Azatetracene.

Neben einer ausführlichen Charakterisierung der einzelnen Materialien wurden die Diazatetracene den Tetraazatetracenen gegenübergestellt und verglichen. Dabei war ein deutlicher Unterschied dieser beiden Verbindungstypen hinsichtlich ihrer physikalischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften zu beobachten.

3.4.1 Synthese

3.4.1.1 Diazatetracene

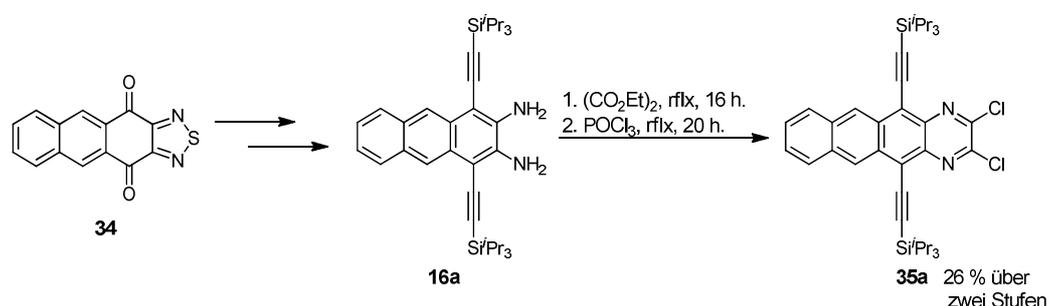
Die Synthese der hier beschriebenen Diazatetracene verlief entweder über die Umsetzung mit Diethyloxalat, gefolgt von einer Chlorierung mit Phosphorylchlorid,⁸⁴ oder über die klassische säurekatalysierte Kondensation eines *o*-Diamins mit einem *o*-Chinon, letztere Bedingungen wurden schon in vorangehenden Arbeiten für die

⁸² R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov, *physica status solidi (a)* **2004**, *201*, 1302-1331.

⁸³ H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15322-15323.

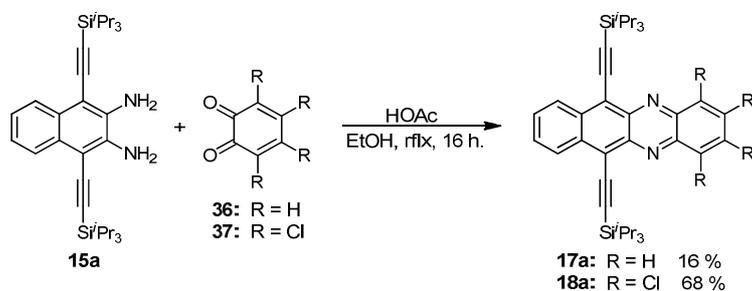
⁸⁴ F. Beaulieu, C. Ouellet, E. H. Ruediger, M. Belema, Y. Qiu, X. Yang, J. Banville, J. R. Burke, K. R. Gregor, J. F. MacMaster, A. Martel, K. W. McIntyre, M. A. Pattoli, F. C. Zusi, D. Vyas, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 1233-1237.

literaturbekannten Verbindungen **17a**⁵⁴ und **18a**⁵⁶ verwendet. Beide Synthesewege führten dabei nur in geringen Ausbeuten zum gewünschten Zielmolekül. Bei der Umsetzung mit Diethyloxalat und Phosphorylchlorid zu **35a** lag dies an der Wahl äußerst drastischer Bedingungen. So wurde das literaturbekannte Diamin **16a** über einen Zeitraum von 16 Stunden in Diethyloxalat bei 185 °C unter Rückfluss gerührt (Schema 13). Nach abdestillieren von überschüssigem Oxalat wurde das erhaltene Zwischenprodukt in Phosphorylchlorid bei 110 °C refluxiert. Der Versuch die Reaktion bei geringeren Temperaturen durchzuführen misslang und es konnten Ausbeuten von maximal 26 % erreicht werden.



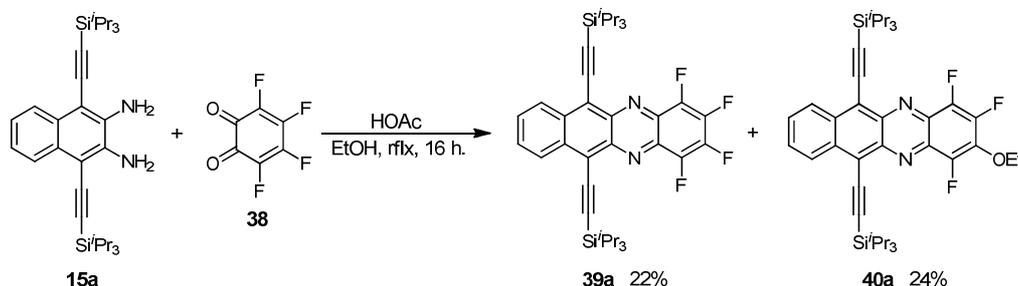
Schema 13: Zweistufige Synthese des Dichlordiaazatetracen **35a** via Diethyloxalat und POCl_3 .

Der limitierende Faktor bei der säurekatalysierten Kondensation eines Diamins mit *o*-Chinonen ist die Stabilität des eingesetzten *o*-Chinons (Schema 14). So musste für die literaturbekannte Verbindung **17a** das käufliche Catechol zuerst zum *o*-Chinon **36** oxidiert werden. Da sich **36** äußerst schnell zersetzt, musste es frisch hergestellt werden, reagierte jedoch nach dessen Zugabe zum Diamin **15a** teilweise oxidativ mit diesem ab.



Schema 14: Synthese der literaturbekannten Diaazatetracene **17a** und **18a** via säurekatalysierter Kondensation.

Das käufliche *o*-Chloranil **37** und *o*-Fluoranil **38**^{85,86} sind aufgrund ihrer elektronenziehenden Substituenten stabiler, was zu höheren Ausbeuten bei der Kondensation führte (Schema 15).



Schema 15: Synthese von Diaazatetracenen **39a** via säurekatalysierter Kondensation und das aus den Bedingungen resultierende Nebenprodukt **40a**.

Bei der Umsetzung des Diamins **15a** mit *o*-Fluoranil **38** war zu beobachten, dass durch Angriff von nukleophilen Ethanol die Bildung des Azatetracens **40a** unter Abspaltung von HF stattfand.

3.4.1.2 Tetraazatetracene

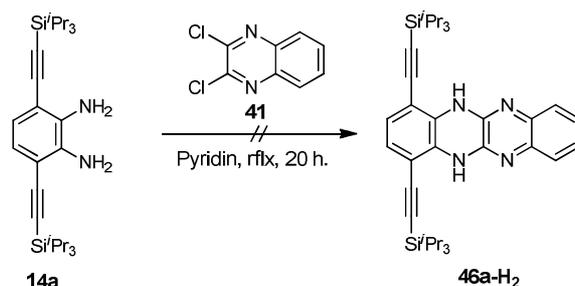
Um aus Azatetracenen attraktive Elektronentransportmaterialien zu fertigen, wurde gezielt versucht das LUMO möglichst weit abzusenken. Neben der Einführung elektronenziehender Substituenten wurde der Ansatz verfolgt den Stickstoffanteil im Acengerüst zu erhöhen. Hierfür wurden Tetraazatetracene, auch Fluoflavine genannt, die schon 1968 durch Kuhn, Skrabal und Fischer in der unsubstituierten Form synthetisiert wurden, als aussichtsreiche Verbindungsklasse ausgemacht.⁸⁷

Hierzu wurde eine Synthesemethode nach Guirado und Gálves gewählt, durch welche das 2,3-Dichlorchinoxalin **41** mit dem *o*-Diamin **14a** in Pyridin als Base zum Dihydrofluoflavin **46a-H₂** führen sollte (Schema 16).⁶⁴ Die gewählten Bedingungen ergaben für das hier verwendete silylalkynylsubstituierte Phenylendiamin **14a** keine Umsetzung.

⁸⁵ D. M. Lemal, S. Ramanathan, J. Shellito, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3392-3396.

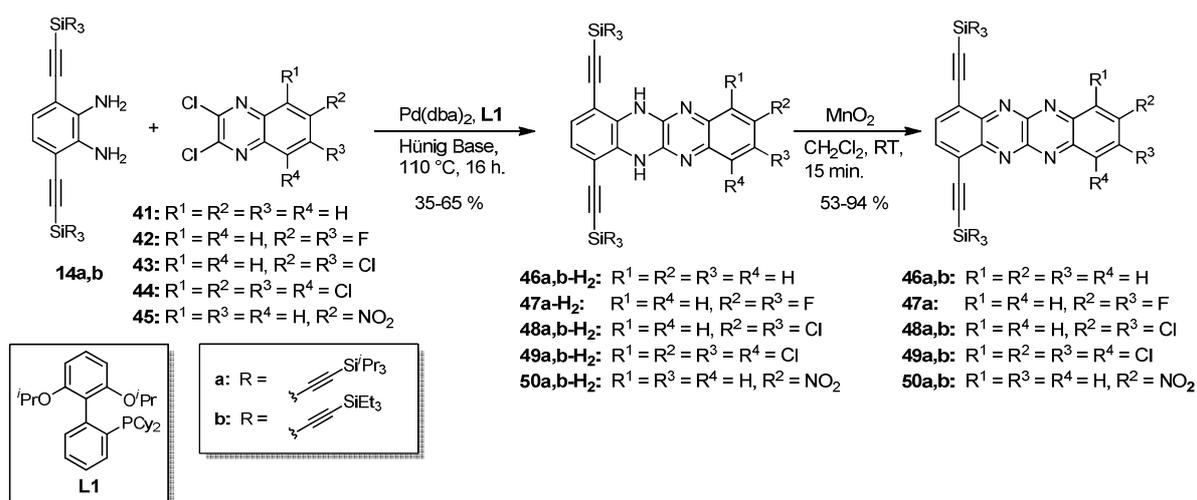
⁸⁶ D. M. Lemal, D. Sang, S. Ramanathan, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7804-7811.

⁸⁷ R. Kuhn, P. Skrabal, P. H. H. Fischer, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1843-1849.



Schema 16: Versuch der Umsetzung zum Dihydotetraazatetracen **46-H₂**.

Stattdessen konnten die substituierten Phenylendiamine **14a,b** mit 2,3-Dichlorchinoxalinen durch Pd-katalysierte Aminierung zur Reaktion gebracht werden (Schema 17). Um den Einfluss der Silylethynylsubstituenten auf die Stabilität und Eigenschaften der Azatetracene zu studieren, wurden sowohl die TIPS- als auch TES-Derivate dargestellt.

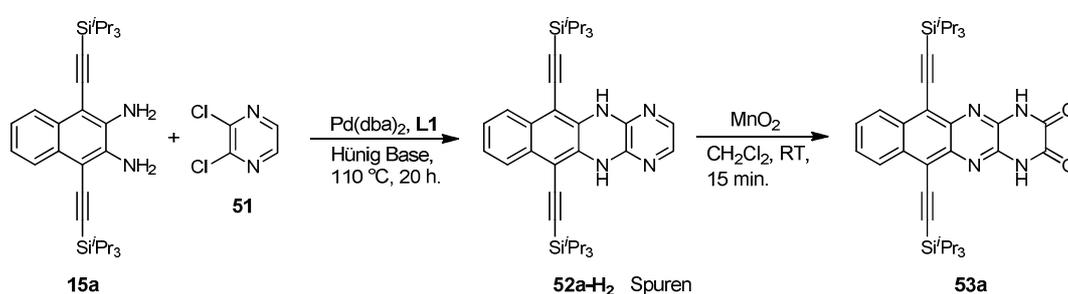


Schema 17: Pd-katalysierte Synthese der Tetraazatetracene **46-50a** und **46b, 48-50b**.

Die Bedingungen für die Kupplung zu den Dihydotetraazatetracenen **46-H₂** bis **50-H₂** bestehen nach Tverskoy⁶³ in der Verwendung von katalytische Mengen an Pd(dba)₂ und eines elektronenreichen, sterisch anspruchsvollen Buchwald-Liganden. Hünig Base diente zugleich als Base und Lösungsmittel. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 110°C in einem versiegelten Kolben gerührt. Die Kupplungsprodukte **46-H₂** bis **50-H₂** wurden anschließend mit einem Überschuss aktivierten Braunsteins zu den gewünschten Tetraazatetracenen **46-50** oxidiert.

Die Pd-katalysierte Kupplung lieferte bessere Ausbeuten als die klassischen Synthesemethoden. Bei der Darstellung der jeweiligen TIPS- und TES-Derivate konnte

kein erheblicher Unterschied in Ausbeuten beobachtet werden, jedoch ist die Langzeitstabilität der TIPS-ethinylsubstituierten Azatetracene **46-50a** höher. Dies liegt vermutlich am abschirmenden Charakter der sterisch anspruchsvolleren TIPSA-Substituenten und wurde auch für die höheren Azaacene beobachtet.^{36,38} Da die TES-ethinylsubstituierten Azatetracene **46b** und **48-50b** gegenüber den TIPS-ethinylsubstituierten Azatetracenen **46a** und **48-50a** keine nennenswerten Unterschiede in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften aufweisen⁵⁵ und es nicht möglich war von den TES-Derivaten Kristalle zu züchten, werden im folgenden Text ausschließlich die TIPS-ethinylsubstituierten Derivate diskutiert.



Schema 18: Syntheschema des unerwarteten Bisamids **53a** via Pd-Katalyse.

Der Versuch, endständige Pyrazinringe in Azaacene einzuführen misslang im finalen Oxidationsschritt. Schon die Umsetzung von *o*-Dichlorpyrazin **51** mit Naphthodiamin **15a** erbrachte nur Spuren des Dihydroprodukts **52a-H₂**. Die nachfolgende Oxidation mit aktiviertem Braunstein führte schließlich nicht zum gewünschten Azatetracen, sondern zum Bisamid **53a** (Schema 18). Wie durch andere Arbeiten bestätigt, liegt dies an der unerwartet hohen Reaktivität des stickstoffhaltigen Aromaten in endständiger Position des Acengerüsts.⁸⁸

3.4.2 Optische und Elektronische Eigenschaften

In Abhängigkeit des Stickstoffgehalts zeigen die Azatetracene eine Besonderheit in den optischen Eigenschaften auf. Während die stickstofffreien Tetracene,⁸⁹ ebenso

⁸⁸ J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1008-1011.

⁸⁹ S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245-4248.

wie die hier beschriebenen Diazatetracene **17-18a**, **35a** und **39-40a** in einem intensiven, meist roten Farbton fluoreszieren, kann bei den Tetraazatetracenen **46-50a** keine Photolumineszenz beobachtet werden.

3.4.2.1 Diazatetracene

Sehr anschaulich ist das Farbspektrum der Diazatetracene **17-18a**, **35a** und **39-40a** (Abbildung 26). Es gibt die bathochrome Verschiebung der Absorption und Emission (Abbildung 27) in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster wieder. Es steht also in Korrelation mit den gemessenen und errechneten (Abbildung 28) HOMO-LUMO Lücken.



Abbildung 26: Bilder der Diazatetracene in Methylenchlorid (von links nach rechts: **17a**, **35a**, **39a**, **40a**, **18a**); **links:** Tageslicht; **rechts:** UV-Lampe (365 nm).

Die Absorptionsmaxima der Diazatetracene **17-18a**, **35a** und **39-40a** besitzen die für Acene typischen Schwingungsfineinstruktur,³⁸ bei denen das energieärmste Maximum die höchste Intensität besitzt (Abbildung 27).

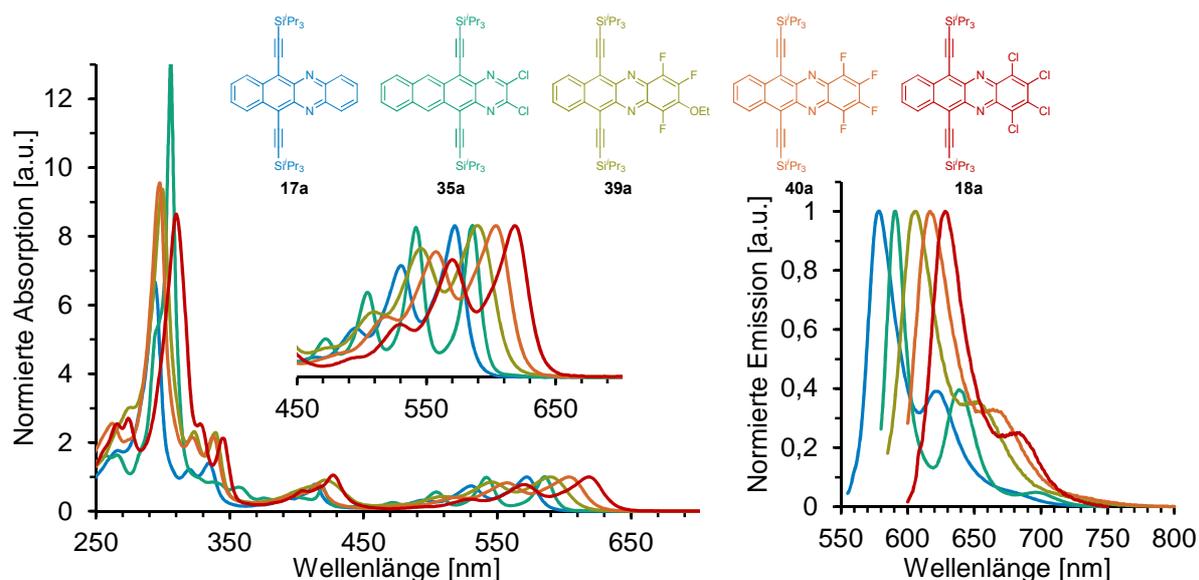


Abbildung 27: **links:** Normierte Absorptionsspektren von **17-18a**, **35a** und **39-40a** in *n*-Hexan; **rechts:** Normierte Emissionsspektren von **17-18a**, **35a** und **39-40a** in *n*-Hexan.

Die Maxima liegen zwischen 572 nm und 620 nm, wobei die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **39-40a** und **35a** die optische und elektronische (Abbildung 28) Brücke zwischen den literaturbekannten Verbindungen **17a** und **18a** aufspannen. Alle Azatetracene zeigen eine geringe Stokes-Verschiebung (englisch: Stokes shift), was auf den rigiden Acenkern zurückzuführen ist, der sich bei elektronischer Anregung des Systems geometrisch nur gering verändert und eine zügige Emission ermöglicht.

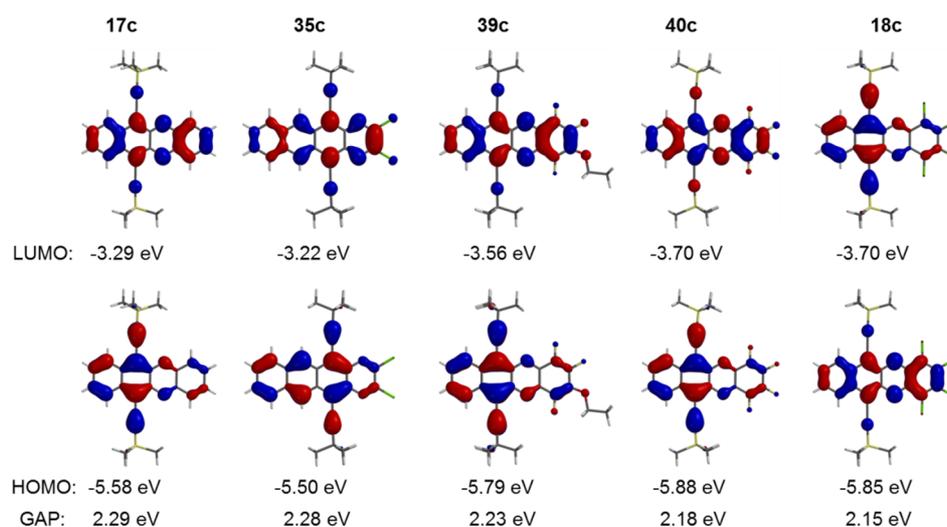


Abbildung 28: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) für die Diazatetracene **17-18c**, **35c** und **39-40c** im Vakuum.

Diese Aussage wird gestützt durch die gemessene Fluoreszenzlebensdauer von **17a**, welche in THF 15.5 ns beträgt. Die FMOs des fluorierten Diazatetracens **39c** und des chlorierten **18c** liegen nahezu auf dem gleichem energetischem Level (Abbildung 28). Die Kombination der -I und +M Effekte der Fluoratome in **39c** sind somit den elektronischen Effekten der Chlorsubstituenten in Verbindung **18c** sehr ähnlich.

Die Grenzorbitale verteilen sich über die einzelnen Verbindungen, jedoch sind die LUMOs gleichmäßig verteilt und liegen stärker auf dem Acenkern orientiert, während die Orbitalkoeffizienten der HOMOs in Nähe der Silylalkinylachse am größten sind.

3.4.2.2 Tetraazatetracene

Die Dihydotetraazatetracene fluoreszieren in einem gelb-grünen Farbton und oxidieren teilweise schon durch Luftsauerstoff bei Lagerung unter Raumbedingungen.

Auch die Dihydotetraazatetracene besitzen eine geringe Stokes-Verschiebung, die für das in Abbildung 29 dargestellte **46a-H₂** nur 253 cm⁻¹ beträgt. Der rigide Charakter der Dihydroazaacene und Azaacene ist auch bei den später besprochenen höheren Homologen ein typisches Merkmal.

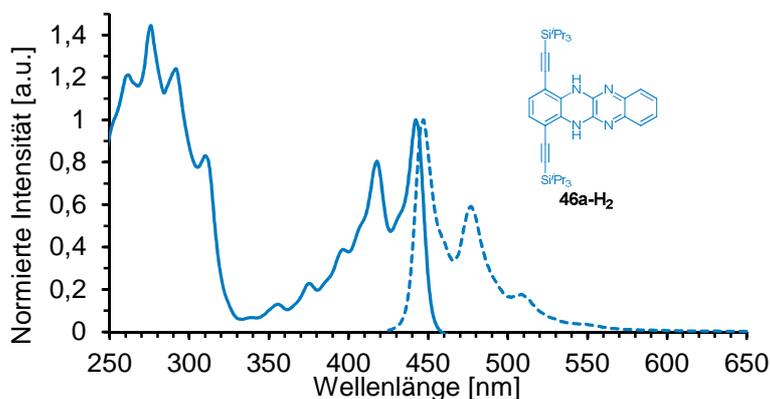


Abbildung 29: Normiertes Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des Dihydroazatetracens **46a-H₂** in *n*-Hexan.

Die Tetraazatetracene **46-50a** sind nicht fluoreszent. Zudem ist die Feinstruktur ihrer Absorptionsspektren (Abbildung 30) weniger stark ausgeprägt und die mittlere Bande des energieärmsten Absorptionsmaximums ist am intensivsten, was für die in dieser Arbeit dargestellten größeren Azaacene einzigartig ist.

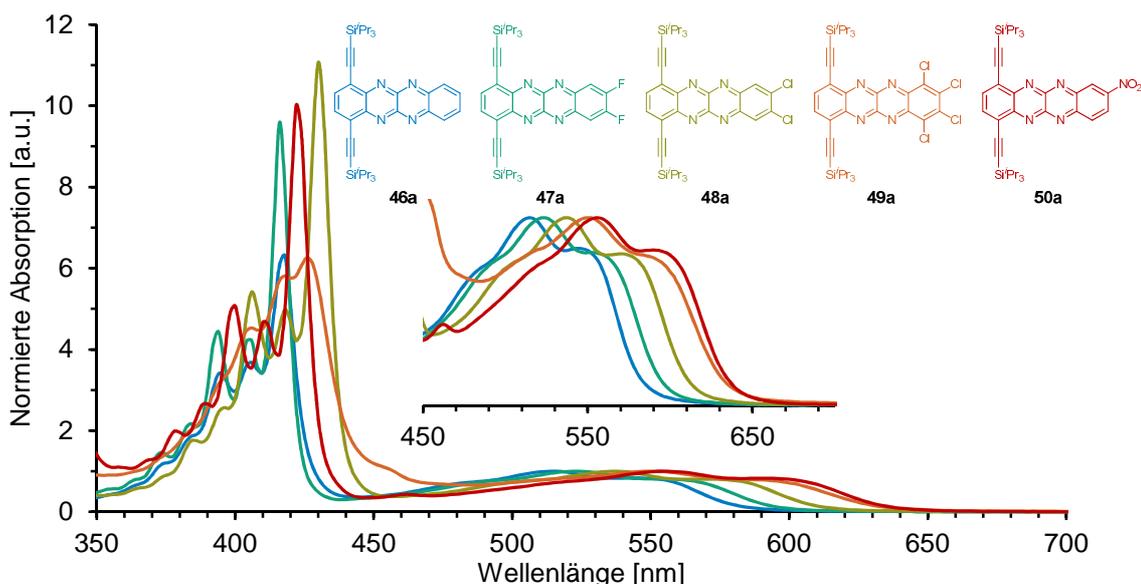


Abbildung 30: Normierte Absorptionsspektren der Tetraazatetracene **46-50a** in *n*-Hexan.

Eine mögliche Erklärung hierfür erhält man aus den Grenzorbitalen der Azatetracene (Abbildung 31). Der Trend der Orbitalverteilung, den man bei den Diazatetracenen beobachten kann, ist bei den Tetraazatetracenen deutlich stärker ausgeprägt. So liegen die Orbitalkoeffizienten des LUMOs nahezu ausschließlich auf dem Acengerüst, während die HOMOs sich über die Silylalkynylachse verteilen. Die auffällige Separation der Grenzorbitale ermöglicht einen internen Charge-Transfer, welcher zu einer veränderten Struktur in Grund- und ersten Anregungszustand führt und eine Verringerung der Franck-Condon-Überlappung der beiden Zustände bewirkt. Daraus kann neben der verbreiterten und unerwarteten Struktur der Absorptionsbanden auch der Verlust der Fluoreszenz erklärt werden.

Die Energie der Grenzorbitale der Tetraazatetracene **46-50c** liegen allgemein tiefer als bei den Diazatetracenen **17-18c**, **35c** und **39-40c** und folgt aus der Einführung einer weiteren Pyrazineinheit. Dabei ist die energetische Absenkung des LUMOs im unsubstituierten Tetraazatetracen **46c** 0.06 eV höher als bei den Diazatetracenen **18c** und **39c** mit vier Halogensubstituenten.

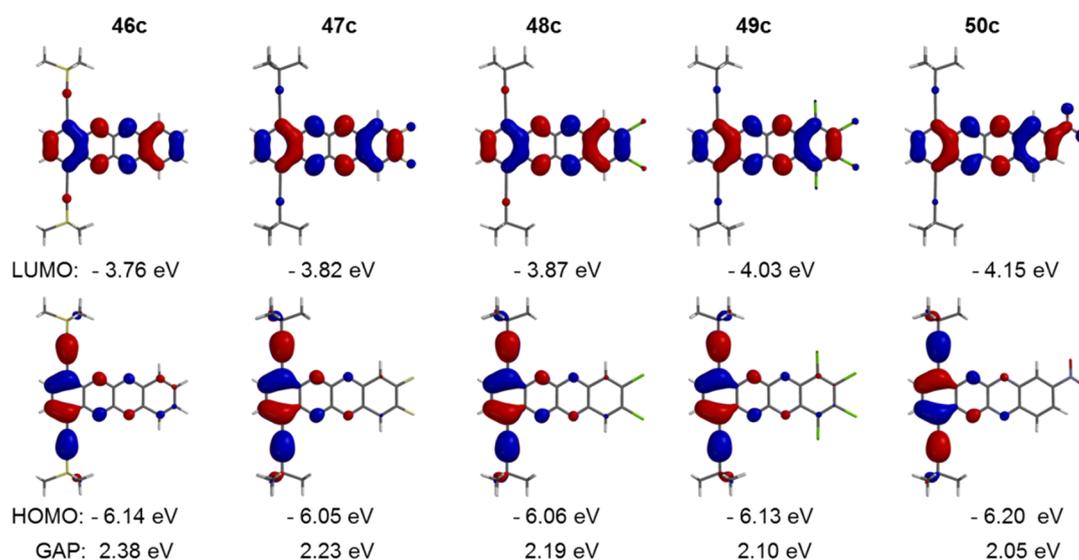


Abbildung 31: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der Tetraazatetracene **46-50c** im Vakuum.

Bei den substituierten Tetraazatetracenen **49c** und **50c** konnten sogar LUMO-Energien von unter -4.0 eV berechnet werden. Die HOMOs der Azatetracene werden nur in geringerem Maße von der elektronegativen Stabilisierung beeinflusst, da ihr

Orbitalkoeffizient am Ort der Substituenten gering (Abbildung 28) bis verschwindend klein (Abbildung 31) ist.

3.4.3 Kristallstrukturanalyse

Die Diazatetracene **18a**, **35a** und **39a** konnten in dieser Arbeit kristallisiert und kristallographisch untersucht werden, sodass eine aussagekräftige und vergleichende Diskussion ihrer Morphologie möglich ist. Die Strukturen wurden mit der literaturbekannten Kristallstruktur des TIPS-Diazatetracene **17a**⁵⁴ verglichen, welches in seiner fehlgeordneten, publizierten Form dargestellt wurde (Abbildung 32).

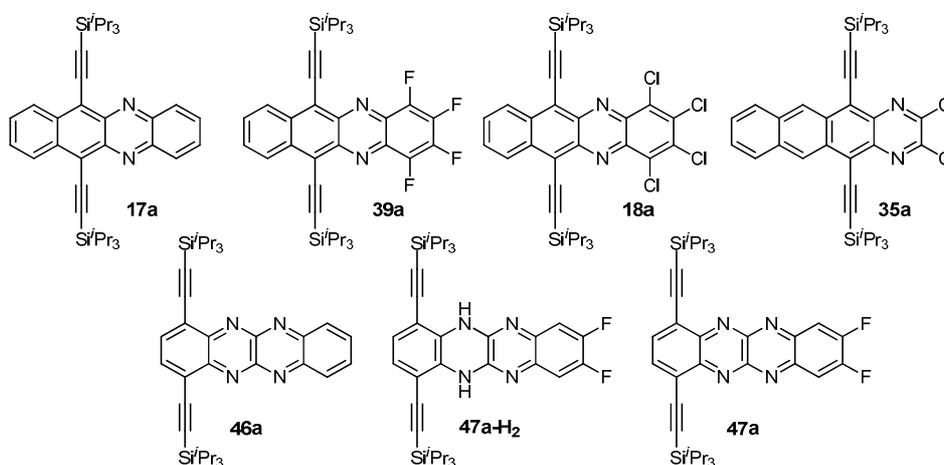


Abbildung 32: Kristallographisch analysierte Diazatetracene (oben) und Tetraazatetracene (unten).

Bei den Tetraazatetracenen konnte von **46a** und dem fluorierten **47a** Kristallstrukturen erhalten werden. Zudem wurden von der Dihydotetraazatetracene Vorstufe **47a-H₂** Kristalle vermessen und der oxidierten Verbindung **47a** gegenüber gestellt.

3.4.3.1 Diazatetracene

Beim Betrachten der Zellparameter (Tabelle 1) ist zu erkennen, dass die Diazaacene **17a** und **39a** in einem triklinen Kristallsystem vorliegen, während sich die chlorierten **35a** und **18a** in einem monoklinen Kristallsystem anordnen. **17** und **39a** besitzen zudem sehr ähnliche Achsenlängen a , b , c , wohingegen sich ihre Winkelgitterkonstanten α , β , γ deutlicher unterscheiden.

Tabelle 1: Kristallstrukturdaten der Diazatetracene **17-18a**, **35a** und **39a**.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
17a	$\bar{P}1$	7.397	13.89	18.43	112.0	95.62	90.53
39a	$\bar{P}1$	7.625	14.13	17.73	70.29	81.94	82.76
18a	C2/c	34.94	15.04	14.90	90.00	104.6	90.00
35a	C2/c	7.455	14.77	33.89	90.00	94.86	90.00

Alle hier dargestellten Diazatetracene kristallisieren in einer, auf dem ersten Blick sehr ähnlichen, zweidimensionalen Ziegelmauerstruktur, wobei die einzelnen Moleküle in der dritten Dimension durch die voluminösen TIPSA-Gruppen isoliert sind (Abbildung 33, rechts). Zudem bewirken die TIPSA-Gruppen einen Versatz zwischen zwei übereinanderliegenden Molekülschichten, welcher bei **18a** (Abbildung 33f) am geringsten ausgeprägt ist. Die Schichtenabfolge der Stapel entspricht für **17a**, **39a** und **35a** einem ABAB-Motiv, während **18a** in einer ABCDABCD-Folge stapelt.

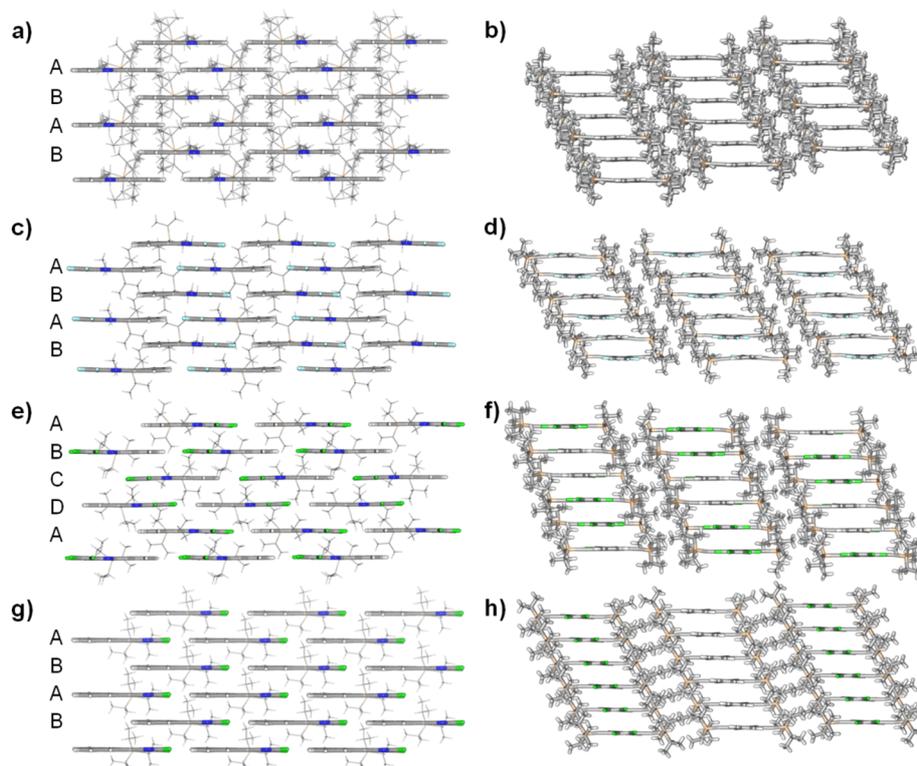


Abbildung 33: Molekulare Packung der Diazatetracene im Kristall; von oben nach unten: **17a**, **39a**, **18a** und **35a**; *links*: Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv *rechts*: Frontalansicht auf die Packung.

Im literaturbekannten **17a** (Abbildung 33a) bilden die Moleküle planare Offset-Stapel, also Stapel in denen Moleküle zweier Ebenen zweidimensional zueinander versetzt sind (Abbildung 34c). Dabei existieren $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den endständigen Aromateneinheiten zweier übereinanderliegender zentrosymmetrisch angeordneter Moleküle. Die Chinoxalineinheiten zweier Moleküle können hierbei aufgrund der größeren Distanz zu den TIPSA-Substituenten stärker überlappen als die Naphthalineinheiten. Die Packung und die intermolekulare Interaktion im Kristall werden somit maßgeblich durch die sterisch anspruchsvollen Seitengruppen beeinflusst. Da die Moleküle nicht vollkommen planar in der Ebene liegen, sondern aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen leicht verzerrt sind, ergibt sich hieraus ein unterschiedlicher Ebenenabstand zwischen den Ebenen A und B (Abbildung 34a). Je nachdem, zu welchem Molekül einer Nachbarebene die Distanz gemessen wird, ergibt sich ein Ebenenabstand von 3.36 Å, bzw. 3.33 Å. Zwischen den Ebenen B und A ist dieser Verzerrungseffekt ebenfalls zu beobachten. Hier liegen die Naphthalineinheiten zweier übereinanderliegender Moleküle 3.35 Å auseinander, während die Chinoxalineinheiten 3.40 Å voneinander entfernt sind. Die Moleküle einer Ebene ordnen sich linear an und zeigen einen deutlichen Versatz zu den π -Systemen der Nachbarebene (Abbildung 34c). Der Minimalabstand der Gerüstwasserstoffatome zweier Nachbarmoleküle einer Ebene beträgt 2.71 Å.

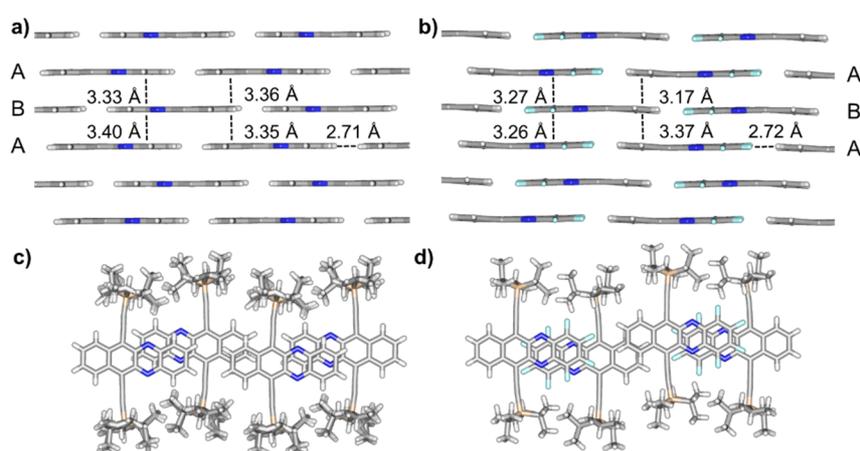


Abbildung 34: Molekulare Packung der Diazatetracene **17a** (links) und **39a** (rechts) im Kristall; **oben:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **unten:** Sicht von oben auf die Packung.

Im fluorierten **39a** formen die Moleküle, ähnlich wie bei **17a**, Offset-Stapel mit zentrosymmetrischer Anordnung in einer ABAB Schichtenfolge (Abbildung 34b). Die

Ebenen liegen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den fluorierten Aromaten zweier Schichten nur 3.17 Å bis 3.37 Å auseinander. Zudem liegen die Moleküle zweier Ebenen stärker übereinander (Abbildung 34d), sodass ein ausgeprägter Überlapp entsteht. Innerhalb einer Ebene kommen sich die Moleküle bis zu 2.72 Å nah, weisen jedoch wegen sterischen Effekten einen lateralen Versatz auf. Somit bewirkt die Einführung von Fluor-Substituenten bei ansonsten gleichbleibender Molekülgeometrie neben einer Absenkung des LUMOs auch eine Kontraktion der Ebenenabstände, was sich beides sehr positiv auf die Ladungstransport-eigenschaften auswirken sollte.

Auch in der molekularen Packung von **18a** sind die Moleküle leicht verzerrt und biegen sich aufgrund der Wechselwirkungen in eine paarweise Anordnung (Abbildung 35a). Der Ebenenabstand zwischen den zentrosymmetrisch angeordneten CD- und DA-Schichten ist identisch (3.57 Å und 3.51 Å). Zwischen der BC-Schicht, bei welcher die Moleküle der beiden Schichten jeweils in die gleiche Richtung zeigen, konnte kein Abstand gemessen werden, da die Ebenen nicht ganz parallel, sondern 0.44° gekippt zueinander sind. Jedoch liegen die Schichten weniger als 3.64 Å voneinander entfernt. Der Minimalabstand zweier Moleküle einer Ebene beträgt 3.16 Å. Moleküle innerhalb einer Ebene liegen, genau wie zwischen zwei Ebenen, versetzt zueinander (Abbildung 35c).

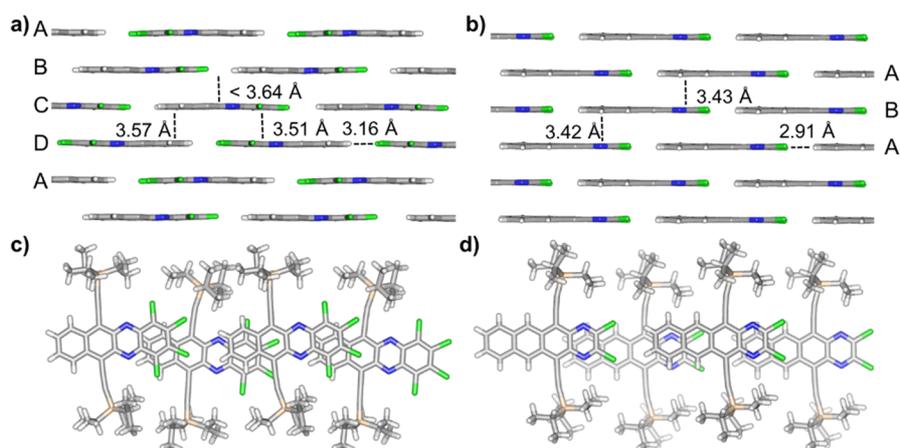


Abbildung 35: Molekulare Packung der Diazatetracene **18a** (links) und **35a** (rechts) im Kristall; **oben:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **unten:** Sicht von oben auf die Packung.

35a nimmt aufgrund seines strukturellen Aufbaus in der hier dargestellten Serie der Diazatetracene eine Sonderrolle ein. So liegen die TIPSA-Substituenten zwar ebenfalls symmetrisch zueinander an einer der beiden mittleren Aromateneinheiten,

doch befinden sie sich in **35a** direkt an der Chinoxalineinheit, welche die Stickstoffatome im endständigen Aromaten trägt. Das Ziegelmauermotiv ist bestimmt durch eine ABAB-Folge, wobei die Moleküle der einzelnen Schichten allesamt in die gleiche Richtung orientiert sind und nur geringe Verzerrungen aufweisen. Der Ebenenabstand ist mit maximal 3.43 Å deutlich geringer als bei dem chlorierten **18a** (minimal 3.51 Å), jedoch noch immer höher als beim fluorierten **39a** (maximal 3.37 Å). Nachbarmoleküle einer Ebene liegen linear zueinander und besitzen einen C1H-Abstand von mindestens 2.91 Å. Zur Nachbarebene besteht wie bei allen Diazatetracenen ein Versatz.

3.4.3.2 Tetraazatetracene

Im Gegensatz zu den 6,11-TIPSA-Diazatetracenen befinden sich die löslichkeitsfördernden Seitengruppen bei den Tetraazatetracenen an der 1,4-Position, an einem endständigen Ring. Der Acenkern ist somit durch die sterisch anspruchsvollen Seitengruppen nur im geringen Ausmaß abgeschirmt, wodurch eine effektive π -Wechselwirkung unter Paarbildung zu erwarten ist.

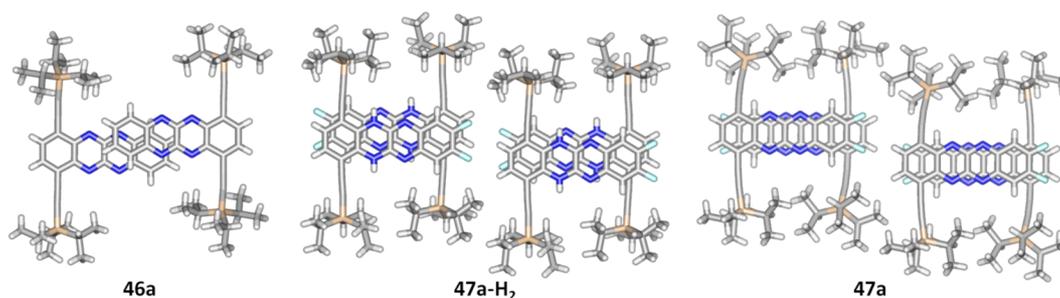


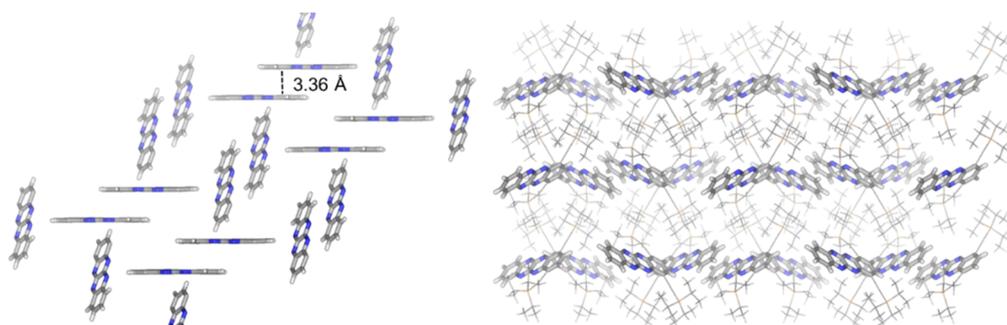
Abbildung 36: Überlapp der (Dihydro-)Tetraazatetracene **46a**, **47a-H₂** und **47a** im Kristall.

Tatsächlich ordnen sich bei den Tetraazatetracenen die Seitengruppen so an, dass die sterischen Wechselwirkungen minimal bleiben, also die Moleküle zweier Ebenen zentrosymmetrisch zueinander liegen (Abbildung 36). Durch die Einführung von Fluor-Substituenten (**47a**) wird der Überlapp der Molekülpaare deutlich erhöht und das Packungsmotiv stark variiert (Tabelle 2).

Tabelle 2: Kristallstrukturdaten der (Dihydro-)Tetraazatetracene **46a**, **47a** und **47a-H₂**.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
46a	Pbca	14.31	19.98	24.69	90.00	90.00	90.00
47a-H₂	P2 ₁ /n	13.96	14.27	18.80	90.00	102.9	90.00
47a	$\bar{P}1$	7.853	12.52	17.99	90.69	96.71	96.80

Das Tetraazatetracen **46a**, welches neben den TIPSA-Gruppen keine weiteren Substituenten besitzt, kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem. Dabei bilden sich über π -Kontakte Molekülpaare mit einem Abstand von 3.36 Å zueinander (Abbildung 37), bei denen der laterale und longitudinale Versatz überraschend hoch ist (Abbildung 36). Die Packung ist keinem gängigen Strukturmotiv zuzuordnen. Die einzelnen Moleküle bilden innerhalb einer Ebene isolierte Paare und stehen mit ihrem Acengerüst nahezu senkrecht zu anderen Paaren, was eine Isolation der π -Systeme bewirkt (Abbildung 37, links). Zwischen den Ebenen ist aufgrund der TIPSA-Gruppen ebenfalls keine π -Wechselwirkung zu beobachten (Abbildung 37, rechts). So ist **46a** aus morphologischen Gründen für den Ladungstransport ungeeignet.

**Abbildung 37:** Molekulare Packung von **46a** im Kristall; *links*: Blick auf eine Ebene; *rechts*: isolierte Ebenen von der Seite betrachtet.

Bei dem fluorierten Dihydrötetraazatetracen **47a-H₂** besitzt die Elementarzelle eine monokline Form. Hier liegt, anders als bei den beiden Diazatetracenen **18a** und **35a**, eine P2₁/n Raumgruppe vor. Die Moleküle packen in Doppelreihen (Abbildung 38), wobei zwei zentrosymmetrisch übereinander liegende Moleküle jeweils ein Paar bilden und im Gegensatz zu **46a** einen geringen Versatz zueinander aufzeigen (Abbildung 36). Der Abstand zweier übereinander liegender Moleküle beträgt jeweils 3.37 Å und zu einem angrenzenden Molekül innerhalb einer Ebene mindestens 2.64 Å. Gründe für die Ausbildung von Doppelreihen liegt daher augenscheinlich an den

π -Wechselwirkungen eines Acenpaares in Kombination mit den HF-Wechselwirkungen zweier linear zueinander angeordneter Acenkerne. Die Fluoratome optimieren folglich neben Packungseigenschaften zwischen zwei Ebenen auch Packungseigenschaften innerhalb einer Ebene. Dies führt bei **47a-H₂** zwar nicht zu einem Ziegelmauermotiv, aber die Paare packen in einem Fischgrätmuster, ähnlich dem des unsubstituierten Pentacens.³¹

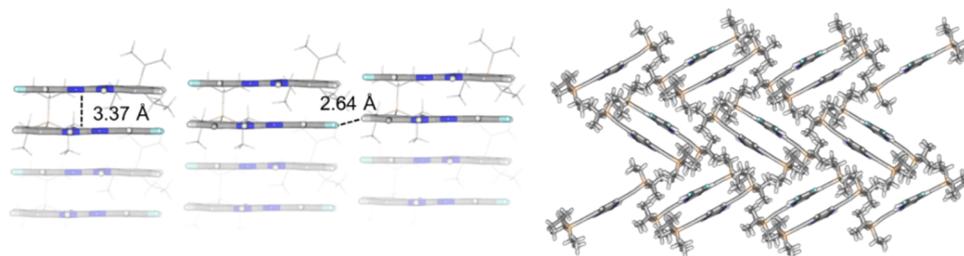


Abbildung 38: Molekulare Packung von **47a-H₂** im Kristall; *links*: Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; *rechts*: Frontalansicht auf die Packung.

Wird das fluorierte **47a-H₂** zu **47a** oxidiert, bilden die Moleküle im Kristall ein triklinen System aus. Die Raumgruppe ist wie bei den Diazatetracenen **17a** und **39a** $\bar{P}1$ und auch die Parameter ähneln sich in den Achsenlängen. Die Moleküle packen in einem zweidimensionalen Ziegelmauermotiv mit ABAB-Folge und liegen in der dritten Dimension paarweise versetzt zueinander (Abbildung 39).

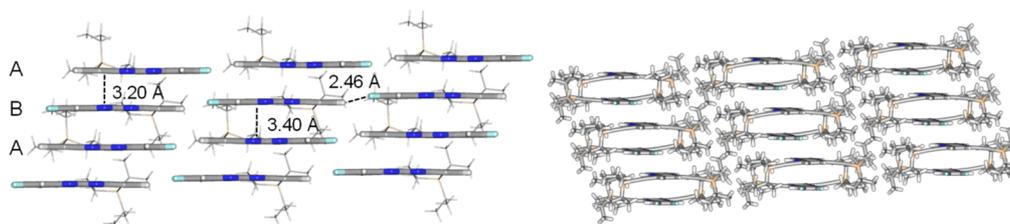


Abbildung 39: Molekulare Packung von **47a** im Kristall; *links*: Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; *rechts*: Frontalansicht auf die Packung.

Die Molekülpaare besitzen einen Abstand von 3.40 Å, wobei sie im Gegensatz zu den Tetraazatetracenen **46a** und **47a-H₂** nahezu ohne Versatz übereinander liegen (Abbildung 36). Dies führt aber auch zu einem geringen Überlapp zu angrenzenden Molekülen einer Ebene und verhindert die zweidimensionalen π -Wechselwirkungen im Kristall. Der Abstand zwischen zwei Molekülpaaren beträgt nur 3.20 Å, jedoch ist

wegen der Art der Stapelung keine signifikante Verzerrung wie beim Diazatetracen **39a** (Abbildung 34b) zu beobachten. Der HF-Abstand zweier Moleküle einer Ebene beträgt 2.46 Å.

3.4.4 Zusammenfassung

Durch Anwendung verschiedener synthetischer Methoden konnten Azatetracene mit einer Vielfalt an elektronenziehenden Substituenten dargestellt werden, darunter auch zwei sehr interessante fluorierte TIPS-Azatetracene. Durch Variation der Substituenten und der Anzahl der Stickstoffatome im Kern konnten die optischen und elektronischen Eigenschaften fein abgestimmt werden, sodass sich die Absorptionsmaxima λ_{\max} über einen Bereich von 548 nm bis 620 nm erstrecken. Elektronegative Substituenten verringern generell die Energie der Grenzorbitale, wobei die HOMOs hier wegen ihrem geringen Orbitalkoeffizienten in Nähe der Substituenten weniger von der elektronegativen Stabilisierung profitieren. Die Koeffizienten der LUMOs sind hingegen gleichmäßig über das Acengerüst verteilt und konnten bis auf -4.15 eV abgesenkt werden. Die Diazatetracene packen allesamt in einer Ziegelmauerstruktur, wohingegen die Tetraazatetracene substituentenabhängig packen. Es gibt also keinen deutlichen Vorzug in der Art der Packung wie bei den Diazatetracenen. Grund hierfür ist die Position der TIPSA-Seitengruppen, welche enormen Einfluss auf die Packungseigenschaften nimmt. Durch Einführung von Chlorsubstituenten kann zwar das LUMO abgesenkt werden, jedoch werden aufgrund des größeren Atomradius die Abstände innerhalb und zwischen den Ebenen deutlich größer. Die Einführung von Fluor zeigt hingegen in allen hier betrachteten Kriterien positive Eigenschaften. So wird der Abstand zwischen den Ebenen durch die kleinen, elektronegativen Fluoratome deutlich geringer bei gleichbleibendem Abstand zweier Moleküle innerhalb einer Ebene. Außerdem bewirken die HF-Wechselwirkungen im Fall der Tetraazatetracene eine lineare Kopf/Schwanz-Anordnung. Der zweidimensionale Überlapp ist bei den Diazatetracenen deutlich ausgeprägter, da sich keine deutliche Paarbildung ergibt wie bei den Tetraazatetracenen mit den TIPSA-Gruppen in 1,4-Position. Im direkten Vergleich aller untersuchten Azatetracene sind die fluorierten Derivate **39a** und **47a** die vielversprechendsten Verbindungen für den Gebrauch als Elektronentransportmaterialien in OFETs, wobei Verbindungen wie **17a** auch gute Voraussetzungen für die Anwendung als Lochleiter besitzen.

3.5 Azapentacene

Pentacene sind literaturbekannte, potente Ladungstransportmaterialien. Wie im Kenntnisstand beschrieben, ist durch ihr ausgedehntes π -System ein hoher Überlapp benachbarter Moleküle möglich. Zugleich sind diese Materialien noch ausreichend stabil, weisen aber wegen des zusätzlichen Acenrings ein energetisch tiefer liegendes LUMO auf als die Azatetracene. Durch Wahl der Substituenten und Gerüstatome können die LUMOs der Materialien weiter abgesenkt werden.

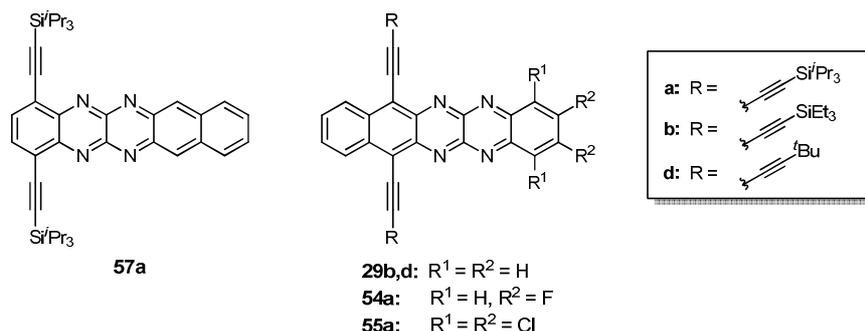


Abbildung 40: In dieser Arbeit dargestellte Azapentacene.

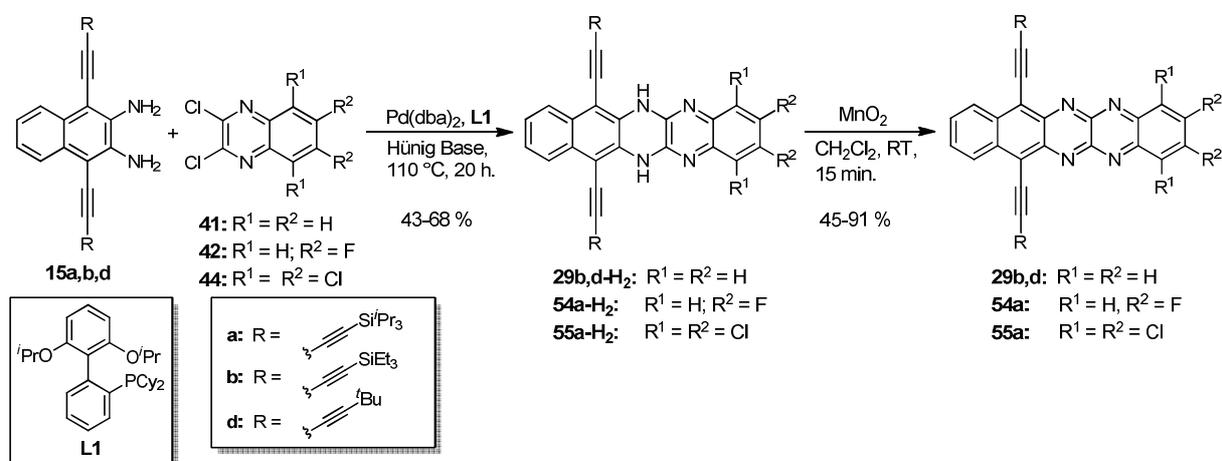
Das große Potential der von Tverskoy dargestellten Tetraazapentacene **29-31a** gaben Anlass diese Verbindungsklasse zu erweitern (Abbildung 40). Ziel dabei war die energetische Modifikation der FMO-Energien in Abhängigkeit von der Materialstabilität. Außerdem war die Optimierung der Packungseigenschaften durch Modifikation des Substitutionsmusters von Interesse.

3.5.1 Synthese

Für den Schlüsselschritt der Pd-katalysierten Kupplung der *o*-Diamine mit 2,3-Dichlorchinoxalinen wurden auch hier die Bedingungen nach Tverskoy gewählt. Als Ersatz für die voluminösen TIPSA-Seitengruppen wurde TES-Acetylen verwendet um das Azapentacene **29b** darzustellen (Schema 19). Daraus resultierte eine deutliche Herabsetzung der Langzeitstabilität, was bereits für die Azatetracene zu beobachten war.

In Analogie zu den Azatetracenen wurde das Acengerüst der Azapentacene am alkinylfernen, endständigen Ring halogeniert. Um dies zu erreichen, wurde das Naphthalindiamin **15b** mit dem perchlorierten Chinoxalin **44**, sowie dem 2,3-Dichlor-6,7-difluorchinoxalin **42** gekuppelt. Die Ausbeuten waren mit 43 % für das chlorierte

55a-H₂ und 57 % für das fluorierte **54a-H₂** etwas höher als für die Azatetracenanaloga. Hingegen fielen die Ausbeuten im Oxidationsschritt geringer aus.



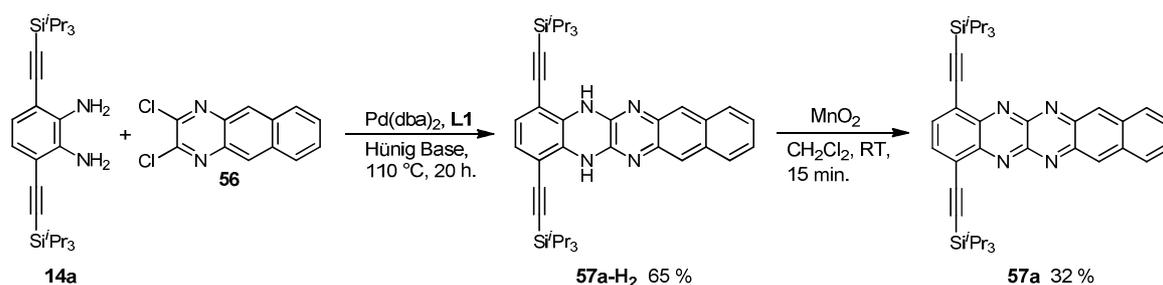
Scheme 19: Pd-katalysierte Synthese der Tetraazapentacene **29b**, **29d**, **54a** und **55a**.

Die Stabilität der halogenierten Azapentacene ist deutlich geringer als bei den homologen Azatetracenen. Nach Oxidation mit aktiviertem Braunstein konnte unter UV-Licht keine Fluoreszenz beobachtet werden und laut DC kam es zum vollständigen Umsatz. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung direkt säulenchromatographisch aufgereinigt. Hier konnten jedoch Spuren der entsprechenden Dihydroverbindungen **54a-H₂** bzw. **55a-H₂** reisoliert werden, welche zunahmen, wenn der Aufreinigungsprozess zeitlich langsamer verlief. Möglicherweise spielt die Acidität des Kieselgels oder des Lösungsmittels eine zusätzliche Rolle, denn auch bei Verwendung von basischem Aluminiumoxid konnten Spuren des jeweiligen Dihydroazaacens reisoliert werden.

Um auszuschließen, dass der reduktive Schritt durch die Wasserstoffatome der Silylseitengruppen initiiert wird, wurde das *tert*-butylethynylsubstituierte **29d** dargestellt. Dieses hat keine Möglichkeit unter Ausbildung einer Doppelbindung Wasserstoffsubstituenten aus der Silylseitengruppe abzuspalten. Jedoch unterlag auch dieses Azapentacen Zersetzungsprozessen, welche sogar deutlich ausgeprägter waren als bei dem TES-Azapentacenanalogon **29b** und schon während der Aufarbeitung eintraten. Untersuchungen unserer Gruppe deuten auf einen

säureinitiierten Zersetzungsmechanismus hin, welcher durch die abschirmenden Effekte der Silylseitengruppe gemindert wird.⁹⁰

Darüber hinaus wurde Azapentacen **57a** dargestellt, welches die Silylethynylseitengruppen in 1,4-Position trägt (Schema 20). Für diese Verbindung wurde eine zentrosymmetrische Anordnung im Kristall erwartet, wie im Fall der Tetraazatetracene mit ihren endständigen Silylseitengruppen. Von Interesse war dabei das genaue Packungsmotiv.



Schema 20: Zweistufige Synthese des Tetraazapentacens **57a**.

Die Ausbeuten in der Pd-katalysierten Kupplung waren mit 65 % zufriedenstellend, jedoch war Verbindung **57a-H₂** in gängigen Lösungsmitteln schlechter löslich als dessen Konstitutionsisomer **29a**.⁶³ Oxidation mit Braunstein führte zu dem äußerst instabilen **57a**. Weder von der Dihydrovorstufe **57a-H₂**, noch von **57a** konnten messbare Kristalle erhalten werden.

3.5.2 Optische und elektronische Eigenschaften

In Abbildung 41 sind die normierten Absorptionsspektren der Tetraazapentacene **57a**, **29b**, **54a** und **55a** sowie ein vergrößerter Ausschnitt des langwelligeren Absorptionsbereichs dargestellt. Das TES-Derivat **29b** entspricht in seinen optischen und elektronischen Eigenschaften dem *tert*-Butyl-Derivat **29d** und wurde daher nachfolgend nicht aufgezeigt.

Alle Azapentacene zeigen für ihre langwelligste Bande die acentypische, vibronische Feinstruktur, wobei sich das Spektrum von **57a** aufgrund der Acetylen substituenten in

⁹⁰ M. Märken, *Masterarbeit*, Universität Heidelberg, 2013.

1,4-Position hinsichtlich der Intensitätsverteilung etwas unterscheidet. Die langwelligsten Maxima der Absorptionsspektren liegen zwischen 661 nm und 828 nm (Tabelle 3) und sind bathochrom zu den homologen Tetraazatetracenen verschoben. Von keinem der hier dargestellten Azapentacene konnte ein Photolumineszenzspektrum vermessen werden, weshalb auch die Stokes-Verschiebung nicht bestimmt werden konnte.

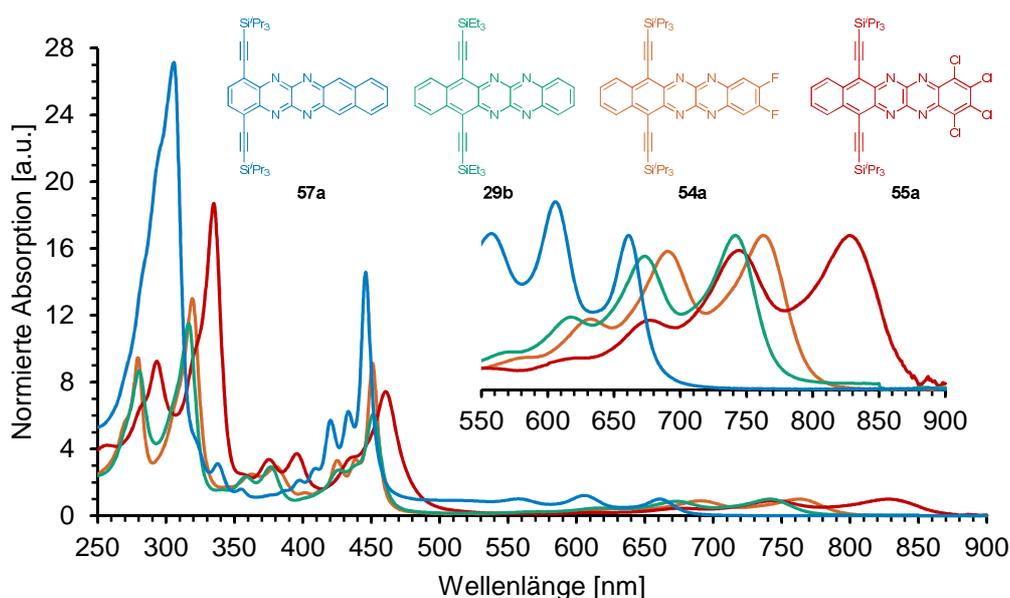


Abbildung 41: Normierte Absorptionsspektren der Tetraazapentacene **57a**, **29b** und **54-55a** in *n*-Hexan.

Anhand quantenchemischer Rechnungen wurden die Grenzorbitale und die Energielücken ermittelt (Abbildung 42), welche den Trend der zueinander bathochrom verschobenen Absorptionsspektren widerspiegeln. Wie auch schon bei den Azatetracenen ist die partielle Disjunktion der Grenzorbitale sehr deutlich.

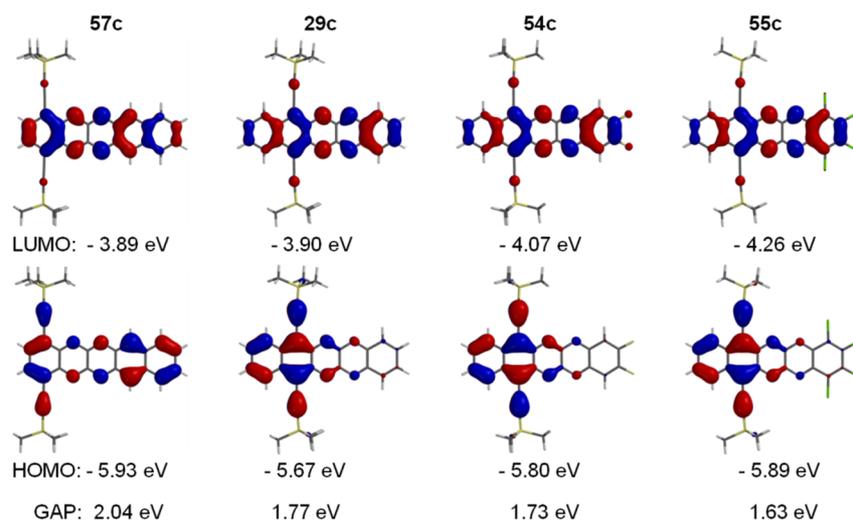


Abbildung 42: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der Azapentacene **57c**, **29c** und **54-55c** im Vakuum.

Neben den quantenchemischen Rechnungen wurde das Reduktionspotential der Azaacene gemessen (Tabelle 3, THF, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, Fc/Fc^+ , Au-Elektrode). Im Stabilitätsbereich des Lösungsmittels konnten für die Azapentacene jeweils zwei reversible Reduktionspotentiale, jedoch kein Oxidationspotential beobachtet werden.

Tabelle 3: Optische und elektrochemische Eigenschaften der Azapentacene **57a**, **29b** und **54-55a**.

Verbindung	$\lambda_{\text{max/Abs}}$ [nm]	$E^{0/-1}$ [V] ^{a)}	$E^{-1/-2}$ [V] ^{a)}	$E_{\text{LUMO, Exp}}$ [eV] ^{b)}	$E_{\text{LUMO, DFT}}$ [eV] ^{c)}
57a	661	-0.70	-1.24	-4.40	-3.89
29b	742	-0.68	-1.18	-4.42	-3.90
54a	763	-0.61	-1.14	-4.49	-4.07
55a	828	-0.41	-0.91	-4.69	-4.26

a) In THF, Fc/Fc^+ als Referenz, Au-Elektrode; b) $E_{\text{LUMO, Exp}} = -(E^{0/-1} + 5.1 \text{ eV})$;⁸¹ c) Gerechnet mit TMS-Gruppen, Spartan'10.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen lässt sich das chlorierte **55a**, mit -0.41 eV, am leichtesten reversibel in sein Radikalanion reduzieren, gefolgt vom fluorierten **54a** (-0.61 eV) und **29b** (-0.68 eV). Das erste Reduktionspotential des Konstitutionsisomers **57a** liegt mit -0.70 eV nochmals niedriger. Die Diskrepanz zwischen den errechneten und den gemessenen LUMO Werten liegt aufgrund von Näherungs- und Lösungsmittelleffekten bei 0.42-0.52 eV, jedoch stimmt der Trend mit den Rechnungen überein.

3.5.3 Kristallstrukturanalyse

Außer von **57a** und **57a-H₂**, konnten von allen hier dargestellten (Dihydro-) Azapentacenen Einkristalle gemessen und die Kristallstrukturen ausgewertet werden. Wegen der fünf linear anellierten Aromaten sind für die TIPS-Azapentacene ausgeprägte $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zu erwarten. In Tabelle 4 sind die Zellparameter der einzelnen Azapentacene aufgelistet.

Das Azapentacen **29d**, mit seinen weniger voluminösen *tert*-Butylethynylresten, zeigt im Kristall deutliche Unterschiede zu dessen Dihydrovorstufe **29d-H₂**. Die Kristalle von **29d-H₂** besitzen eine orthorhombische Elementarzelle mit der Raumgruppe Pna2₁.

Tabelle 4: Kristallstrukturdaten der Tetraazapentacene **29b,d** und **54-55a** und ihre Dihydrovorstufen.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
29d-H₂	Pna2 ₁	21.18	5.95	19.41	90.00	90.00	90.00
29d	$\bar{P}1$	6.312	14.31	16.82	69.21	86.53	88.99
29b-H₂	C2/c	17.95	17.73	21.26	90.00	110.7	90.00
29b	$\bar{P}1$	7.707	14.01	17.39	106.9	102.4	96.67
54a-H₂	P2 ₁ /c	18.85	13.55	16.47	90.00	107.7	90.00
54a	P2 ₁ /c	8.270	34.72	13.28	90.00	95.15	90.00
55a-H₂	P2 ₁ /c	7.942	35.12	14.74	90.00	92.35	90.00
55a	P2 ₁ /n	9.838	35.39	11.92	90.00	101.1	90.00

Die planaren Moleküle packen in einer säulenartigen Anordnung, mit einem Abstand von 3.30 Å zwischen zwei Nachbarmolekülen und sind dabei alle in die gleiche Richtung orientiert (Abbildung 43).

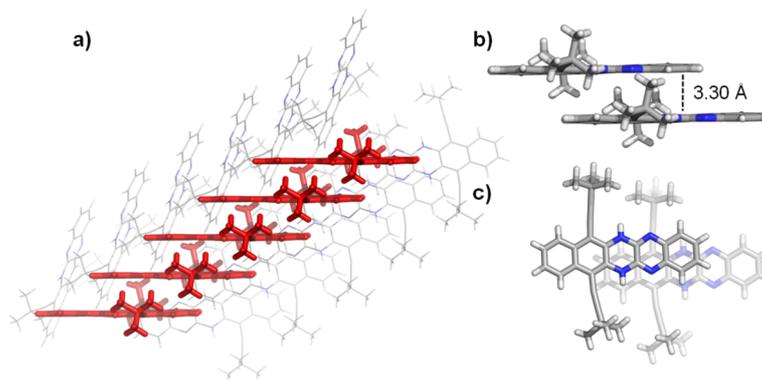


Abbildung 43: Molekulare Packung von Dihydroazapentacen **29d-H₂** im Kristall; *links*: Seitenansicht auf die eindimensionale Stapelung; *rechts unten*: Sicht von oben auf die Packung.

29d besitzt dagegen eine triklin Elementarzelle, packt aber ähnlich dem **29d-H₂** in Stapel mit einem Ebenenabstand von 3.29 Å (Abbildung 44b). Hier bildet sich eine Packung die an das Ziegelmauermotiv erinnert, jedoch ohne $\pi\pi$ -Wechselwirkungen in der zweiten und dritten Dimension. Innerhalb der versetzten Stapel sind die Moleküle gleichgerichtet und den Molekülen des Nachbarstapels entgegen gerichtet orientiert. Der Versatz zwischen zwei übereinander liegenden Molekülen ist bei **29d** und **29d-H₂** sehr ähnlich und verspricht moderate Ladungstransporteigenschaften in dieser Dimension. Überlapp und Ebenenabstand sind vorteilhaft, jedoch ist die geringe Stabilität eine große Einschränkung.

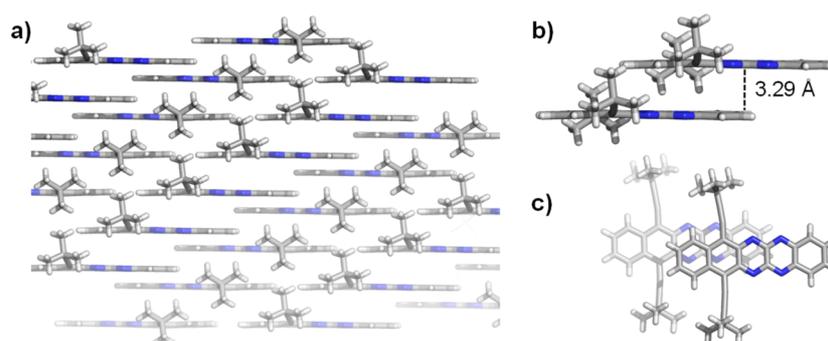


Abbildung 44: Molekulare Packung von Azapentacen **29d** im Kristall; *links*: Seitenansicht auf die eindimensionale Stapelung; *rechts unten*: Sicht von oben auf die Packung.

Die TES-ethinylsubstituierten Verbindungen **29b** und **29b-H₂** packen beide in einer Struktur, die an das Ziegelmauermotiv erinnert, wobei **29b-H₂** eine monokline und **29b** eine triklin Elementarzelle besitzt. **29b-H₂** bildet isolierte Dimere, die abwechselnd parallel (mit einem Abstand von 3.32 Å) und verdreht zueinander angeordnet liegen

(Abbildung 45). Bei der verdrehten Anordnung sind die Acenkerne nicht parallel zueinander, weshalb kein mittlerer Abstand bestimmt werden konnte.

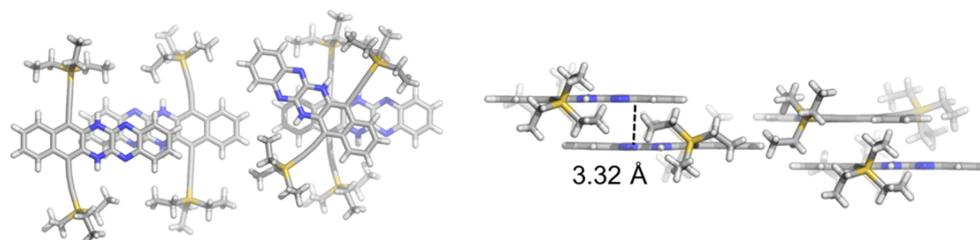


Abbildung 45: Molekulare Packung von Dihydroazapentacen **29b-H₂** im Kristall; *links*: Sicht von oben auf die Packung; *rechts*: Seitenansicht auf die Stapelung.

In **29b** sind die Moleküle ebenfalls in Paaren angeordnet, besitzen aber keinen ausgeprägt gewinkelten Versatz zu einander (Abbildung 46). Moleküle zweier Ebenen liegen zueinander zentrosymmetrisch und der Abstand der Paare beträgt 3.20 Å bzw. 3.26 Å zur Ebene mit dem nächsten, stark versetzten Molekülpaar. Kleinere Substituenten wie *tert*-Butyl oder TES bewirkt also eine Abkehr vom idealen Ziegelmauermotiv der TIPSA-substituierten Derivate, wobei erwähnt werden muss, dass die Packung von **29b** und **29d** durch Chloroformeinschlüsse beeinflusst wurde. Im Gegenzug verringern sich aber die Ebenenabstände (Tabelle 4).

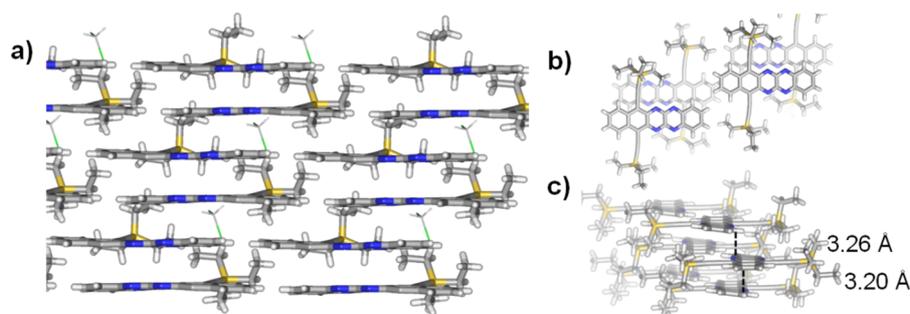


Abbildung 46: Molekulare Packung von Azapentacen **29b** im Kristall. *links*: Seitenansicht auf die Stapelung; *rechts oben*: Sicht von oben auf die Packung; *rechts unten*: Frontalansicht auf die Packung.

Die halogenierten TIPS-(Dihydro-)Azapentacene besitzen allesamt monokline Elementarzellen, wobei die Raumgruppe für **55a** $P2_1/n$ und ansonsten $P2_1/c$ ist. Die vier Derivate packen in einem Ziegelmauermotiv, in dem alle Moleküle in die gleiche Richtung orientiert sind und in der dritten Dimension durch die TIPSA-Gruppen eine Isolation erfahren (Abbildung 47).

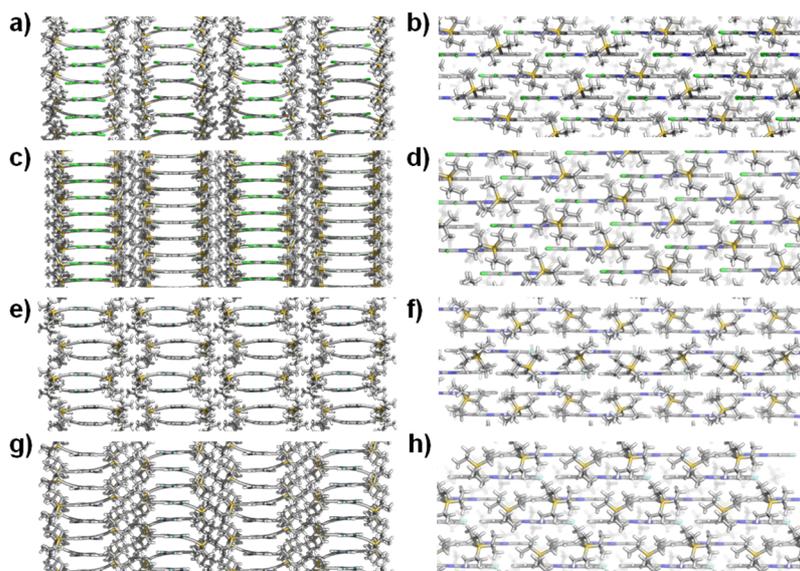


Abbildung 47: Kristallstrukturen der halogenierten (Dihydro-)Tetraazapentacene. Von oben nach unten: **54a-H₂**, **54a**, **55a-H₂** und **55a**; **links:** Frontalansicht auf die Packung; **rechts:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv.

Wie bei den Azatetracenen sind die Ebenenabstände der chlorierten Azaacene größer als bei den fluorierten Derivaten, was vor allem für **55a-H₂** eine Verzerrung der Molekülgeometrie nach sich zieht (Abbildung 47e). Die Ebenenabstände liegen zwischen 3.35 Å und 3.55 Å, können aber nicht genau ermittelt werden, da die durch den Acenkern aufgespannten Ebenen nicht ganz parallel zueinander liegen.

3.5.4 Zusammenfassung

Von den in dieser Arbeit dargestellten Azapentacenen konnte keines über einen längeren Zeitraum zersetzungsfrei gelagert werden. Aus den Absorptions- und Emissionsspektren der Zersetzungsprodukte geht hervor, dass die Wasserstoffatome, wie bei der Dihydrovorstufe an der Pyrazineinheit in Nachbarschaft zur Silylethynylgruppe liegen. Aus der Analyse der hier dargestellten Azapentacene ist eine Abhängigkeit der Stabilität zum Substitutionsmuster und der Substituentenposition zu erkennen. Größere Seitengruppen wie TIPS-Acetylen verringern die Zersetzung zur Dihydroverbindung, wohingegen kleinere Substituenten wie TES-Acetylen die Zersetzung beschleunigen. Dies deutet auf einen abschirmenden Effekt hin. Auch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten und die Anzahl der Pyrazineinheiten im Kern wirken sich auf den Zersetzungsprozess aus. Je

elektronenärmer das Azaacen, desto höher die Neigung unter Elektronenaufnahme zu reduzieren. Ebenso spielt die Position der Acetylengruppen eine entscheidende Rolle, wobei eine mittige Anordnung die Stabilität des Systems zu erhöhen scheint. Der Grund hierfür ist noch nicht genau geklärt. Ein letzter Faktor ist die Lage der Pyrazineinheiten; dabei begünstigt eine räumliche Trennung die Stabilität des Azaacens. Aus diesen Erkenntnissen folgt, dass Tetraazapentacene wie das hochsymmetrische **TIPS-TAP** oder Miaos Strukturisomer **22** eine hohe Stabilität besitzen sollten, was zumindest für das **TIPS-TAP** in unserer Gruppe bewiesen wurde (Abbildung 48).

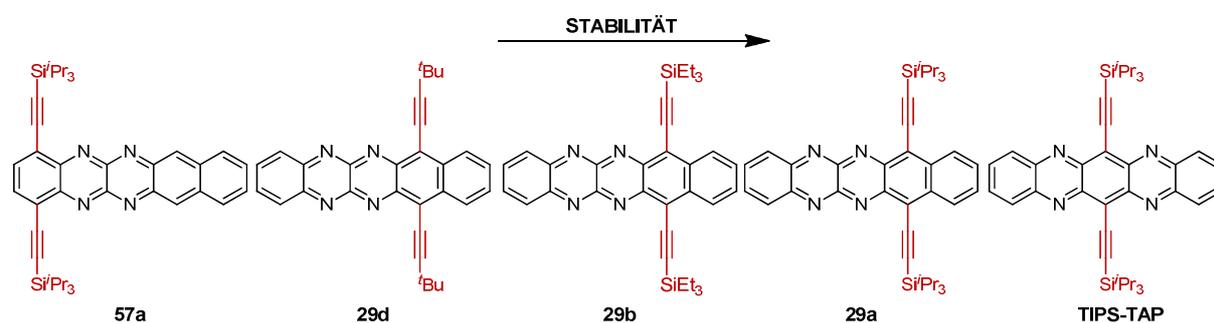


Abbildung 48: Stabilitätstrend der Tetraazapentacene.

Bezüglich der Packungseigenschaften konnte gezeigt werden, dass im Falle der Azapentacene TIPS-Ethynyl Seitengruppen notwendig sind, um ein ideales Ziegelmauermotiv zu bilden. Die Seitengruppen beeinflussen das Packungsmotiv im hohen Maße, während Halogenierung vor allem den Ebenenabstand und die Qualität des Überlapps im Kristall variiert.

3.6 Azahexacene

In den vorherigen Kapiteln wurde aufgezeigt, dass relativ stabile und gut lösliche Azaacene effizient aufgebaut werden konnten. Dabei war der Weg über eine Pd-katalysierte Kupplung von *o*-Dichlorchinoxalinen mit *o*-Diaminen und anschließender Oxidation eine sehr attraktive Methode um zum gewünschten Produkt zu gelangen. Durch diese Route können nicht nur hohe Ausbeuten erzielt werden, sondern zugleich eine erhöhte Anzahl an Stickstoffatomen und elektronenziehenden Substituenten in das Acengerüst eingebaut werden, um die Grenzorbitale energetisch abzusenken und die molekulare Packung im Kristall zu modifizieren (Abbildung 49).

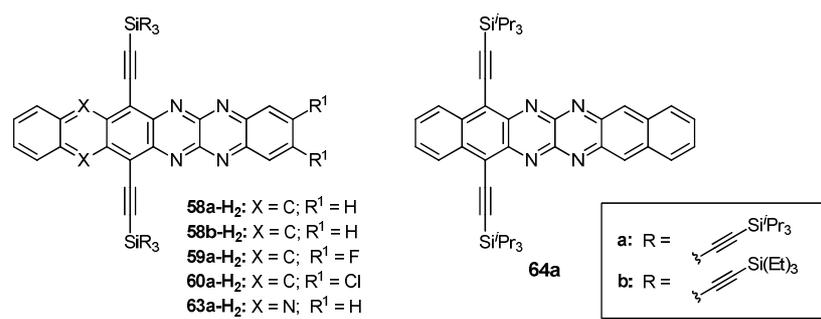
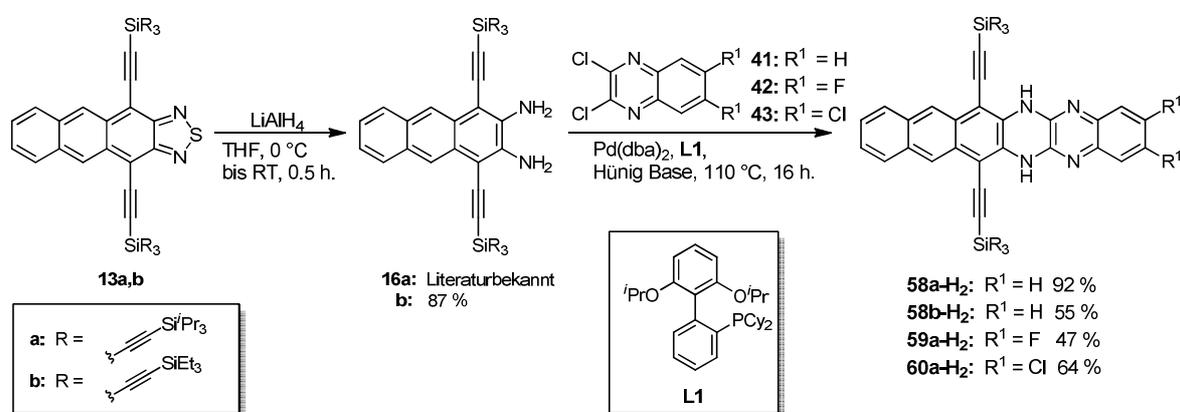


Abbildung 49: In dieser Arbeit dargestellte Azahexacene.

Im Folgenden wird gezeigt, dass in das Gerüst eingebaute Pyrazineinheiten TIPS-ethinylsubstituierte Azahexacene ergeben können, die deren Verwandte ohne Gerüststickstoff in einigen Aspekten überlegen sind und sich von diesen in ihrer Reaktivität unterscheiden.

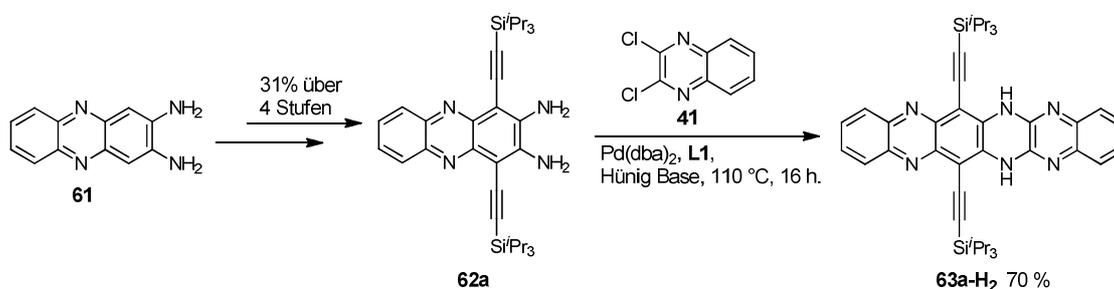
3.6.1 Synthese

Auch für die Klasse der Azahexacene, wurde der Weg über die Pd-katalysierte Kupplung von *o*-Diaminen mit *o*-Dichlorchinoxalinen gewählt. Hierzu wurde das jeweilige Anthracenothiadiazol⁵⁵ mit Lithiumaluminiumhydrid zum *o*-Diamin geöffnet und anschließend mit dem entsprechenden 2,3-Dichlorchinoxalin umgesetzt (Schema 21). Dabei konnten für **58a-H₂** Ausbeuten von 92 % und für die halogenierten **59a-H₂** und **60a-H₂** Ausbeuten von 47 % bzw. 64 % erzielt werden. Zudem wurde das TES-ethinylsubstituierte Dihydroazahexacen **58b-H₂** hergestellt, welches aber im Vergleich zu seinem TIPS-ethinylierten Analogon **58a-H₂** deutlich geringere Ausbeuten lieferte.



Schema 21: Pd-katalysierte Synthese der Dihydrotetraazahexacene **58a,b-H₂**, **59a-H₂** und **60a-H₂**.

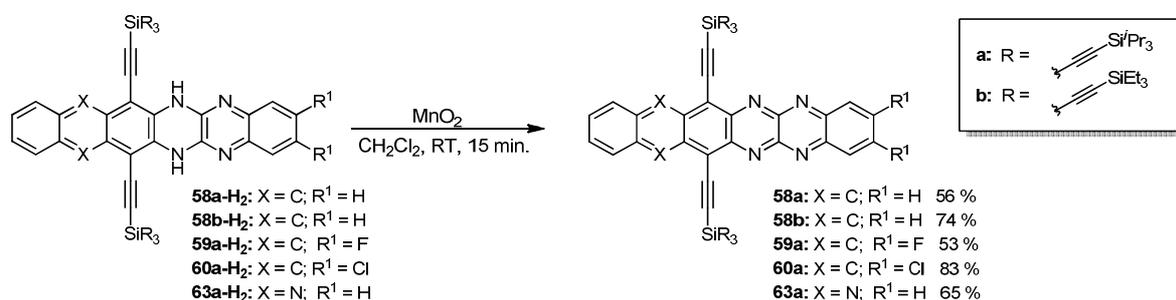
Daneben wurde das Dihydrohexaazahexacen **63a-H₂** dargestellt (Schema 22). Dazu wurde das käuflich erwerbliche Diaminophenazin **61** in vier Stufen zum TIPS-ethinylierten **62a** umgesetzt⁶⁸ und anschließend *via* Pd-Kupplung in das **63a-H₂** überführt.



Schema 22: Pd-katalysierte Synthese des Dihydrohexaazahexacens **63a-H₂**.

Die Dihydroazahexacene **58a,b-H₂**, **59a-H₂**, **60a-H₂** und **63a-H₂** wurden anschließend durch einen Überschuss aktivierten Braunsteins in Methylenchlorid zu ihren Oxidationsprodukten **58a,b**, **59a**, **60a** und **63a** in Ausbeuten von 56-83 % umgesetzt (Schema 23). Dabei waren deutliche Unterschiede in der Stabilität der jeweiligen Azahexacene zu beobachten.

Das stabilste aller Derivate stellte auch hier das „nackte“ TIPS-ethinylierte **58a** dar und konnte über Monate gelagert werden. Das TES-ethinylsubstituierte **58b** war ebenfalls zu isolieren, zersetzte sich aber innerhalb von Tagen. Auch die halogenierten Azahexacene **59a** und **60a** unterlagen bei Lagerung Zersetzungsprozessen hin zu ihren Dihydroverbindungen, was ein Zeugnis ihrer leichten Reduzierbarkeit ist.



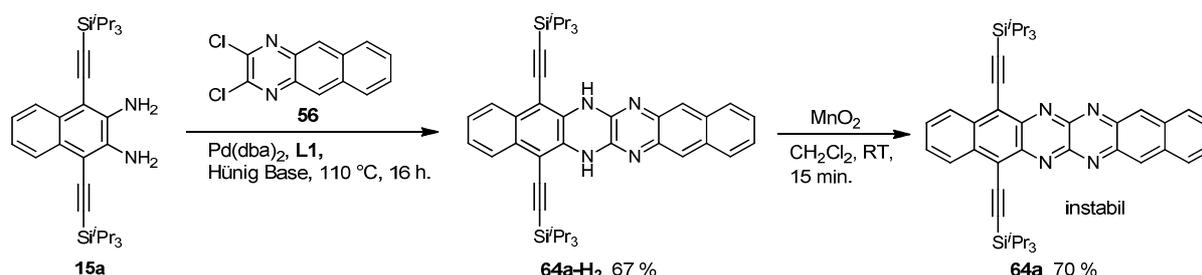
Schema 23: Oxidation zu den Azahexacenen **58a,b**, **59a**, **60a** und **63a**.

Bei keinem der Azahexacene konnten die von Anthony beschriebenen Schmetterlings-cycloaddukte³⁸ oder eine Endoperoxidbildung beobachtet werden. Für die hier

vorgestellten Azahexacene reichen also zur Prävention dieser Nebenreaktionen die verhältnismäßig kleinen TES-Ethynylsubstituenten aus.

Das Hexaazahexacen **63a** stellte sich als weitaus empfindlicher heraus, als dessen Tetraazaanalogon **58a**. Hier wurde schon nach wenigen Tagen eine Zersetzung des Produkts hin zur Dihydroverbindung **63a-H₂** beobachtet. So erhöht die Anreicherung mit Pyrazineinheiten einerseits die Stabilität gegenüber der Endoperoxidbildung, andererseits erhöht sich mit Zunahme der Pyrazineinheiten und EWGs aber die Reduzierbarkeit der Azaacene. Dies konnte auch Miao beobachten, der vor kurzem das Hexaazapentacen **33a**, ein potentes Oxidationsmittel, darstellen konnte.⁶⁹

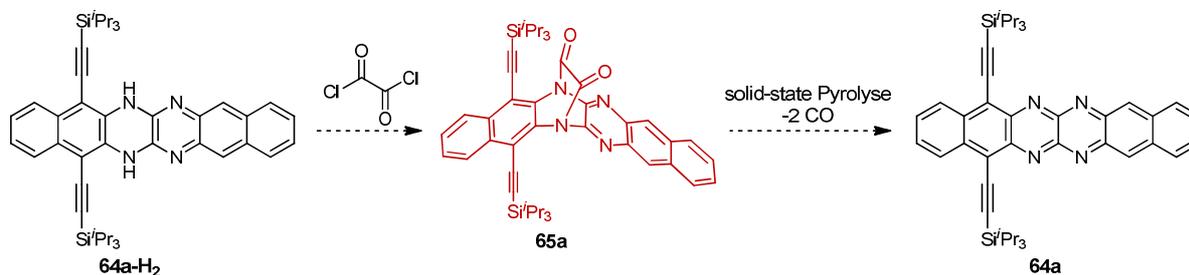
Neben den Azahexacenen mit Silylethynylresten in 7,14-Position wurde das Konstitutionsisomer **64a** mit Silylethynylresten in 5,16-Position und den beiden Pyrazineinheiten in mittlerer Position des Systems dargestellt (Schema 24). Dieses war durch Pd-katalysierte Kupplung des Diamins **15a** mit Dichlorbenzochinoxalin **56** und anschließender Oxidation zugänglich. Die Verbindung erwies sich als extrem instabil, weshalb nach der Oxidation mit Braunstein in Methylenchlorid nur über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Dennoch konnte mittels DC und im UV/Vis-Spektrum sofortige Zersetzung zur Dihydroverbindung **64a-H₂** und weiteren nicht analysierbaren Nebenprodukten beobachtet werden. Diese Erfahrungen wurden auch für das homologe Azapentacen gemacht und verdeutlichen erneut die immense Rolle der möglichst zentral wählenden Substituentenposition.



Schema 24: Pd-katalysierte Synthese des instabilen Tetraazahexacens **64a**.

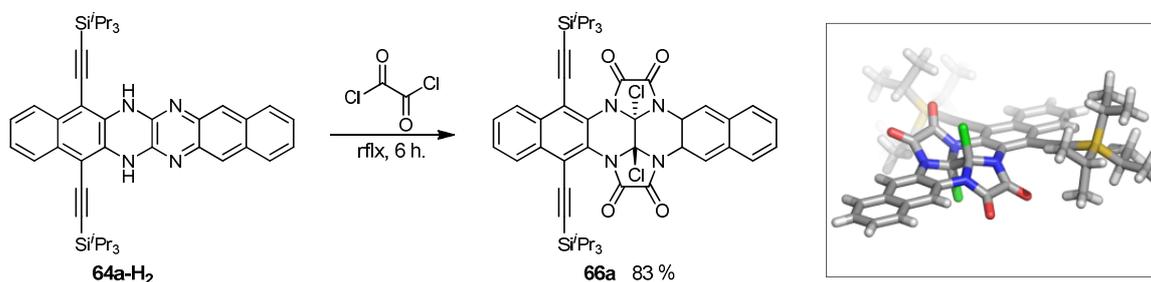
Um die rasche Zersetzung in Lösung zu umgehen, wurde eine Synthesestrategie über die Zwischenstufe **65a** geplant, durch welche **64a** lösemittelfrei entstehen sollte

(Schema 25).⁹¹ **65a** sollte dabei durch einfache Umsetzung mit Oxalylchlorid dargestellt werden und aus diesem in einem anschließenden Pyrolyse- oder Photolyseschritt die CO-Einheiten abgespalten werden.



Schema 25: Syntheseplan für die Darstellung von Tetraazahexacen **64a**.

Nach Umsetzung von **64a-H₂** mit Oxalylchlorid wurde jedoch ein Produkt isoliert, dessen analytische Daten nicht mit der erwarteten Zwischenstufe **65a** übereinstimmten. Erst durch Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur endgültig aufgeklärt werden. Es handelte sich um **66a**. (Schema 26).



Schema 26: Reaktionsprodukt **66a** aus der Umsetzung von **64a-H₂** mit Oxalylchlorid.

66a zersetzte sich bei Lagerung innerhalb von wenigen Wochen. Dennoch zeigt diese unerwartete Reaktivität erneut die interessanten Eigenschaften und Reaktivitäten der Azaacene.

⁹¹ J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, 78, 1249-1253.

3.6.2 Optische und elektronische Eigenschaften

In Abbildung 50 ist das Absorptions- und Emissionsspektrum des Dihydroazahexacens **58a-H₂** dargestellt. Das langwelligste Maximum des Absorptionsspektrums liegt bei 472 nm ($S_0 \rightarrow S_1$). Das zugehörige Emissionsspektrum besitzt ein Maximum bei 476 nm mit zwei rotverschobenen Schultern und spiegelt die Feinstruktur der langwelligsten Bande des Absorptionsspektrums wieder. Auch für die Azahexacene zeigt sich die typische geringe Stokes-Verschiebung (178 cm^{-1}), die aus der Rigidität des Systems resultiert.

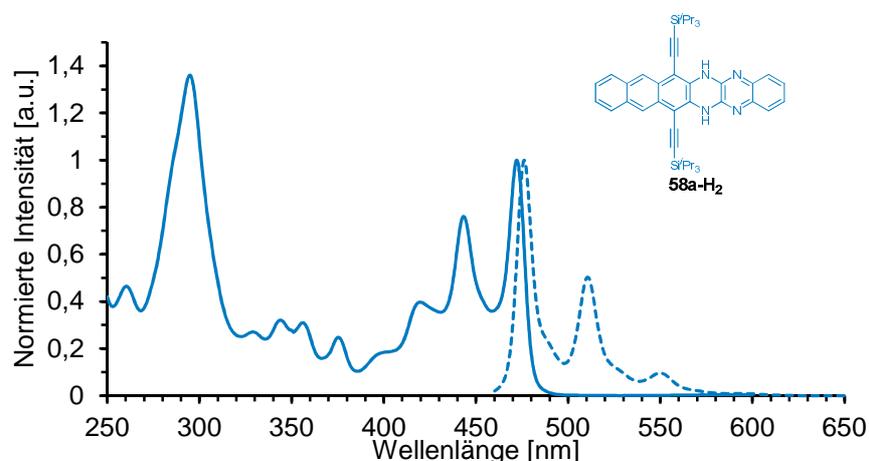


Abbildung 50: Normiertes Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des Dihydroazahexacens **58a-H₂**.

Abbildung 51 zeigt das Gesamtspektrum der Azahexacene **58-60a** und **63-64a** sowie den vergrößerten Ausschnitt des langwelligsten Absorptionsbereichs der UV/Vis-Spektren. Das Spektrum des TES-ethinylsubstituierten **58b** ist nahezu identisch mit dem des TIPS-ethinylsubstituierten **58a** und wurde daher in der Graphik vernachlässigt. Alle Azahexacene zeigen im langwelligsten Bereich die acentypischen, vibronisch aufgespaltenen Banden, die bei 834 nm (**58a**), 834 nm (**64a**), 842 nm (**63a**), 956 nm (**59a**) und 994 nm (**60a**) Maxima haben. Verglichen mit dem von Anthony dargestellten TIPS-Ethinylhexacen ($\lambda_{\text{max}} = 738 \text{ nm}$)³⁵ ist die Absorptionsbande der strukturanalogen **58a**, **64a** und **63a** deutlich rotverschoben.

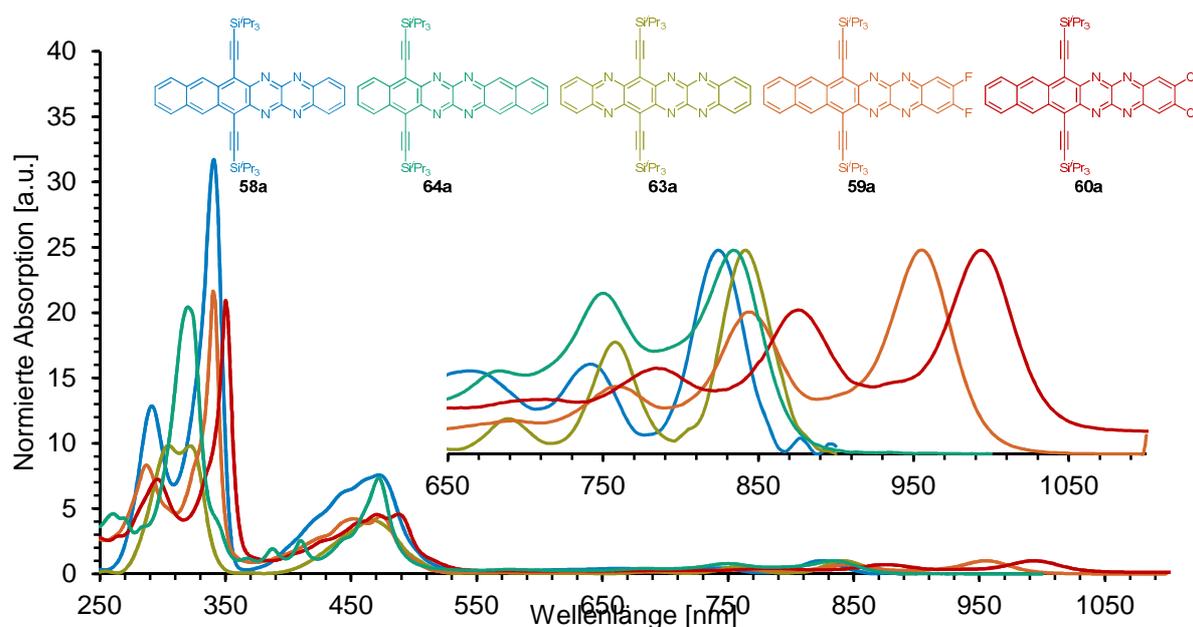


Abbildung 51: Normierte Absorptionsspektren der Azahexacene **58-60a** und **63-64a** in *n*-Hexan.

Durch ihre partiell disjunkte Orbitalstruktur (Abbildung 52) stabilisieren die Ringstickstoffatome das HOMO deutlich weniger als das LUMO woraus ein verringerter HOMO-LUMO Abstand resultiert.

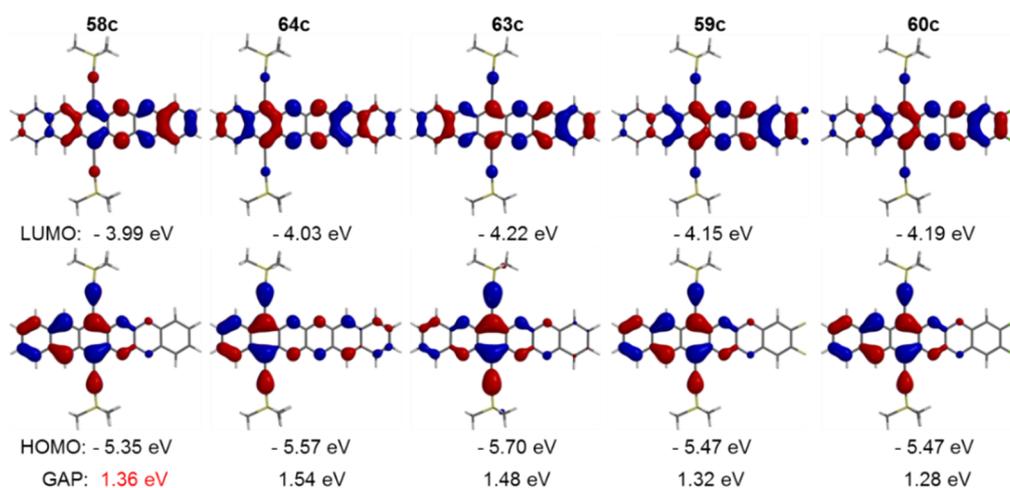


Abbildung 52: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der Azahexacene **58-60c** und **63-64c** im Vakuum.

Die Energielücken aus den quantenchemisch berechneten Strukturen geben den Trend in der bathochromen Verschiebung der Absorptionsspektren im allgemeinen gut wieder. Einzig **58c** (Abbildung 52, rot markiert) fällt aus der Reihe. Da die nachfolgend beschriebenen elektrochemischen Messungen mit den quantenchemischen

Rechnungen für die LUMOs gut übereinstimmen, liegt die Vermutung nahe, dass der Fehler im berechneten HOMO zu suchen ist. Die Struktur wurde deshalb erneut mit Gaussian09 gerechnet, was die vorherigen Werte jedoch nur verifizieren konnte.

Gemeinsam mit den optischen Eigenschaften sind die Resultate der elektrochemischen Messungen (THF, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, Fc/Fc⁺, Au-Elektrode) in Tabelle 5 aufgelistet und den quantenchemisch berechneten Werten gegenübergestellt. Im Stabilitätsbereich des Lösungsmittels konnten für die Azahexacene jeweils zwei reversible Reduktionspotentiale beobachtet werden. Das Tetraazahexacen **58a** lässt sich bei -0.55 eV reversibel reduzieren. Die halogenierten Tetraazahexacene **59a** und **60a** werden dagegen schon bei -0.53 eV bzw. -0.48 eV reversibel reduziert. **63a**, mit zusätzlichen Stickstoffatomen im Ringsystem, wird schon bei -0.38 eV reversibel in sein Radikalanion überführt, was in guter Übereinstimmung mit den vorher genannten Stabilitäten der Azahexacene und deren berechneten LUMO Werten steht.

Tabelle 5: Optische und elektrochemische Eigenschaften von Dihydroazaacen **58a-H₂** und der Azahexacene **58-60a** und **63-64a**.

Verbindung	$\lambda_{\text{max/Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max/Em}}$ [nm]	Stokes shift [cm ⁻¹]	$E^{0/-1}$ [V] ^{a)}	$E^{-1/-2}$ [V] ^{a)}	$E_{\text{LUMO, Exp}}$ [eV] ^{b)}	$E_{\text{LUMO, DFT}}$ [eV] ^{c)}
58a-H₂	472	476	178	-	-	-	-2.48
58a	824	-	-	-0.55	-0.96	-4.56	-3.99
64a	834	-	-	-	-	-	-4.03
63a	842	-	-	-0.38	-0.79	-4.72	-4.22
59a	956	-	-	-0.53	-1.00	-4.56	-4.03
60a	994	-	-	-0.48	-0.96	-4.62	-4.19

a) In THF, Fc/Fc⁺ als Referenz, Au-Elektrode; b) $E_{\text{LUMO, Exp}} = -(E^{0/-1} + 5.1 \text{ eV})$; ⁸¹ c) Gerechnet mit TMS-Gruppen, Spartan'10.

Gemeinsam mit diesen Azahexacenen wurden insgesamt elf strukturell unterschiedliche Diaza-, Tetraaza- und Hexaazaacene (zwei Tetracene, fünf Pentacene, vier Hexacene)^{7,54,56} elektrochemisch auf ihre Reduzierbarkeit hin untersucht. Die Reduktionspotentiale sind deutlich von Struktur und Substitutionsmuster der Heteroacene abhängig. Um diesen Sachverhalt genauer zu prüfen wurden die quantenchemisch errechneten LUMOs der TMS-Modellsysteme

dieser Heteroacene herangezogen. Die entsprechenden Energien wurden gegen das elektrochemisch ermittelte Reduktionspotential aufgetragen (Abbildung 53) woraus eine sehr gute lineare Abhängigkeit beider Größen zu erkennen ist (die rot dargestellte Gerade entspricht der Ausgleichsgerade aus den elf Heteroacenen; die vier blauen Kreuze entsprechen den Azahexacenen **58-60a** und **63a**).

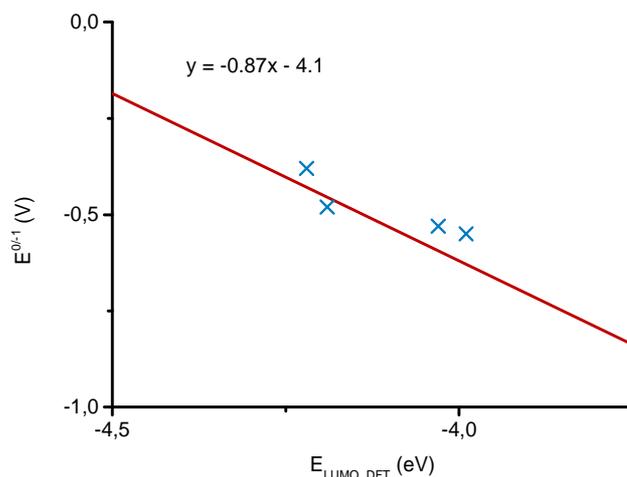


Abbildung 53: Korrelation des ersten Reduktionspotentials der Azahexacene **58-60a** und **63a** mit ihren, für die TMS-Derivate, berechneten LUMO Werten (Spartan '10). Die rote Gerade zeigt die lineare Beziehung zu den größeren Azaacenen.⁹²

Die durch quantenchemische Rechnungen ermittelte LUMO-Energie hat zwar keine physikalische Bedeutung *per se*, da dieses Orbital unbesetzt ist, allerdings können die Orbitallagen anscheinend, in einer Gruppe strukturell verwandter Verbindungen (wie hier die Heteroacene), empirisch verwendet werden um die Reduktionspotentiale mit der Struktur zu verknüpfen. Die durch die Datenpunkte gelegte (hier: rote) Linie kann durch die Gleichung

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

beschrieben werden. Die Steigung der Geraden liegt nahe bei -1, d.h. die LUMO-Energie und $E^{0/-1}$ korrelieren gut. Dies ist wahrscheinlich auf die relativ geringe

⁹² B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8588-8591.

Reorganisationsenergie der Heteroacene⁵³ zurückzuführen, die in erster Näherung annehmen lässt, dass Struktur und Orbitallagen des Radikalanions und der Neutralverbindung recht ähnlich sein könnten.

3.6.3 Kristallstrukturanalyse

Außer vom chlorierten **60a-H₂** konnten von allen Dihydroazahexacenen Kristalle erhalten und vermessen werden. Bei den oxidierten Azahexacenen konnten hingegen nur von **58a** Kristalle vermessen werden.

Auffällig ist die Bindungslängenalternanz in den äußeren Ringen, die in Abbildung 54 anhand von **58a-H₂** und **58a** dargestellt ist. Diese wird in den quantenchemisch berechneten Strukturen ebenfalls gefunden und sind typische Mesomerieeffekte für Acene.

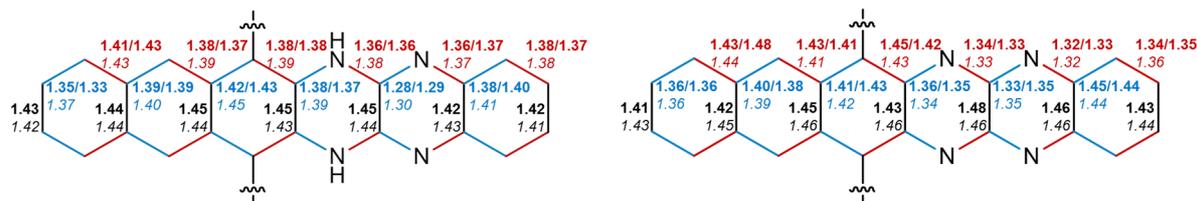


Abbildung 54: Bindungslängen von **58a-H₂** (links) und **58a** (rechts); bestimmt durch Einkristallstrukturanalyse (fett gedruckte Werte) und berechnet (kursive Werte; TMS statt TIPS, Spartan'10).

Tabelle 6: Kristallstrukturdaten der Dihydroazahexacene **58a-H₂**, **59a-H₂**, **63a-H₂**, **64a-H₂** und des Azahexacens **58a**.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
58a-H₂	P2 ₁ /n	7.568	36.81	14.79	90.00	103.8	90.00
58a	P1	7.400	8.750	16.47	105.0	90.82	94.27
59a-H₂	P $\bar{1}$	7.468	8.783	32.01	91.73	93.36	92.06
63a-H₂	P $\bar{1}$	7.643	16.46	16.69	77.26	89.70	89.93
64a-H₂	P $\bar{1}$	7.706	23.13	45.24	90.76	90.19	94.47

Alle hier dargestellten Kristallstrukturen, mit Ausnahme von **58a-H₂**, kristallisieren in einem triklinen Kristallsystem. **58a-H₂** hingegen bildet ein monoklines Kristallsystem

mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und besitzt koplanare Stapel, die in zweiter und dritter Dimension isoliert sind (Abbildung 55). Dabei wechselwirkt das Acensystem eines Moleküls mit den beiden nächsten Nachbarn der darunter und darüber liegenden Schicht. Der Ebenenabstand zweier Moleküle beträgt für **58a-H₂** 3.42 Å.

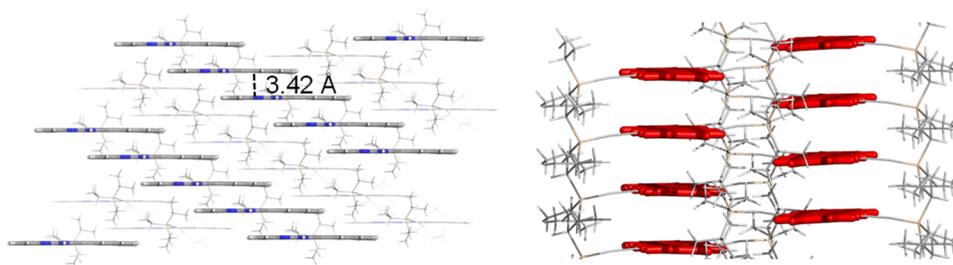


Abbildung 55: Molekulare Packung von Dihydotetraazahexacen **58a-H₂** im Kristall. *links:* Seitenansicht auf die eindimensionale Stapelung; *rechts:* Frontalansicht auf die Packung (Acenkern rot markiert).

64a-H₂, welches die Silylethynylgruppen in 5,16-Position trägt, packt ähnlich dem **58a-H₂**, jedoch liegen die versetzten Stapel entgegengesetzt zum Nachbarstapel vor, sodass sterische Effekte minimiert werden. Dies äußert sich in einem Ebenenabstand von 3.35 Å (Abbildung 56).

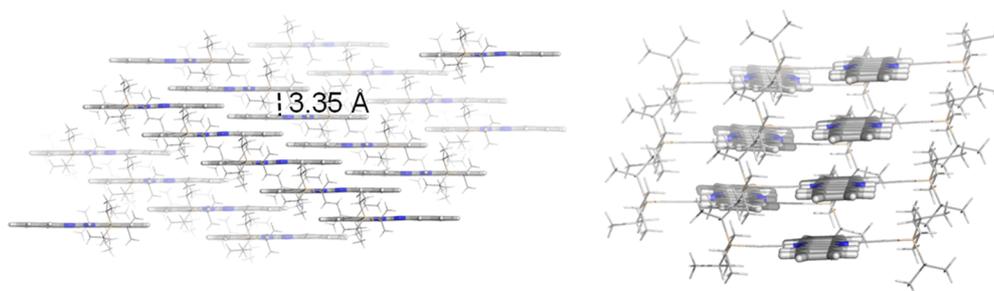


Abbildung 56: Molekulare Packung von Dihydotetraazahexacen **64a-H₂** im Kristall; *links:* Seitenansicht auf die eindimensionale Stapelung; *rechts:* Frontalansicht auf die Packung.

Die Dihydroverbindungen **59a-H₂** und **63a-H₂** packen hingegen in einem Ziegelmauermotiv (Abbildung 57), in welchem ein Molekül mit vier Nachbarn über das π -System interagiert. Die Schichten sind in der dritten Dimension durch die TIPSA-Seitengruppen voneinander isoliert. Der Grund für das Ziegelmauermotiv liegt auch bei **59a-H₂** an den HF-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Ebene (Abbildung 58, links).

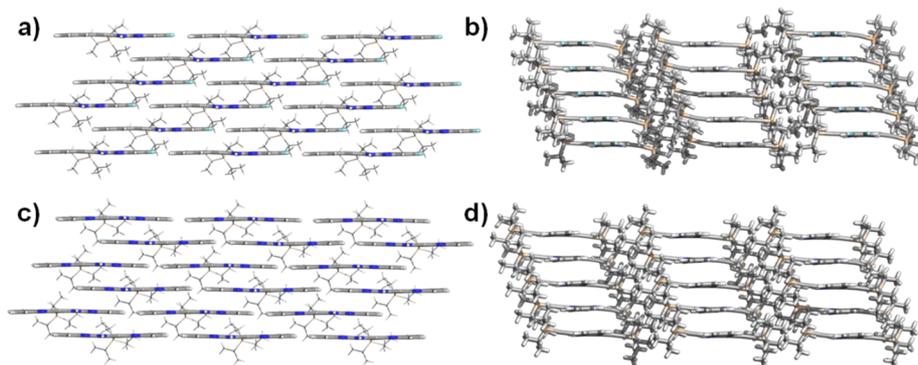


Abbildung 57: Molekulare Packung der Azahexacene **59a-H₂** (oben) und **63a-H₂** (unten); **links:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **rechts:** Frontalansicht auf die Packung.

Diese stark dirigierende Interaktion zeigte schon für die Azatetracene und Azapentacene maßgebliche Auswirkungen auf die Packung und Ebenenabstände. So erfährt auch **59a-H₂** im Kristall eine Kontraktion der Ebenenabstände auf 3.32 Å und eine daraus resultierende Deformation des planaren Acengerüsts.

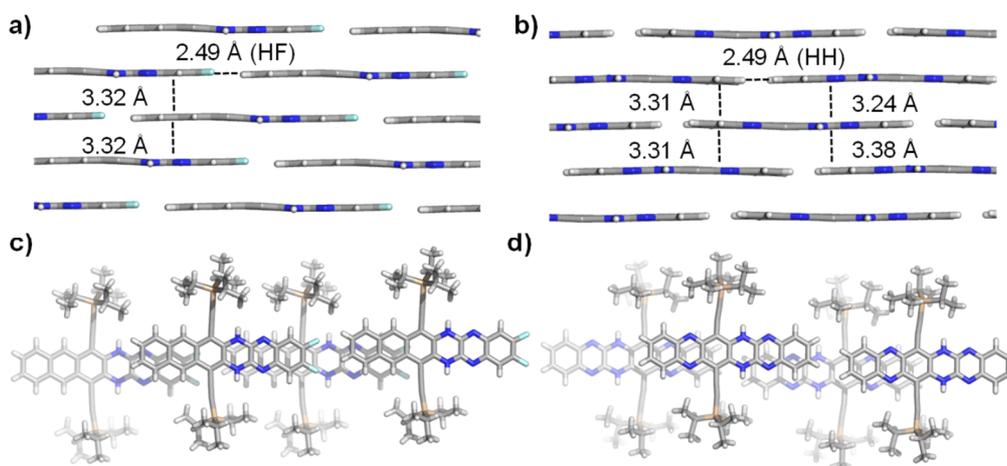


Abbildung 58: Molekulare Packung der Azahexacene **59a-H₂** (links) und **63a-H₂** (rechts) im Kristall; **oben:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **unten:** Sicht von oben auf die Packung.

Die Einführung eines weiteren Pyrazinrings in das Hexacengerüst bewirkt für **63a-H₂** eine Kontraktion der Schichtabstände, mit starker Verzerrung der einzelnen Moleküle im Kristall. Daraus resultieren Abstände zwischen den Schichten von 3.24 Å bis 3.38 Å. Der Überlapp zweier Moleküle unterschiedlicher Ebenen ist aufgrund der sechs anellierten Aromaten sowohl bei **59a-H₂** als auch bei **63a-H₂** hoch. Jedoch ist er durch den seitlichen Versatz der Moleküle zueinander nicht optimal (Abbildung 58c, d).

58a zeigt das typischen Ziegelmauermotiv (Abbildung 59), packt also nicht wie seine Dihydrovorstufe **58a-H₂**. Trotz des verhältnismäßig großen Acengerüsts und der sterisch anspruchsvollen Silylethynylgruppe in Nachbarschaft der NH-Funktionalität beeinflusst diese weiterhin entscheidend die Packung im Kristall.

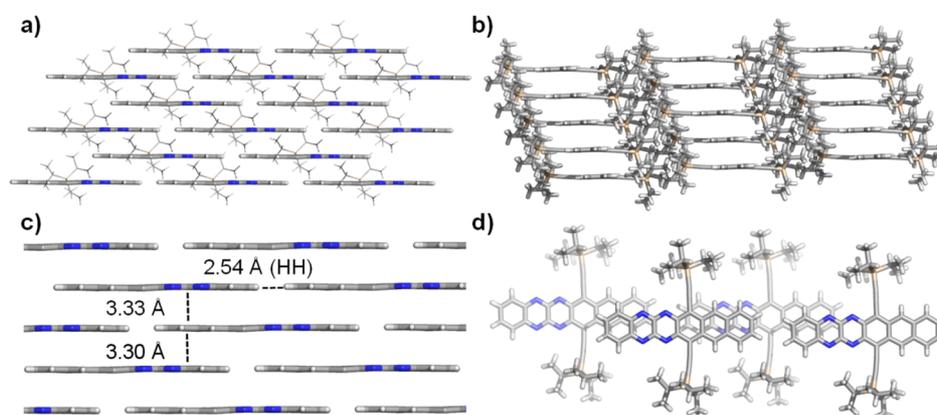


Abbildung 59: Molekulare Packung von Tetraazahexacen **58a** im Kristall. *links:* Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; *rechts oben:* Frontalansicht auf die Packung; *rechts unten:* Sicht von oben auf die Packung.

Ein Molekül hat auch hier vier nächste Nachbarn, mit denen es starke $\pi\pi$ -Wechselwirkungen ausbildet, welche diagonal symmetrisch zueinander liegen. Der Abstand der einzelnen Schichten im Kristall liegt bei 3.30 Å bzw. 3.33 Å, ist also deutlich geringer als für die Dihydrovorstufe **58a-H₂**. Der Überlapp entspricht qualitativ betrachtet dem der Dihydroazahexacene **59a-H₂** und **63a-H₂**.

3.6.4 Zusammenfassung

Die hier dargestellten Azahexacene zeigen im Vergleich zu den entsprechenden stickstofffreien Hexacenen eine deutlich erhöhte Stabilität gegenüber Oxidation und Dimerisierung. Allerdings können strukturabhängig Reduktionsprozesse stattfinden. Vor allem **58a** kann im festen Zustand über Monate problemlos gelagert werden. Die strukturell attraktiven, halogenierten Azahexacene **59a** und **60a** sind hoch interessant für den Einsatz als Elektronentransportmaterialien in Dünnschichttransistoren, jedoch muss hierfür ihre Langzeitstabilität weiter optimiert werden. Speziell die Anreicherung mit einer dritten Pyrazineinheit im Acengerüst erhöht die Präferenz der Systeme in ihre reduzierte Form überzugehen.

Die Dihydorazahexacene sind stabil. Aufgrund der Lage ihrer Grenzorbitale würde man für sie eine Anwendung als lochhalbleitende Materialien im Transistor erwarten, jedoch ist ihr HOMO nicht gleichmäßig über das System verteilt.

Bezüglich der Wechselwirkungen im Kristall erscheinen sowohl die Dihydroverbindungen, als auch deren oxidierte Acenform als vielversprechende Kandidaten für die Untersuchung im Bauteil. Alle Materialien bilden $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zu ihren koplanaren Nachbarmolekülen aus, welche in den meisten Fällen dem Ziegelmauermotiv zuzuordnen sind. Dieser Strukturtyp hat sich schon mehrfach als außerordentlich vielversprechendes Charakteristikum für die Anwendung im Bauteil herausgestellt, wie auch im Falle des **TIPS-Pen** von Anthony.^{5,39}

3.7 Azaheptacene

Im Rahmen dieser Arbeit wurde über drei unterschiedliche Routen versucht, stabile Azaheptacene darzustellen. Auch für die Heptacene ist die Dimerisierung und Endoperoxidbildung ein möglicher Abbauvorgang, jedoch können Pyrazineinheiten im Gerüst eine Dimerisierung an diesen Positionen unterbinden, bewirkten aber zugleich eine leichtere Reduzierbarkeit.

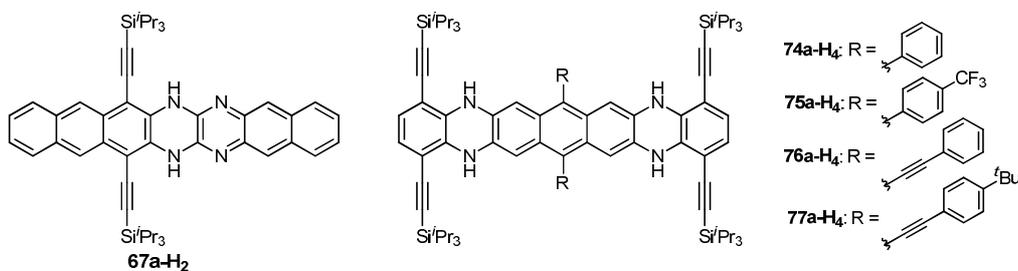


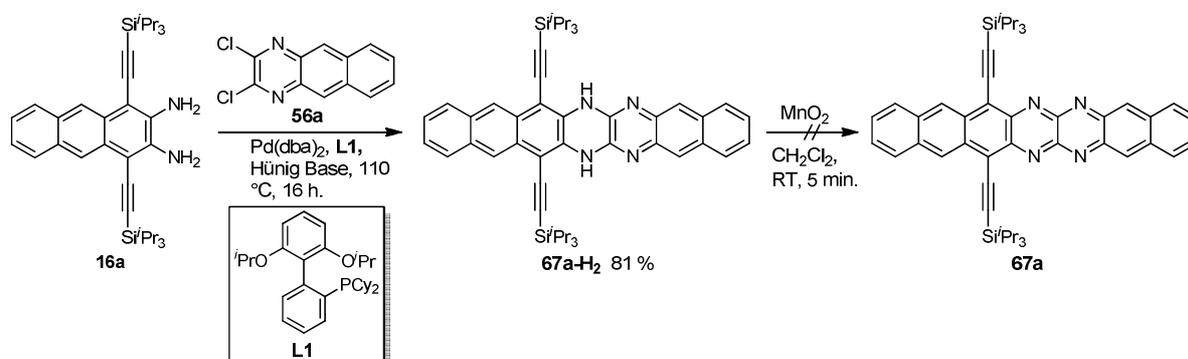
Abbildung 60: In dieser Arbeit dargestellte Azaheptacenvorstufen.

Eine Abschirmung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in Nähe der Pyrazine war folglich ein Hauptziel in der Planung der Syntheseroute (Abbildung 60).

3.7.1 Synthese

Um zu Azaheptacenen zu gelangen wurde zunächst das Anthracenodiamin **16a** Pd-katalysiert mit Dichlorbenzochinoxalin **41a** gekuppelt (Schema 27). Das stabile,

intensiv grün fluoreszierende Dihydroazaheptacen **67a-H₂** war in Ausbeuten von 81 % zugänglich und ist in gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich. Die TIPS-Ethynylgruppen reichen nur bedingt aus um das große Acengerüst in Lösung zu bringen.



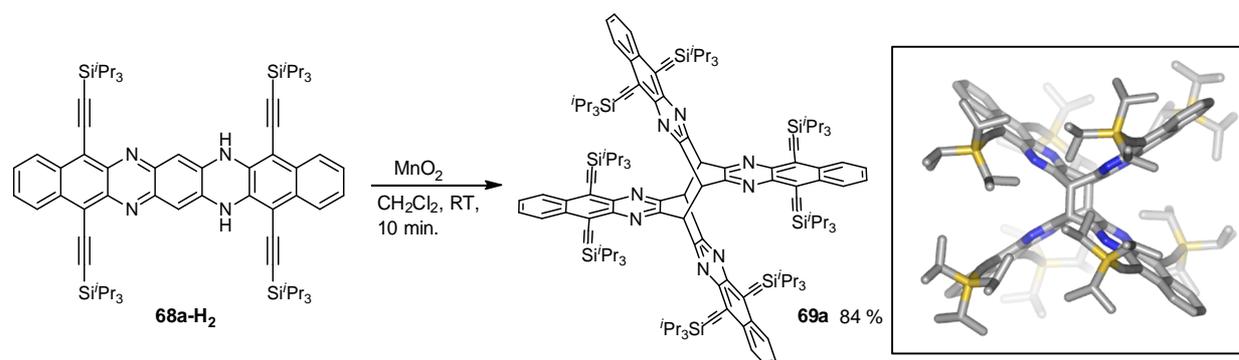
Schema 27: Pd-katalysierte Synthese von **67a-H₂** und anschließender Oxidationsversuch.

Schon für die kleineren, homologen Azaacene war, je nach Substitutionsmuster und Lage der Pyrazineinheiten, eine teilweise hohe Instabilität des Produkts zu erkennen. Der Versuch das Dihydroazaheptacen **67a-H₂** zu oxidieren scheiterte dagegen gänzlich, sodass nicht einmal mittels DC oder UV/Vis-Spektroskopie ein Oxidationsprodukt nachweisbar war. Das Edukt konnte nach dem Oxidationsschritt zum größten Teil reisoliert werden.

Obwohl Appleton zeigte, dass **68a-H₂**⁹³ nicht zu **68a** oxidiert werden konnte, wurde in dieser Arbeit erneut untersucht welche Folgereaktionen nach Zugabe von Oxidationsmitteln ablaufen. Denn **68a-H₂** sollte durch seine strukturellen und elektronischen Eigenschaften eigentlich einfacher in seine oxidierte Form zu überführen sein als das Dihydroazaheptacen **67a-H₂**, da die Pyrazineinheiten voneinander isoliert liegen und das Acengerüst durch die vier Silylseitengruppen sterisch abgeschirmt ist. Nach Zugabe von aktiviertem Braunstein konnte jedoch nur das rot fluoreszierende Dimerisierungsprodukt **69a** isoliert werden (Schema 28). Die Pyrazineinheiten und die sterische Abschirmung der vier Seitengruppen konnten für das geplante Azaheptacen **68a** die Bildung von Schmetterlingsdimeren nicht verhindern. Die Präferenz zu dimerisieren ist generell an mittleren Ringen höher. Es

⁹³ A. L. Appleton, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Synlett* **2011**, 2011, 1983-1986.

musste also ein Molekül konstruiert werden, in welchem das Acengerüst und vor allem die mittigen Aromaten stärker abgeschirmt sind.

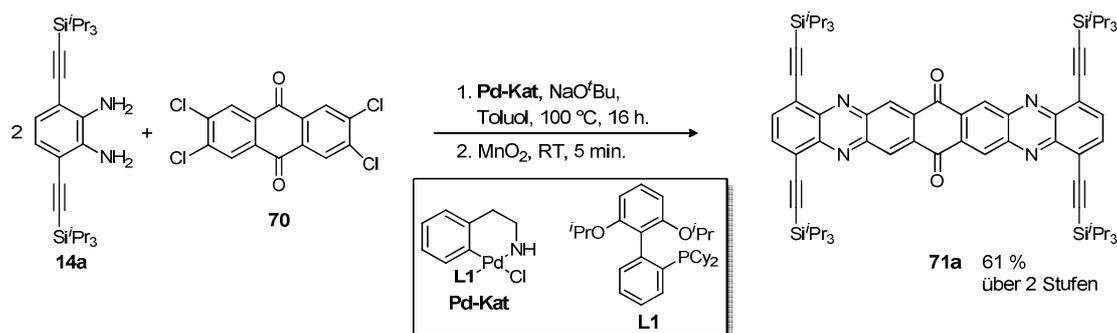


Schema 28: *links:* Reaktion von **68a-H₂** zum Dimerisierungsprodukt **69a**; *rechts:* Kristallstruktur von **69a**.

Aus diesen Voraussetzungen entstand eine Synthesestrategie, in der die Endverbindung sechs abschirmende Substituenten besitzt und die Pyrazineinheiten, ebenfalls deutlicher voneinander getrennt, in einem symmetrischen System vorliegen. Dies sollte dem Produkt eine erhöhte Löslichkeit einbringen und eine Dimerisierung durch sterische Abschirmung erschweren.

Die Syntheseroute verlief über das Diketon **71a** (Schema 29), welches als stabile Zwischenstufe lagerbar ist und die anschließende Einführung verschiedener Substituenten ermöglichen sollte. Vorausgehende Versuche das *o*-Phenylendiamin **14a** mit dem literaturbekannten Tetrachloranthrachinon **70** nach Tverskoy zu kuppeln blieben ohne Erfolg. Dies war schon im Vorfeld vermutet worden, da das *o*-Tetrachlorid **70** trotz der aktivierenden Carbonylgruppen unreaktiver ist als ein 2,3-Dichlorchinoxalin, mit seinem stark elektronenziehenden Kern. Erst durch Variation der Reaktionsbedingungen war **71a** zugänglich. Hierzu wurde ein von Buchwald etablierter, Präkatalysator **Pd-Kat** verwendet. Als Base wurde Natrium-*tert*-butanolat eingesetzt.^{77,94}

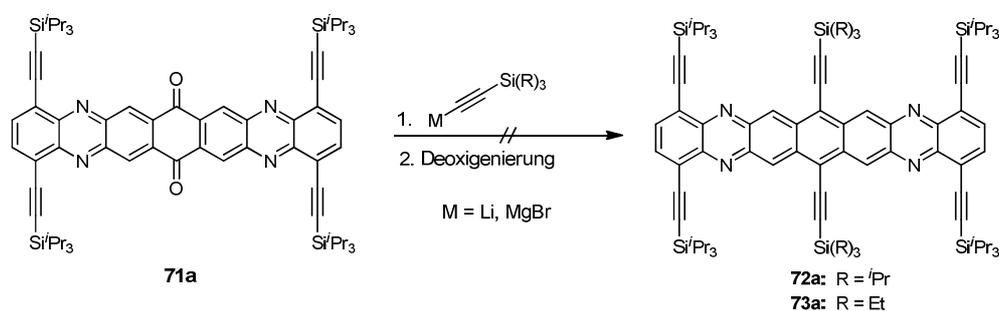
⁹⁴ J. U. Engelhart, *laufende Dissertation*, Heidelberg.



Schema 29: Pd-katalysierte Kupplung und anschließende Oxidation zum Dion **71a**.

Die Reaktion wurde sowohl im versiegelten Schlenkrohr im Ölbad, als auch in der Mikrowelle bei jeweils 100 °C durchgeführt. Bei der Kupplung entstand ein untrennbares Gemisch aus Spuren von **71a**, sowie **71a-H₄** und **71a-H₂** im Verhältnis 10:7. Das Produktgemisch wurde nach kurzer Aufarbeitung in Methylenchlorid gelöst und mit einem Überschuss an aktiviertem Braunstein versetzt. Nach wenigen Sekunden war ein Farbumschlag hin zum orange fluoreszierenden Produkt **71a** zu beobachten, welches durch säulenchromatographische Aufreinigung analytisch rein zugänglich war. Bei der Reaktion unter Mikrowellenbedingungen entstand ein schwer abtrennbares Nebenprodukt und die Ausbeute lag mit maximal 42 % unter der Ausbeute der thermischen Reaktion im Ölbad (61 %).

Im nächsten Schritt sollten die Seitengruppen in 7,16-Position eingeführt werden. Das Diketon **71a** konnte allerdings auch nach zahlreichen Versuchen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Tabelle 7) nicht zum sechsfach alkylsilylethinylierten **72a** bzw. **73a**, oder deren Hydrovorstufen, umgesetzt werden (Schema 30).



Schema 30: Versuch der Einführung von Trisilylethinylen in **71a**.

Das Silylacetylen war weder als Lithium- noch als Magnesiumbromidorganyl an den elektrophilen Keton-Kohlenstoff zu addieren. Auch die Verwendung von Lewisäuren wie Titan(IV)chlorid oder Cer(III)chlorid, welche an den Carbonylsauerstoff

koordinieren sollten, um die partielle positive Ladung am elektrophilen Keton-Kohlenstoff zu erhöhen, führten nicht zu **72a**.

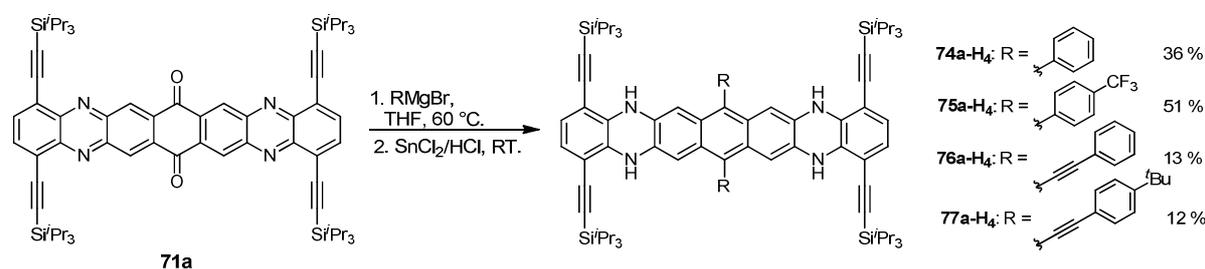
Tabelle 7: Reaktionsbedingungen zur Einführung von Trisalkylsilylethynlen in **71a**.

Ansatz	M	R	M-Alkin	Additiv	T	Zugabe von 71a	Reaktionsdauer
1	Li	^t Pr	4 Äquiv.	---	RT	gelöst in THF	3 h
2	Li	^t Pr	8 Äquiv.	---	RT	gelöst in THF	5 h
3	Li	^t Pr	8 Äquiv.	---	60 °C	als Feststoff	4 h
4	MgBr	^t Pr	6 Äquiv.	---	RT	gelöst in THF	0.5 h
5	MgBr	^t Pr	6 Äquiv.	---	60 °C	als Feststoff	3 h
6	MgBr	^t Pr	6 Äquiv.	TiCl ₄	0 °C → RT	gelöst in THF	2 h
7	MgBr	^t Pr	6 Äquiv.	CeCl ₃	0 °C → RT	gelöst in THF	2 h
8	MgBr	Et	10 Äquiv.	---	60 °C	als Feststoff	4 h

Da nicht sicher war, ob die entstehende Diolzwischenstufe stabil ist, wurde von jedem Reaktionsgemisch eine Probe abgetrennt, aufgearbeitet und per Massenspektroskopie untersucht. Die verbleibende Reaktionsmischung wurde auf vier Reaktionsgefäße verteilt um unter verschiedenen Bedingungen direkt zu den deoxygenierten Produkten **72a** und **73a** bzw. deren Hydroderivaten zu gelangen. Als Deoxygenierungsreagenzien wurde 10 %ige Salzsäure, gesättigt mit Zinn(II)chlorid, reines Zinn(II)chlorid, 10 % Zinn(II)chlorid in Trifluoressigsäure und ein Gemisch aus Kaliumiodid und Natriumhypophosphit in Essigsäure verwendet. Keines dieser Experimente ergab aussagekräftige Ergebnisse und so wurden die Versuche Trisalkylsilylethynylgruppen einzuführen eingestellt.

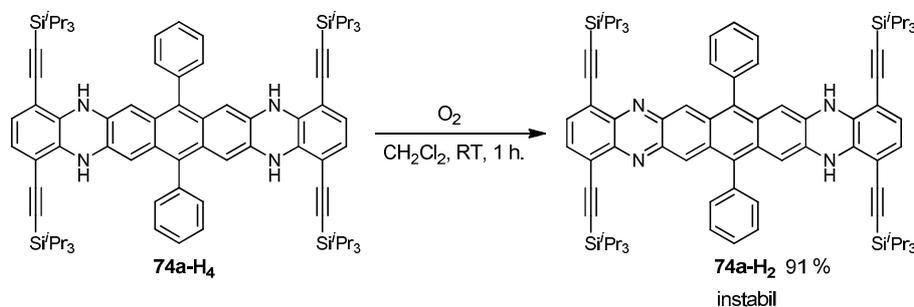
Die Kristallstruktur von **71a** (Abbildung 67) ist leicht verzerrt und stellt nur einen begrenzten Raum zwischen den vier endständigen Silylresten für die Einführung weiterer Substituenten zu Verfügung. So war es naheliegend, weniger voluminöse Arylsubstituenten einzuführen, was schließlich zu den Tetrahydroazaheptacenen **74a-H₄** bis **77a-H₄** führte (Schema 31). Bei der Lagerung der Tetrahydroderivate entstand in geringem Maße das grüne, nichtfluoreszierende Dihydroprodukt welches abtrennbar, aber nicht stabil genug war, um eine vollständige Charakterisierung zu

ermöglichen. **75a-H₄** ist das stabilste der vier Tetrahydroazaheptacene und war durch seine elektronenziehenden Substituenten am mittleren Ring über Wochen stabil.



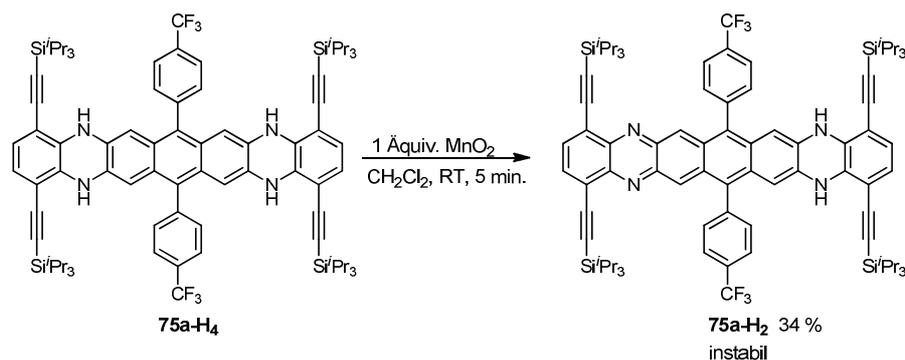
Schema 31: Einführung verschiedener Arylreste in **71a** via Grignard-Reaktion und anschließender Deoxygenierung zu den Tetrahydrotetraazaheptacenen **74a-H₄** bis **77a-H₄**.

74a-H₄, welches sich von **75a-H₄** durch die Abwesenheit einer CF₃-Gruppen an den Arylsubstituenten unterscheidet, ist in seiner reduzierten Form deutlich labiler und konnte schon durch Einleitung von Luftsauerstoff in das nicht fluoreszierende **74a-H₂** oxidiert werden (Schema 32). Dieses ist, wie gerade beschrieben, instabil und zersetzt sich innerhalb weniger Tage in die reduzierte Form **74a-H₄**, bzw. zu weiteren, nicht bestimmbareren Zersetzungsprodukten.



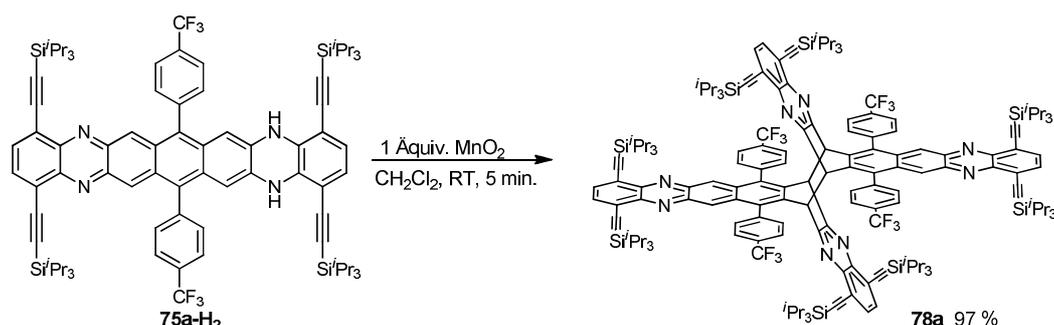
Schema 32: Oxidation von **74a-H₄** mit Luftsauerstoff zu **74a-H₂**.

Das fluorierte **75a-H₄** hingegen konnte aufgrund seines elektronenärmeren Charakters erst durch Zugabe von einem Äquivalent aktiviertem Braunstein zu dessen Dihydroverbindung **74a-H₂** oxidiert werden (Schema 33). Dieses ist ebenfalls sehr instabil.



Schema 33: Oxidation von **75a-H₄** mit aktiviertem Braunstein zu **75a-H₂**.

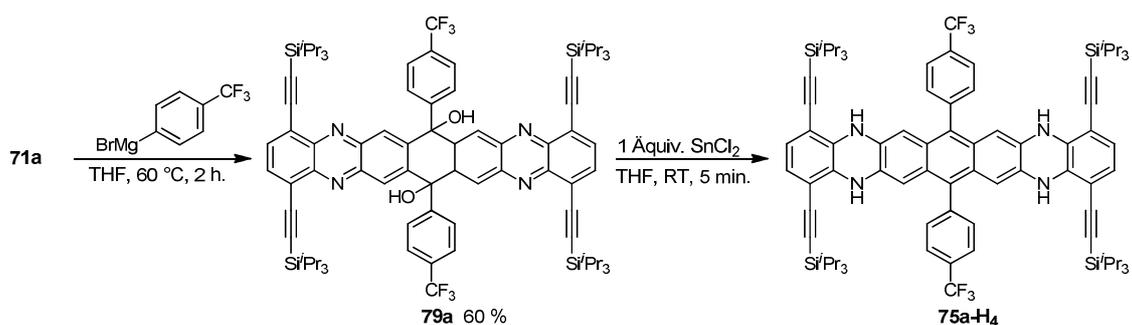
Wurde ein Überschuss an aktiviertem Braunstein zugegeben entstand ein rot fluoreszierendes Produkt, welches laut ¹H-NMR dem Dimer **78a** entspricht (Schema 34). Die Einführung der wenig sperrigen Arylsubstituenten konnte die Dimerisierung folglich nicht unterbinden.



Schema 34 Dimerisierung von **75a-H₂** zu **78a**.

Die Präferenz der Oxidationsprodukte zu Dimerisieren stellt eine erhebliche Schwachstelle in der Syntheseroute der Azaheptacene dar. Es ist fraglich ob sterisch anspruchsvollerer Substituenten alleine diesen Umstand kompensieren könnten oder ob zusätzlich die elektronische Struktur modifiziert werden muss.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden abschließende Versuche unternommen, den Oxidationsschritt zu umgehen indem nach der Grignard-Reaktion das stabil zugängliche Diol **79a** isoliert wurde.



Schema 35: Synthese des Diols **79a** und anschließende Deoxygenierung zum reduzierten **75a-H₄**.

Dieser gelb fluoreszierende Feststoff wurde nach einer Vorschrift von Anthony³⁷ mit einem Äquivalent Zinn(II)chlorid umgesetzt und sollte direkt aus der Reaktionslösung kristallisiert werden. Im Falle des fluorierten **79a** führte dieser Schritt jedoch direkt über **75a-H₂** zum reduzierten **75a-H₄**.

3.7.2 Optische Eigenschaften

Die langwelligste Bande im Absorptionsspektrum des Diketons **71a** liegt bei 499 nm (Abbildung 61) und somit im Bereich des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs für ethynylsubstituierte Phenazine mit elektronenziehenden Substituenten am Acengerüst.⁹⁵

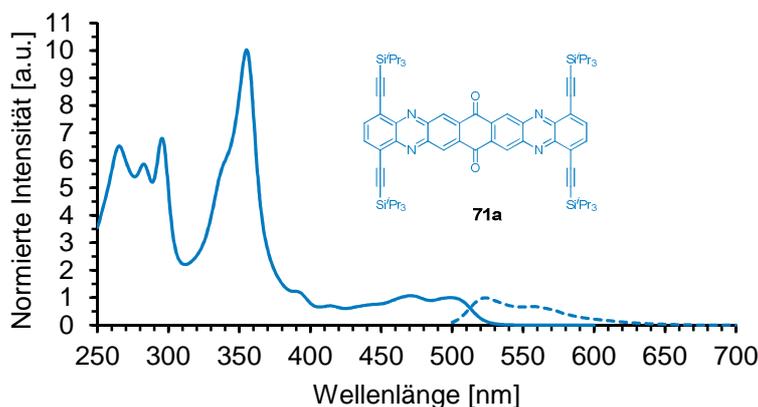


Abbildung 61: Normiertes Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des Diketons **71a**.

⁹⁵ J. J. Bryant, Y. Zhang, B. D. Lindner, E. A. Davey, A. L. Appleton, X. Qian, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7479-7486.

Das zugehörige Emissionsspektrum hat sein Maximum bei 523 nm und spiegelt mit seinen zwei bathochrom verschobenen Schultern die Feinstruktur des Absorptionsspektrums wieder. Daraus ergibt sich für **71a** eine Stokes-Verschiebung von 920 cm^{-1} , was auf eine höhere Reorganisationsenergie verweist als es für die vorherig beschriebenen Azaacene der Fall ist. Dies liegt an dem flexibleren, abgeknickten Acengerüst von **71a** welches weiter unten bei der Diskussion der Kristallstrukturen visualisiert ist.

Das Acengerüst der Tetrahydrotetraazaheptacene **74a-H₄** bis **77a-H₄** besteht vereinfacht betrachtet, aus zwei Benzoleinheiten und einer Anthraceneinheit. Letztgenannte bewirkt in Absorptionsspektren eine Lage der Maxima zwischen 515 nm und 563 nm (Abbildung 62). Dabei stammen die beiden langwelligeren Maxima von den arylethynylsubstituierten Verbindungen. Das Substitutionsmuster am Acengerüst, aber auch am Arylsubstituenten, zeigt einen deutlichen Einfluss auf den $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang.

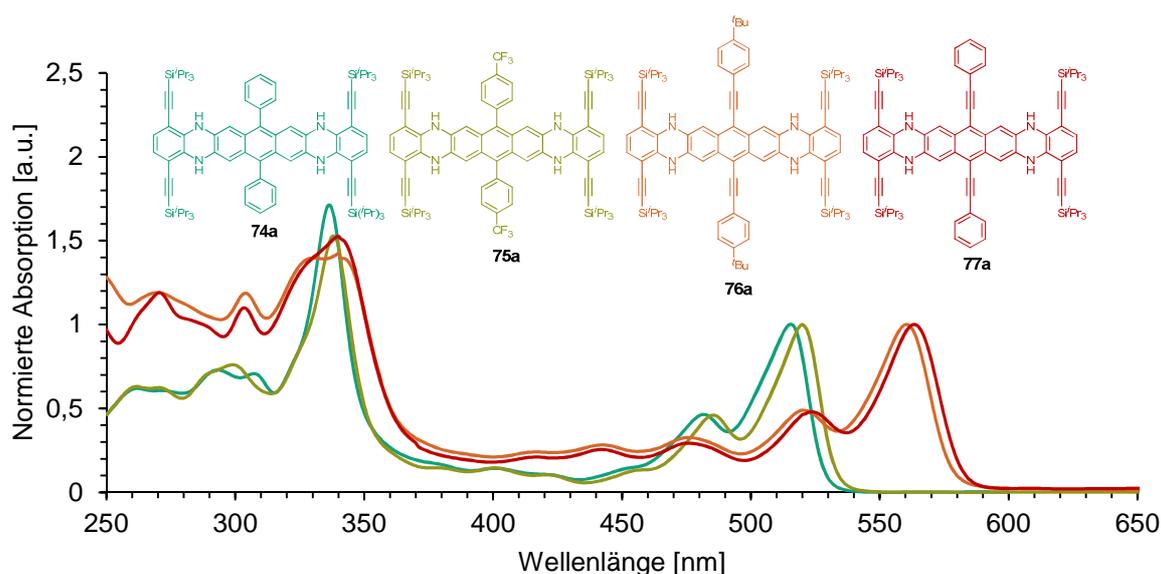


Abbildung 62: Normierte Absorptionsspektren der Tetrahydrotetraazaheptacene **74a-H₄** bis **77a-H₄** in *n*-Hexan.

Die Emissionsspektren der Tetrahydrotetraazaheptacene **74a-H₄** bis **77a-H₄** reflektieren die Reihenfolge und Feinstruktur ihrer zugehörigen Absorptionsspektren (Abbildung 63, links). Die Stokes-Verschiebung des rigiden **74a-H₄** in Abbildung 63 (rechts) ist nur 260 cm^{-1} .

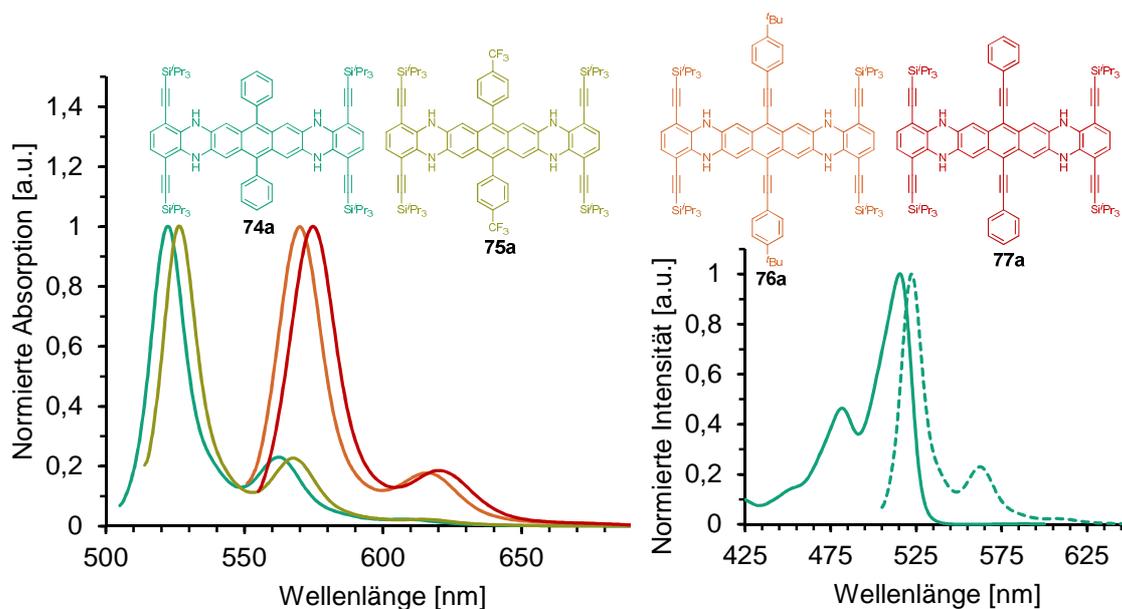


Abbildung 63: *links:* Normierte Emissionsspektren der Tetrahydrotetraazaheptacene **74a-H₄** bis **77a-H₄** in *n*-Hexan; *rechts:* Visualisierte Stokes-Verschiebung von **74a-H₄** in *n*-Hexan.

Dimer **69a** besitzt vier identische Benzochinoxalineinheiten (Abbildung 64, links). Das Dimer **78a** besteht dagegen aus zwei Chinoxalineinheiten und zwei Diazatetracenen, was einerseits die rote Fluoreszenz und andererseits die Lage des Absorptionsmaximums erklärt (Abbildung 64, rechts). Die Emissionsspektren spiegeln auch bei den beiden Dimeren die vibronische Feinstruktur der Absorptionsspektren wieder und verweisen auf eine geringe Stokes-Verschiebung, die aus den rigiden Aceneinheiten resultiert.

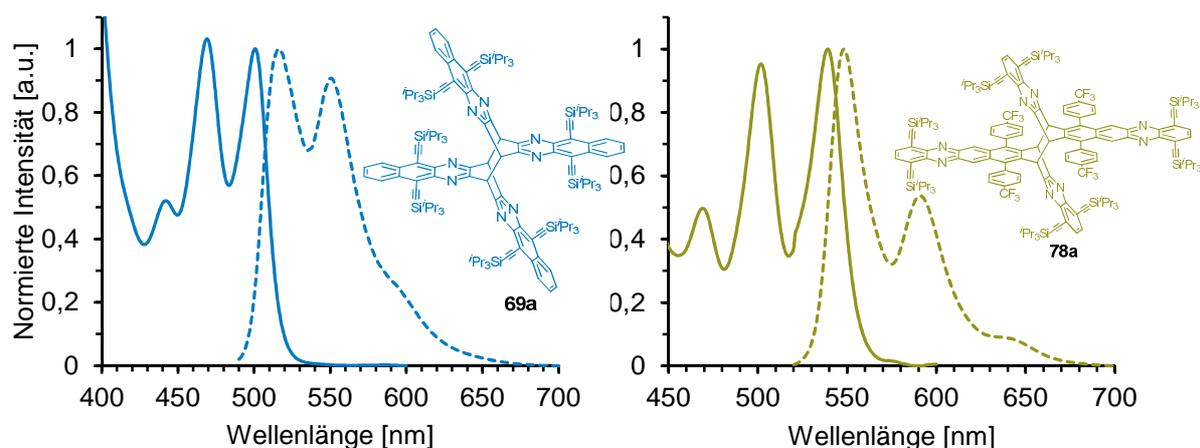


Abbildung 64: Normiertes Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) der Dimere **78a** (*links*) und **69a** (*rechts*).

Unter den hier betrachteten Verbindungen ist eine klare Abhängigkeit zwischen Acengerüst und zugehörigem Absorptionsmaximum zu erkennen. Abbildung 65 zeigt wie sich die Energie des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs mit der Größe der Aceneinheiten bathochrom verschiebt. **67a-H₂** besteht aus einer Anthracen- und einer Benzochinoxalineinheit, die über eine Dihydropyrazineinheit miteinander verbrückt sind. Das hierzu rotverschobene Dimer **69a** besteht aus vier Benzochinoxalinen mit einem Maximum bei 501 nm. Die größte Aceneinheit in **74a-H₄** bildet das arylierte Anthracen, welches symmetrisch über zwei Dihydropyrazineinheiten mit den endständigen Benzolringen verknüpft ist. Das Dimer **78a** und das Dihydroazaheptacen **68a-H₂** besitzen jeweils eine Azatetraceneinheit und zeigen eine zu **74a-H₄** bathochrom verschobene Bande. **74a-H₂**, welches eine Benzol- und eine Diazapentaceneinheit birgt, besitzt das langwelligste Maximum. Wegen der Instabilität von **74a-H₂** ist das Spektrum verbreitert. Zudem ist bei 515 nm das Signal von **74a-H₄** zu erkennen (Abbildung 65).

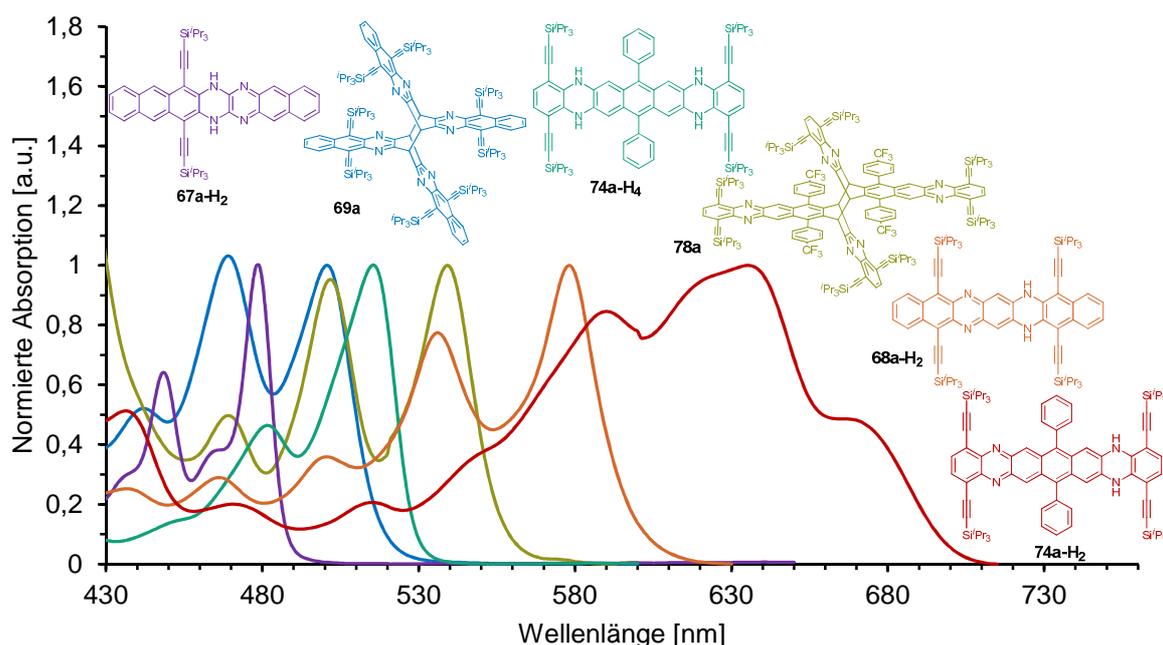


Abbildung 65: Normierte Absorptionsspektren der Hydroazaheptacene **67a-H₂**, **69a**, **74a-H₄**, **78a**, **68a-H₂** und **74a-H₂** in *n*-Hexan.

Quantenchemische Rechnungen konnten mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Computer weder mit Spartan'10, noch mit Gaussian09 mit einem verlässlichen Basissatz berechnet werden.

3.7.3 Kristallstrukturanalyse

67a-H₂ und **71a** bilden Kristalle aus, die durch Röntgenstrukturanalyse zu vermessen waren. Im Fall der Tetrahydroazaheptacene konnten Kristalle von **74a-H₄** und **75a-H₄** vermessen werden. **76a-H₄** konnte ebenfalls kristallisiert werden, hingegen waren die Messdaten zu schlecht um mehr als über eine Strukturaufklärung Aussagen zu treffen. Wie in Tabelle 8 aufgezeigt, bilden **71a** und **74a-H₄** monokline Kristallsysteme mit der Raumgruppe P2₁/c bzw. P2₁/n. **67a-H₂** und das fluorierte **75a-H₄** kristallisieren hingegen in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P $\bar{1}$.

Tabelle 8: Kristallstrukturdaten der Hydroazaheptacene **67a-H₂**, **74a-H₄**, **75a-H₄** und von Diketon **71a**.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
71a	P2 ₁ /c	19.23	14.51	24.72	90.00	100.3	90.00
67a-H₂	P $\bar{1}$	7.879	12.89	21.56	93.60	94.67	95.42
74a-H₄	P2 ₁ /n	17.19	11.23	19.76	90.00	90.24	90.00
75a-H₄	P $\bar{1}$	7.885	14.91	18.08	73.99	85.05	78.64

Das Dihydotetraazaheptacene **67a-H₂** bildet als einzige der vier dargestellten Strukturen Stapel aus, mit einer Distanz von 3.38 Å zwischen den einzelnen Nachbarn zweier Ebenen (Abbildung 66).

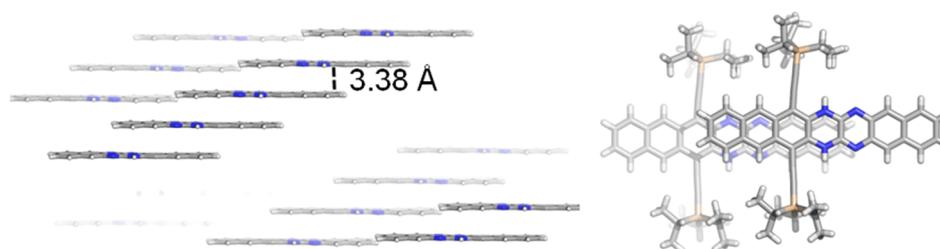


Abbildung 66: Molekulare Packung von Dihydroazaheptacene **67a-H₂** im Kristall; *links:* Seitenansicht auf die eindimensionale Stapelung; *rechts:* Sicht von oben auf die Packung.

Die Moleküle bilden dabei kein Ziegelmauermotiv, sondern eindimensionale Stapel mit einem stufenartigen Versatz zueinander, wie es schon für etliche (Hydro-)Azaacene zu sehen war. Der Überlapp zweier Moleküle ist hoch und zieht sich über jeweils vier aromatische Einheiten hin. Die Moleküle eines Stapels sind gleichgerichtet und liegen entgegengesetzt zu den Molekülen eines Nachbarstapels.

Das Diketon **71a** bildet im Kristall abgewinkelte Paare aus, die durch elektrostatische und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ineinandergreifend wechselwirken (Abbildung 67). Der mittlere Abstand beträgt 3.36 Å. Auch hier ist ein hoher Überlapp zwischen den Molekülpaaren zu beobachten, der sich über vier aromatische Einheiten eines Moleküls erstreckt, wobei jeweils eine Pyrazineinheit über einer Benzoleinheit liegt.

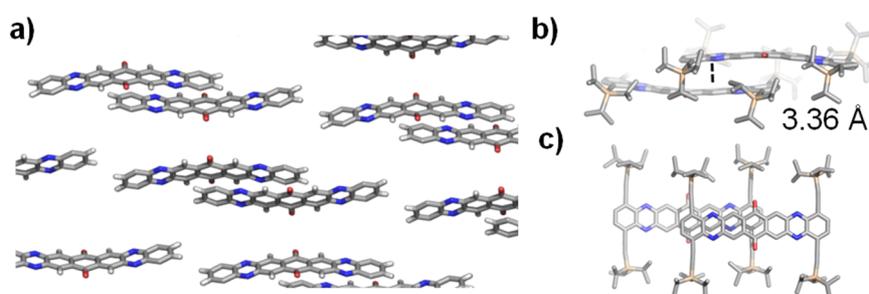


Abbildung 67: Molekulare Packung von Diketon **71a** im Kristall; *links*: Seitenansicht auf die Stapelung; *rechts oben*: Ebenenabstand der Molekülpaare; *rechts unten*: Sicht von oben auf die Packung.

Bei den Tetrahydroazaheptacenen **74a-H₄** und **75a-H₄** sind die einzelnen Moleküle durch ihre sechs abschirmenden Substituenten voneinander isoliert. **74a-H₄** kristallisiert in einer Zickzack-Anordnung (Abbildung 68a).

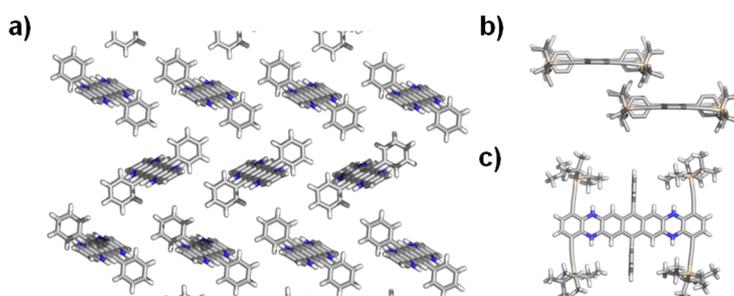


Abbildung 68: Molekulare Packung von Hydroazaheptacenen **74a-H₄** im Kristall; *links*: Sicht auf Zickzack-Struktur; *rechts oben*: Frontalansicht auf die Packung; *rechts unten*: Sicht von oben auf die Packung.

Die Silylethynylreste eines Moleküls schirmen das Acengerüst stark ab (Abbildung 68c). An der Benzoleinheit neben dem Arylsubstituenten ist diese Abschirmung jedoch nicht mehr dominierend, sodass die 8,15-Position eine Angriffsstelle für die Dimerisierung darstellt. Es wird angenommen, dass sich die Einführung sterisch anspruchsvollerer Gruppen in die 7,16-Position aufgrund der vier voluminösen Silylseitengruppen so schwierig gestaltet.

Die Moleküle von **75a-H₄** liegen ebenfalls durch die TIPS-Ethynylseitengruppen isoliert voneinander im Raum. Alle Moleküle liegen versetzt zueinander und gleich orientiert (Abbildung 69). Der Arylsubstituent in 7,16-Position steht auch hier senkrecht zur Acenebene, die Alkyl-H-Atome der vier Alkylsilylseitengruppen wechselwirken hier aber mit den elektronegativen Fluoratomen der CF₃-Gruppen. Durch diese HF-Wechselwirkungen werden die TIPS-Ethynylreste stark verbogen, wodurch auch das Acengerüst stärker abgeschirmt wird. Dennoch konnte eine Dimerisierung nicht unterbunden werden.

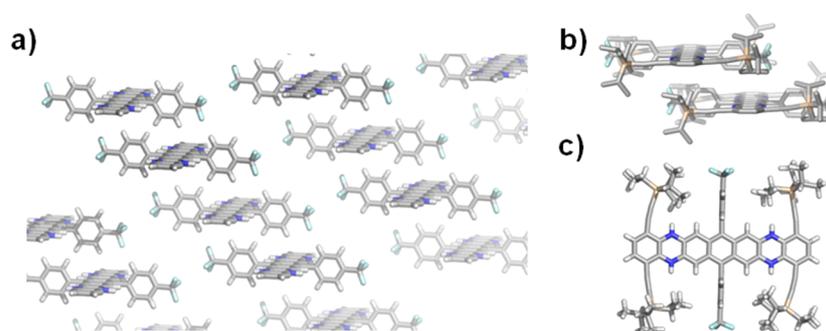


Abbildung 69: Molekulare Packung von Hydroazaheptacen **75a-H₄** im Kristall; *links*: Sicht auf die Stapelung; *rechts oben*: Frontalansicht auf die Packung; *rechts unten*: Sicht von oben auf die Packung.

3.7.4 Zusammenfassung

Die Hexacene konnten durch Einführung von Pyrazineinheiten stabilisiert werden. Oxidation der Tetrahydroheptacene resultierte hingegen in Dimerisierung, die selbst durch sechs Substituenten an drei Benzoleinheiten und zusätzlich zwei Pyrazineinheiten nicht unterdrückt werden konnte. Einziger Beleg für eine intermediäre Bildung waren die beiden Acendimere **69a** und **78a**, welche aus einer Folgereaktion der Oxidation von Hydroazaheptacenen **68a-H₂** und **75a-H₄** hervorgingen und mechanistisch über die Dimerisierung der oxidierten Zwischenstufen **68a** und **74a** verlaufen sollten. Jedoch war es nicht möglich, die Reaktion auf der Acenstufe zu stoppen. Auch die Variation der Substituenten in 7,16-Position blieb wirkungslos. Elektronenarme Substituenten stabilisieren zwar die reduzierte Form des Azaacens, destabilisieren aber die oxidierte Form. Eventuell würde die Einführung von sechs elektronenschiebenden Seitengruppen, welche die oxidierte Form stabilisieren, dieses

Problem umgehen und das Azaheptacen durch Reduktion der Diolzwischenstufe zugänglich machen.

3.8 Acenochalkogenadiazole

In der vorliegenden Arbeit wurde neben einer homologen Reihe von benz- und pyrazinanellierten N-Heteroacenen auch eine Serie von Acenochalkogenadiazolen betrachtet (Abbildung 70).

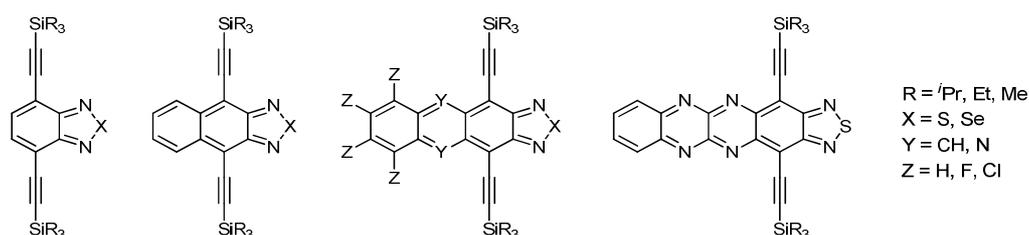


Abbildung 70: Grundkörper der im Folgenden diskutierten Acenochalkogenadiazole.

Diese Klasse von Heteroacenen ist in der Literatur nur wenig auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften, sowie auf ihre Morphologie im Festkörper untersucht worden.⁵⁵ Vorangehende Arbeiten unserer Gruppe zeigten jedoch, dass die silylethinylierten Acenothiadiazole, bis hin zum stabilen Anthraceno- und Phenazinothiadiazol, leicht zugänglich sind und interessante strukturelle Phänomene aufweisen, die einige dieser Verbindungen trotz ihres vergleichsweise kleinen Acenkerns zu vielversprechenden Materialien für die Anwendung in OFETs machen.

3.8.1 Tetrafluorphenazinothiadiazol und Azatetracenothiadiazol

Die im Arbeitskreis Bunz erstmals synthetisierten Acenothiadiazole **11a-c**, **12a-c** und **13a-c** (Abbildung 71) dienen nicht nur als Vorstufe für die Darstellung von großen N-Heteroacenen, sondern sind auch eine eigenständige Klasse.⁹⁶ Allen voran besitzt das TIPS-ethinylsubstituierte Anthracenothiadiazol **13a** zahlreiche Eigenschaften, die das Potential der Acenothiadiazole verdeutlichen. So ist **13a** einfach und günstig in großem Maßstab analytisch rein darstellbar, kann sublimiert werden und ist unter

⁹⁶ A. L. Appleton, *Dissertation*, Georgia Institute of Technology, **2010**.

Raumbedingungen stabil. Weiterhin ordnet es sich im Kristall in einer Ziegelmauerstruktur mit π -stacking zu den nächsten Nachbarn an und besitzt ein über das gesamte Gerüst gleichmäßig verteiltes LUMO bei -3.16 eV, vergleichbar mit dem LUMO des unsubstituierten TIPS-Diazatetracens **17a**.⁵⁴

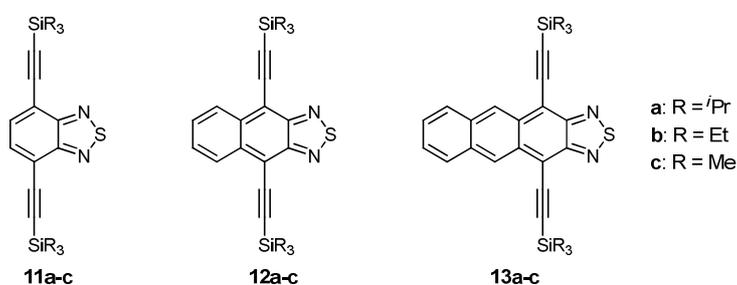


Abbildung 71: Acenothiadiazaole **11a-c**, **12a-c** und **13a-c** nach Bunz *et al.*.

In weiterführenden Arbeiten haben Bunz *et al.* die beiden Phenazinothiadiazaole **80a** und **81a** (Abbildung 72) synthetisiert.⁹⁶ Durch den höheren Stickstoffgehalt im aromatischen Kern und, im Falle von **81a**, eines zusätzlichen elektronischen Effekts durch die Chlorsubstituenten, sind in diesen Materialien die Grenzorbitale stark abgesenkt mit einem LUMO von -4.20 eV für das chlorierte **81c**. Jedoch bewirken die großen Chloratome abermals einen großen Ebenenabstand zu den nächsten Nachbarn im Festkörper.

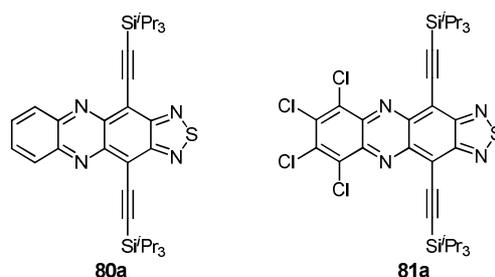


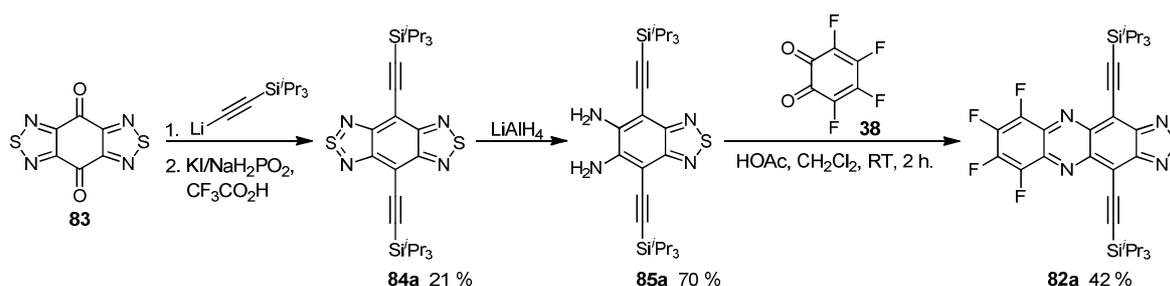
Abbildung 72: Phenazinothiadiazaole **80a** und **81a** nach Bunz *et al.*.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden hier die Verbindungen **80a** und **81a** genauer auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht und basierend auf diesen Resultaten, weitere Derivate dieser Klasse dargestellt. Ziel dabei war es, bei gleichbleibender Verteilung und energetischer Lage der FMOs, den Abstand zu nächsten Nachbarn im Kristall zu minimieren und zugleich die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander zu erhöhen. Dies gelang, wie auch schon für die Azatetracene, durch Austausch der

Chlorsubstituenten gegen das kleinere, elektronegative Fluor. Ein weiterer hier angewendeter Ansatz war es, das anellierte aromatische Gerüst zu vergrößern um die Grenzorbitale weiter abzusenken und zugleich den $\pi\pi$ -Überlapp im Kristall zu erhöhen.

3.8.1.1 Synthese

Der Zugang zum fluorierten **82a** gelang über die Syntheseroute nach Appleton (Schema 36).⁹⁶ Nach Silylethinylierung des literaturbekannten Dions **83** zum Benzobisthiadiazol **84a** konnte einer der beiden Thiadiazolringe durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid selektiv zum *o*-Diamin **85a** aufgebrochen werden. Erste Versuche einer säurekatalysierten Kondensation des *o*-Diamins **85a** mit *o*-Fluoranil **38** ergaben dabei nur Spuren des gewünschten Produkts **82a**.

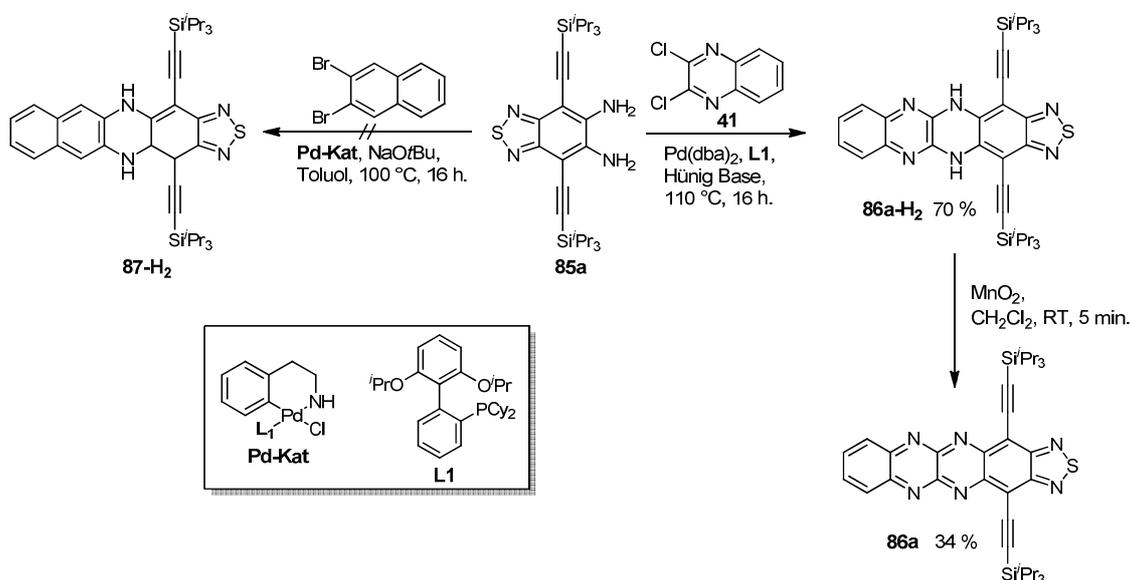


Schema 36: Fünfstufige Synthese der Phenazinothiadiazole **80-82a** via Alkinylierung, reduktiver Ringöffnung, säurekatalysierter Kondensation und Oxidation.

Die Ausbeute der Kondensation konnte jedoch durch Variation der Reaktionsbedingungen optimiert werden. Vorarbeiten von Lemal ergaben, dass *o*-Fluoranil **38** eine hohe Neigung zur photoinduzierten Dimerisierung besitzt⁹⁷ und eine hohe Bereitschaft zur [2+4]-Cycloaddition mit Alkenen und Alkinen zeigt.^{85,86} Um diesen Reaktivitäten entgegenzuwirken, wurde die Kondensation zu **82a** unter Lichtausschluss durchgeführt und eine verdünnte Lösung von *o*-Fluoranil **38** langsam zum Diamin **85a** hinzugegeben. Hierdurch konnten Ausbeuten von bis zu 42 % erreicht werden.

⁹⁷ V. Kumar, D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5017-5021.

Um zum Azatetracenothiadiazol **86a** zu gelangen, also das anellierte Gerüst um einen Ring zu vergrößern, wurde das Diamin **85a** mit 2,3-Dichlorchinoxalin **41** Pd-katalysiert zur Dihydroverbindung **86a-H₂** gekuppelt (Schema 37). Nach Oxidation mit aktiviertem Braunstein entstand **86a**, wobei es sich bei der säulenchromatographischen Aufreinigung teilweise wieder zu **86a-H₂** zersetzte und daher nur in maximal 34 % Ausbeute zugänglich war. Die Zersetzung zur Dihydroverbindung ist durch Dünnschichtchromatographie, HR-ESI und ¹H-NMR Spektroskopie belegt. Überdies zerfiel das Produkt schon nach kurzer Zeit in Lösung und nach wenigen Wochen im Festkörper. Erneut zeigte sich, dass die größeren Acensysteme mit zwei benachbarten Pyrazineinheiten sehr instabil sind und sich reaktiv zersetzen.



Schema 37: Synthesevorhaben zur Darstellung der Azatetracenothiadiazole **87a** und **86a** via Pd-katalysierter Kupplung und Oxidation.

Deshalb wurde versucht den Stickstoffgehalt im System zu reduzieren, indem das Diamin **85a** mit *o*-Dibromnaphthalin via Pd-Kupplung umgesetzt wurde. Selbst unter Verwendung der Präkatalysatoren nach Buchwald war das Diazatetracenothiadiazol **87-H₂** nicht zugänglich.

3.8.1.2 Optische und elektronische Eigenschaften

In Abbildung 73 sind die normierten Absorptionsspektren der Phenazinothiadiazole **80-82a** aufgetragen und dem Schwefelanalogon **13a** gegenübergestellt. Die optischen und elektrochemischen Messungen hierzu sind in Tabelle 9 zu finden.

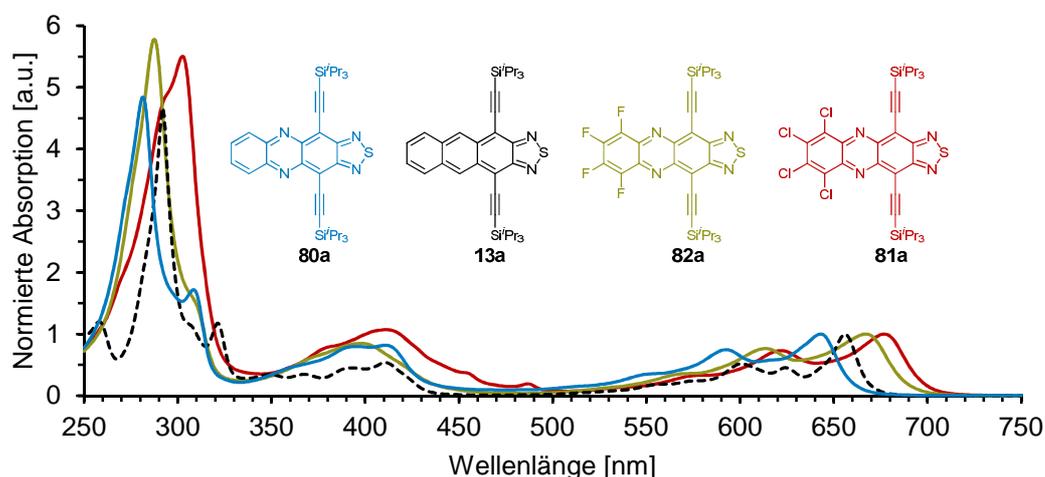


Abbildung 73: Normierte Absorptionsspektren der Phenazinothiadiazole **80-82a** im Vergleich zu Anthracenothiadiazol **13a** in *n*-Hexan.

Die Feinstrukturen der einzelnen Absorptionsspektren von **80-81a** sind sich ähnlich und unterscheiden sich nur wenig von dem UV/Vis-Spektrum des Anthracenothiadiazols **13a**. Durch Austausch einer Benzol- gegen eine Pyrazineinheit erfährt **80a**, im Vergleich zum Anthracenothiadiazolderivat **13a**, eine leichte hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums λ_{\max} um 13 nm und einen Verlust der Absorptionseffizienz um 24 %. Halogenierung am äußeren Ring bewirkt dagegen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima.

Tabelle 9: Optische und elektrochemische Eigenschaften der Acenothiadiazole **80-82a** und **13a**.

Verbindung	$\lambda_{\max}/\text{Abs}$ [nm]	λ_{\max}/Em [nm]	ϵ [$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$]	Stokes shift [cm^{-1}]	$E^{0/-1}$ [V] ^{a)}	$E^{-1/-2}$ [V] ^{a)}	$E_{\text{LUMO, Exp}}$ [eV] ^{b)}	$E_{\text{LUMO, DFT}}$ [eV] ^{c)}
80a	643	651	17 201	191	-0.83	-1.47	-4.27	-3.85
13a	656	662	22 636	138	-1.15	-1.80	-3.95	-3.40
82a	667	679	25 851	265	-0.57	-1.29	-4.53	-4.23
81a	677	687	19 892	215	-0.62	-1.22	-4.48	-4.20

a) In THF, Fc/Fc⁺ als Referenz, Au-Elektrode; b) $E_{\text{LUMO, Exp}} = -(E^{0/-1} + 5.1 \text{ eV})$;⁸¹ c) Gerechnet mit TMS-Gruppen, Spartan'10.

Zu erklären sind diese Verschiebungen anhand der in Abbildung 74 dargestellten Grenzorbitale. Diese sind jeweils über den gesamten Acenkern verteilt, wobei die HOMOs im Vergleich zu den jeweiligen LUMOs einen höheren Orbitalkoeffizienten am ethinylsubstituierten Ring aufweisen und zugleich einen geringeren Orbitalkoeffizienten an der endständigen Benzoleinheit besitzen. Die LUMOs sind vorwiegend über die Acenachse verteilt. **13c** und **80c** unterscheiden sich strukturell nur durch eine Pyrazineinheit, welche erwartungsgemäß die Absenkung der Grenzorbitale bewirkt. Das HOMO wird dabei jedoch um -0.04 eV stärker abgesenkt als das LUMO, weshalb die Energielücke von **80c** geringfügig größer ist als bei **13c** und die hypsochrome Verschiebung im UV/Vis-Spektrum erklärt. Durch Einführung von elektronenziehenden Substituenten im äußeren Ring erfahren die Grenzorbitale eine weitere energetische Absenkung, wobei die jeweiligen HOMOs wegen der disjunkten Orbitalverteilung weniger effektiv stabilisiert werden als die zugehörigen LUMOs. Dies führt zu der beobachteten bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima von **81a** und **82a**. Das fluoriierte **82c** besitzt dabei das am stärksten stabilisierte LUMO mit nur -4.23 eV.

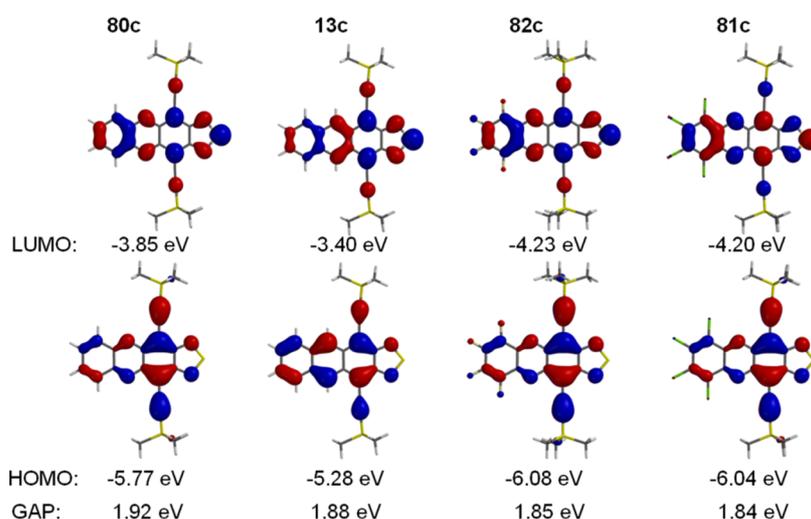


Abbildung 74: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der Acenothiadiazole **80-82c** und **13c** im Vakuum.

Die theoretisch ermittelten LUMOs wurden mit den Reduktionspotentialen verglichen, welche aus elektrochemischen Messungen zugänglich waren (THF, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, Fc/Fc $^+$, Au-Elektrode). Das erste Reduktionspotential der einzelnen Acenothiadiazole korreliert gut mit den quantenchemisch berechneten LUMO Werten, wobei die

experimentellen Daten um 0.28-0.55 eV abweichen (Tabelle 9). Zusätzlich zeigt die graphische Auftragung der gerechneten LUMO Werte gegen die gemessenen ersten Reduktionspotentiale, dass die erhaltenen Werte, wie für die Azaacene, näherungsweise linear voneinander abhängen. (Abbildung 75).

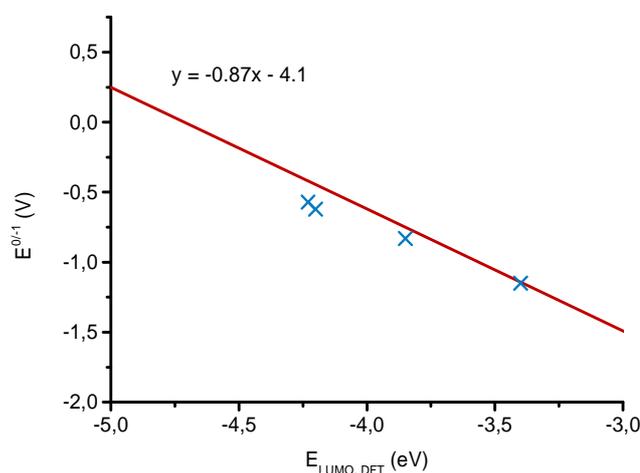


Abbildung 75: Korrelation des ersten Reduktionspotentials der Acenothiadiazole **80-82a** und **13a** mit deren berechneten LUMO Werten (Spartan '10, TMS statt TIPS). Die rote Gerade zeigt die lineare Beziehung zu den größeren Azaacenen.⁹²

Somit kann angenommen werden, dass auch für diese Verbindungsklasse das erste Reduktionspotential anhand der quantenchemisch errechneten LUMO-Werte vorhergesagt werden kann.⁹²

Auch für die Acenothiadiazole korreliert die Energielücke mit der Farbe in Lösung (Abbildung 76, links). Unter UV-Licht emittieren sie dagegen alle im roten Bereich (Abbildung 76, rechts).



Abbildung 76: Bilder der Acenothiadiazole in Methylenchlorid (von links nach rechts: **80a**, **13a**, **82a**, **81a**); *links*: Tageslicht; *rechts*: UV-Lampe (365 nm).

Die Emissionsspektren in Abbildung 77 (links) spiegeln die Maxima der zugehörigen Absorptionsspektren wieder und weisen eine deutliche Schulter im energiearmen Bereich des Spektrums auf. Auch hier ähneln die Spektren der Phenazinothiadiazole **80-82a** dem Spektrum des Anthracenothiadiazols **13a**, wobei letzteres eine ausgeprägtere Schulter besitzt. Infolge des rigiden Acenkerns besitzen alle Materialien eine geringe Stokes-Verschiebung. Dabei fällt die Verschiebung des Anthracenothiadiazols **13a** am geringsten aus, gefolgt vom Phenazinothiadiazol **80a** (Tabelle 9).

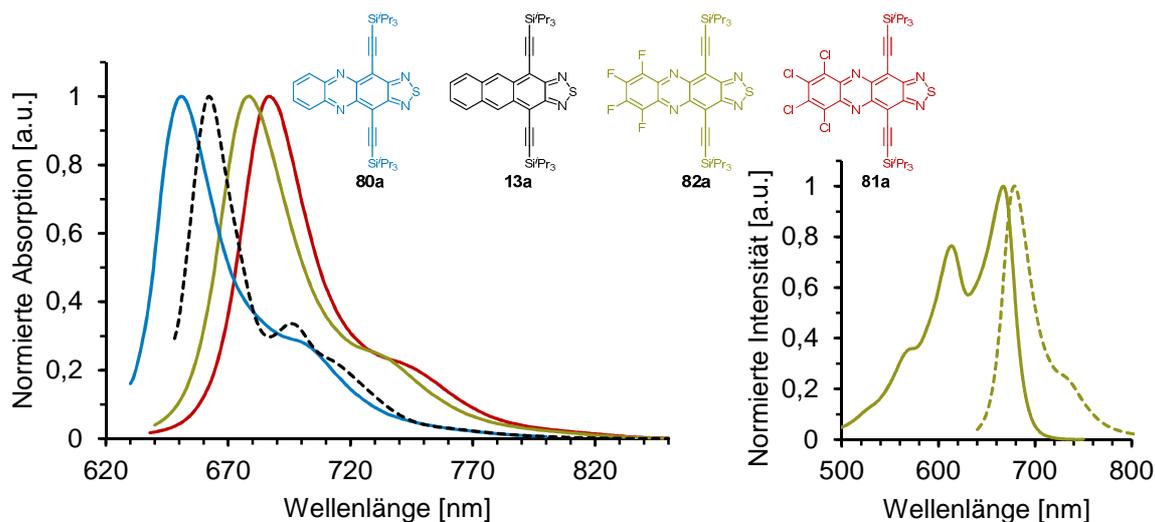


Abbildung 77: *links:* Normierte Emissionsspektren der Phenazinothiadiazole **80-82a** im Vergleich zu Anthracenothiadiazol **13a** in *n*-Hexan; *rechts:* Visualisierung der Stokes-Verschiebung von **82a** in *n*-Hexan.

Neben den optischen Eigenschaften in Lösung wurden die Festkörpereigenschaften der einzelnen Phenazinothiadiazole **80-82a** untersucht. Hierfür wurden Absorptionsspektren im Film (rotationsbeschichtet aus Toluol auf einen Glasobjektträger) gemessen (Abbildung 78). Die Spektren zeigen für alle Verbindungen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionskante und eine verbreiterte Feinstruktur, was auf koplanare $\pi\pi$ -Aggregation im Festkörper deutet. Im Film behält das unsubstituierte **80a** seine Feinstruktur größtenteils bei, wohingegen die halogenierten **81a** und **82a** eine deutliche Veränderung der relativen Bandenhöhen zueinander aufzeigen.

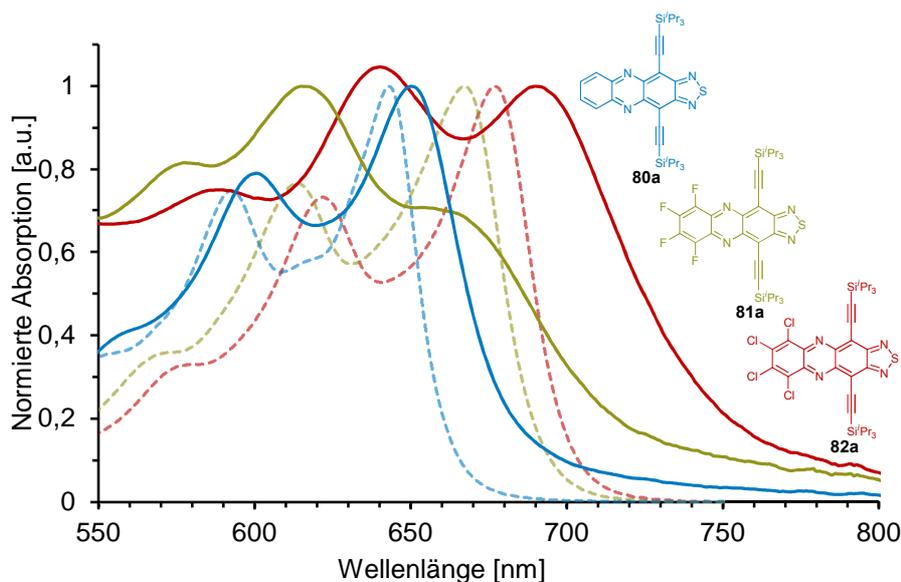


Abbildung 78: Absorptionsspektren der Phenazinothiadiazole **80-82a** im Film (durchgezogene Linien) und in *n*-Hexan (gestrichelte Linien).

Neben den soeben beschriebenen Phenazinothiadiazolen **80-82a** sollen an dieser Stelle die optischen und elektronischen Eigenschaften von Azatetracenothiadiazol **86a** und dessen Dihydrovorstufe **86a-H₂**, sowie das Bisthiadiazol **84a**, welches als Vorstufe für die Phenazinothiadiazole **80-82a** dient, beschrieben werden. In Abbildung 79 sind Absorptions- und Emissionsspektrum der Dihydroverbindung **86a-H₂**, sowie das Absorptionsspektrum von **86a** zu sehen.

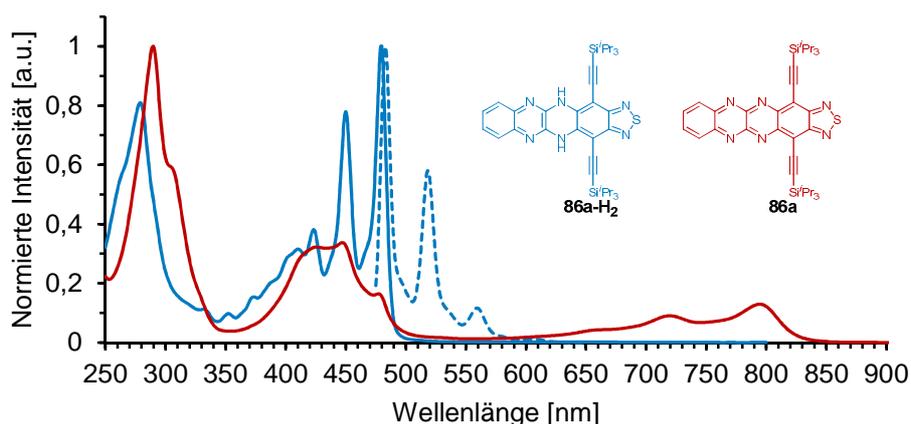


Abbildung 79: Normiertes Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) von **86a-H₂** in *n*-Hexan (blau) im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Oxidationsprodukts **86a** in *n*-Hexan (rot).

Das Absorptionsmaximum λ_{\max} des Dihydroazaacens **86a-H₂** liegt bei 480 nm und wird vom zugehörigen Emissionsspektrum wiedergespiegelt, welches vier feinaufgelöste Banden besitzt. Zudem ist auch hier nur eine geringe Stokes-Verschiebung vorhanden. Das Absorptionsmaximum λ_{\max} des oxidierten Azatetracenothiadiazols **86a** liegt bei 795 nm und befindet sich folglich zwischen dem unsubstituierten TIPS-Tetraazapentacen **29b** und dem TIPS-Tetraazahexacen **58a**. Die Bande bei 450 nm ist aufgrund der Instabilität von **86a** durch die Banden der Dihydroverbindung **86a-H₂** überlagert.

Das LUMO von **86c** ist gleichmäßig über den gesamten Acenkern verteilt, wohingegen die Orbitalkoeffizienten des HOMOs, wie auch bei den Azaacenen, vorwiegend am ethinylierten Ring liegen (Abbildung 80). Die Verbindung weist ferner ein LUMO von -4.31 eV ($E^{0/-1} = -0.43$ V) auf, was selbst unter den Werten des Hexaazahexacens **63c** liegt.

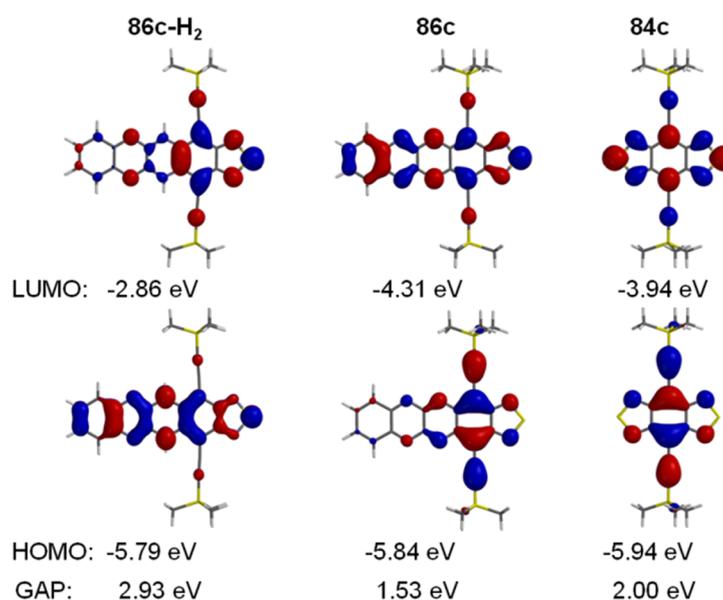


Abbildung 80: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der (Dihydro-)Acenothiadiazole **86c-H₂**, **86c** und **84c** im Vakuum.

So ist der Ansatz, neben Pyrazinringen, elektronenziehenden Substituenten und größeren anellierten Acengerüsten, auch Thiadiazole einzuführen, vielversprechend bezüglich der Darstellung von stabilen Elektronentransportmaterialien. Nicht zuletzt ist dies anhand des Benzobisthiadiazols **84c** zu erkennen, dessen berechnete LUMO-Energie bei -3.94 eV liegt, wobei das System aus nur drei anellierten Ringeinheiten

besteht. Zum Vergleich besitzt das Naphthothiadiazol **12c** nur ein LUMO von -3.31 eV (Abbildung 81). Das Anthracenothiadiazol **13c** besitzt ein LUMO von -3.49 eV und das oben beschriebene Phenazinothiadiazol **80c** besitzt ein LUMO von -3.85 eV.

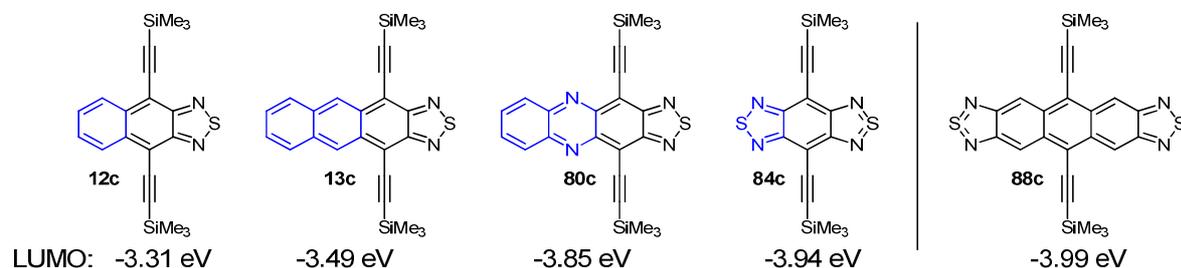


Abbildung 81: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der LUMO Werte verschiedener Acenothiadiazole.

Das Benzobisthiadiazol **84c** besitzt allerdings ein kleines π -System, was für einen Ladungstransport negativ zu werten ist. Eine überaus interessante Verbindung stellt demnach das Anthracenobisthiadiazol **88c** dar.

3.8.1.3 Kristallstrukturanalyse

Von den drei Phenazinothiadiazolen **80-82a** konnten Kristalle erhalten und vermessen werden. Die Einkristallstrukturen wurden der literaturbekannten Kristallstruktur des Anthracenothiadiazols **13a** gegenübergestellt.

Die Zellparameter der Phenazinothiadiazole **80-82a** und des Anthracenothiadiazols **13a** sind ähnlich (Tabelle 10). Alle Acenothiadiazole liegen in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\bar{P}1$ vor und besitzen ähnliche Gitterkonstanten.

Tabelle 10: Kristallstrukturdaten der Acenothiadiazole **80-82a** und **13a**.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
13a	$\bar{P}1$	8.200	13.15	17.19	78.04	81.53	80.55
80a	$\bar{P}1$	8.899	12.51	16.60	71.33	82.10	80.70
81a	$\bar{P}1$	7.825	14.28	17.16	83.19	80.73	81.49
82a	$\bar{P}1$	8.128	14.27	17.09	66.85	78.53	80.64
86a-H₂	$\bar{P}1$	7.609	15.03	18.54	113.0	99.44	91.82
86a	$\bar{P}1$	7.618	14.39	17.39	98.35	94.93	103.7

Wie die meisten größeren Azaacene packen die Phenazinothiadiazole **80-82a** und das Anthracenothiadiazol **13a** in einer zweidimensionalen Ziegelmauerstruktur (Abbildung 82, links), wobei auch hier die Moleküle in der dritten Dimension durch die sterisch anspruchsvollen TIPSA-Gruppen voneinander isoliert sind (Abbildung 82, rechts). Der Versatz zwischen den einzelnen Ebenen ist hier deutlicher ausgeprägt, sodass die Nachbarmoleküle zweier Ebenen einen geringeren Überlapp besitzen. Die Ziegelmauerstruktur ist dirigiert durch die sterisch abschirmenden TIPSA-Gruppen, welche die Moleküle innerhalb einer Ebene und zwischen zwei Ebenen auf Distanz halten. Die hier dargestellten Acenothiadiazole **80-82a** und **13a** bilden innerhalb einer Ebene Kopf-zu-Kopf Dimere, wobei das Phenazinothiadiazol **80a** durch seinen deutlichen vertikalen Versatz innerhalb eines Dimers auffällt (Abbildung 82c). Anhand der Packung der Phenazinothiadiazole **80-82a** und deren Ebenenabständen, die zwischen 3.50 Å (**81a**) und 3.21 Å (**82a**) liegen, ist folglich auch die Verbreiterung und Rotverschiebung des Festkörperabsorptionsspektrums in Abbildung 78 zu erklären. Je kleiner der Abstand ist, desto breiter und rotverschobener das Signal.

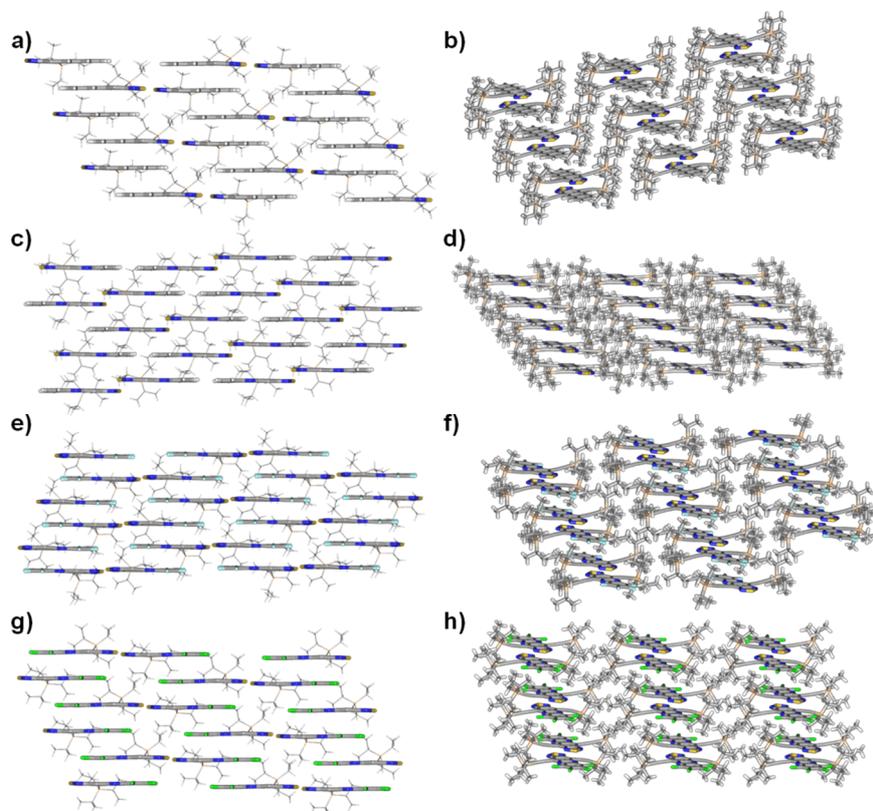


Abbildung 82: Molekulare Packung der Acenothiadiazole im Kristall (von oben nach unten: **13a**, **80a**, **81a**, **82a**); *links*: Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; *rechts*: Frontalansicht auf die Packung.

Werden **13a** und **80a** genauer betrachtet ist der ansteigende Versatz zwischen den Kopf-zu-Kopf Dimeren, welcher mit dem Austausch der mittleren Benzoleinheit durch eine Pyrazineinheit einhergeht, deutlich zu erkennen (Abbildung 83 oben). Der vertikale Abstand zwischen den jeweiligen Dimeren erhöht sich von 0.28 Å (**13a**) auf 1.50 Å (**80a**). Der Abstand zwischen zwei Ebenen sinkt jedoch durch Einführung der Pyrazineinheit auf 3.30 Å bzw. 3.29 Å ab, weshalb sich die Moleküle von **80a** bis zu 0.09 Å näher kommen. Zudem liegen sie weniger verzerrt vor. Der Überlapp zwischen den einzelnen Molekülen ist bei dem Phenazinothiadiazol **80a** deutlich geringer als bei **13a** (Abbildung 83c, d). Außerdem liegen die Kopf-zu-Kopf Dimere von **80a** mit 3.04 Å (NN-Abstand) etwas weiter auseinander als die Dimere von **13a** (2.94 Å, NN-Abstand).

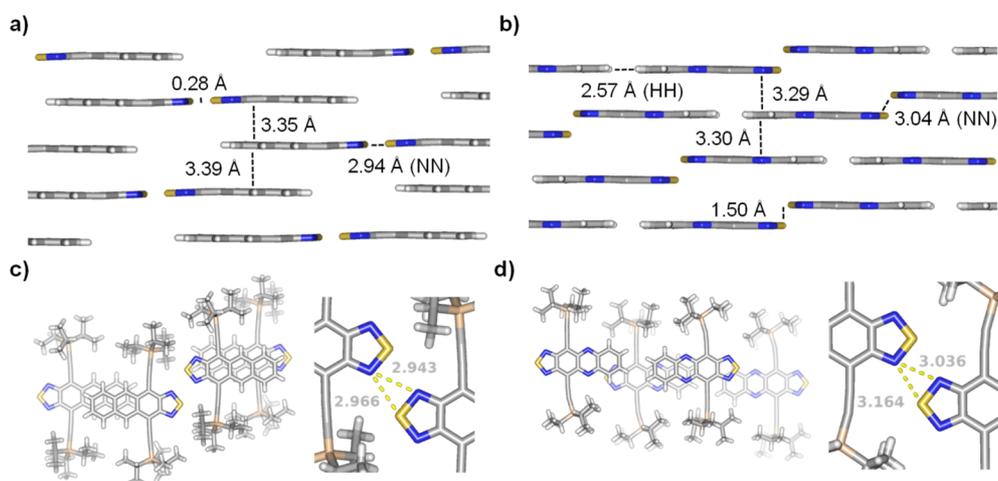


Abbildung 83: Molekulare Packung der Acenothiadiazole **13a** (links) und **80a** (rechts) im Kristall; **oben:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **unten:** Sicht von oben auf die Packung.

Bei den halogenierten Phenazino-derivaten **81a** und **82a** ist der Versatz eines Kopf-zu-Kopf Dimers innerhalb einer Ebene mit 0.27 Å (**82a**) bzw. 0.35 Å (**81a**) deutlich geringer ausgeprägt als bei **80a** (Abbildung 84). Im fluorierten **82a** (Abbildung 84, links) liegen die Ebenen 3.21 Å und 3.31 Å auseinander, was auch hier zu einer Verzerrung der Moleküle führt. Zwischen den endständigen fluorierten Aromaten und der Pyrazineinheit von zwei übereinanderliegenden Molekülen bestehen starke π - π -Wechselwirkungen. Wie in Abbildung 83c zu sehen ist der Überlapp zwischen einem Kopf-zu-Kopf Dimer und zwei Molekülen einer darunter liegenden Ebenen nicht ideal. So ist der Überlapp im Wechsel stark ausgeprägt und gering. Die NN-Abstände in einem Dimer liegen mit 2.99 Å zwischen den Abständen von **13a** und **80a**.

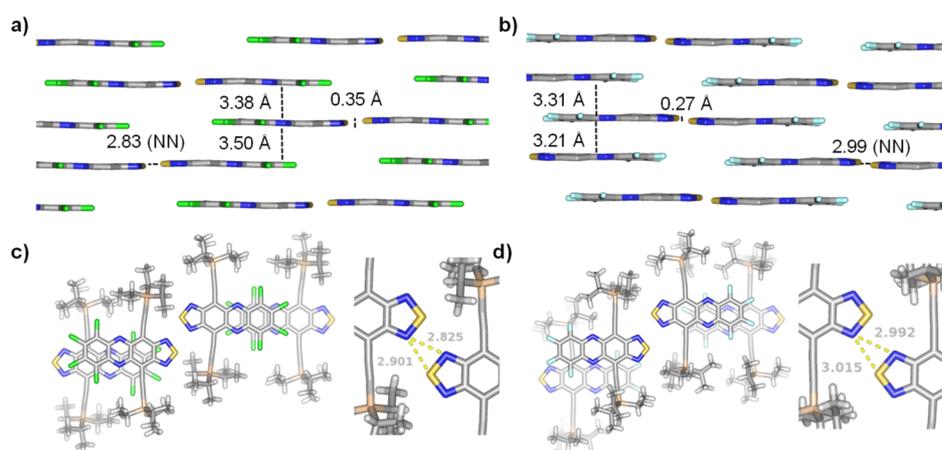


Abbildung 84: Molekulare Packung der Acenothiadiazole **82a** (links) und **81a** (rechts) im Kristall; **oben:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **unten:** Sicht von oben auf die Packung.

Das chlorierte **81a** (Abbildung 84, rechts) besitzt aufgrund seiner Chlorsubstituenten den größten Ebenenabstand mit bis zu 3.50 Å, zeigt jedoch das beste Überlappungsintegral der hier diskutierten Acenothiadiazole und den geringsten NN-Abstand zwischen den einzelnen Kopf-zu-Kopf Dimeren einer Ebene. Aus dem höheren Ebenenabstand folgt zudem eine geringere Verzerrung der einzelnen Moleküle.

Geht man davon aus, dass Moleküle im Film auf einem Glasobjektträger ähnlich aggregieren wie im Kristall, können die Festkörperabsorptionsspektren aus Abbildung 78 anhand der hier besprochenen Kristallstrukturen erklärt werden. So besitzt das Phenazinothiadiazol **80a** mit 3.35 Å und 3.39 Å zwar kleinere Ebenenabstände als das chlorierte **81a** (3.38 Å und 3.50 Å), jedoch ist der Überlapp der einzelnen Moleküle zweier Ebenen bei **80a** äußerst gering. Dies geht einher mit der größeren Rotverschiebung des Festkörperabsorptionsspektrums von **81a**. Der hohe Überlapp kompensiert folglich den größeren Ebenenabstand. Das chlorierte **81a** besitzt im Festkörperabsorptionsspektrum ähnliche Rotverschiebungen und Absorptionsbandenverbreiterungen wie das fluorierte **82a**, welches zwar geringere Ebenenabstände besitzt, jedoch wiederum einen geringeren Überlapp zwischen den Ebenen besitzt. An dieser Stelle soll jedoch nochmals erwähnt werden, dass die Struktur im Kristall nur bedingt mit der Morphologie im Film gleichzusetzen ist.

86a-H₂, welches aufgrund der gleichmäßigen Verteilung und der Lage seines HOMOs als p-Halbleiter interessant sein könnte, packt wie die Acenothiadiazole **80-82a** und **13a** im Ziegelmauermotiv mit Isolation der π -Systeme in der dritten Dimension (Abbildung 85). Auch hier ordnen sich die Moleküle zu Kopf-zu-Kopf Dimeren an mit

Überlapp zu den Molekülen der benachbarten Ebene. Jedoch ist der Ebenenabstand mit 3.44 Å und 3.45 Å hoch. Die Anordnung von **86a** ist der Dihydrovorstufe **86a-H₂** sehr ähnlich. Deutliche Unterschiede sind dagegen im Detail zu erkennen. Der vertikale Versatz eines Kopf-zu-Kopf Dimers beträgt hier 1.85 Å. Dennoch bestehen zwischen den Thiadiazolringen noch Wechselwirkungen (NN-Abstand 3.30 Å), wobei sie weiter voneinander entfernt liegen als bei **86a-H₂** (NN-Abstand 3.02 Å).

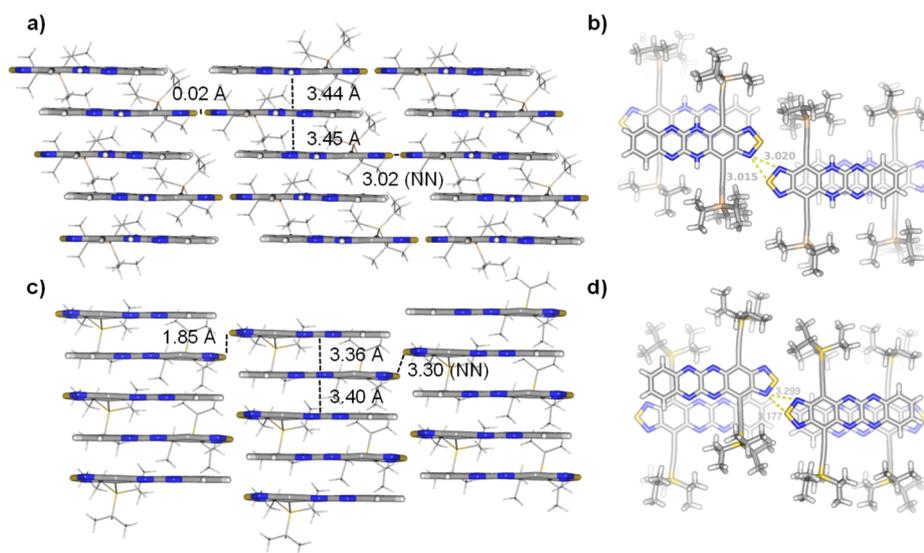


Abbildung 85: Molekulare Packung der (Dihydro-)Acenothiadiazole **86a-H₂** (oben) und **86a** (unten); **links:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **rechts:** Sicht von oben auf die Packung.

Insgesamt ordnen sich die Moleküle von **86a** als eindimensionale Stapel an, mit abwechselnder Orientierung zwischen den Ebenen. Dabei überlappt ein Molekül fast perfekt mit seinem oberen Nachbarmolekül (Ebenenabstand 3.36 Å) und überlappt dagegen nicht mit dem Nachbarmolekül der unteren Ebene (Ebenenabstand 3.40 Å).

3.8.1.4 Zusammenfassung

Anhand der hier aufgeführten Daten ist es möglich, erste Rückschlüsse auf die materialwissenschaftliche Anwendbarkeit der Acenothiadiazole zu ziehen. **80-82a** sind selbst nach monatelanger Lagerung unter Raumbedingungen stabil, wohingegen sich das höhere Homologe **86a** schon nach kurzer Zeit zersetzt. Optische Messungen in Lösung zeigen für die Phenazinothiadiazole **80-82a** ähnliche Eigenschaften, hingegen ist aus den Festkörperabsorptionsspektren zu erkennen, dass **81a** und **82a** aggregieren, was durch die Packung im Kristall erklärt werden kann. Auch bezüglich

der elektrochemischen Daten und quantenchemischen Rechnungen setzen sich **81a** und **82a** von **80a** ab, da ihre LUMO Werte mit -4.20 eV (**81c**) und -4.23 eV (**82c**) energetisch sehr tief liegen. **86c** besitzt mit -4.31 eV das energetisch tiefste LUMO aller hier untersuchten Heteroacene. Das Problem der Stabilität ist womöglich durch Variation der Position von Pyrazineinheiten und Silylethynylgruppen in den Griff zu bekommen.

3.8.2 Benzochalkogenadiazole

Basierend auf den Arbeiten zu den Thiadiazolen wurde gemeinsam mit Coombs ein Weg gesucht, die Eigenschaften dieser Materialien hinsichtlich der Ladungsträgerinjektion und des Ladungstransports zu optimieren. Die Chalkogenadiazole wurden hierzu auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften, sowie Festkörpermorphologie untersucht. Neben Acenothiadiadzolderivaten, die beispielsweise als „niedermolekulare Moleküle“ in der Organischen Elektronik, als Akzeptoreinheiten in Polymeren^{98,99} oder als optische Metallsensoren¹⁰⁰ Anwendung finden, erlangten in den letzten Jahren auch die Oxa-¹⁰¹ und Selenadiazole¹⁰² größeres Interesse für optische und elektronische Anwendungen. Dennoch gibt es bis heute nur wenige detaillierte Vergleichsstudien der photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften die durch die Heteroatome O, S und Se hervorgerufen werden.¹⁰³ So widmet sich dieser Teil der Arbeit der systematischen Untersuchungen einer Serie von silylalkinylsubstituierten Chalkogenadiazolen. Um die Resultate nicht durch weitere Faktoren zu überlagern, wurden hierfür die Benzochalkogenadiazole als kleinste Klasse der Acenochalkogenadiazole herangezogen.

⁹⁸ D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.

⁹⁹ N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 732-742.

¹⁰⁰ J. J. Bryant, B. D. Lindner, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, *78*, 1038-1044.

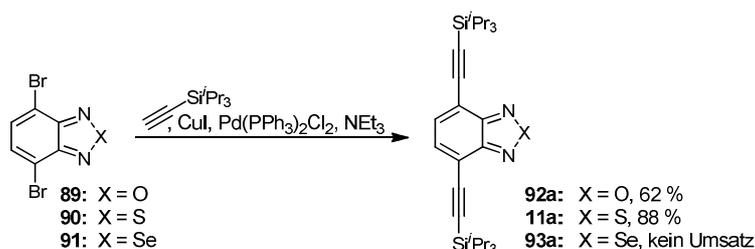
¹⁰¹ E. Pazos, O. Vazquez, J. L. Mascarenas, M. Eugenio Vazquez, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3348-3359.

¹⁰² Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923.

¹⁰³ R. M. Osuna, R. P. Ortiz, T. Okamoto, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7488-7496.

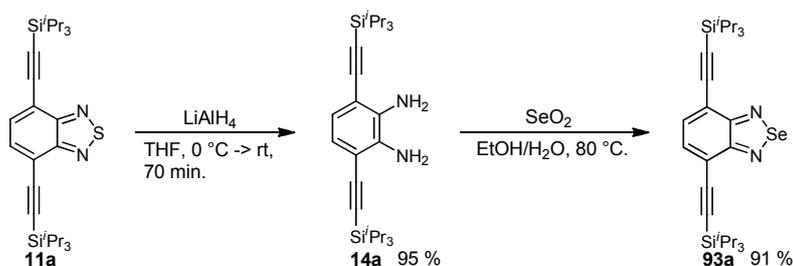
3.8.2.1 Synthese

Das silylethynylsubstituierte Benzofurazan **92a**¹⁰⁴ wurde durch Coombs bereitgestellt und, wie das literaturbekannte S-Analogon **11a**,⁵⁵ durch Einführung der löslichkeitsfördernden Silylethynylgruppen *via* Sonogashira-Kupplung an das korrespondierende Dibromchalkogenadiazol **89** erhalten. Dies gelang sowohl für das Benzofurazan **92a** als auch für das Benzothiadiazol **11a** in guten Ausbeuten (Schema 38).



Schema 38: Pd-katalysierte Synthese der Benzochalkogenadiazole **92a** und **11a**.

Die Darstellung des Selenderivats **93a** misslang über diese Route und wurde deshalb über reduktive Ringöffnung des silylethynylsubstituierten Benzothiadiazols **11a** und anschließender Kondensation des entstandenen Diamins **14a** mit SeO_2 dargestellt (Schema 39). Dieser literaturbekannte „Umweg“ zu Selenadiazolen führte in exzellente Ausbeuten zum gewünschten Produkt **93a**.¹⁰⁵



Schema 39: Zweistufige Synthese von Selenadiazol **93a** *via* reduktiver Ringöffnung und Kondensation mit SeO_2 .

¹⁰⁴ B. A. Coombs, B. D. Lindner, R. M. Edkins, F. Rominger, A. Beeby, U. H. F. Bunz, *New J. Chem.* **2012**, 36, 550-553.

¹⁰⁵ Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6749-6755.

Obwohl Benzotelluradiazole literaturbekannt sind,¹⁰⁶ misslingen die Versuche unter diesen oder ähnliche Bedingungen mit TeO₂ oder TeCl₄ das Telluranalogon zu erzeugen.

3.8.2.2 Optische und elektronische Eigenschaften

Die Benzochalkogenadiazole **11a**, **92a** und **93a** sind in *n*-Hexan löslich und besitzen eine Fluoreszenz im blauen Bereich des Farbspektrums, welche für das Selenadiazol **93a** sehr schwach ausgeprägt ist (Abbildung 86).



Abbildung 86: Bilder der Benzochalkogenadiazole in *n*-Hexan unter einer UV-Lampe (365 nm) (von links nach rechts: **92a**, **11a** und **93a**).

So scheint das schwere Selenatom die Fähigkeit des Diazols Licht zu absorbieren und zu emittieren deutlich zu verringern. Dies ist sowohl anhand der Quantenausbeuten von **93a** ($\Phi_f = 0.04$), als auch durch den Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 12500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) ersichtlich (Tabelle 11).

Tabelle 11: Photophysikalische Eigenschaften von **11a**, **92a** und **93a** in *n*-Hexan.

Verbindung	$\lambda_{max/Abs}$ [nm]	$\lambda_{max/Em}$ [nm]	ϵ [$\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$]	Stokes shift [cm^{-1}]	$\Phi_f \pm 0.1$	τ_f [ns] ($\pm 0.1 \text{ ns}$)	k_f [ns^{-1}] ^{a)} ($\pm 14 \%$)
92a	372	425	19 900	3350	0.76	3.4	0.22
11a	384	441	20 600	3370	0.83	5.1	0.16
93a	412	480	12 500	3440	0.04	1.1	0.14

a) $k_f = \Phi_f/\tau_f$

¹⁰⁶ A. F. Cozzolino, J. F. Britten, I. Vargas-Baca, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 6, 181-186.

Die Auftragung der Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) in Abbildung 87 zeigt eine ähnliche Feinstruktur für die drei Chalkogenadiazole **11a**, **92a** und **93a** mit einer Schulter im langwelligeren Bereich der Absorptionsmaxima λ_{\max} . Die kurzwelligeren Absorptionsbanden von **11a** und **93a**, die vermutlich vom $S_0 \rightarrow S_2$ stammen, besitzen eine höhere Auflösung in der Feinstruktur als die breiteren Banden der zugehörigen Absorptionsmaxima λ_{\max} ($S_0 \rightarrow S_1$).

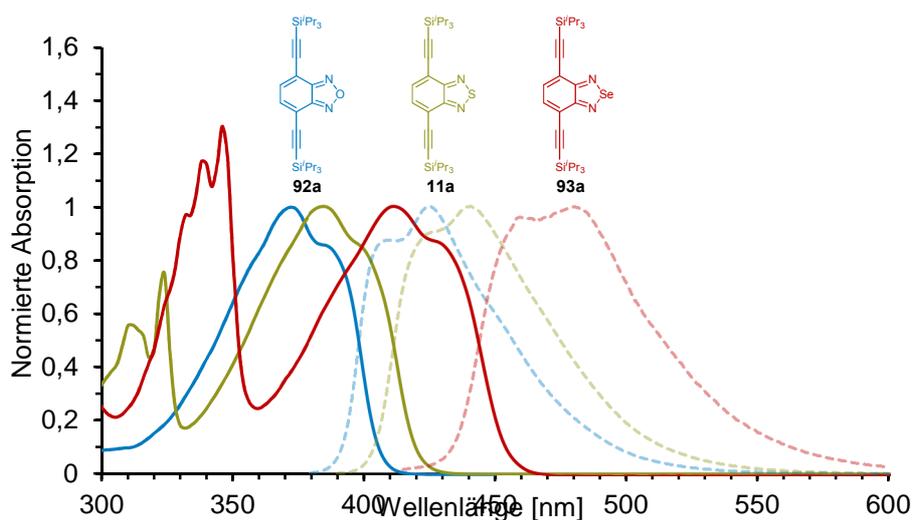


Abbildung 87: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der Benzochalkogenadiazole **11a**, **92a** und **93a** in *n*-Hexan.

Dies weist auf einen Charge-Transfer zwischen den Ethinylsubstituenten und dem elektronenarmen Heteroaromaten hin, was anhand der Grenzorbitalkoeffizienten in Abbildung 88 veranschaulicht ist. Zudem ist ein klarer Trend in der Verschiebung der Absorptionsmaxima λ_{\max} zu beobachten, welcher dem Chalkogenatom zugerechnet werden kann. Mit Austausch des Heteroatoms von O (372 nm) über S (384 nm) nach Se (412 nm) erfährt λ_{\max} eine bathochrome Verschiebung, welche vom S zum Se deutlich größer ist als vom O zum S. Diese Abnahme in der $S_0 \rightarrow S_1$ Bande ist auch anhand der Emissionsspektren der Chalkogenadiazole **11a**, **92a** und **93a** (Abbildung 87, gestrichelte Linien) zu sehen, welche die Feinstruktur der Absorptionsmaxima λ_{\max} , einschließlich der Schulter, widerspiegeln. Die Stokes-Verschiebung ist bei allen Benzochalkogenadiazolen mit $3350\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$ groß, wobei sie mit der Größe des Heteroatoms steigt.

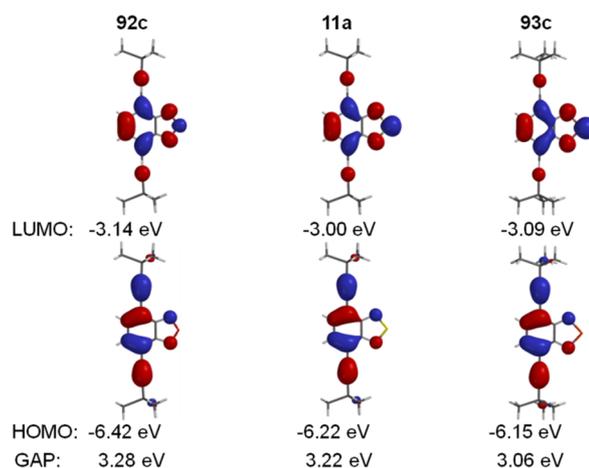


Abbildung 88: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der Benzochalkogenadiazole **11c**, **92c** und **93c** im Vakuum.

Die Analyse der quantenchemisch berechneten FMOs für die Chalkogenadiazole **11c**, **92c** und **93c** zeigt, dass sich die Orbitalkoeffizienten der HOMOs sehr ähnlich sind, wohingegen die LUMOs in der Reihe O \rightarrow S \rightarrow Se eine höhere Elektronendichte am Chalkogenatom aufweisen. Die bathochrome Verschiebung in den Absorptionsspektren ist vorwiegend der Destabilisierung der HOMO-Energien zuzurechnen, welche mit der Variation des Chalkogenatoms einhergeht (Abbildung 88). Für die LUMO-Energien ist es hingegen schwer einen Trend auszumachen, da diese vom Benzofurazan **92c** zum Benzothiadiazol **11c** destabilisiert, vom Benzothiadiazol **11c** zum Benzoselenadiazol **93c** hingegen stabilisiert werden.

3.8.2.3 Kristallstrukturanalyse

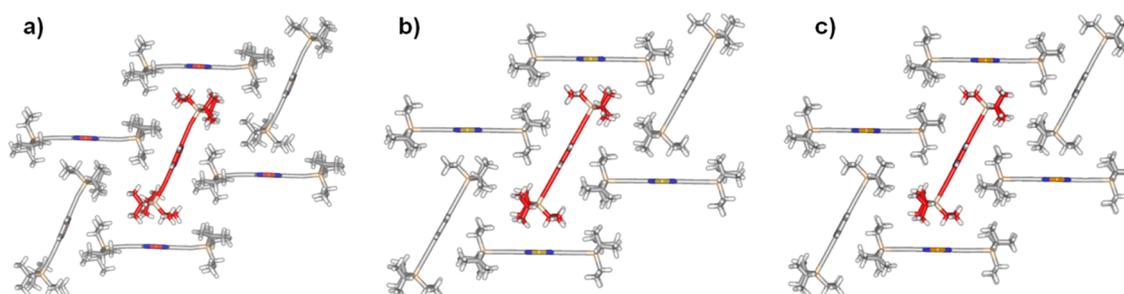
Die Benzochalkogenadiazole **11a**, **92a** und **93a** zeigen eine starke Neigung zur Kristallisation, sodass Kristallstrukturanalysen von allen drei Verbindungen zugänglich waren und an dieser Stelle vergleichend diskutiert werden können.

Die Benzochalkogenadiazole liegen allesamt in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ vor (Tabelle 12).

Tabelle 12: Kristallstrukturdaten der Benzochalkogenadiazole **11a**, **92a** und **93a**.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
92a	P2 ₁ /n	14.83	15.26	14.10	90	106.7	90
11a	P2 ₁ /n	14.34	14.97	14.97	90	97.89	90
93a	P2 ₁ /n	14.75	14.94	15.04	90	105.6	90

Auf den ersten Blick bilden alle drei Benzochalkogenadiazole ein ähnliches Packungsmuster aus. Aufgrund des kleinen aromatischen Kerns, kombiniert mit den beiden sterisch anspruchsvollen Alkylsilylethynylsubstituenten, können die Benzochalkogenadiazole keine $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zu ihren Nachbarmolekülen ausbilden (Abbildung 89). Ein Molekül (hier: rot) ist dabei, entlang seiner Acenachse betrachtet, von fünf Nachbarmolekülen umgeben.

**Abbildung 89:** Frontalansicht auf die molekulare Packung der Benzochalkogenadiazole im Kristall (von links nach rechts: **92a**, **11a** und **93a**).

Wird, ausgehend vom rotmarkierten Molekül in Abbildung 89, die Molekülachse um genau 90° gedreht zeigen sich bei den Benzochalkogenadiazolen deutliche Unterschiede im Packungsverhalten. So wechselwirkt das Stickstoffatom des Benzofurazans **92a** mit einem Proton der Benzoleinheit eines Nachbarmoleküls, welches wiederum mit einem weiteren Molekül dieser Ebene wechselwirkt. So bilden sich lineare Kopf-zu-Schwanz Ketten aus, deren NH-Abstand zueinander 2.67 Å beträgt. Zwei Nachbarmoleküle sind fast 90° zueinander verdreht, sodass sich die TIPSA-Gruppen gegenseitig nicht behindern.

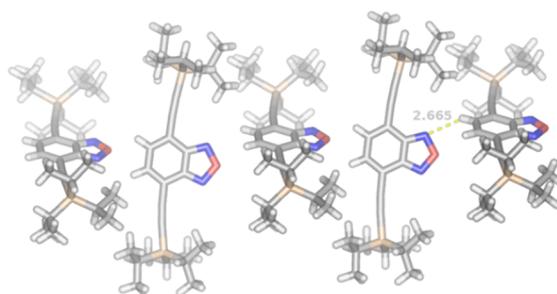


Abbildung 90: Seitenansicht auf die molekulare Packung von Benzofurazan **92a** im Kristall.

Das Benzothiadiazol **11a** und das Benzoselenadiazol **93a** bilden hingegen Kopf-zu-Kopf Dimere aus (Abbildung 91). Zwischen der Packung von Benzothiadiazol **11a** und Benzoselenadiazol **93a** gibt es jedoch im Detail zwei Unterschiede. Einerseits sind die Kopf-zu-Kopf Dimere von **11a** durch einen starken vertikalen Versatz zueinander geprägt (0,72 Å). Andererseits beträgt der SN-Abstand der Thiadiazoleinheiten in **11a** 3,14 Å bzw. 3,22 Å. Dieser Wert ist größer als die SN-Abstände der bereits diskutierten Acenothiadiazole **80-82a** und **13a**.

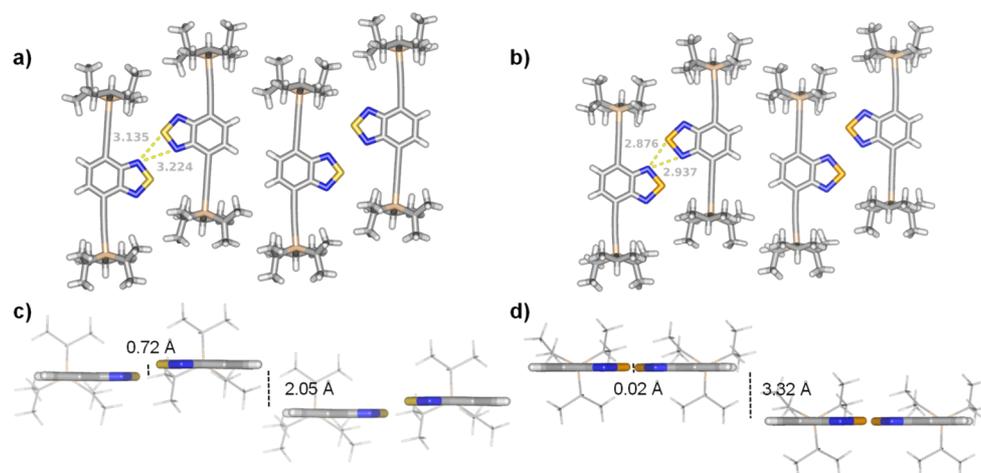


Abbildung 91: Molekulare Packung der Benzochalkogenadiazole **11a** (links) und **93a** (rechts); **oben:** Sicht von oben auf die Packung; **unten:** Seitenansicht auf die Kopf-zu-Kopf Dimere.

Dies steht jedoch in Widerspruch zur Packung des Benzoselenadiazols **93a**, in welchem der Versatz zwischen den Kopf-zu-Kopf Dimeren mit 0,02 Å vernachlässigbar klein ist und der SeN-Anstand mit 2,88 Å und 2,94 Å deutlich geringer ist als beim Benzothiadiazol **11a** (und somit geringer als der SN-Abstand der meisten analysierten Acenothiadiazole). Anzunehmen wäre jedoch ein größerer Abstand, da auch der SeN

Van-der-Waals Radius mit 3.45 Å größer ist als der SN Van-der-Waals Radius (3.35 Å).

3.8.2.4 Zusammenfassung

Das Heteroatom der VI. Hauptgruppe hat einen erheblichen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften und die Morphologie des Systems. Das Benzofurazan **92a** und Benzothiadiazol **11a** unterscheiden sich in ihrem photophysikalischen Verhalten deutlich vom Selenathiadiazol **93a** und besitzen ähnliche Fluoreszenzquantenausbeuten und Lebenszeiten. Das Selenderivat besitzt unter den drei Verbindungen die energieärmsten Absorptions- und Emissionsmaxima und eine schwache Fluoreszenzquantenausbeute. Die Grenzorbitale der drei untersuchten Systeme werden durch den Austausch des Chalkogenatoms sehr unterschiedlich beeinflusst. Die HOMOs werden in der Folge O → S → Se energetisch angehoben, während die LUMOs in der Folge S → Se → O energetisch abgesenkt werden.

Bezüglich der Morphologie ähneln sich das Benzothiadiazol **11a** und das Benzoselenadiazol **93a** und beide unterscheiden sich deutlich vom Benzofurazan **92a**. Während **92a** Ketten bildet, die durch Kopf-zu-Schwanz Wechselwirkungen in Kontakt treten, bilden **11a** und **93a** Kopf-zu-Kopf Dimere, die stark versetzt zum nächsten Molekülpaar liegen. Dabei kommen sich die Selenathiadiazole mit dem elektropositiven, aber großen Selenatom in Folge der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen deutlich näher als die Thiadiazole. Dieses Phänomen ist äußerst interessant, da es für die zuvor besprochenen Acenothiadiazole eine deutliche Optimierung der Morphologie verspricht.

Aufgrund der leichten Zugänglichkeit, der energetischen Stabilisierung der LUMOs und der faszinierenden Morphologie wurde im Folgenden eine Serie von Selenathiadiazolen dargestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht.

3.8.3 Größere Acenochalkogenadiazole

Bevor mit der Synthese der Selenderivate begonnen wurde, wurde die Kristallpackung der Phenazinothiadiazole **80-82a**, sowie die Kristallpackungen der Acenohiadiazole **11**

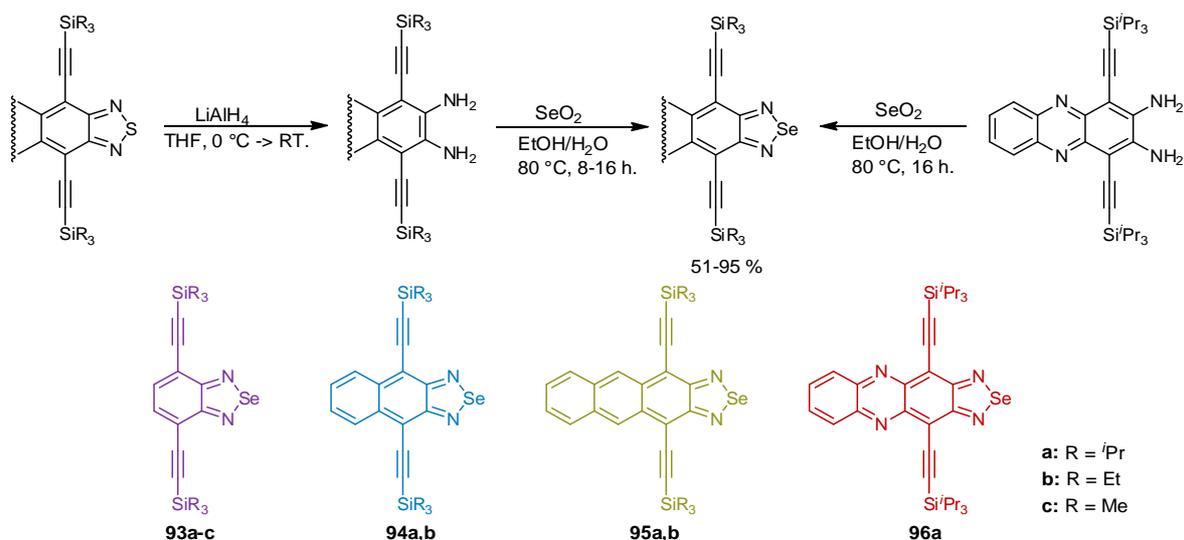
bis **13a-c**⁵⁵ nochmals genauer untersucht. Zu erkennen ist, dass bei den Acenothiadiazolonen, ähnlich den größeren N-Heteroacenen, das Packungsmuster sowohl durch die sterisch anspruchsvollen Trialkylsilylethynylseitengruppen, als auch durch die Größe des Heteroaromatenkerns dirigiert wird. Darüber hinaus dimerisieren alle betrachteten TIPSA-substituierten Acenothiadiazole im Kristall paarweise in einer Kopf-zu-Kopf Struktur, welche durch SN-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen wird (Abbildung 83). Diese SN-Wechselwirkung und die daraus resultierende Dimerisierung ist ein supramolekulares Motiv, welches die Effizienz der Selbstanordnung im Kristall zugunsten des Ladungstransports im Bauteil erhöhen könnte.

Um dieses Phänomen zu verstärken und zugleich die Grundstruktur der Verbindungen beizubehalten, wurde das elektropositivere Selen eingeführt. Wie auch schon für das Benzosenadiazol **93a**, sollte dies zu einer verstärkten Dipol-Dipol-Interaktion führen und den Effekt der Kopf-zu-Kopf Dimerisierung erhöhen. Zugleich kann durch die Einführung des Chalkogenatoms eine Absenkung der Grenzorbitale bei gleichzeitiger Verringerung der Energielücke erzielt werden, was sich in einer bathochromen Verschiebung in den Absorptionsspektren bemerkbar macht.

3.8.3.1 Synthese

Wie das Benzosenadiazol **93a** wurden die Selenadiazolderivate **93b-c**, **94a,b** und **95a,b** (Schema 40) direkt durch Reduktion und anschließende Kondensation mit SeO₂ aus den korrespondierenden Thiadiazolonen hergestellt. Einzige Ausnahme war das Diamin **62a**, welches durch Engelhart bereitgestellt wurde.⁶⁸

Die Reduktion der Acenothiadiazole **11a-c**, **12a,b** und **13a,b** wurde unter Schutzgasatmosphäre mittels Lithiumaluminiumhydrid in THF durchgeführt und führte in guten Ausbeuten zu den *o*-Diaminen **14a-c**, **15a,b**, **16a,b**. Durch Kondensation mit Selen(IV)oxid in einem Ethanol/Wasser-Gemisch¹⁰⁵ konnten aus den Diaminen die entsprechenden Acenoselenadiazole **93a-c**, **94a,b**, **95a,b** und **96a** dargestellt werden.



Schema 40: Synthese der Acenoselenadiazole **93a-c**, **94a,b**, **95a,b** und **96a**.

Genau wie mit dem *o*-Phenylendiamin **14a** misslingen auch hier die Kondensationsversuche mit Tellur(IV)oxid oder Tellur(IV)chlorid.

3.8.3.2 Optische und Elektronische Eigenschaften

Auch für die Acenochalkogenadiazole ist der Einfluss der Alkylsubstituenten in den Silylethynylseitengruppen auf die optischen Eigenschaften in Lösung vernachlässigbar gering. Zu Gunsten der Übersicht sind daher in den folgend dargestellten Abbildungen nur die TIPSA-substituierten Verbindungen aufgezeigt. Des Weiteren wurde in den folgenden Grafiken auf die Darstellung des Benzoselenadiazols **93a** verzichtet, wenn dies zu einer Unübersichtlichkeit führte. Jedoch wurden dessen Eigenschaften bereits zuvor ausführlich diskutiert.



Abbildung 92: Bilder der Acenoselenadiazole in *n*-Hexan (von links nach rechts: **93a**, **94a**, **95a**, **96a**); **links:** Tageslicht; **rechts:** UV-Lampe (365 nm).

Werden die Selena- und Thiadiazole einem direkten Vergleich unterzogen, zeigt sich in den Absorptions- und Emissionsspektren eine bathochrome Verschiebung

(Abbildung 93) vom Schwefel- hin zum Selenderivat. Die Begründung hierfür ist in den Grenzorbitalenergien zu finden und wurde schon anhand der homologen Reihe der Benzochalkogenadiazole beschrieben. Die Absorptionsmaxima der Selenadiazole liegen bis zu 80 nm rotverschoben zu deren jeweiligen Schwefelanaloga. Zusätzlich entsteht eine Rotverschiebung durch Benzanellierung des Acenochalkogenadiazolgerüsts, der am deutlichsten durch die Veränderung der Molekülfarbe im Festkörper und in Lösung bemerkbar ist (Abbildung 92).

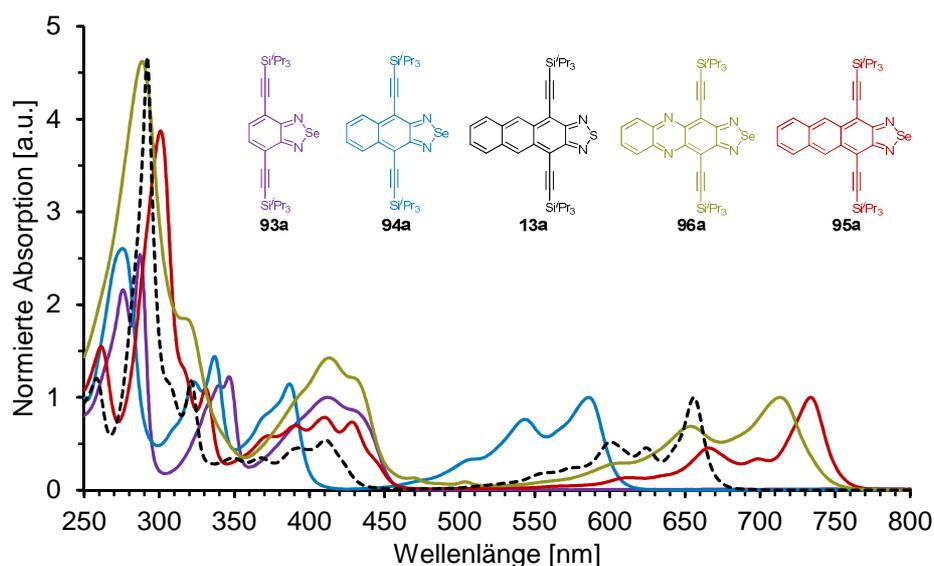


Abbildung 93: Normierte Absorptionsspektren der Acenoselenadiazole **93-96a** im Vergleich zu Anthracenothiadiazol **13a** in *n*-Hexan.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den errechneten Energiewerten der Grenzorbitale, welche zudem die blauverschobene Absorption von **96a** zu **95a** erklären (Abbildung 94). Sowohl HOMO, als auch LUMO werden durch Einführung der Pyrazineinheit in **96c** deutlich abgesenkt, jedoch wird das HOMO um -0.4 eV energetisch stabilisiert, während das LUMO sich um -0.34 eV absenkt. Folglich wird die Energielücke von **96c** im Vergleich zu **95c** um 0.06 eV größer, also das Spektrum hypsochrom verschoben. Die Grenzorbitale von **96c** liegen außerdem mit -3.92 eV (LUMO) und -5.76 eV (HOMO) vergleichsweise tief und verdeutlichen ein weiteres Mal den Effekt, der mit dem Einbau von Stickstoffatomen einhergeht.

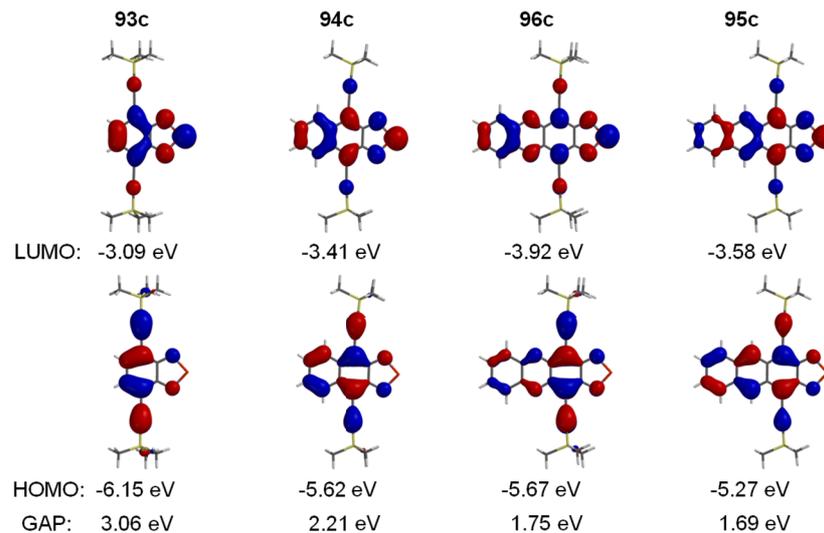


Abbildung 94: Quantenchemische Rechnungen (Spartan '10) der Acenoselenadiazole **93-96c** im Vakuum.

Die Emissionsspektren der jeweiligen Selenadiazole weisen eine zusätzliche Schulter auf und spiegeln die Struktur der Absorptionsmaxima wieder (Abbildung 95, links). Aufgrund des rigiden aromatischen Systems ist zudem nur eine geringe Stokes-Verschiebung vorhanden. Die Absorptionsspektren im Film (rotationsbeschichtet aus Toluol auf einen Glasobjektträger) zeigen eine verbreiterte Feinstruktur und eine ausgeprägte Rotverschiebung der Absorptionskante, wobei Letzteres auf koplanare $\pi\pi$ -Aggregation im Festkörper hindeutet (Abbildung 95, rechts).

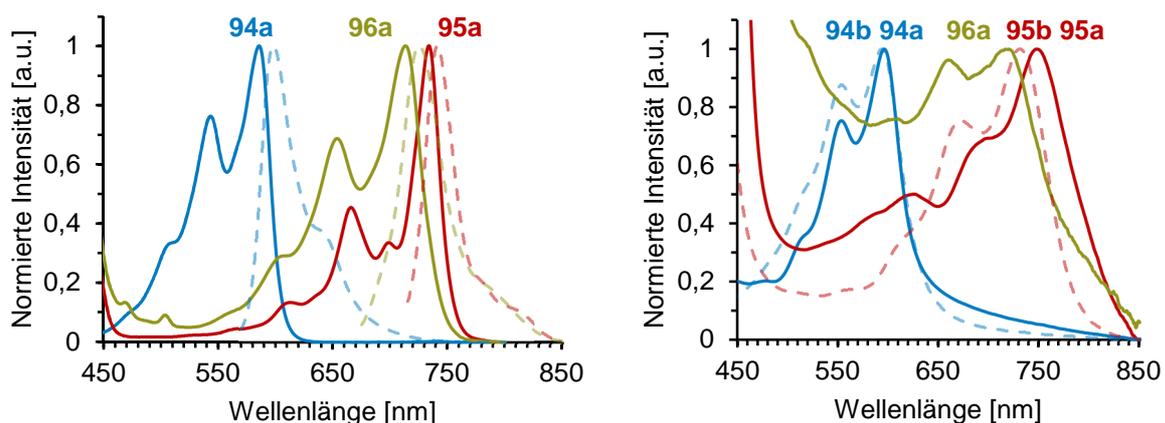


Abbildung 95: *links:* Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Acenoselenadiazole **94a**, **96a** und **95a** in *n*-Hexan; *rechts:* Dünnschichtabsorptionsspektren der TIPSA-substituierten Acenoselenadiazole **94a**, **96a** und **95a** (durchgezogene Linien) im Vergleich zu den TES-ethinylsubstituierten Acenoselenadiazolen **94b** und **95b** (gestrichelte Linien).

Während im Film zwischen dem TIPS- und dem TES-ethinylsubstituierten Naphthoselenadiazol **94a** und **94b** keine signifikanten Unterschiede existieren, erhält man für das TIPS-ethinylsubstituierte Anthracenoselenadiazol **95a** im Vergleich zu dem TES-ethinylierten Analogon **95b** eine deutliche bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum. Dies deutet auf stärkere $\pi\pi$ -Interkatikonen im kristallinen **95a** hin, was sich positiv auf dessen Leitfähigkeit auswirken sollte.³¹

Das Naphthoderivat **94a** zeigt eine höhere Quantenausbeute als das kleinere Benzoderivat **93a** (Tabelle 13). Aufgrund der limitierten Möglichkeiten durch die im Arbeitskreis vorhandenen Geräte und die äußerst geringe Fluoreszenz der Verbindungen konnten keine Fluoreszenzquantenausbeuten von **95a** und **96a** gemessen werden.

Tabelle 13: Optische und elektrochemische Eigenschaften der Acenoselenadiazole **93-96a**.

Verbindung	$\lambda_{max/Abs}$ [nm]	$\lambda_{max/Em}$ [nm]	ϵ [mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹]	Stokes shift [cm ⁻¹]	ϕ_f ± 0.1	S ₀ →S ₁ [cm ⁻¹] a)	S ₀ →S ₁ [cm ⁻¹] b)	E ^{-1/2} [V] ^{c)}	E ^{0/-1} [V] ^{c)}
93a	412	480	19 900	3440	0.04	24 270	24 650	-	-1.58
94a	586	597	21 400	310	0.13	17 060	17 800	-	-1.26
95a	734	739	30 700	90	-	13 620	13 620	-	-1.12
96a	711	724	9 780	250	-	14 060	14 100	-1.33	-0.77

a) Experimentell bestimmt; b) berechnet mit TMS-Gruppen, Spartan'10; c) in THF, Fc/Fc⁺ als Referenz, Glaskohlenstoff-Elektrode.

Um die theoretisch errechneten elektronischen Eigenschaften experimentell zu verifizieren, wurden die quantenchemischen Rechnungen mit Daten aus elektrochemischen Messungen (Methylenchlorid, Bu₄N⁺ClO₄⁻, Fc/Fc⁺, Glaskohlenstoff-Elektrode) verglichen. Auch bei dieser Verbindungsklasse korreliert das erste Reduktionspotential gut mit den errechneten LUMO Werten, wobei die Abweichung der Messwerte von den theoretisch erworbenen Daten ~0.4 eV beträgt.

3.8.3.3 Kristallstrukturanalyse

Die ethinylierten Acenoselenadiazole besitzen in fast allen Fällen eine starke Tendenz zur Kristallisation, sodass für **93c**, **94b** (Abbildung 96) und **93-96a** Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden konnten. Für die folgende Diskussion wurden hieraus die Reihe der TIPS-ethinylsubstituierten Derivate herangezogen.

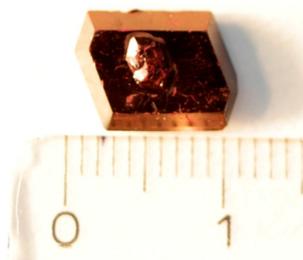


Abbildung 96: Bild eines Einkristalls von **94b** (Einheit in cm).

Wie erwartet zeigen alle Acenoselenadiazole im kristallinen Zustand ausgeprägte Kopf-zu-Kopf Dimerisierung mit kurzen intermolekularen SeN-Abständen von 2.87 Å (**93a**), 2.87 Å (**94a**), 2.82 Å (**95a**), 2.95 Å (**96a**), die unter der Summe ihrer Van-der-Waals Radien liegen (SeN: 3.45 Å). Bemerkenswert ist, dass der mittlere SeN-Abstand aller hier untersuchten Selenadiazole kürzer ist, als der SN-Abstand der jeweiligen Schwefelanaloga, obwohl Schwefel einen geringeren Atomradius besitzt als Selen. Eine Erklärung hierfür bietet die Elektronegativitätsdifferenz. Die Interaktion zwischen dem Chalkogenatom und dem N-Atom beruht vorwiegend auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Da Selen im Vergleich zu Schwefel geringfügig elektropositiver ist, sollten auch die Dipolmomente und somit Wechselwirkungen zwischen zwei Selenadiazoleinheiten stärker ausgeprägt sein, was wiederum zu einer Kontraktion des intermolekularen Abstands führt.

Um diese Aussage zu unterstützen, wurde die Kristallpackung einiger Acenothiadiazole betrachtet. Wie bereits diskutiert packt das TIPS-Benzothiadiazol **11a** in isolierten Kopf-zu-Kopf Dimeren (Abbildung 91, links). Das literaturbekannte TIPS-Naphthothiadiazol **12a** packt hingegen in isolierten Monomeren ohne einen gängigen Strukturtyp einzunehmen (hier nicht abgebildet). Das TIPS-Anthracenothiadiazol **13a** liegt wiederum in Kopf-zu-Kopf Dimeren mit koplanarer $\pi\pi\pi$ -Aggregation vor (Abbildung 83, links). So ist anhand dieser Reihe von Acenothiadiazolen also kein Trend auszumachen, der darauf verweisen könnte, wie

die Dimerisierung gelenkt werden kann. In Abbildung 97 wurden daher die Anthracenothiadiazole **13a-c** betrachtet. Dabei besitzt das TMS-ethinylierte **13c** zwar eine Packungsstruktur mit koplanarer $\pi\pi$ -Aggregation, jedoch existiert keine Kopf-zu-Kopf Dimerisierung. TES-Ethinylierung führt bei **13b** hingegen zu schwacher Kopf-zu-Kopf Dimerisierung mit einem großen Versatz. Bei **13a** wiederum ist der SN-Abstand zwischen den Dimeren, sowie der Versatz der Dimere zueinander deutlich reduziert. Der Alkylrest in den Silylseitengruppen der Anthracenothiadiazole dirigiert also nicht nur die Packung der Moleküle im Kristall, sondern auch die Bildung von Kopf-zu-Kopf Dimeren an sich.

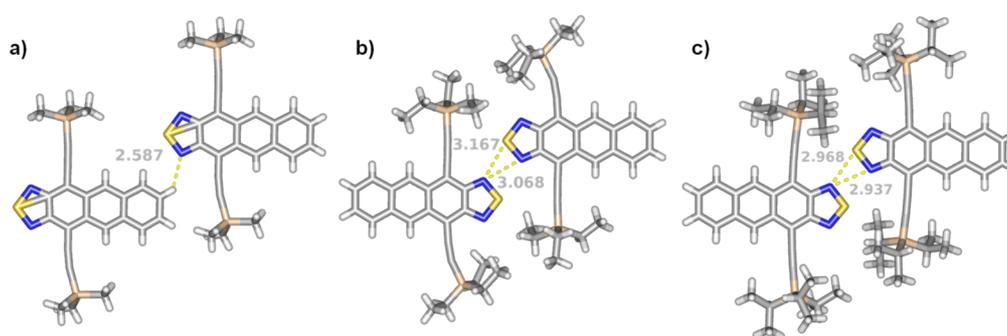


Abbildung 97: Molekulare Packung der Anthracenothiadiazolen im Kristall (von links nach rechts: **13c**, **13b**, **13a**).

Die konkurrierenden Wechselwirkungseffekte resultieren folglich aus den sterisch anspruchsvollen alkylsilylierten Seitengruppen, der Stapelung der Aromatenkerne und den intermolekularen Chalkogen-N-Wechselwirkungen. Der frühere Vergleich von TIPS-Benzothiadiazol **11a** mit **93a** zeigt, dass letzterer Effekt durch Einführung von Selen stärker ausgeprägt wird und das Packungsbild durch die Dominanz dieser Wechselwirkung maßgeblich beeinflusst wird. Diese Beobachtung korreliert mit kürzlich veröffentlichten Daten von Donor-Akzeptor-Copolymeren mit Chalkogenadiazolhomologen¹⁰⁷ und zeigt sich auch, wie im Folgenden dargestellt, für alle untersuchten Acenoselenadiazole.

¹⁰⁷ G. L. Gibson, T. M. McCormick, D. S. Seferos, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 539-547.

Tabelle 14: Kristallstrukturdaten der Acenoselenadiazole **93-96a**.

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
93a	P2 ₁ /n	14.75	14.94	15.04	90	105.6	90
94a	P2 ₁ /n	14.81	15.18	30.27	90	93.84	90
95a	P $\bar{1}$	8.196	13.14	17.15	78.55	81.60	80.83
96a	P $\bar{1}$	9.081	12.42	16.71	71.73	83.49	81.48

Das Benzoselenadiazol **93a**, sowie das Naphthoselenadiazol **94a** packen in einem monoklinen Kristallsystem, wohingegen das Anthracenoselenadiazol **95a** und das Phenazinoselenadiazol **96a**, genau wie ihre Schwefelanaloga, in einem triklinen Kristallsystem vorliegen (Tabelle 14). Im Detail betrachtet bilden die Selenadiazole **93a** und **94a** planare Kopf-zu-Kopf Dimere mit nahezu keinem vertikalen Versatz zueinander (Abbildung 98).

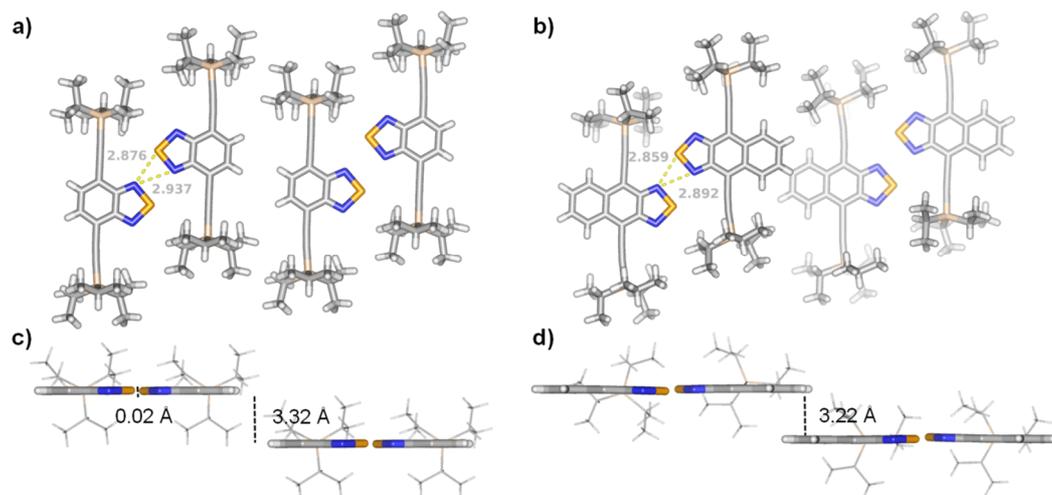


Abbildung 98: Molekulare Packung der Acenoselenadiazole **93a** (links) und **94a** (rechts) im Kristall; **oben:** Sicht von oben auf die Packung; **unten:** Seitenansicht auf die Kopf-zu-Kopf Dimere.

Einzelne Dimere liegen durch die sperrigen TIPSA-Seitengruppen isoliert voneinander im Raum vor, sodass maximal auf eine geringe $\pi\pi$ -Aggregation zu schließen ist (Abbildung 99).

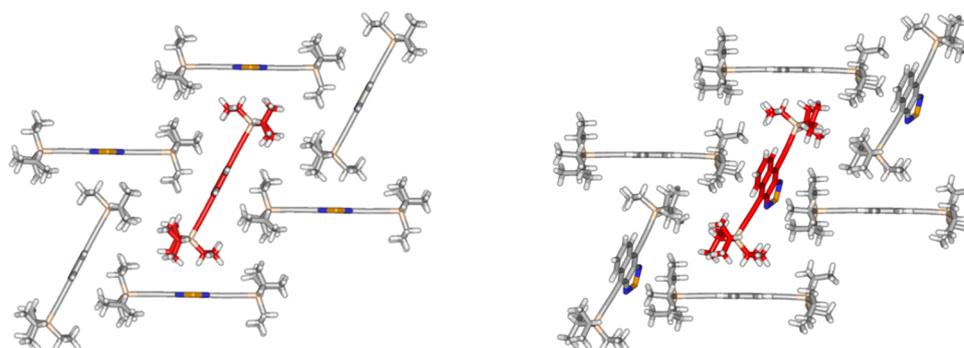


Abbildung 99: Frontalansicht auf die molekulare Packung der Acenoselenadiazole **93a** (links) und **94a** (rechts) im Kristall.

Diese Beobachtung erklärt auch die enorme Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von **94a** in Lösung und im Film (Abbildung 95). Das hier nicht dargestellte TES-Naphthoselenadiazol **94b** packt in sehr ähnlicher Weise zum **94a**, was erklärt weshalb sich **94a** und **94b** in der Dünnschichtabsorption nur minimal unterscheiden.

Die größeren Acenoselenadiazole **95a** und **96a** packen wie auch deren Schwefelanaloga **13a** und **80a** (Abbildung 82) in zweidimensionalen Ziegelmauermotiven, welche durch die TIPSA-Substituenten in dritter Dimension voneinander isoliert sind (hier nicht aufgezeigt). Das Anthracenoselenadiazol **95a** besitzt einen vertikalen Versatz von 0.24 Å zwischen den Dimerpaaren und bildet Stapel mit Ebenenabständen von 3.36 Å und 3.42 Å (Abbildung 100, links).

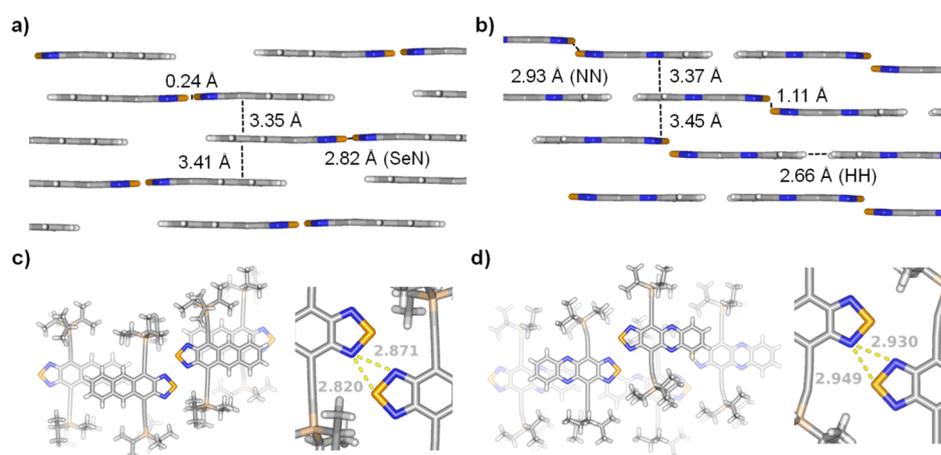


Abbildung 100: Molekulare Packung der Acenoselenadiazole **95a** (links) und **96a** (rechts) im Kristall; **oben:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **unten:** Sicht von oben auf die Packung.

Die Packung, der vertikale Versatz, die einzelnen Ebenenabstände, sowie die Zellparameter sind nahezu identisch mit den Parametern des S-Homologons **13a**. Einzig der Chalkogen-N-Abstand ragt deutlich heraus. Die Dimere des Phenazinoselenadiazols **96a** besitzen im Kristall einen hohen vertikalen Versatz von 1.11 Å zueinander (**80a**: 1.50 Å), welcher offensichtlich auf Festkörpereffekten aufgrund der Ziegelmauerstapelung beruht. Der Ebenenabstand von **96a** beträgt 3.38 Å und 4.57 Å, was deutlich größer ist als in **95a** und **80a**. So nimmt der Ebenenabstand mit der Einführung einer Pyrazineinheit bei den Acenoselenadiazolen zu, wohingegen er bei den Acenothiadiazolinen abnimmt. Es ist also keine generelle Kontraktion der Schichtabstände beim Austausch von S durch Se zu beobachten. Die ausgeprägten $\pi\pi$ -Interaktionen sind auch hier konsistent mit der oben genannten Rotverschiebung in den Dünnschichtspektren von **95a** und **96a** (Abbildung 95).

3.8.3.4 Quantenchemische Berechnung

Die SeN-Wechselwirkungen wurden durch quantenchemische Rechnungen untersucht. Hierzu wurden die TMS-substituierten Selena- und Thiadiazole als Monomer, sowie als Kopf-zu-Kopf Dimere hinsichtlich ihrer Geometrie und Energie berechnet und das jeweilige Monomer mit dem korrespondierenden Dimer verglichen. Für die Berechnung der Dimere wurden SN- bzw. SeN-Bindungen zwischen die Monomere platziert.

Geometrieoptimierungen wurden ausgehend von linearen koplanaren Anordnungen der Dimere durchgeführt und ergaben für die Thiadiazole Strukturen, welche mit steigender Anzahl an anellierten Aromaten eine steigende Abwinkelung aufzeigen (Abbildung 101). Die Selenadiazole bilden hingegen für alle berechneten Strukturen vollkommen planare Anordnungen. Dies ist offenkundig ein Hinweis auf unvorteilhafte intermolekulare Wechselwirkungen der Schwefeldimere und ist eine Erklärung, weshalb die Schwefelderivate in der molekularen Packung allesamt einen größeren Offset besitzen als ihre Selenanaloga. Zudem ist der errechnete Chalkogen-N-Abstand für die Thiadiazoldimere durchweg größer als für die Selenadiazole und nimmt zu den größeren Acenochalkogenadiazolen hin leicht ab, was mit den Werten aus den Kristallstrukturdaten übereinstimmt.

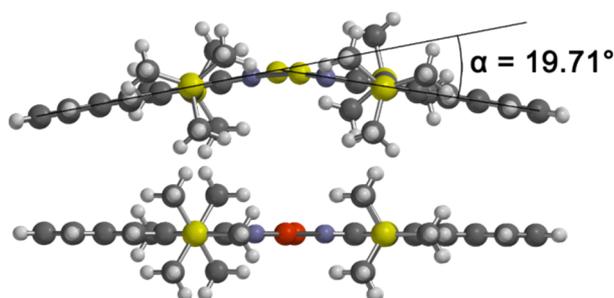


Abbildung 101: Seitenansicht der berechneten Dimere (Gaussian09) von **13c** (oben) und **95c** (unten).

Das Phänomen dieser auf Dipol-Wechselwirkung basierenden Dimere führt zur Frage, ob diese auch elektronisch miteinander im Kontakt stehen. Dieser Umstand wäre von zentraler Bedeutung für die Verwendung als halbleitendes Material, da eine elektronische Kopplung zwischen den einzelnen Kopf-zu-Kopf Dimeren den Ladungstransport signifikant verbessern könnte. Um zu erfahren, ob zwischen den Dimeren eine elektronische Kopplung existiert, wurde die Aufspaltung der Grenzorbitale vom Monomer hin zum Dimer analysiert (Abbildung 102).

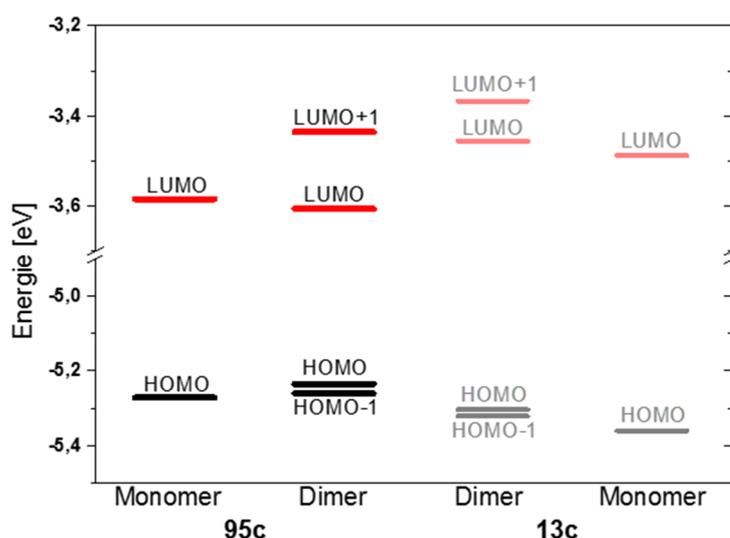


Abbildung 102: Graphische Darstellung der Monomer- und Dimer Grenzorbitale (Gaussian09) von **95c** und **13c**.

Für die Dimere von **95c** ist die Aufspaltung des HOMOs mit nur 0,02 eV vernachlässigbar gering, während sich das LUMO im Vergleich zum Monomer energetisch absenkt und sich vom LUMO+1 um 0,17 eV unterscheidet. Dieser Effekt begünstigt wiederum die Elektroneninjektion. Die Aufspaltung der Grenzorbitale des

homologen Anthracenothiadiadzoldimers **13c** führt zu einer energetischen Anhebung. Des Weiteren ist die Aufspaltung mit 0.02 eV für die HOMOs und 0.09 eV für die LUMOs deutlich geringer. Beide Effekte resultieren aus der größeren Distanz zwischen den **13c** Monomeren und deren abgewinkelten Anordnung zueinander.

Um die Stabilisierungsenergie zu quantifizieren, welche durch die Bildung von Kopf-zu-Kopf Dimeren entsteht, wurden die Nullpunktsenergien (ZPE: zeropoint energy) von **93-95c** anhand ihrer Molekülgrundzustände berechnet. Die resultierende Stabilisierung (SCF+ZPE) der Dimere entspricht 4.64 kcal/mol (**93c**), 4.85 kcal/mol (**94c**) und 5.25 kcal/mol (**95c**) verglichen mit der Energie zweier isolierter Monomere. Für die Thiadiazole ist der Energiegewinn durch die Dimerisierung mit 2.23 kcal/mol (**11c**), 2.54 kcal/mol (**12c**) und 2.43 kcal/mol (**13c**) geringer. Dies deutet auf eine starke elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung als treibende Kraft für die beobachteten Festkörperstrukturen hin.

3.8.3.5 Zusammenfassung

Die starke Tendenz der Selenadiazole zu Kopf-zu-Kopf-Dimeren zu aggregieren birgt eine rationale Methode koplanare Anordnungen zu nutzen, um kleine Moleküle als Halbleiter anzuwenden. Die Selenderivate sind dabei den Schwefelderivaten überlegen. Zwar beeinflusst die Dimerbildung auch die Grenzorbitale der weiter auseinanderliegenden Schwefeldimere, aber bei diesen ergibt sich hieraus eine energetische Destabilisierung der LUMOs, wohingegen die Selenapaare eine Stabilisierung der LUMOs erfahren. Der vertikale Versatz von **96a** zeigt, wie auch bei den Phenazinothiadiazolinen beschrieben, eine starke Beeinträchtigung der Packung, die mit der Einführung von Pyrazineinheiten in den Kern einhergeht. Auch in den optischen Eigenschaften halten die betrachteten Acenoselenadiazole den zuvor beschriebenen Trend ein und ihre LUMOs liegen allesamt energetisch tiefer als bei den Schwefelanaloga.

4 Experimenteller Teil / Experimental Section

4.1 General Remarks

All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in dry glassware under a dry and oxygen free argon or nitrogen atmosphere. For spectroscopic and analytic characterizations the following devices were available:

Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on Macherey-Nagel Polygram[®] SIL G/UV₂₅₄ precoated sheets. Components were visualized by observation under UV irradiation (254 nm and 365 nm) or with aqueous KMnO₄ solution (1.5 g KMnO₄, 25 g Na₂CO₃, 250 mL H₂O).

Flash column chromatography was carried out on silica gel (0.032 mm-0.062 mm), purchased from Macherey, Nagel & Co.

Preparative HPLC was carried out on a JASCO instrument coupled with a JASCO UV-2077 Plus detector and a silica gel Reprosil-Pur column (250 x 20 mm, 5 μm).

Melting points (mp) were determined in open glass capillaries with a Melting Point Apparatus MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK) and are not corrected.

DSC and **TGA** measurements were carried out on a Mettler-Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler-Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply.

¹H NMR, **¹³C-NMR** and **¹⁹F-NMR** spectra 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). Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) relative to residual undeuterated solvent peak.¹⁰⁸ The following abbreviations are used to indicate the signal multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet), dd (doublet of doublet), bs (broad singlet). All NMR spectra were integrated and processed using MestReC 4.7.

High resolution mass spectra (HR-MS) were determined at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg under the direction of Dr. J. Gross.

¹⁰⁸ H. E. Gottlieb, V. Kotylar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.

All methods were recorded on a Vakuu Generators ZAB-2F (EI⁺), Finnigan MAT TSQ 700 (ESI⁺) or JEOL JMS-700 (FAB⁺) spectrometer.

Elemental Analyses were performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL machine.

Crystal structure analysis was accomplished on Bruker Smart CCD or Bruker APEX diffractometers under the direction of Dr. F. Rominger.

Infrared (IR) spectra were recorded on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer as neat oil or powder.

Absorption spectra were carried out on a Jasco UV-VIS V-660 or Jasco UV-VIS V-670 in solution or in solid state *via* a spin-coated glass-slide.

Emission spectra were recorded on a Jasco FP-6500 in solution or in solid state *via* a spin-coated glass-slide.

Thin films for solid state spectroscopy were prepared by a **Spin Coater** SCV-10.

Cyclic voltammetry was performed with a VERSASTAT3-200 potentiostat (Princeton Applied Research) using a glassy carbon, gold or platin working electrode, a 0.1 mol/l Bu₄N⁺ ClO₄⁻ or Bu₄N⁺ PF₆⁻ solution in methylene chloride or THF as solvent and ferrocene/ferrocenium as reference redox system and internal or external standard.

Microwave experiments were carried out in a microwave reactor Monowave 300 from Anton Paar.

Computational studies were carried out using DFT calculations on Spartan '10 or Gaussian09. Geometry optimization was found by B3LYP functional and 6-311+G** basis set. Using this geometry the absolute energy and FMO energies were assigned on frequency analysis by employing B3LYP/6-311+G**.

Formulas were drawn with ChemDraw Ultra 12.0.

IUPAC names and atom numberings of the compounds described in the experimental section were determined with the program ACD/ChemScetch 2012 of Advanced Chemistry Development Inc.

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 use. All of the other absolute solvents were dried by a MB SPS-800 using drying columns.

Chemicals were either purchased from the chemical store at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg or from commercial laboratory suppliers. Reagents were used without further purification unless otherwise noted.

4.2 Syntheses of Common Starting Compounds and Substances

The following compounds were prepared according to procedures that are described in the quoted literature:

Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole-4,9-dione (**10**)¹⁰⁹

4,7-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazole (**11a**)⁵⁵

4,7-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazole (**11b**)⁵⁵

4,7-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazole (**11c**)⁵⁵

4,11-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]anthra[2,3-c][1,2,5]Thiadiazole (**13b**)⁵⁵

1,4-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]naphthalene-2,3-diamine (**15a**)⁵⁴

1,4-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]naphthalene-2,3-diamine (**15b**)⁵⁴

1,4-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]anthracene-2,3-diamine (**16a**)⁵⁶

3,4,5,6-Tetrafluorocyclohexa-3,5-diene-1,2-dione (**38**)⁸⁵

2,3-Dichloro-7,8-difluoroquinoxaline (**42**)¹¹⁰

1,4-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]phenazine-2,3-diamine (**62a**)⁶⁸

2,3-Dichlorobenzo[g]quinoxaline (**56**)⁸⁴

5,9,14,18-Tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-6,17-dihydrobenzo[b]benzo[6,7]quinoxalino [2,3-i]phenazine (**68a-H₂**)⁹³

¹⁰⁹ R. Neeff, O. Bayer, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1137-1145.

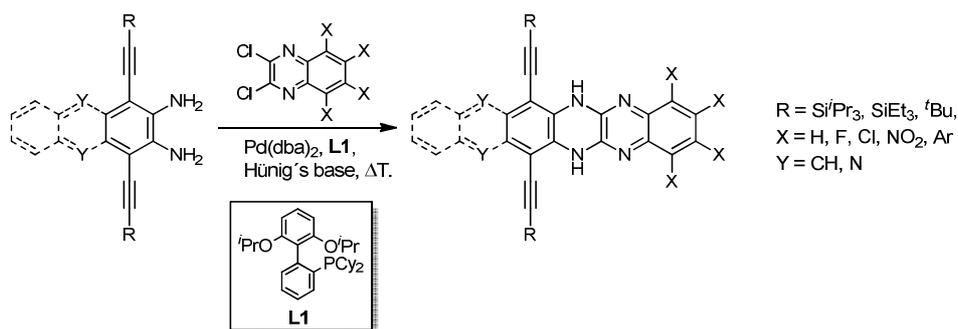
¹¹⁰ R. Sarges, H. R. Howard, R. G. Browne, L. A. Lebel, P. A. Seymour, B. K. Koe, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2240-2254.

2,3,6,7-Tetrachloroanthracene-9,10-dione (**70**)¹¹¹

4,7-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazole-5,6-diamine (**85a**)⁹⁶

4.3 General Procedures

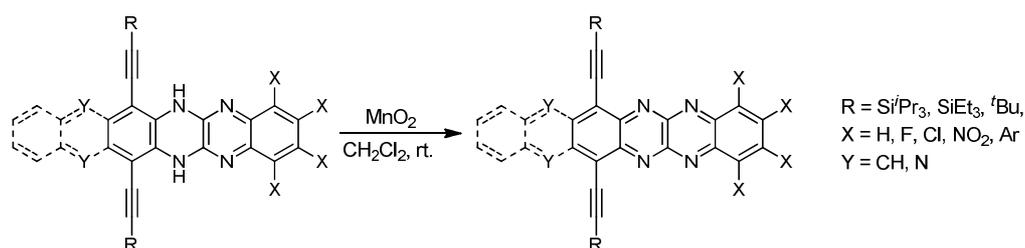
4.3.1 General Procedure 1 (GP1): Pd-catalyzed Aromatic Amination of o-Diamins and 2,3-Dichloroquinoxaline Derivatives



Hünig's base (1 mL per 100 mg diamine) was placed under Argon atmosphere in a dried Schlenk tube that contained the diamine and a dichloropyrazine, dichloroquinoxaline or a dichlorobenzoquinoxaline in addition to the ligand **L1** (5 mol-%) and Pd(dba)₂ (5 mol-%). The tube was sealed and the reaction mixture was stirred for 16-20 h at 100-110 °C. The reaction mixture was diluted with methylene chloride and saturated aqueous NH₄Cl solution. After extraction of the aqueous phase with methylene chloride the organic phases were collected, dried over Na₂SO₄ and filtered through a pad of silica gel. After evaporation of the solvent the crude product was purified by flash column chromatography to furnish the dihydroacene, which sometimes could not be fully separated from the remaining starting material.

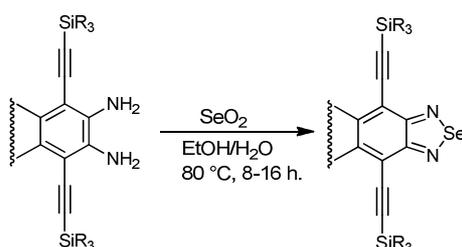
¹¹¹ E. D. B. Barnett, N. F. G. Way, J. W. Watson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1933**, *66*, 1876-1891.

4.3.2 General Procedure 2 (GP2): Oxidation of Dihydroazaacenes



The Dihydroacene was dissolved in methylene chloride and stirred at rt. After adding an excess of activated manganese dioxide the reaction mixture was stirred for up to 15 min until TLC showed full consumption of the starting material. After evaporation of the solvent the crude product was purified by flash column chromatography to obtain the analytically pure azaacenes.

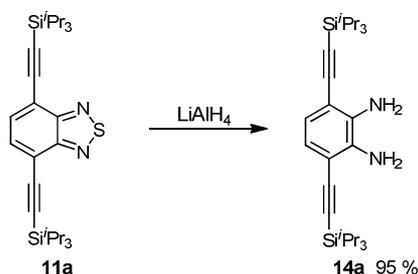
4.3.3 General Procedure 3 (GP3): Selen-Insertion in *o*-Diamines



To a solution of the diamin in EtOH (15 mL per 100 mg diamin) at 80 °C was added a solution of selenium dioxide (5.00 equiv.) in hot water (1 mL per 200 mg SeO₂). After TLC showed full conversion the suspension was filtered through a Büchner funnel and the precipitate was washed with water. Purification by flash column chromatography furnished the corresponding selenadiazole.

4.4 Syntheses of Precursor

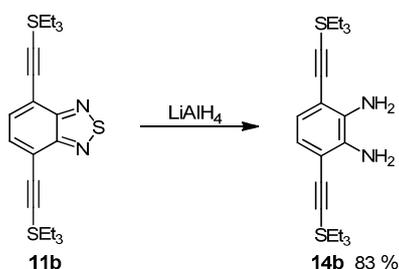
3,6-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]benzene-1,2-diamine (**14a**)



11a (1.00 g, 2.01 mmol) was dissolved in THF (25 mL) in a heatgun-dried Schlenk-tube under nitrogen. LiAlH_4 (610 mg, 16.1 mmol) was added slowly over 20 min at 0 °C. After stirring for 70 min at room temperature the mixture was cooled down to 0 °C again and treated with a saturated NH_4Cl -solution. The mixture was diluted with water (100 mL) and extracted three times with ethyl acetate (100 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and evaporated. The crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 40:1, 893 mg, 95 %) to obtain **14a** as an orange air-sensitive solid.

M.p. 127 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.04-1.18 (m, 42H), 3.77 (brs, 4H), 6.80 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.41, 18.85, 97.26, 103.82, 110.10, 122.29, 136.68; IR: ν = 3433, 3338, 2941, 2890, 2863, 2143, 1609, 1452, 997, 883, 788, 659, 585; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{Si}_2^+$: 469.34288, found: 469.34310.

3,6-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]benzene-1,2-diamine (**14b**)

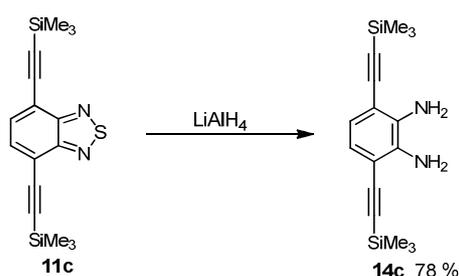


11b (170 mg, 412 μmol) was dissolved in THF (10 mL) in a heatgun-dried Schlenk-tube under nitrogen. LiAlH_4 (78.0 mg, 2.05 mmol) was added slowly over 10 min at

0 °C. After stirring for 90 min at room temperature the mixture was cooled to 0 °C again and treated with a saturated NH₄Cl solution. The mixture was diluted with water (50 mL) and extracted three times with ethyl acetate (50 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and evaporated. The crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 30:1, 132 mg, 83 %) to obtain **14b** as a brown-orange air-sensitive solid.

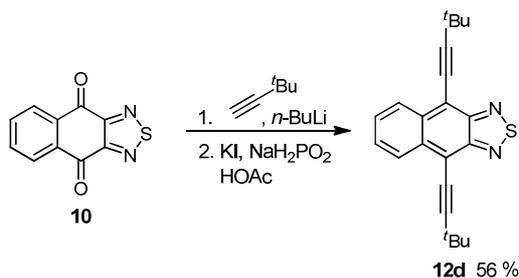
M.p. 52 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.69 (q, 12H, *J* = 7.9 Hz), 1.06 (t, 18H, *J* = 7.9 Hz), 3.96 (brs, 4H), 6.79 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 4.62, 7.70, 98.44, 103.10, 109.93, 122.25, 136.67; IR: ν = 3409, 3354, 2952, 2908, 2872, 2143, 1604, 1452, 1235, 1183, 1119, 1006, 975, 790, 709; HR-EI *m/z* (%): calcd. for C₂₂H₃₆N₂Si₂: 384.2417, found: 384.2454 (100) correct isotope distribution.

4,7-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazole (**14c**)



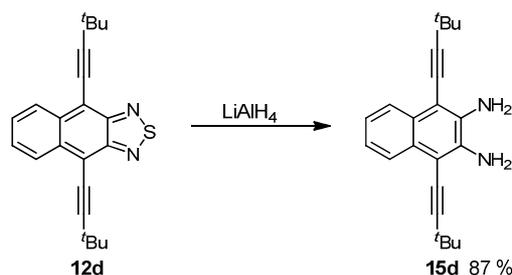
The substituted benzothiadiazole **11c** (100 mg, 304 μmol, was dissolved in THF (5 mL) in a heatgun-dried Schlenk-tube under nitrogen. LiAlH₄ (58.2 mg, 1.52 mmol) was added slowly over 5 min at 0 °C. After stirring for 90 min at room temperature the mixture was cooled down to 0 °C and treated with a saturated NH₄Cl-solution. The mixture was diluted with water (30 mL) and extracted three times with ethyl acetate (30 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and evaporated. The crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 20:1, 90.1 mg, 78 %) to obtain an brown-orange air-sensitive solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (s, 18H), 3.94 (brs, 4H), 6.77 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): 0.23, 101.08, 101.87, 109.77, 122.22, 136.67; HR-EI *m/z* (%): calcd. for C₁₆H₅₇N₂Si₂: 300.1478, found: 300.1496 (100), correct isotope distribution.

4,9-Bis(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole (**12d**)

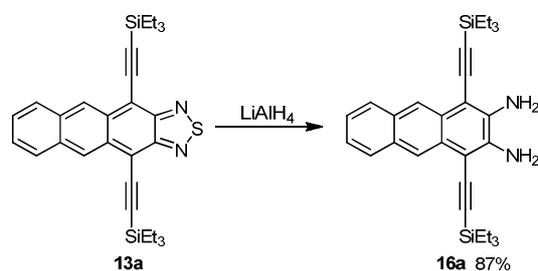
3,3-Dimethylbut-1-yne (1.14 g, 13.9 mmol) was placed in a dried Schlenk tube under an Argon atmosphere and dissolved in THF (10 mL). *n*-BuLi (1.59 M in *n*-hexane; 6.98 mL, 11.1 mmol) was added at 0 °C. After stirring at room temperature for 1 h the diketone **10** (600 mg, 2.77 mmol) was added and the mixture was stirred for 22 h. The mixture was filtered through a pad of silica gel and the solvent was evaporated. The dark-brown crude product was diluted with HOAc (25 mL) before KI (4.61 g, 27.7 mmol) and NaH₂PO₂ (2.44 g, 27.7 mmol) were added. The mixture was stirred at 80 °C for 90 min. After cooling down to room temperature water (30 mL), brine (5 mL) and *n*-hexane (30 mL) were added and the mixture was extracted with *n*-hexane three times. The combined organic phases were dried over Na₂SO₄, filtered through a pad of silica gel and the solvent was evaporated. The crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum → petroleum ether/ethyl acetate 50:1, 537 mg, 56 %) to obtain **12d** as a red, crystalline solid.

M.p. 248 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.54 (s, 18H), 7.49-7.55 (m, 2H), 8.42-8.48 (m, 2H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 29.24, 31.27, 75.02, 112.78, 113.61, 127.59, 127.65, 134.93, 152.78; IR: ν = 3060, 2964, 2896, 2860, 2218, 1620, 1537, 1454, 1396, 1360, 1250, 1202, 879, 854, 751, 521; UV-VIS λ_{max} (hexane): 541 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₂₂H₂₃N₂S⁺: 347.15765, found: 347.15802; elemental analysis: calcd. C₂₂H₂₂N₂S: C 76.26, H 6.40, N 8.08, found: C 76.02, H 6.47, N 8.31.

1,4-Bis(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)naphthalene-2,3-diamine (**15d**)

12d (300 mg, 866 μmol) was dissolved in THF (7 mL) in a heatgun-dried Schlenk-tube under nitrogen. LiAlH₄ (164 mg, 4.33 mmol) was added slowly over 5 min at 0 °C. After stirring for 2 h at room temperature the mixture was cooled down to 0 °C again and treated with a saturated NH₄Cl-solution. The mixture was diluted with water (100 mL) and extracted three times with ethyl acetate (100 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and evaporated. The crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 30:1 → petroleum ether/ethyl acetate 15:1 240 mg, 87 %) to obtain **15d** as an impure, air-sensitive orange solid.

M.p. 156 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 18H), 4.22 (brs, 4H), 7.29-7.37 (m, 2H), 7.97-8.04 (m, 2H); HR-ESI: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₂₂H₂₇N₂⁺: 319.21688, found: 319.21718.

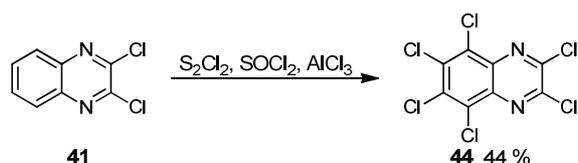
1,4-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]anthracene-2,3-diamine (**16a**)

13a (100 mg, 195 μmol) was added to a heatgun-dried Schlenk tube and dry THF (5 mL). After cooling to 0 °C, LiAlH₄ (16.2 mg, 409 μmol) was added in small portions under N₂. After 30 min at room temperature the reaction mixture was quenched with a saturated NH₄Cl-solution. After adding water and methylene chloride, the aqueous

phase was separated and washed three times with methylene chloride. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and the filtrate was evaporated. Purification by flash column chromatography gave a dark green, air-sensitive oil (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 20:1, 84.3 mg, 87 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 (q, 12H, J = 7.9 Hz), 1.18 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 4.84 (brs, 4H), 7.35-7.44 (m, 2H), 7.89-7.98 (m, 2H), 8.56 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): 4.85, 7.91, 101.57, 102.12, 104.30, 123.01, 124.82, 127.57, 128.06, 131.10, 139.92; IR: ν = 3456, 3364, 2952, 2908, 2872, 2132, 1724, 1616, 1444, 1235, 1004, 877, 767, 721, 590; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{Si}_2^+$: 485.28028, found: 485.28005.

Hexachloroquinoxaline (**44**)



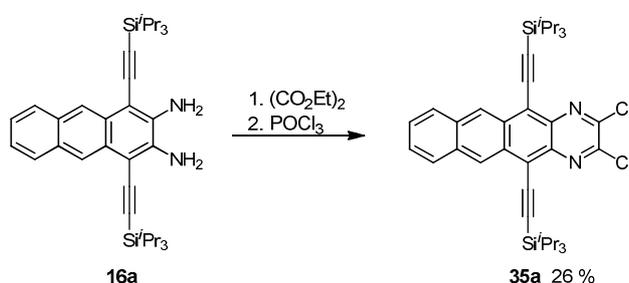
In an oven-dried flask anhydrous aluminium chlorid (500 mg, 3.75 mmol) was dissolved in freshly distilled sulfuryl chlorid (150 mL) and heated up until it was boiling. From a dropping funnel, a solution of 2,3-dichloroquinoxaline (2.00 g, 10.1 mmol) and sulfur monochloride (1.00 g, 7.41 mmol) in sulfuryl chloride (50 mL) was added slowly over 20 min. The mixture was stirred at under reflux overnight. After 16 h the solid yellow residue was cooled down to room temperature and treated with water (300 mL). Solid Na_2CO_3 was added slowly in portions until no more gas evolution took place. The aqueous phase was extracted three times with ethyl acetate/ Et_2O (1/1) (100 mL). The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 and evaporated. After crystallization from benzene a colorless fluffy solid was obtained (1.45 g, 44 %).

M.p. >250 °C; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 131.06, 135.39, 136.92, 147.45; UV-VIS λ_{max} (hexane): 354 nm; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_8^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClN}_2$: 335.8163, found: 335.8154 (100) correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_8\text{Cl}_6\text{N}_2$: C 28.53, N 8.32, Cl 63.16, found: C 28.70, N 8.38, Cl 63.11.

4.5 Syntheses of Azatetracenes

4.5.1 Syntheses of Diazatetracenes

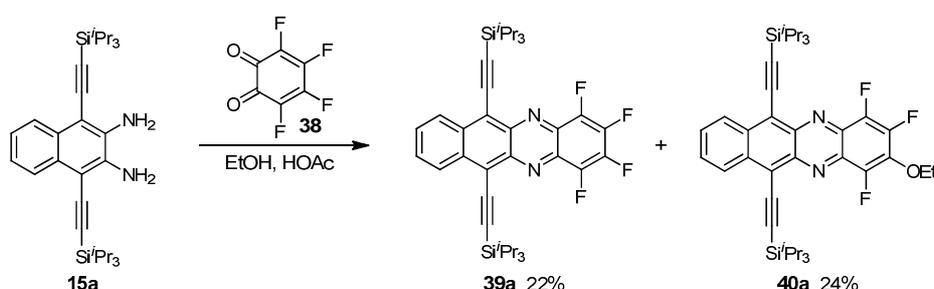
2,3-Dichloro-5,12-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]naphtha[2,3-g]quinoxaline (**35a**)



A mixture of **16a** (200 mg, 352 μmol) and diethyloxalate (1.5 mL) was heated to reflux. After 16 h the mixture was evaporated at 90 $^{\circ}\text{C}$ and dried under vacuum. The brown-black solid was dissolved in POCl_3 (2.0 mL) and heated to reflux for 20 h. The red-black solution was evaporated and purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether, 59.4 mg, 26 %) to obtain **35a** as black crystals.

Decomp. $>207^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.25-1.35 (m, 42H), 7.50-7.62 (m, 2H), 8.02-8.12 (m, 2H), 9.33 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 11.71, 19.01, 101.80, 109.32, 120.45, 127.28, 127.32, 128.77, 131.58, 133.23, 138.53, 145.99; IR: ν = 3048, 2941, 2890, 2864, 2358, 2137, 1461, 1366, 1168, 1050, 993, 880, 724, 577; UV-VIS λ_{max} (hexane): 586 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_2^+$: 659.28058, found: 649.28154.

1,2,3,4-Tetrafluoro-6,11-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl] benzo[*b*]phenazine (**39a**) and 2-Ethoxy-1,3,4-trifluoro-6,11-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]benzo[*b*]phenazine (**40a**)



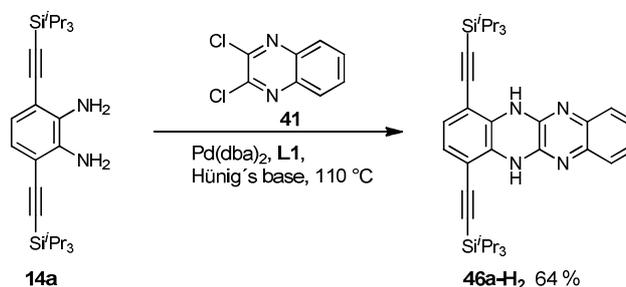
In ethanol (10 mL) and acetic acid (3 mL), **15a** (300 mg, 578 μmol) and tetrafluoroanil **38** (312 mg, 61:39 *o/p* ratio, 1.06 mmol of *o*-fluoranil) were heated to reflux overnight. After 16 h the mixture was diluted with water and extracted three times with ethyl acetate. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , evaporated and purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 300:1), followed by preparative HPLC (petroleum ether) to obtain **39a** as blue-black solid (80.2 mg, 22 %) and **40a** as dark-red solid (93.9 mg, 24 %).

39a: Decomp. >198 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.26-1.36 (m, 42H), 7.67-7.75 (m, 2H), 8.71-8.79 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.67, 18.97, 101.88, 110.05, 121.36, 127.94, 129.15, 136.31; ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -150.20--150.05 (m, 4F); IR: ν = 2942, 2890, 2864, 2145, 1676, 1593, 1545, 1461, 1392, 1231, 1058, 992, 879, 809, 759, 676, 503; UV-VIS λ_{max} (hexane): 604 nm; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{F}_4\text{N}_2\text{Si}_2$: 662.3136, found: 662.3137 (100) correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{F}_4\text{N}_2\text{Si}_2$: C 68.84, H 6.99, N 4.23, found: C 68.97, H 7.31, N 4.16.

40a: Decomp. >226 $^\circ\text{C}$; because of the complexity of compound **40a** the ^{13}C NMR signals are assigned to the appropriate atoms: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.26-1.35 (m, 42H), 1.54 (t, 3H, J = 7.0 Hz), 4.62 (dq, 2H, J = 1.8 Hz, J = 7.0 Hz), 7.64-7.69 (m, 2H), 8.70-8.74 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.51, 11.52 (2 x $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 15.59 (OCH_2CH_3), 18.82, 18.85 (2 x $\text{SiC}(\text{CH}_3)_2$), 71.00 (d, $^4J(\text{C},\text{F})$ = 7.1 Hz, OCH_2CH_3), 101.96, 102.064, 108.96, 109.15, 120.86, 121.02 (6 x C_q), 127.67, 127.72, 128.49, 128.59 (4 x CH), 132.44 (dd, $J(\text{C},\text{F})$ = 11.8 Hz and 4.3 Hz, NC_q), 133.40 (d, $J(\text{C},\text{F})$ = 13.0 Hz, OC_q), 135.53, 135.80 (2 x C_q), 137.71 (dd, $J(\text{C},\text{F})$ = 16.8 Hz and 12.0 Hz, NC_q), 139.79, 140.17 (2 x C_q), 140.59 (ddd, $J(\text{C},\text{F})$ = 274.8 Hz, 12.5 Hz and 5.5 Hz, CF), 143.02 (ddd, $J(\text{C},\text{F})$ = 258.2 Hz, 3.7 Hz and 3.7 Hz, CF), 145.09 (ddd, $J(\text{C},\text{F})$ = 260.9 Hz, 13.0 Hz and 5.7 Hz, CF). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -143.82 (dd, $J(\text{F},\text{F})$ = 1.5 Hz and 13.4 Hz), -148.30 (dd, $J(\text{F},\text{F})$ = 1.7 Hz and 17.6 Hz), -152.7 (dd, $J(\text{F},\text{F})$ = 13.4 Hz and 17.6 Hz); IR: ν = 2941, 2864, 2139, 1659, 1579, 1452, 1390, 1350, 1228, 1120, 1070, 1053, 919, 880, 674, 566, 478; UV-VIS λ_{max} (hexane): 590 nm; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{F}_3\text{N}_2\text{OSi}_2$: 688.3492, found: 688.3493 (100) correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{F}_3\text{N}_2\text{OSi}_2$: C 69.73, H 7.46, N 4.07, found: C 69.62, H 7.65, N 4.16.

4.5.2 Syntheses of Tetraazatetracenes

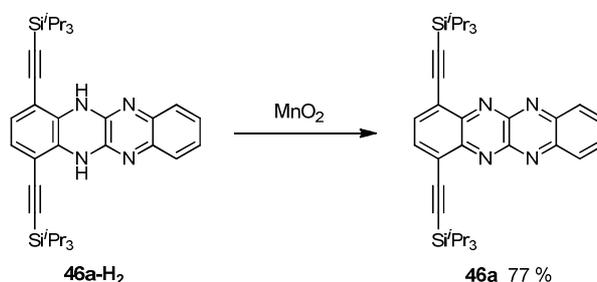
1,4-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydro-quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**46a-H₂**)



14a (300 mg, 640 μmol), 2,3-dichloro-quinoxaline **41** (191 mg, 960 μmol), **L1** (14.9 mg, 5 mol-%), Pd(dba)₂ (18.0 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A yellow solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 244 mg, 64 %).

M.p. 149 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.15-1.25 (m, 42H), 6.75 (s, 2H), 7.13 (brs, 2H), 7.19-7.26 (m, 2H), 7.31-7.39 (m, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 11.38, 18.88, 100.66, 100.71, 107.85, 124.95, 125.66, 126.40, 130.87, 139.54, 142.32; IR: ν = 3377, 3178, 3113, 2941, 2889, 2862, 2146, 1874, 1618, 1586, 1550, 1538, 1462, 1289, 1016, 880, 658; UV-VIS λ_{max} (hexane): 443 nm; HR-ESI: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₃₆H₅₁N₄Si₂⁺: 595.36427, found: 595.36513; elemental analysis: calcd. for C₃₆H₅₀N₄Si₂: C 72.67, H 8.47, N 9.42, found: C 72.41, H 8.57, N 9.40.

1,4-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**46a**)

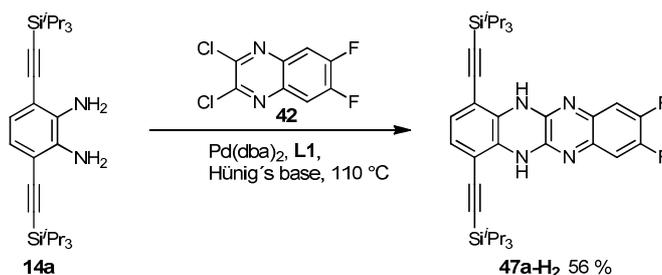


According to **GP2** **46a-H₂** (150 mg, 252 μmol) was treated with an excess of activated MnO₂ in methylene chloride (5 mL). A red solid was obtained after flash column

chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 50:1, 115 mg, 77 %).

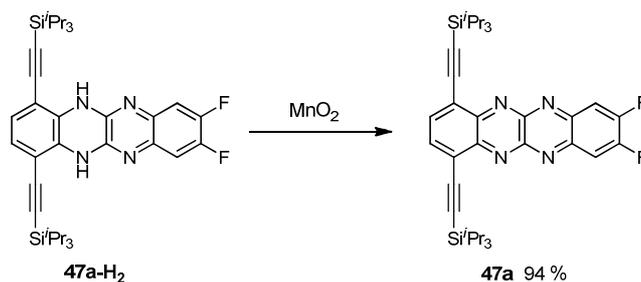
M.p. 132 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.15-1.38 (m, 42H), 7.91-7.99 (m, 2H), 8.08 (s, 2H), 8.37-8.45 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.61, 18.97, 102.68, 103.05, 125.18, 130.73, 133.14, 136.63, 143.81, 147.01, 148.31; IR: ν = 3068, 2940, 2888, 2861, 2153, 1915, 1524, 1461, 1383, 1251, 1046, 881, 754, 506; UV-VIS λ_{max} (hexane): 544 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 593.34903, found: 593.34938; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2$: C 72.92, H 8.16, N 9.45, found: C 72.88, H 8.24, N 9.42.

8,9-Difluoro-1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**47a-H₂**)



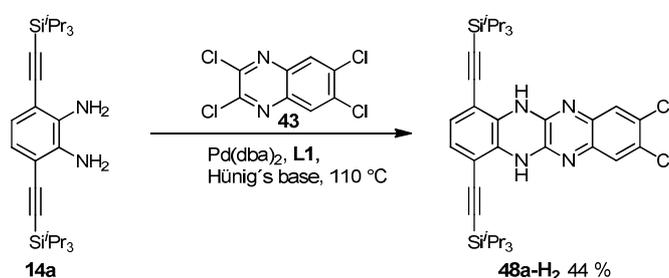
14a (200 mg, 427 μmol), 2,3-dichloro-6,7-difluoro-quinoxaline **42** (200 mg, 853 μmol), **L1** (10.1 mg, 5 mol-%), Pd(dba)_2 (11.8 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A yellow solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 200:1, 152 mg, 56 %).

Decomp. >160 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.14-1.19 (m, 42H), 6.72 (s, 2H), 7.07 (brs, 2H), 7.08 (t, 2H, J = 9.7 Hz), 7.31-7.39 (m, 2H); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -139.11 (s, 2F); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.37, 18.88, 100.41, 100.99, 107.98, 112.50 (q), 125.00, 130.66, 136.25, 142.54; IR: ν = 3376, 2940, 2864, 2359, 2146, 1593, 1577, 1481, 1460, 1417, 1273, 877, 743, 676, 571; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{F}_2\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 631.34583, found: 631.34705; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{N}_4\text{Si}_2$: C 68.53, H 7.67, N 8.88, found: C 68.71, H 7.84, N 8.93.

8,9-Difluoro-1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**47a**)

According to **GP2** **47a-H₂** (103 mg, 163 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (5 mL). A red solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 96.3 mg, 94 %).

M.p. 204 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.23-1.30 (m, 42H), 8.09 (s, 2H), 8.12 (t, 2H, J = 9.3 Hz), 7.19-7.26 (m, 2H), 7.31-7.39 (m, 2H); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -120.20 (s, 2F); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.64, 18.98, 102.81, 103.08, 114.49 (q), 125.18, 136.83, 143.45, 146.33, 147.18, 153.85 (d), 157.42 (d); IR: ν = 3376, 2940, 2864, 2359, 2146, 1593, 1577, 1481, 1460, 1417, 1273, 877, 743, 676, 571; UV-VIS λ_{max} (hexane): 552 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{F}_2\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 629.33018, found: 629.33015; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{F}_2\text{N}_4\text{Si}_2$: C 68.75, H 7.37, N 8.91, found: C 68.56, H 7.47, N 8.76.

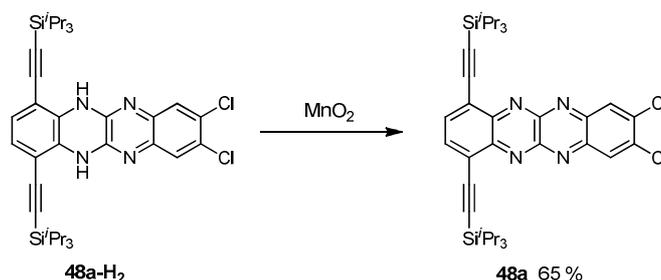
8,9-Dichloro-1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**48a-H₂**)

14a (300 mg, 640 μmol) 2,3,6,7-tetrachloroquinoxaline **43** (257 mg, 960 μmol), **L1** (15.0 mg, 5 mol-%), Pd(dba)_2 (18.1 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A

impure yellow-orange solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 185 mg, 44 %).

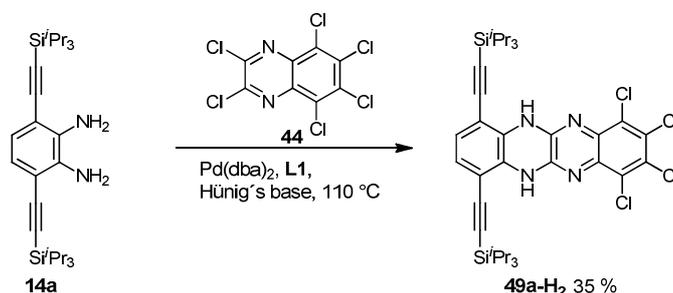
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.14-1.19 (m, 42H), 6.75 (s, 2H), 7.15 (brs, 2H), 7.37 (s, 2H); HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{48}^{35}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_2$: 662.2794, found: 662.2816 (100) correct isotope distribution.

8,9-Dichloro-1,4-bis[(tripropylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**48a**)



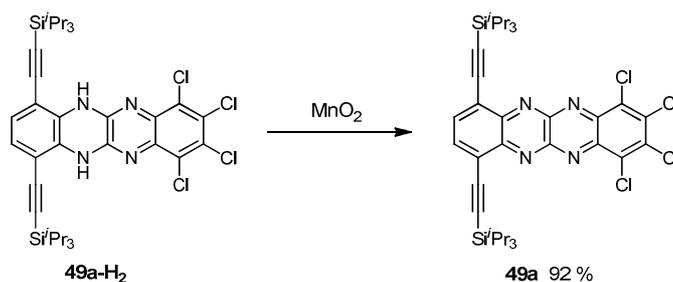
According to **GP2 48a-H₂** (35.0 mg, 53.1 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (3 mL). A red solid was obtained after flash column chromatography purple-black solid after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 19.4 mg, 56 %).

Decomp. >243 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22-1.32 (m, 42H), 8.08 (s, 2H), 8.58 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.64, 18.98, 102.73, 103.26, 125.23, 130.46, 136.95, 138.85, 143.95, 146.45, 147.60; IR: ν = 2940, 2863, 2150, 1889, 1460, 1417, 1243, 1083, 1050, 992, 873, 783, 502; UV-VIS λ_{max} (hexane): 570 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 661.27108, found: 661.27210.

7,8,9,10-Tetrachloro-1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**49a-H₂**)

14a (300 mg, 640 μmol) hexachloro-quinoxaline **44** (323 mg, 960 μmol), **L1** (15.0 mg, 5 mol-%), Pd(dba)_2 (18.1 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. An impure orange solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 163 mg, 35 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.14-1.22 (m, 42H), 6.74-6.81 (m, 2H), 7.43 (brs, 2H); HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{46}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 732.1986, found: 732.2028 (76.9).

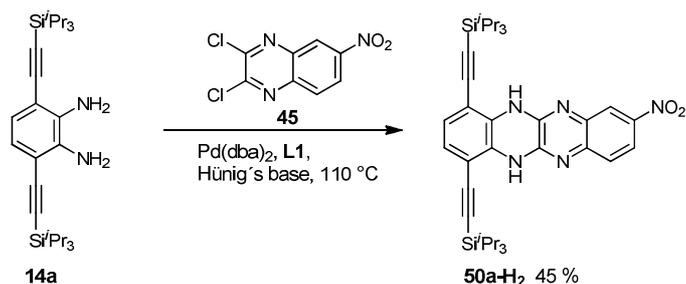
1,2,3,4-Tetrachloro-7,10-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**49a**)

According to **GP2** **49a-H₂** (80.0 mg, 109 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (3 mL). A dark red-brown solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 73.5 mg, 92 %).

Decomp. >216 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22-1.32 (m, 42H), 8.06-8.15 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.65, 18.94, 102.37, 104.21, 125.35, 128.57,

132.35, 137.03, 142.84, 143.58, 148.55; IR: $\nu = 2940, 2879, 2862, 2149, 1696, 1538, 1461, 1382, 1229, 1052, 994, 880, 791, 675, 591$; UV-VIS λ_{\max} (hexane): 584 nm
HR-ESI: m/z $[M + H]^+$ calcd. for $C_{36}H_{45}^{35}Cl_3^{37}ClN_4Si_2^+$: 731.19019, found: 731.19151.

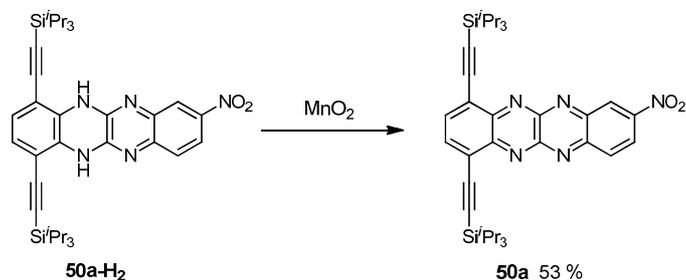
8-Nitro-1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydro-quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline
(**50a-H₂**)



14a (300 mg, 640 μ mol) 2,3-dichloro-6-nitroquinoline **45** (234 mg, 960 μ mol), **L1** (15.0 mg, 5 mol-%), Pd(dba)₂ (18.1 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. An impure orange solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 1000:3, 185 mg, 45 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.13$ - 1.22 (m, 42H), 6.75-6.83 (m, 2H), 7.29 (brs, 2H), 7.32 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz), 7.98 (dd, 1H, $J = 2.5$ Hz, $J = 8.9$ Hz), 8.14 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz);
HR-ESI: m/z $[M + H]^+$ calcd. for $C_{36}H_{50}N_5O_2Si_2^+$: 640.34976, found: 640.35051.

8-Nitro-1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**50a**)

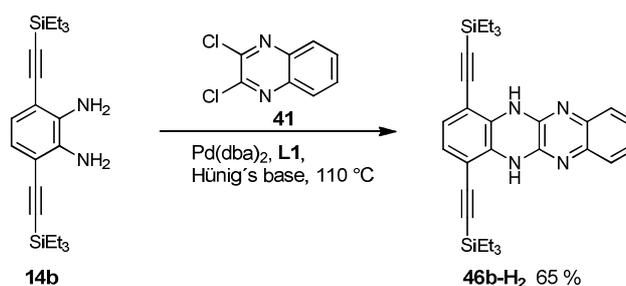


According to **GP2** **50a-H₂** (80.2 mg, 125 μ mol) was treated with an excess of activated MnO₂ in methylene chloride (5 mL). A dark-purple solid was obtained after flash column

chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 50:1, 43.1 mg, 53 %).

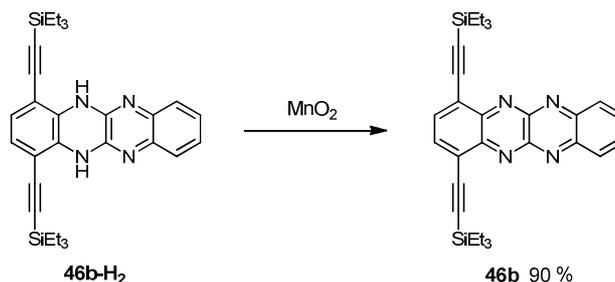
Decomp. >239 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22-1.35 (m, 42H), 8.08-8.16 (m, 2H), 8.58-8.72 (m, 2H), 9.37 (d, 1H, J = 2.2 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.62, 18.97, 102.41, 102.44, 103.74, 104.02, 125.30, 125.47, 125.59, 127.56, 132.84, 137.29, 137.74, 144.35, 144.50, 146.23, 148.28, 148.40, 148.59, 149.75; IR: ν = 3085, 2941, 2890, 2863, 2151, 1920, 1625, 1462, 1340, 1249, 1088, 881, 779, 659, 504; UV-VIS λ_{max} (hexane): 590 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_5\text{O}_2\text{Si}_2^+$: 638.33411, found: 638.33475; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{O}_2\text{Si}_2$: C 67.78, H 7.43, N 10.98, found: C 67.75, H 7.54, N 10.64.

1,4-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**46b-H₂**)



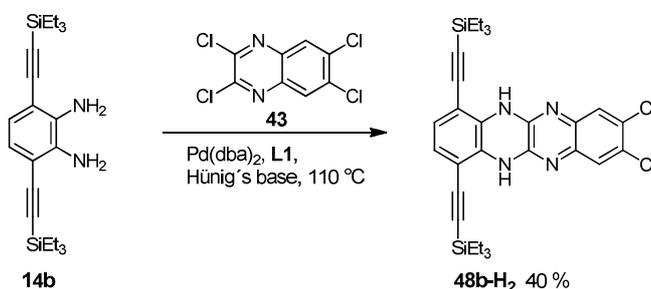
14b (300 mg, 780 μmol) 2,3-dichloro-quinoxaline **41** (233 mg, 1.17 mmol), **L1** (18.2 mg, 5 mol-%), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (22.0 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A yellow impure solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 223 mg, 65 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.73 (q, 12H, J = 7.8 Hz), 1.08 (t, 18H, J = 7.7 Hz), 6.72 (s, 2H), 7.12 (brs, 2H), 7.16-7.24 (m, 2H), 7.28-7.36 (m, 2H); HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 511.27078, found: 511.27095.

1,4-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**46b**)

According to **GP2** **46b-H₂** (83.0 mg, 162 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (5 mL). A purple solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 20:1, 74.0 mg, 90 %).

Decomp. >140 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (q, 12H, J = 7.8 Hz), 1.17 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 7.93-8.01 (m, 2H), 8.10 (s, 2H), 8.39-8.47 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 4.61, 7.79, 102.18, 103.63, 125.11, 130.68, 133.33, 137.02, 143.73, 146.83, 148.32; IR: ν = 3663, 3628, 2953, 2872, 2381, 2142, 2077, 1523, 1456, 1381, 1232, 1000, 800, 723, 510; UV-VIS λ_{max} (hexane): 542 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 509.25472, found: 509.25571; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2$: C 70.82, H 7.13, N 11.01, found: C 70.66, H 7.11, N 10.93.

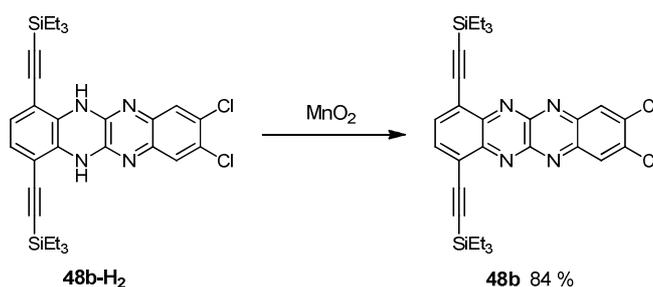
8,9-Dichloro-1,4-bis[(triethylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**48b-H₂**)

14b (250 mg, 650 μmol) 2,3,6,7-tetrachloroquinoxaline **43** (261 mg, 975 μmol), **L1** (15.1 mg, 5 mol-%), Pd(dba)_2 (19.3 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A

yellow impure solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 150 mg, 40 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.73 (q, 12H, J = 7.6 Hz), 1.08 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 6.74 (s, 2H), 7.14 (brs, 2H), 7.36 (s, 2H); HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 579.19283, found: 579.19318.

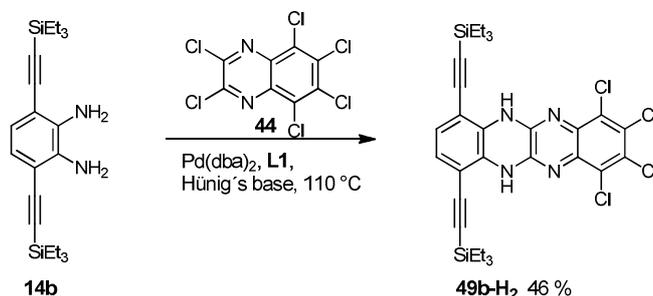
8,9-Dichloro-1,4-bis[(triethylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**48b**)



According to **GP2 48b-H₂** (39.5 mg, 68.2 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (3 mL). A red-black solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 33.0 mg, 84 %).

Decomp. >239 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (q, 12H, J = 7.9 Hz), 1.17 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 8.11 (s, 2H), 8.59 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 4.58, 7.78, 101.84, 104.16, 125.12, 130.35, 137.36, 139.11, 143.83, 146.44, 147.37; IR: ν = 2953, 2934, 2910, 2874, 2150, 1737, 1540, 1456, 1417, 1243, 1083, 979, 854, 786, 723, 503; UV-VIS λ_{max} (hexane): 564 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 577.17718, found: 577.17768; elemental analysis: calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_2$: C 62.37, H 5.93, N 9.70, found: C 62.74, H 5.92, N 9.45.

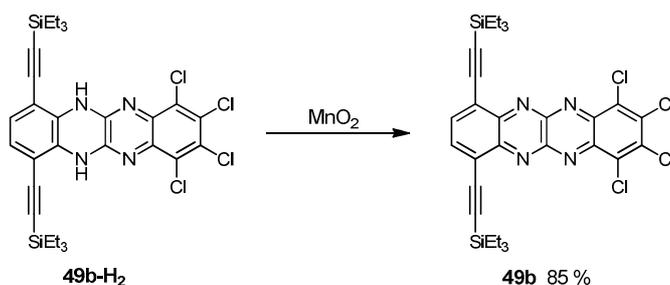
7,8,9,10-Tetrachloro-1,4-bis[(triethylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**49b-H₂**)



14b (250 mg, 650 μmol) hexachloroquinoxaline **44** (328 mg, 975 μmol), **L1** (15.1 mg, 5 mol-%), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (19.3 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. An orange impure solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 193 mg, 46 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.75 (q, 12H, J = 7.6 Hz), 1.09 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 6.75-6.82 (m, 2H), 7.43 (brs, 2H); HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 647.11489, found: 647.11466.

1,2,3,4-Tetrachloro-7,10-bis[(triethylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**49b**)

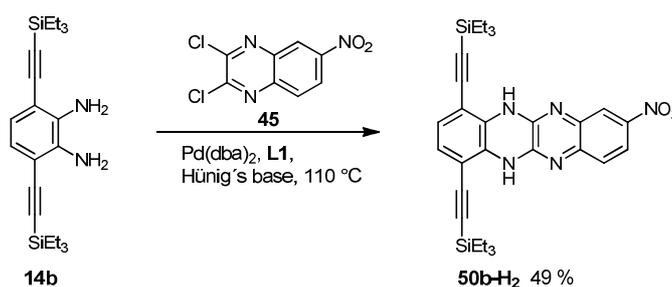


According to **GP2** **49b-H₂** (102 mg, 157 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (5 mL). A black solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 50:1, 86.3 mg, 85 %).

Decomp. >224 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (q, 12H, J = 7.9 Hz), 1.20 (t, 18H, J = 7.9 Hz), 8.13 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 4.57, 7.74, 101.59, 104.98, 125.25, 132.30, 137.34, 137.57, 142.86, 143.49, 148.27; IR: ν = 2952, 2909,

2873, 2150, 1713, 1537, 1457, 1355, 1229, 1100, 976, 854, 793, 722, 692, 492;
UV-VIS λ_{max} (hexane): 592 nm; HR-ESI: m/z $[M + H]^+$ calcd. for $C_{30}H_{33}Cl_4N_4Si_2^+$:
645.09924, found: 645.10011; elemental analysis: calcd. $C_{30}H_{32}Cl_2N_4Si_2$: C 55.73,
H 4.99, N 8.67, found: C 55.79, H 5.25, N 8.48.

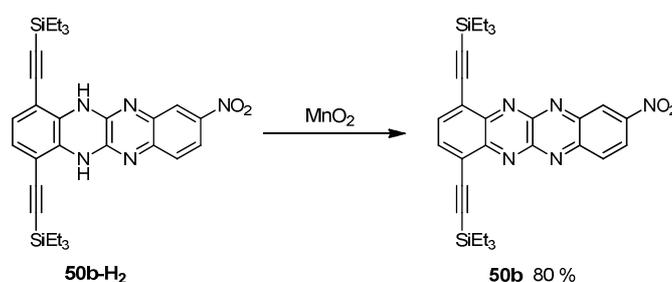
8-Nitro-1,4-bis[(triethylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline
(**50b-H₂**)



14b (300 mg, 780 μmol) 2,3-dichloro-6-nitro-quinoxaline **45** (285 mg, 1.170 mmol), **L1** (18.2 mg, 5 mol-%), Pd(dba)₂ (22.0 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. An impure orange solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 212 mg, 49 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.68 (q, 6H, J = 8.0 Hz), 0.69 (q, 6H, J = 7.8 Hz), 1.02 (t, 9H, J = 7.8 Hz), 1.03 (t, 9H, J = 7.8 Hz), 6.68-6.76 (m, 2H), 7.22 (d, 1 H, J = 8.9 Hz), 7.25 (brs, 2 H) 7.91 (dd, 1H, J = 2.5 Hz, J = 8.9 Hz), 8.07 (d, 1H, J = 2.5 Hz); HR-ESI: m/z $[M + H]^+$ calcd. for $C_{30}H_{38}N_5O_2Si_2^+$: 556.25585, found: 556.25634.

8-Nitro-1,4-bis[(triethylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**50b**)

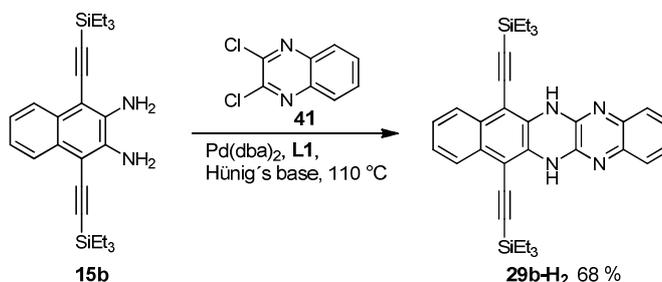


According to **GP2 50b-H₂** (78.0 mg, 140 μ mol) was treated with an excess of activated MnO₂ in methylene chloride (3 mL). A brown-black solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 20:1, 62.1 mg, 80 %).

Decomp. >228 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (q, 6H, J = 7.8 Hz), 0.84 (q, 6H, J = 7.6 Hz), 1.18 (t, 9H, J = 7.8 Hz), 1.19 (t, 9H, J = 7.8 Hz), 8.05-8.22 (m, 2H), 8.57-8.74 (m, 2H), 9.39 (d, 2H, J = 2.1 Hz); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 4.57, 7.77, 101.55, 101.57, 104.62, 104.88, 125.22, 125.38, 125.81, 127.44, 132.76, 137.72, 138.16, 144.23, 144.38, 146.25, 148.06, 148.38, 149.87; IR: ν = 3087, 2953, 2909, 2874, 2159, 1626, 1520, 1462, 1340, 1249, 1090, 1005, 781, 725, 503; UV-VIS λ_{max} (hexane): 588 nm; HR-ESI: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₃₀H₃₆N₅O₂Si₂⁺: 554.24020, found: 554.24099; elemental analysis: calcd. for C₃₀H₃₅N₅O₂Si₂: C 65.06, H 6.37, N 12.65, found: C 65.28, H 6.52, N 12.65.

4.6 Syntheses of Azapentacenes

7,12-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]-6,13-dihydrobenzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**29b-H₂**)

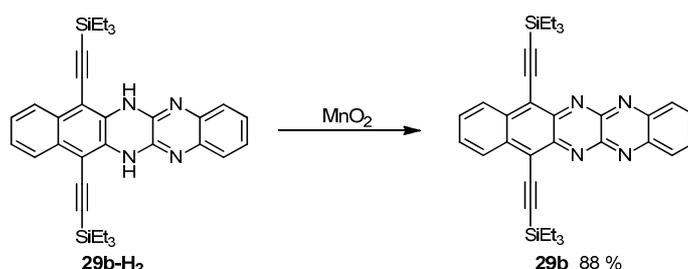


15b (250 mg, 575 μ mol), 2,3-dichloro-quinoxaline **41** (171 mg, 518 μ mol), **L1** (13.4 mg, 5 mol-%) and Pd(dba)₂ (16.5 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. **29b-H₂** was isolated after flash column chromatography as a yellow solid (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 3:2, 220 mg, 68 %).

M.p. 188 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (q, 12H, J = 7.9 Hz), 1.15 (t, 18H, J = 7.9 Hz), 7.27-7.32 (m, 2H), 7.33-7.39 (m, 2H), 7.42-7.48 (m, 2H), 7.62 (brs, 2 H) 7.91-7.97 (m, 2H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 4.62, 7.87, 98.37, 102.25, 107.00, 125.34, 125.93, 126.27, 126.79, 129.67, 131.38, 139.39, 140.86; IR: ν = 3376,

2953, 2932, 2907, 2128, 1625, 1586, 1530, 1461, 1401, 1261, 1233, 1008, 719, 558;
UV-VIS λ_{\max} (hexane): 455 nm; HR-ESI: m/z $[M + H]^+$ calcd. for $C_{34}H_{41}N_4Si_2^+$:
561.28643, found: 561.28688.

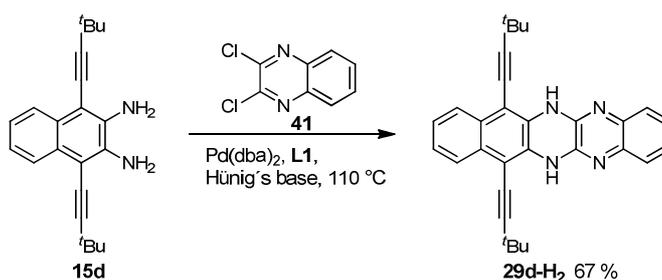
7,12-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]benzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**29b**)



According to **GP2 29b-H₂** (150 mg, 267 μ mol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (10 mL). **29b** was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/methylene chloride 5:1 \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 1:2, 132 mg, 88 %) as dark-green solid.

Decomp. >164 $^{\circ}C$; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (q, 12H, J = 7.9 Hz), 1.25 (t, 18H, J = 7.9 Hz), 7.65-7.70 (m, 2H), 7.91-7.95 (m, 2H), 8.36-8.41 (m, 2H), 8.72-8.77 (m, 2H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.74, 7.95, 101.82, 111.62, 121.58, 128.14, 129.38, 130.86, 133.56, 137.57, 143.96, 143.99, 149.19; IR: ν = 3063, 2952, 2907, 2871, 2136, 1708, 1616, 1523, 1434, 1376, 1230, 1073, 1049, 1003, 909, 781, 715, 598, 498; UV-VIS λ_{\max} (hexane): 742 nm; HR-ESI: m/z $[M + H]^+$ calcd. for $C_{34}H_{39}N_4Si_2^+$: 559:27078, found: 559:26947.

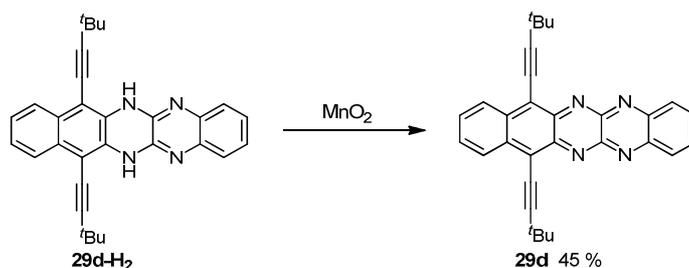
7,12-Bis(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)-6,13-dihydrobenzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**29d-H₂**)



15d (200 mg, 628 μmol), 2,3-dichloro-quinoxaline **41** (188 mg, 942 μmol), **L1** (14.7 mg, 5 mol-%) and $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (18.1 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. **22d-H₂** was isolated after flash column chromatography as yellow-orange solid (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 50:1, 188 mg, 67 %).

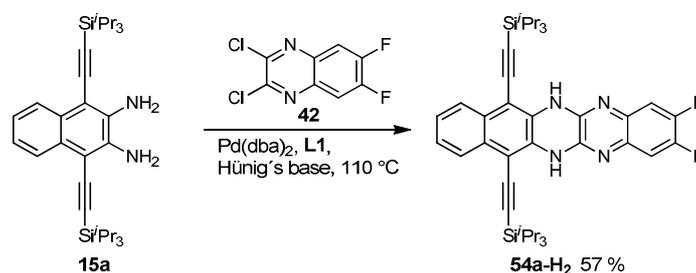
M.p. $>300^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.49 (s, 18H), 7.26-7.30 (m, 2H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.41-7.46 (m, 2H), 7.48 (brs, 2H), 7.87-7.92 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 29.06, 31.40, 71.70, 102.25, 112.54, 125.27, 125.69, 125.92, 126.62, 129.92, 129.97, 139.35, 141.15; IR: ν = 3383, 2963, 2864, 1585, 1530, 1472, 1462, 1425, 1400, 1246, 1143, 919, 754, 559; UV-VIS λ_{max} (hexane): 443 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_4^+$: 445.23867, found: 445.23918.

7,12-Bis(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)benzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**29d**)



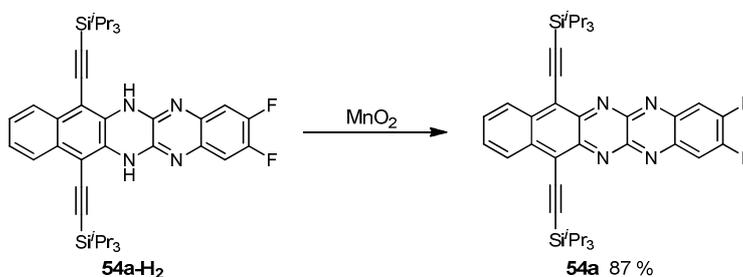
According to **GP2** **29d-H₂** (180 mg, 405 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (20 mL). **29d** was obtained after flash column chromatography as dark-green solid (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 1:1, 80.9 mg, 45 %).

Decomp. $>190^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.63 (s, 18H), 7.60-7.66 (m, 2H), 7.89-7.95 (m, 2H), 8.36-8.42 (m, 2H), 8.63-8.70 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 29.53, 31.35, 76.08, 116.39, 121.57, 128.11, 128.91, 130.74, 133.39, 137.15, 143.80, 143.83, 148.89; IR: ν = 3062, 2966, 2923, 2864, 2212, 1522, 1454, 1398, 1377, 1260, 1248, 1091, 1076, 928, 865, 840, 758, 710, 499; UV-VIS λ_{max} (hexane): 765 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4^+$: 443.22302, found: 443.22357.

2,3-Difluoro-7,12-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]-6,13-dihydrobenzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**54a-H₂**)

15a (400 mg, 771 μmol), 2,3-dichloro-6,7-difluoro-quinoxaline **42** (270 mg, 1.16 mmol), **L1** (18.0 mg, 5 mol-%) and Pd(dba)_2 (22.2 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. **54a-H₂** was isolated after flash column chromatography as yellow solid (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 4:1, 299 mg, 57 %).

M.p. 261 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20-1.31 (m, 42H), 7.20 (t, 2H, J = 9.6 Hz), 7.34-7.40 (m, 2H), 7.58 (brs, 2H), 7.93-7.98 (m, 2H); $^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3): δ = -138.29 (s, 2F); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 11.44, 18.99, 98.95, 102.50, 106.06, 112.68 (q), 125.39, 126.40, 129.63, 131.37, 136.11 (t), 141.04, 149.73 (dd); IR: ν = 3375, 2941, 2864, 2126, 1593, 1463, 1424, 1280, 1259, 1160, 1046, 993, 881, 772, 757, 679, 556; UV-VIS λ_{max} (hexane): 455 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{F}_2\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 681.36307, found: 681.36223; elemental analysis: calcd. $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{F}_2\text{N}_4\text{Si}_2$: C 70.55, H 7.40, N 8.23, found: C 70.26, H 7.49, N 8.42.

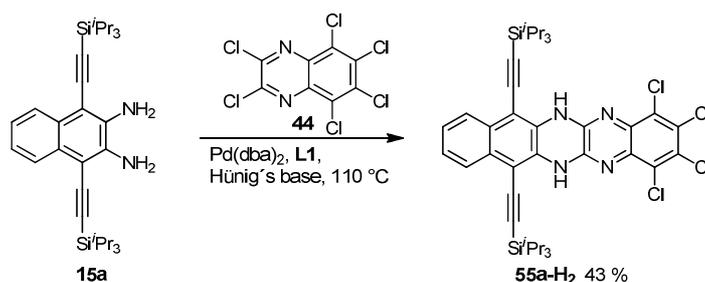
2,3-Difluoro-7,12-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]benzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**54a**)

According to **GP2** **54a-H₂** (200 mg, 294 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (20 mL). **54a** was obtained after flash column

chromatography as dark-green solid (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/methylene chloride 2:1, 173 mg, 87 %).

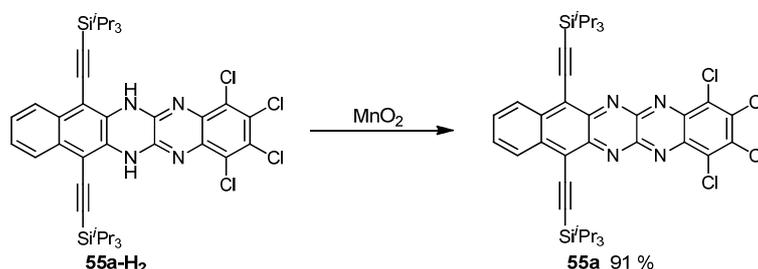
Decomp. >181 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30-1.44 (m, 42H), 7.65-7.71 (m, 2H), 8.07 (t, 2H, *J* = 9.3 Hz), 8.73-8.79 (m, 2H); ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -119.72 (s, 2F); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 11.74, 19.11, 102.44, 110.96, 114.41 (q), 121.68, 128.12, 129.46, 137.54, 143.58, 144.30, 147.19 (t), 155.82 (dd); IR: ν = 2940, 2889, 2863, 156, 1525, 1460, 1434, 1388, 1258, 1197, 1085, 1046, 991, 876, 864, 768, 674, 658, 588, 440; UV-VIS λ_{max} (hexane): 763 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₄₀H₄₉F₂N₄Si₂⁺: 679.34583, found: 679.34643.

1,2,3,4-Tetrachloro-7,12-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}-6,13-dihydrobenzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**55a-H₂**)



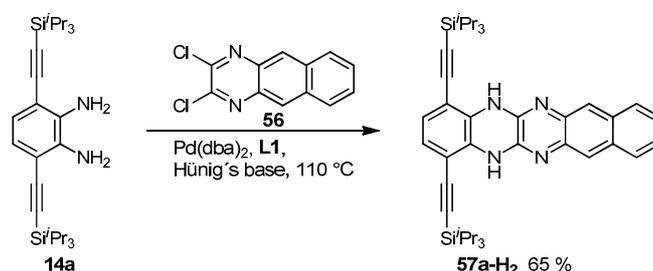
15a (300 mg, 578 μmol), hexachloro-quinoxaline **44** (292 mg, 867 μmol), **L1** (13.2 mg, 5 mol-%) and Pd(dba)₂ (16.3 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. **55a-H₂** was isolated after flash column chromatography as yellow solid (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/methylene chloride 3:1, 191 mg, 43 %).

M.p. >300 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20-1.35 (m, 42H), 7.38-7.44 (m, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.95 (brs, 2H), 7.95-8.01 (m, 2H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): 11.44, 18.97, 77.36, 98.59, 103.63, 106.92, 125.64, 126.86, 128.09, 129.75, 130.57, 136.22, 142.00; IR: ν = 3363, 2940, 2889, 2863, 2132, 1593, 1567, 1523, 1489, 1422, 1367, 1286, 1227, 1052, 992, 880, 822, 756, 676, 581; UV-VIS λ_{max} (hexane): 463 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₄₀H₄₉Cl₄N₄Si₂⁺: 781.22444, found: 781.22562; elemental analysis: calcd. C₄₀H₄₈Cl₄N₄Si₂: C 61.37, H 6.18, N 7.16, found: C 61.52, H 6.50, N 6.95.

1,2,3,4-Tetrachloro-7,12-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]benzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**55a**)

According to **GP2** **55a-H₂** (150 mg, 192 μ mol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (25 mL). **55a** was obtained after flash column chromatography as dark-green solid (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 1:1, 136 mg, 91 %).

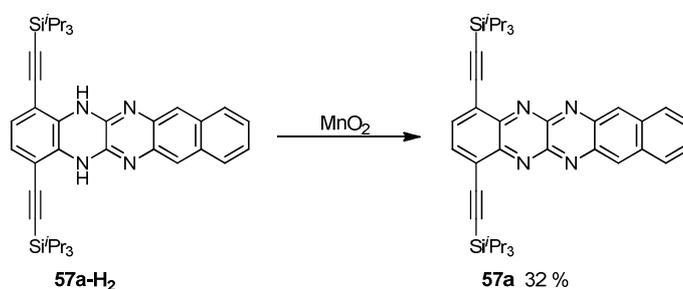
Decomp. >195 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.33-1.44 (m, 42H), 7.67-7.71 (m, 2H), 8.70-8.75 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 11.75, 19.07, 102.23, 112.08, 122.01, 128.22, 129.95, 132.40, 137.14, 137.97, 143.33, 143.53, 145.47; IR: ν = 2940, 2889, 2863, 1523, 1461, 1432, 1375, 1344, 1252, 1220, 1166, 1088, 1050, 1018, 994, 938, 880, 831, 761, 676, 653, 602, 558, 478; UV-VIS λ_{max} (hexane): 828 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 779.20879, found: 779.20923.

1,4-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]-5,14-dihydrobenzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**57a-H₂**)

14a (300 mg, 641 μ mol), 2,3-dichloro-benzoquinoxaline **56** (240 mg, 961 μ mol), **L1** (14.9 mg, 5 mol-%) and $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (18.4 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. **57a-H₂** was isolated after flash column chromatography as yellow solid (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 3:1, 270 mg, 65 %).

Decomp. >290 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.17-1.34 (m, 42H), 6.88(s, 2H), 7.34-7.41 (m, 2H), 7.67 (brs, 2H), 7.75-7.82 (m, 2H), 8.14 (brs, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 10.49, 17.87, 98.79, 101.14, 112.14, 116.29, 124.14, 126.14, 130.85, 133.00, 141.76; IR: ν = 3376, 2924, 2863, 2150, 1604, 1555, 1526, 1458, 1291, 1230, 1173, 1064, 1030, 994, 881, 857, 823, 767, 738, 659, 575; UV-VIS λ_{max} (hexane): 455 nm; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Si}_2$: 644.3731, found: 644.3726 (100), correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Si}_2$: C 74.48, H 8.13, N 8.69, found: C 74.74, H 8.61, N 8.26.

1,4-Bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}benzo[*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**57a**)

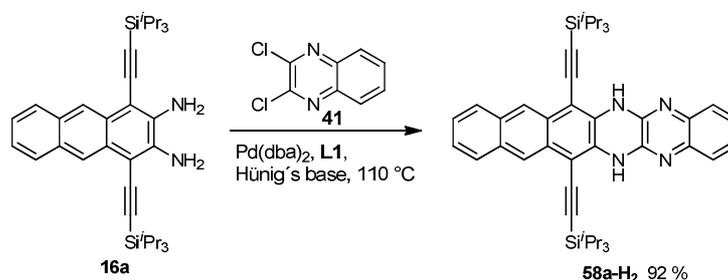


According to **GP2 57a-H₂** (200 mg, 310 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (25 mL). **57a** was obtained after a quick flash column chromatography as green-brown solid (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 1:2, 64.2 mg, 32 %).

Decomp. >220° C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.25-1.37 (m, 42H), 7.51-7.57 (m, 2H), 8.05 (s, 2H), 8.09-8.15 (m, 2H), 9.10 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 11.66, 19.03, 102.91, 103.05, 125.37, 128.32, 128.92, 129.00, 136.83, 136.91, 143.90, 144.26, 147.79; IR: ν = 2941, 2889, 2863, 2150, 1585, 1530, 1460, 1385, 1353, 1240, 1072, 1042, 992, 914, 880, 848, 564; UV-VIS λ_{max} (hexane): 661 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 643.36468, found: 643.36543.

4.7 Syntheses of Azahexacenes

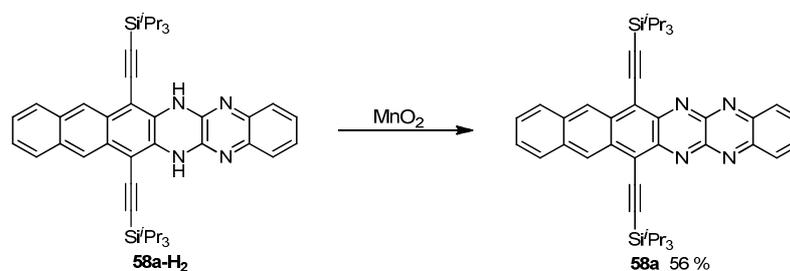
7,14-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-6,15-dihydronaphtho[2,3-g]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (**58a-H₂**)



16a (103 mg, 181 μmol), 2,3-dichloro-quinoxaline **41** (89.1 mg, 447 μmol), **L1** (7.5 mg, 5 mol-%) and Pd(dba)_2 (7.0 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A yellow solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ EtO_2 , 9:1, 103 mg, 92 %).

Decomp. $>250^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{-}1.39$ (m, 42H), 7.27-7.35 (m, 2H), 7.39-7.47 (m, 2H), 7.49-7.57 (m, 2H), 7.82 (brs, 2H), 7.85-7.92 (m, 2H), 8.52 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.60, 19.07, 99.60, 100.80, 106.28, 123.89, 125.78, 126.23, 126.77, 128.06, 128.08, 132.02, 132.09, 139.42, 139.96$; IR: $\nu = 3372, 2942, 2862, 2143, 1581, 1520, 1456, 1399$; UV-VIS λ_{max} (hexane): 470 nm; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2$: 694.3887, found: 694.3858 (100), correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2$ C 75.81, H 8.10, N 8.04, found: C 75.75, H 8.02, N 8.06.

7,14-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]naphtho[2,3-g]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (**58a**)

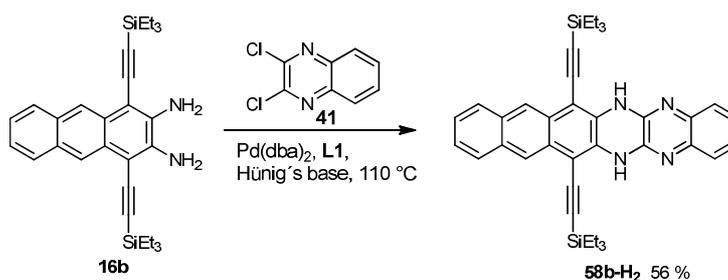


According to **GP2** **58a-H₂** (83.2 mg, 119 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (5 mL). A gold-green solid was obtained after flash column

chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/EtO₂, 9:1, 44.8 mg, 56 %).

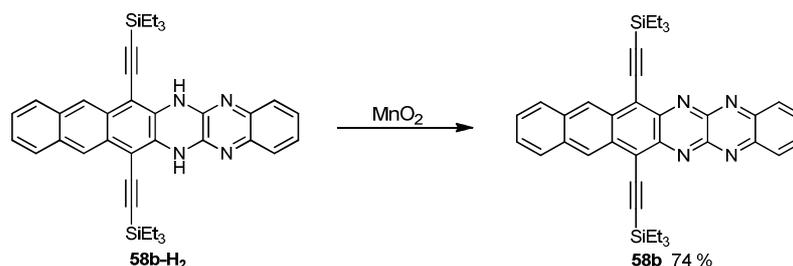
Decomp. >250 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.36-1.50 (m, 42H), 7.41-7.51 (m, 2H), 7.80-7.90 (m, 2H), 7.93-7.03 (m, 2H), 8.27-8.37 (m, 2H), 9.45 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 11.87, 19.18, 103.98, 112.50, 121.71, 127.49, 127.66, 128.93, 130.98, 133.40, 134.00, 134.42, 143.75, 144.31, 149.56; IR: ν = 2939, 2864, 1525, 1458, 1373, 1082, 1020; UV-VIS λ_{max} (hexane): 469 nm; HR-ESI: *m/z* [M + K]⁺ calcd. for C₄₄H₅₂KN₄Si₂⁺: 731.3362, found: 731.3361; elemental analysis: calcd. for C₄₄H₅₂N₄Si₂ C 76.25, H 7.56, N 8.08, found: C 75.85, H 8.13, N 8.34.

7,14-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]-6,15-dihydronaphtho[2,3-*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**58b-H₂**)



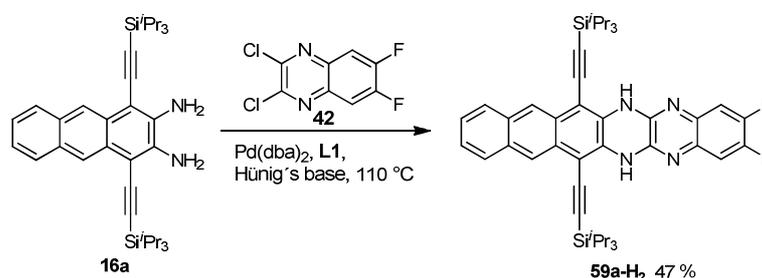
16b (106 mg, 219 μmol), 2,3-dichloro-quinoxaline **41** (65.5 mg, 329 μmol), **L1** (9.1 mg, 5 mol-%) and Pd(dba)₂ (8.5 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A orange solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/EtO₂, 50:1, 75 mg, 56 %).

Decomp. >275 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (q, 12H, *J* = 7.6 Hz), 1.21 (t, 18H, *J* = 7.8 Hz), 7.30-7.37 (m, 2H), 7.38-7.46 (m, 2H), 7.48-7.56 (m, 2H), 7.83 (brs, 2H), 7.84-7.91 (m, 2H), 8.47 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 4.74, 7.91, 98.82, 100.85, 107.51, 123.90, 125.83, 126.11, 126.93, 127.97, 128.10, 131.84, 132.05, 139.34, 140.07; IR: ν = 3371, 3051, 2952, 2895, 2873, 2144, 2114, 1583, 1455, 1400, 1016, 722, 573; UV-VIS λ_{max} (hexane): 472 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₃₈H₄₃N₄Si₂⁺: 611.30208, found: 611.30269.

7,14-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]naphtho[2,3-*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**58b**)

According to **GP2 58b-H₂** (30.1 mg, 492 μ mol) was treated with an excess of activated MnO₂ in methylene chloride (5 mL) to give a brown solid after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 5:1, 22 mg, 74 %).

Decomp. >230 °C ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (q, 12H, J = 7.8 Hz), 1.31 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 7.45-7.52 (m, 2H), 7.85-7.93 (m, 2H), 7.95-8.03 (m, 2H), 8.30-8.38 (m, 2H), 9.40 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.76, 7.72, 103.26, 112.95, 121.43, 127.35, 127.88, 128.83, 130.78, 133.90, 134.09, 134.35, 143.32, 144.26, 149.75; IR: ν = 3049, 2952, 2907, 2872, 212, 1455, 1370, 1083, 1018, 880, 723; UV-VIS λ_{\max} (hexane): 472 nm; HR-ESI: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₃₈H₄₁N₄Si₂⁺: 609.28643, found: 609.28690.

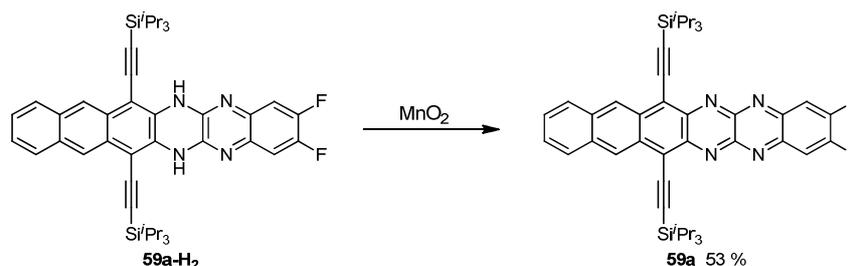
2,3-Difluoro-7,14-bis[(tripropylsilyl)ethynyl]-6,15-dihydronaphtho[2,3-*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**59a-H₂**)

16a (100 mg, 176 μ mol), 2,3-dichloro-6,7-difluoro-quinoxaline **42** (83.0 mg, 352 μ mol), **L1** (4.1 mg, 5 mol-%) and Pd(dba)₂ (5.1 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A yellow solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum

ether/methylene chloride 10:1 → petroleum ether/methylene chloride 5:1, 60.3 mg, 47 %).

M.p. >300° C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.21-1.39 (m, 42H), 7.27 (t, 2H, *J* = 9.6 Hz), 7.38-7.46 (m, 2H), 7.78 (brs, 2H), 7.83-7.92 (m, 2H), 8.50 (s, 2H); ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -137.72 (s, 2F); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 11.56, 19.05, 99.38, 101.16, 106.56 112.76 (q), 124.04, 125.94, 127.94, 128.12, 131.75, 132.09, 136.06, 140.25, 148.26 (d), 151.58 (d); IR: ν = 3376, 2940, 2863, 2359, 2146, 1593, 1577, 1460, 1417, 1273, 1017, 877, 743, 676, 571; UV-VIS λ_{max} (hexane): 470 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₄₄H₅₃F₂N₄Si₂⁺: 731.37713, found: 731.37878.

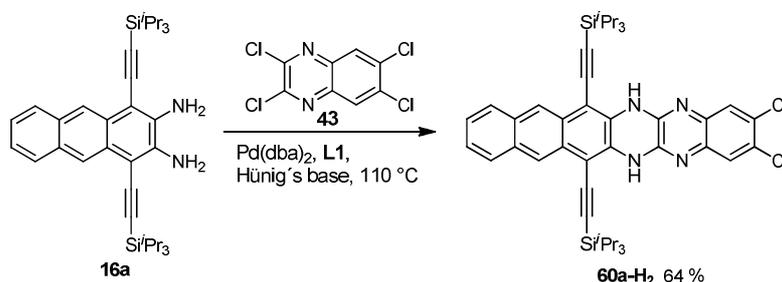
2,3-Difluoro-7,14-bis[(tripropylsilyl)ethynyl]naphtha[2,3-*g*]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**59a**)



According to **GP2 59a-H₂** (42.0 mg, 570 μmol) was treated with an excess of activated MnO₂ in methylene chloride (4 mL) to give a brown solid after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ methylene chloride 3:1, 22 mg, 53 %).

Decomp >176° C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.28-1.48 (m, 42H), 7.44-7.52 (m, 2H), 7.94-8.01 (m, 2H), 8.03 (t, 2H, *J* = 9.4 Hz), 9.43 (s, 2H); ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -119.40 (s, 2F); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 11.87, 19.18, 103.79, 112.85, 114.44 (q), 121.79, 127.56, 127.85, 128.99, 134.16, 134.54, 140.75, 143.74, 147.56 (t), 154.14 (d), 157.73 (d); IR: ν = 2941, 2890, 2863, 2131, 1463, 1450, 1369, 1258, 1200, 1082, 1021, 879, 861, 752, 674, 581; UV-VIS λ_{max} (hexane): 956 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₄₄H₅₁F₂N₄Si₂⁺: 729.36148, found: 729.36176.

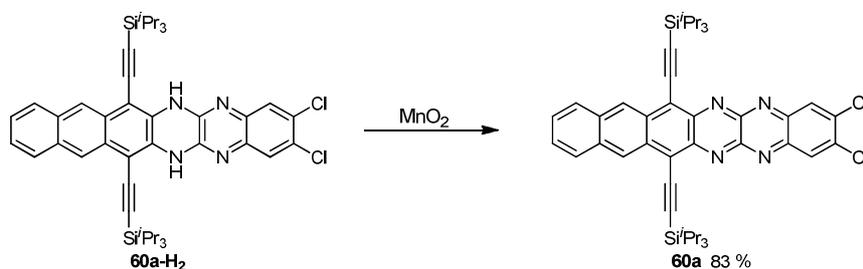
2,3-Dichloro-7,14-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-6,15-dihydronaphtho[2,3-g]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (**60a-H₂**)



16a (200 mg, 352 μmol), 2,3,6,7-tetrachloro-quinoxaline **43** (141 mg, 527 μmol), **L1** (8.2 mg, 5 mol-%) and $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (10.0 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. A yellow solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 4:1, 171 mg, 64 %).

M.p. >300 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20-1.38 (m, 42H), 7.40-7.45 (m, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.84 (brs, 2H), 7.85-7.90 (m, 2H), 8.51 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 11.55, 19.05, 99.25, 101.49, 106.79, 124.15, 126.02, 126.90, 127.91, 128.15, 130.20, 131.39, 132.12, 138.65, 140.75; IR: ν = 3375, 3051, 2941, 2863, 2148, 1620, 1577, 1507, 1446, 1418, 1394, 1285, 1229, 873, 761, 798, 677, 577, 465; UV-VIS λ_{max} (hexane): 474 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 763.31803, found: 763.31929.

2,3-Dichloro-7,14-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]naphtho[2,3-g]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (**60a**)

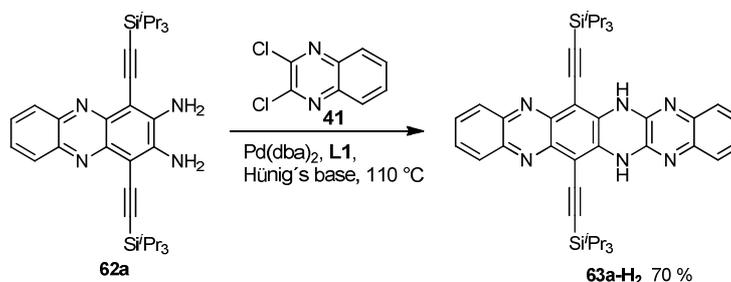


According to **GP2** **60a-H₂** (49.0 mg, 641 μmol) was treated with an excess of activated MnO_2 in methylene chloride (20 mL) to give a brown solid after flash column

chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 75:1, 41 mg, 83 %).

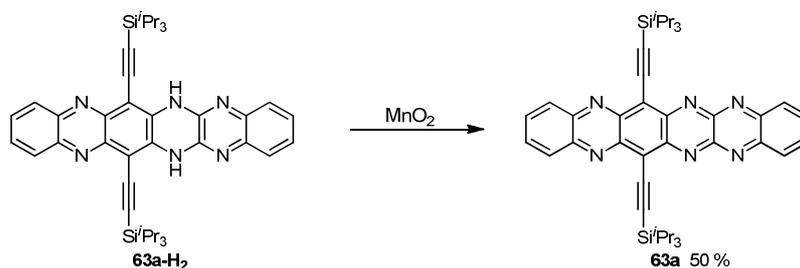
Decomp. >190 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.30-1.50 (m, 42H), 7.43-7.52 (m, 2H), 7.92-8.00 (m, 2H), 8.51 (s, 2H), 9.41 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 11.87, 19.19, 103.79, 113.11, 121.87, 127.62, 127.92, 129.01, 130.57, 134.26, 134.68, 139.08, 144.11, 144.22, 147.50; IR: ν = 3045, 2940, 2862, 2130, 1455, 1396, 1367, 1254, 1069, 984, 878, 721, 652, 577; UV-VIS λ_{max} (hexane): 994 nm; HR-EI *m/z* (%): calcd. for C₄₄H₅₀N₄Si₂: 760.2951, found: 760.2907 (29) correct isotope distribution.

7,14-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-6,15-dihydro-quinoxalino[2',3':5,6]pyrazino[2,3-*b*]phenazine (**63a-H₂**)



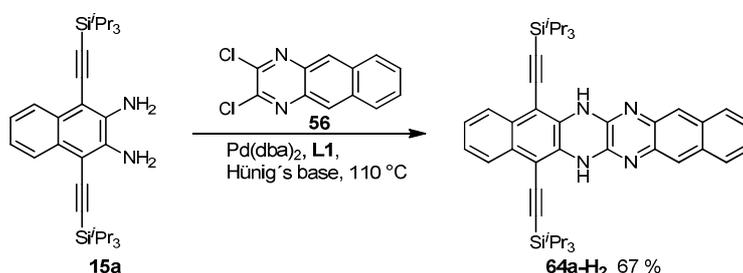
62a (310 mg, 543 μmol) 2,3-dichloro-quinoxaline **41** (216 mg, 1.09 mmol), **L1** (13.0 mg, 5 mol-%) and Pd(dba)₂ (16.1 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. An orange-red solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/ethyl acetate 100:3, 264 mg, 70 %).

Decomp >300 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.22-1.38 (m, 42H), 7.34-7.44 (m, 2H), 7.55-7.63 (m, 2H), 7.64-7.72 (m, 2H), 8.01-8.09 (m, 2H), 8.07 (brs, 2H); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 11.60, 19.05, 98.40, 101.88, 107.54, 126.61, 127.53, 129.53, 129.65, 135.87, 139.09, 139.50, 142.23, 142.83; IR: ν = 3360, 3060, 2941, 2889, 2863, 2150, 2127, 1585, 1446, 1395, 1216, 1097, 880, 749, 581; UV-VIS λ_{max} (hexane): 500 nm; HR-EI *m/z* (%): calcd. for C₄₂H₅₂N₆Si₂: 697.3887, found: 694.3858 (100) correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for C₄₂H₅₂N₆Si₂ C 72.37, H 7.52, N 12.06, found: C 72.20, H 7.82, N 11.78.

7,14-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2',3':5,6]pyrazino[2,3-*b*]phenazine
(**63a**)

According to **GP2** **63a-H₂** (200 mg, 287 μmol) was treated with an excess of MnO_2 in methylene chloride (40 mL). A green-brown solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 9:1, 130 mg, 65 %).

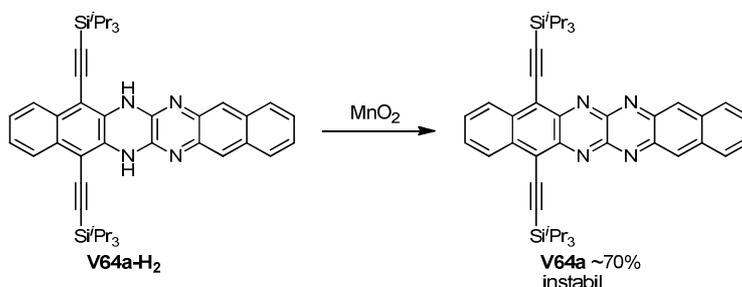
Decomp >220 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.35-1.47 (m, 42H), 7.78-7.86 (m, 2H), 7.87-7.94 (m, 2H), 8.13-8.21 (m, 2H), 8.30-8.38 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): 11.88, 18.87, 103.79, 115.39, 123.64, 130.53, 130.90, 133.39, 134.39, 144.42, 144.56, 145.12, 146.56, 150.42; IR: ν = 3069, 2941, 2889, 2863, 2322, 1726, 1380, 1081, 880, 747, 687; UV-VIS λ_{max} (hexane): 303 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_6\text{Si}_2^+$: 485.28028, found: 485.28005.

5,16-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-6,15-dihydro-benzo[*g*]benzo[6,7]quinoxalino
[2,3-*b*]quinoxaline (**64a-H₂**)

15a (1.00 g, 1.93 mmol), 2,3-dichloro-benzoquinoxaline **56** (500 mg, 1.95 mmol), **L1** (50.0 mg, 107 μmol) and $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (39.9 mg, 69.6 μmol) were reacted according to **GP1**. An orange solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 98:2, 902 mg, 67 %).

Decomp. >250 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.28-1.36 (m, 42H), 7.15-7.22 (m, 2H), 7.34-7.44 (m, 2H), 7.70-7.77 (m, 2H), 7.76 (brs, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.97-8.04 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.57, 19.07, 99.25, 102.74, 105.95, 122.93, 125.15, 125.44, 126.21, 127.57, 129.64, 130.78, 132.54, 137.57, 140.73; IR: ν = 3375, 2942, 2861, 2129, 1595, 1571, 1453; UV-VIS λ_{max} (hexane): 465 nm; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2$: 694.3887, found: 694.3886 (100) correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2$: C 76.03, H 7.83, N 8.06, found: C 75.76, H 7.93, N 7.76.

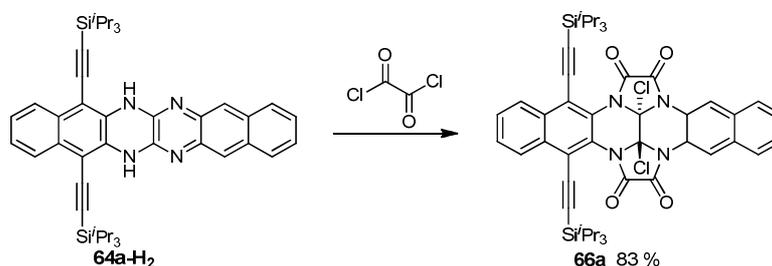
5,16-Bis[(tripropylsilyl)ethynyl]benzo[*g*]benzo[6,7]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline
(**64a**)



According to **GP2 64a-H₂** (30.0 mg, 43.2 μmol) was diluted in methylene chloride (4 mL). The orange solution was treated with an excess of manganese dioxide and turned immediately dark green-brown. After 3 min the reaction mixture was filtered through a pad of celite. The solvent was evaporated to yield the product as a brown, quickly decomposing solid (~70 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.35-1.40 (m, 42H), 7.45-7.50 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 2H), 8.04-8.08 (m, 2H), 8.69-8.74 (m, 2H); UV-VIS λ_{max} (hexane): 834 nm. HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{Si}_2^+$: 693.38033, found: 693.38051.

(16cS,16dS)-16c,16d-Dichloro-11,16-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-2b,8a,16c,16d-tetrahydro-2a,8b,10a,16b-tetraazadicyclopenta[*hi,uv*]hexacene-1,2,9,10-tetrone (**66a**)

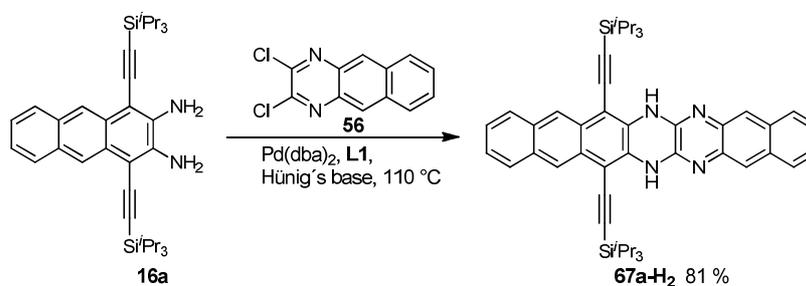


N,N'-Dihydrohexacene **65a-H₂** (100 mg, 144 μ mol) was diluted in (CO₂Et)₂ (3 mL) and stirred under reflux for 6 h. The reagent was evaporated under reduced pressure and the light-brown crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 9:1, 89.0 mg, 83 %) to yield **66a** as a light-brown solid.

Decomp. >250° C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.19-1.25 (m, 42H), 7.65-7.69 (m, 2H), 7.75-7.79 (m, 2H), 7.98-8.02 (m, 2H), 8.54-8.58 (m, 2H) 8.67 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 11.35, 18.72, 90.72, 99.88, 109.31, 118.09, 120.52, 121.97, 123.42, 127.21, 128.27, 128.36, 129.32, 131.61, 132.38, 150.46, 152.66; IR: ν = 2943, 2868, 1780, 1461, 1350 UV-VIS λ_{\max} (hexane): 362 nm; HR-El *m/z* (%): calcd. for C₄₈H₅₂³⁵C₂N₄O₄Si₂: 874.2904, found: 874.2953 (14.3) correct isotope distribution.

4.8 Syntheses of Di- and Tetrahydroheptacenes

8,15-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-7,16-dihydrobenzo[*g*]naphtho[2',3':6,7]quinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (**67a-H₂**)

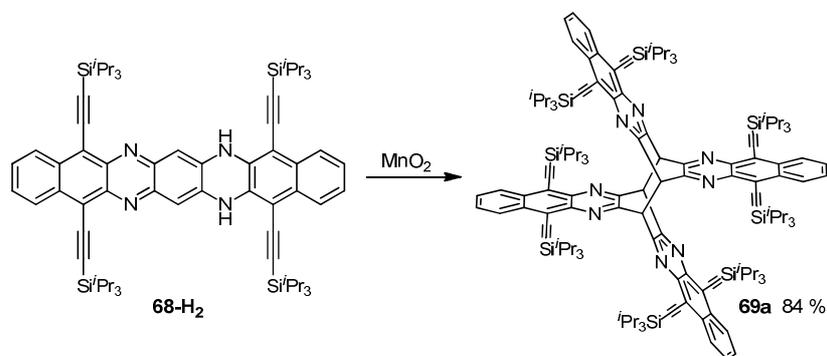


16a (200 mg, 352 μ mol), dichloro-benzoquinoxaline **56** (180 mg, 723 μ mol), **L1** (18.0 mg, 38.6 μ mol) and Pd(dba)₂ (16.0 mg, 27.8 μ mol) were reacted according to

GP1. An orange solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/ethyl acetate 95:8, 212 mg, 81 %).

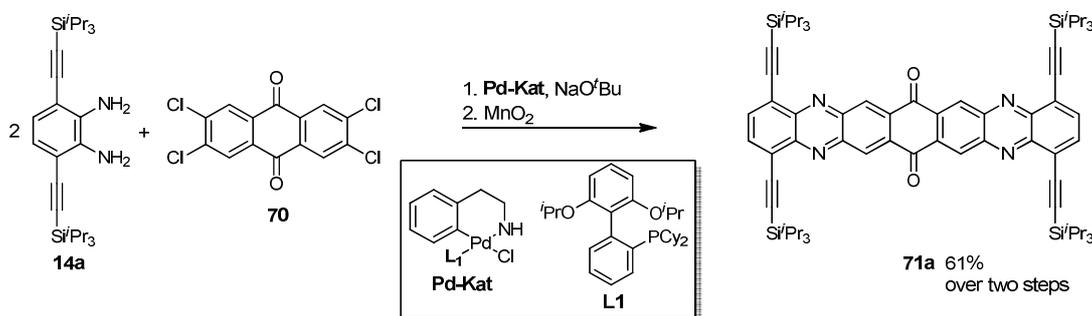
M.p. >300°C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.28-1.34 (m, 42H), 7.35-7.41 (m, 2H), 7.41-7.46 (m, 2H), 7.84-7.92 (m, 4H), 7.99 (s, 2H), 8.04 (brs, 2H), 8.57 (s, 2H); IR: ν = 3375, 2942, 2864, 2143, 1581, 1488, 1408, 1447; UV-VIS λ_{max} (hexane): 479 nm; HR-FAB $^+$ m/z (%): calcd. for $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_2$: 744.4044, found: 744.4011 (67.5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR could not be received due to the low solubility of **67a-H₂**.

5,9,14,18-Tetrakis[(tripropylsilyl)ethynyl]benzo[*b*]benzo[6,7]quinoxalino[2,3-*l*]phenazine-dimer (**69a**)



68-H₂ (30.0 mg, 27.1 μmol) was diluted in methylene chloride (15 mL). The blue-red solution was treated with an excess of manganese dioxide and turned immediately yellowish. After 5 min the reaction mixture was filtered through a pad of celite. The solvent was evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether / methylene chloride 5:1, 25.2 mg, 84 %) to yield the product as a yellow solid.

Decomp >143 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.28-1.33 (m, 186H), 5.89 (s, 4H), 7.50-7.56 (m, 8H), 8.52-8.58 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 11.73, 19.12, 19.17, 27.07, 102.46, 107.28, 121.10, 127.60, 127.69, 134.53, 139.61, 154.53; IR: ν = 2941, 2964, 2357, 2158, 1462, 1386, 1323, 1235, 1190, 1154, 1111, 1073, 1037, 995, 919, 881, 763, 728, 694, 675, 660, 579, 485; UV-VIS λ_{max} (hexane): 501 nm.

1,4,10,13-Tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-7,16-dione (**71a**)

2,3,6,7-Tetrachloroanthracene-9,10-dione **70** (443 mg, 1.28 mmol), **Pd-Kat** (105 mg, 128 μ mol), *o*-Diamin **14a** (1.20 g, 2.56 mmol) and ^tBuONa (783 mg, 7.68 mmol) were put in a heatgun-dried schlenk tube under Argon. Argon bubbled toluene (40 mL) was added and the sealed tube was heated to 100 °C for 20 h. After cooling down to room temperature, the mixture was diluted with methylene chloride and an excess of MnO₂ was added. The mixture was stirred for further 30 min at room temperature. Afterwards the mixture was filtered through a pad of silica gel and the pad was washed with lots of methylene chloride. The solvent was separated under reduced pressure to yield an orange-black crude product. 40 mL petroleum ether was added and the suspension was filtered through a Büchner funnel and washed with petroleum ether to get rid of the black impurity. Purification by flash column chromatography (petroleum ether/methylene chloride 3:1, 888 mg, 61 %) gave **71a** as an intensive orange solid.

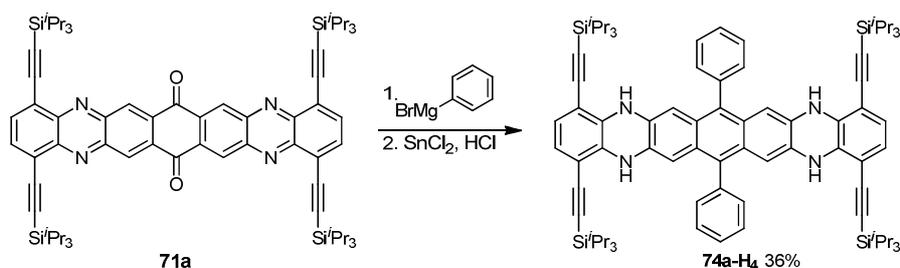
Decomp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.28-1.32 (m, 84H), 8.06 (s, 4H), 9.42 (s, 4H); ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 11.63, 18.98, 102.79, 125.05, 133.29, 133.93, 135.79, 144.59, 145.48, 181.55; IR: ν = 2941, 2889, 2863, 2156, 1687, 1567, 1457, 1230, 794; UV-VIS λ_{max} (hexane): 499 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₇₀H₉₃N₄O₂Si₄⁺: 1133.63701, found: 1133.63845; elemental analysis: calcd. for C₇₀H₉₂N₄O₂Si₄: C 74.15, H 8.18, N 4.94, found: C 73.90, H 8.12, N 4.85.

The ratio of the unstable dihydro- and tetrahydro-compound **71a-H₂** and **71a-H₄** compound could be defined by ¹H-NMR-spectroscopy before oxidation with activated MnO₂.

71a-H₂: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.12-1.17 (m, 84H), 5.92 (brs, 4H), 6.46 (s, 4H), 6.64 (s, 4H).

71a-H₄: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.15-1.19 (m, 42H), 1.24-1.28 (m, 42H), 6.14 (brs, 2H), 6.52 (s, 2H), 6.84 (s, 2H), 8.00 (s, 2H), 9.06 (s, 2H).

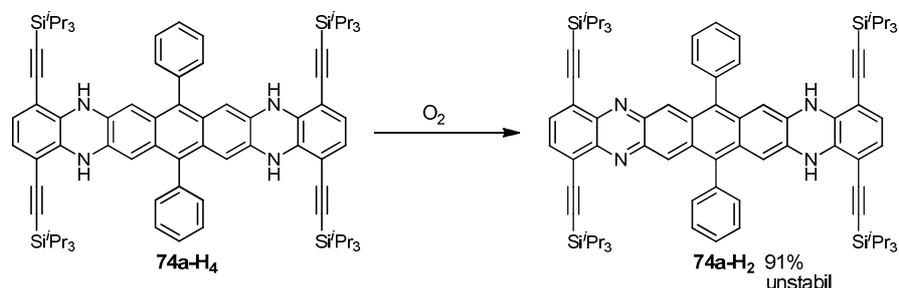
7,16-Diphenyl-1,4,10,13-tetrakis[(tripropylsilyl)ethynyl]-5,9,14,18-tetrahydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (**74a-H₄**)



Diketon **71a** (50.0 mg, 44.3 μmol) was placed under an Argon atmosphere in a dried Schlenk tube and was diluted with THF (3 mL). Phenylmagnesium bromide (2.9 M in Methyl-THF; 76 μL, 220 μmol) was added dropwise at room temperature to the stirring solution. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h and cooled down to room temperature again. A HCl-solution saturated with SnCl₂ (2 mL) was added and the mixture turned immediately from black to black-green. After stirring for 20 min the mixture was extracted with methylene chloride and water and dried over Na₂SO₄. The solvent was evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether → petroleum ether/methylene chloride 4:1, 20.1 mg, 36 %) to obtain **74a-H₄** as a yellow solid.

Decomp >190 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.01-1.05 (m, 84H), 5.97 (s, 4H), 6.16 (brs, 4H), 6.43 (s, 4H), 7.30-7.54 (m, 10H); ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 11.34, 18.80, 98.86, 102.09, 104.23, 105.21, 121.50, 127.04, 128.04, 128.58, 130.61, 131.16, 131.25, 132.95, 139.57; IR: ν = 3397, 2941, 2862, 2139, 1556, 1449, 1270; UV-VIS λ_{max} (hexane): 515 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₈₂H₁₀₇N₄Si₄⁺: 1259.75673, found: 1259.75743.

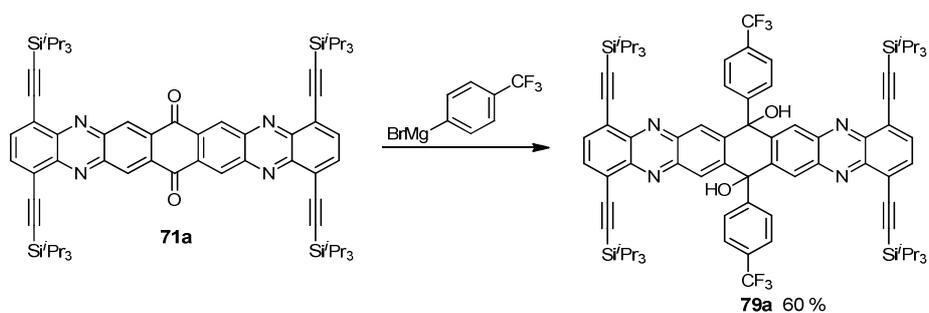
7,16-Diphenyl-1,4,10,13-tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,18-dihydrobenzo
[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (**74a-H₂**)



Tetrahydroazaheptacene **74a-H₄** (10.0 mg, 7.94 μmol) was placed in a 250 mL round bottom flask and dissolved in 100 mL methylene chloride. Air was bubbled through the flask until the yellow fluorescing solution turns into a green none fluorescing solution. The solvent was evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 2:1, 9.1 mg, 91 %) to obtain **V047c-H₂** as a dark-green solid.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.05-1.09 (m, 42H), 1.14-1.18 (m, 42H), 6.24 (s, 2H), 6.58 (s, 2H), 6.69 (brs, 2H), 7.49-7.65 (m, 10H), 7.72 (s, 2H), 8.46 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ = NMR (75 MHz, CDCl_3): 11.21, 11.51, 18.70, 18.76, 99.77, 100.80, 101.37, 106.20, 122.11, 124.47, 126.24, 127.48, 128.74, 130.16, 131.04, 131.32, 131.87, 132.56, 132.76, 133.04, 138.95, 139.27, 144.05; IR: ν = 3389, 2923, 2861, 2143, 1573, 1452, 1298; UV-VIS λ_{max} (hexane): 669 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{82}\text{H}_{105}\text{N}_4\text{Si}_4^+$: 1257.74108, found: 1257.74136.

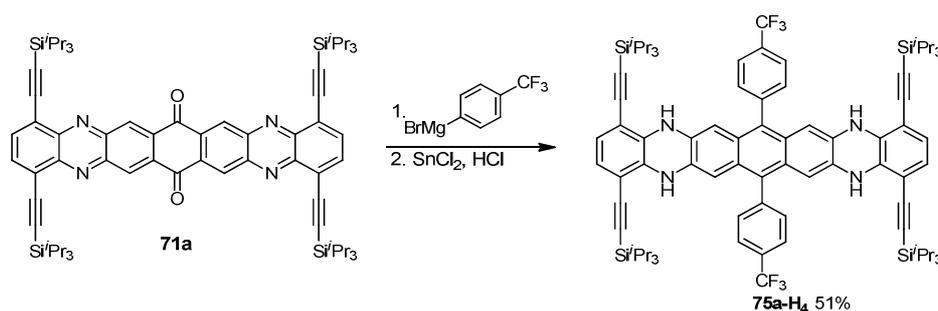
7,16-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1,4,10,13-tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-
6a,7,16,16a-tetrahydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-7,16-diol (**79a**)



Diketone **71a** (200 mg, 176 μmol) was placed under an Argon atmosphere in a dried Schlenk tube and was diluted with THF (15 mL). Freshly synthesized *p*-trifluorophenylmagnesium bromide¹¹² (0.8 M in THF; 1.76 mL, 1.40 mmol) was added drop wise at room temperature to the stirring solution. The mixture was stirred at 60 °C for 2.5 h and cooled down to room temperature. After diluting with water and methylene chloride the mixture was extracted three times with methylene chloride and dried over Na_2SO_4 . The crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 2:1, 151 mg, 60 %) to obtain **79a** as a yellow solid.

Decomp >155 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.05-1.09 (m, 42H), 1.17-1.28 (m, 84H), 2.82 (s, 2H), 7.60-7.69 (m, 8H), 7.96 (s, 4H), 8.47 (s, 4H); ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3): δ = -62.60 (s, 6F); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 11.63, 18.87, 27.08, 101.84, 103.25, 124.69, 125.50, 125.53, 128.53, 129.91, 130.84 (q), 134.22, 142.83, 143.82, 144.58, 148.42; IR: ν = 2943, 2890, 2864, 1618, 1572, 1506, 1460, 1323, 1167, 1128, 1068, 1043, 1017, 997, 881, 848, 791, 676, 591; UV-VIS λ_{max} (hexane): 454 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{84}\text{H}_{103}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4^+$: 1425.70568, found: 1425.70639.

7,16-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1,4,10,13-tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,9,14,18-tetrahydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (**75a-H₄**)



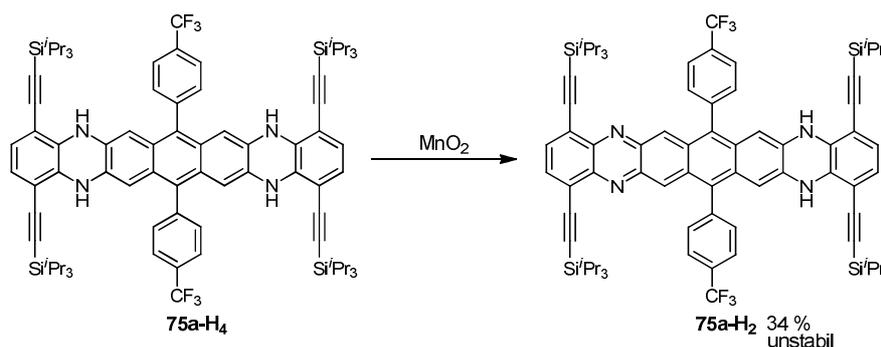
Diketone **71a** (52.0 mg, 45.9 μmol) was placed under an Argon atmosphere in a dried Schlenk tube and was diluted with THF (4 mL). Freshly synthesized *p*-

¹¹² T. Thaler, L.-N. Guo, A. K. Steib, M. Raducan, K. Karaghiosoff, P. Mayer, P. Knochel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3182-3185.

trifluorophenylmagnesium bromide¹¹² (0.8 M in THF; 460 μ L, 337 μ mol) was added drop wise at room temperature to the stirring solution. The mixture was stirred at 60 °C for 2.5 h and cooled down to room temperature. An HCl-solution saturated with SnCl₂ (3 mL) was added and the black mixture immediately became a yellow-green fluorescing, green touch. The mixture was diluted with water and ethyl acetate and stirred for further 60 min. The organic phase was separated and washed 3 times with water. After evaporating the solvent the crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/Et₂O, 400:1, 32.7 mg, 51 %) to obtain **75a-H₄** as a dark-orange solid.

Decomp >210 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.95-1.05 (m, 84H), 6.18 (brs, 4H), 6.46 (s, 4H), 7.48 (d, 4H, J = 7.9 Hz), 7.81 (d, 4H, J = 8.1 Hz); ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.39 (s, 6F); ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 11.30, 18.70, 99.20, 101.79, 103.45, 105.54, 121.76, 132.59, 125.60, 125.62, 127.73, 129.66, 131.22, 131.69, 132.63, 143.63; IR: ν = 3389, 2942, 2864, 2138, 1614, 1557, 1499, 1449, 1319, 1275; UV-VIS λ_{\max} (hexane): 520 nm; HR-ESI: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₈₄H₁₀₅F₆N₄Si₄⁺: 1395.73150, found: 1395.72871.

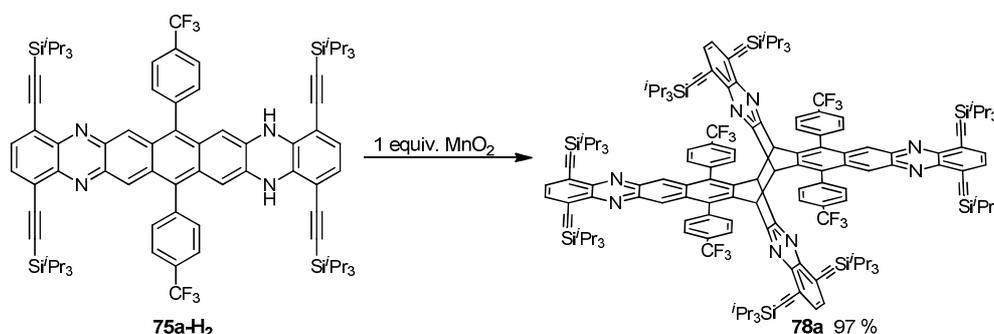
7,16-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1,4,10,13-tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,18-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (**75a-H₂**)



75a-H₄ (40.0 mg, 28.7 μ mol) was diluted in methylene chloride (15 mL). The yellow solution was treated with MnO₂ until the solutions turns dark-green and TLC shows full conversion of the starting material. The solvent was evaporated and the crude product was used for analytics (34 %) to yield **75a-H₂** as an unstable dark-green solid.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.03-1.08 (m, 42H), 1.13-1.18 (m, 42H), 6.08 (s, 2H), 6.61 (s, 2H), 6.74 (brs, 2H), 7.76 (d, 4H, J = 7.9 Hz), 7.94 (d, 4H, J = 8.1 Hz), 7.75 (s, 2H), 8.32 (s, 2H); ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3): δ = -62.42 (s, 6F); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 11.30, 11.62, 18.73, 18.80, 100.30, 101.18, 101.31, 101.76, 103.61, 106.70, 122.55, 123.60, 124.59, 125.94, 130.17, 130.38, 130.82, 131.0., 131.97, 132.02, 132.53, 132.63, 133.13, 139.46, 144.45; IR: ν = 3380, 2941, 2892, 2864, 2138, 1575, 1490, 1450, 1320, 1298, 1166, 1298, 1166, 1127, 1104, 1065, 1019, 876, 842, 789, 772, 676.

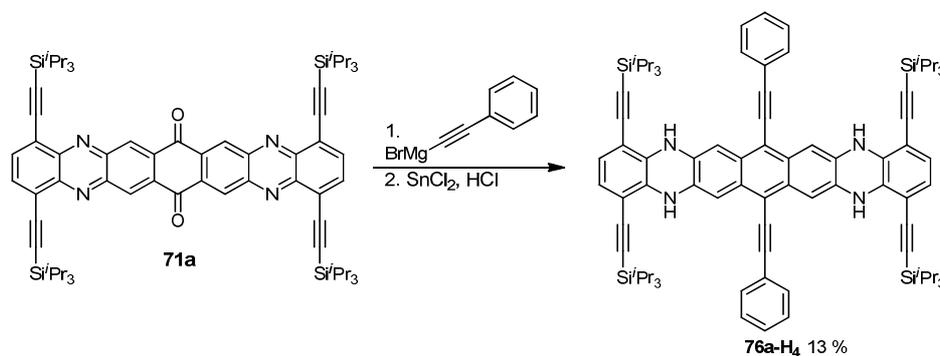
7,16-Bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1,4,10,13-tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-dimer (**78a**)



75a-H₂ (11.8 mg, 8.45 μmol) was diluted in methylene chloride (5 mL). The dark-green solution was treated with an excess of MnO_2 and turned immediately redish. After 5 min the reaction mixture was filtered through a pad of celite. The solvent was evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether / methylene chloride 5:1, 11.4 mg, 97 %) to yield **78a** as a red solid.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.02-1.11 (m, 186H), 5.15 (s, 4H), 7.35 (d, 4H, J = 7.8 Hz), 7.49 (s, 4H), 7.72 (s, 4H), 7.79 (d, 4H, J = 7.7 Hz), 7.94 (d, 4H, J = 7.6 Hz), 8.04 (s, 4H), 8.19 (d, 4H, J = 7.8 Hz); ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3): δ = -62.76; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 11.42, 11.46, 18.54, 18.59, 18.64, 26.67, 29.70, 51.59, 99.88, 101.68, 102.95, 103.61, 123.58, 124.45, 128.33, 130.62, 130.80, 133.24, 133.64, 134.02, 134.27, 136.94, 139.74, 140.87, 141.25, 144.43, 156.15; IR: ν = 2942, 2864, 2162, 1619, 1573, 1463, 1384, 1323, 1164, 1128, 1065, 882, 851, 789, 676; UV-VIS λ_{max} (hexane): 539 nm.

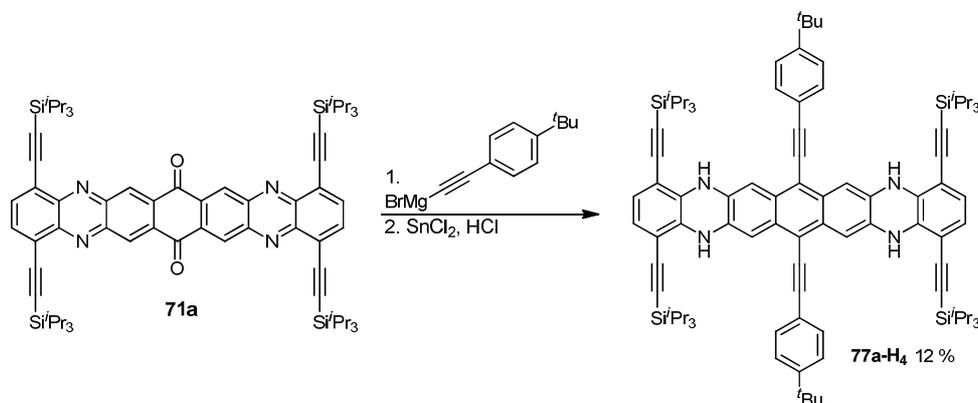
7,16-Bis(phenylethynyl)-1,4,10,13-tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,9,14,18-tetrahydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (**76a-H₄**)



EtMgBr (1.0 M in THF; 176 μL , 176 μmol) was placed in a dried Schlenk tube under an Argon atmosphere. Phenylacetylene (29.0 mg, 281 μmol) was added at room temperature and the strong reacting mixture was diluted in THF (4 mL). After stirring for 15 min at room temperature diketone **71a** (40.0 mg, 35.2 μmol) was added at room temperature and the mixture was stirred for 16 h at 60 °C. After cooling down to room temperature a HCl-solution saturated with SnCl₂ (2 mL) was added and the black mixture immediately became a orange fluorescing, red touch. After stirring for 20 min the mixture was extracted with ethyl acetate and water and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 4:1, 6.1 mg, 13 %) to obtain **76a-H₄** as an black-red solid.

Decomp >250 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.11-1.15 (m, 84H), 6.44 (brs, 4H), 6.54 (s, 4H), 6.92 (s, 4H), 7.35-7.41 (m, 6H), 7.58-7.63 (m, 4H); ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 11.37, 18.90, 99.13, 99.98, 101.95, 104.67, 105.72, 111.51, 122.53, 123.73, 128.36, 128.44, 129.61, 130.54, 131.60, 132.39, 132.69; IR: ν = 3388, 2923, 2859, 2357, 2138, 1556, 1497, 1277; UV-VIS λ_{max} (hexane): 563 nm; HR-ESI: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₈₆H₁₀₇N₄Si₄⁺: 1307.75673, found: 1307.75421.

7,16-Bis[(4-*tert*-butylphenyl)ethynyl]-1,4,10,13-tetrakis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,9,14,18-tetrahydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (**77a-H₄**)

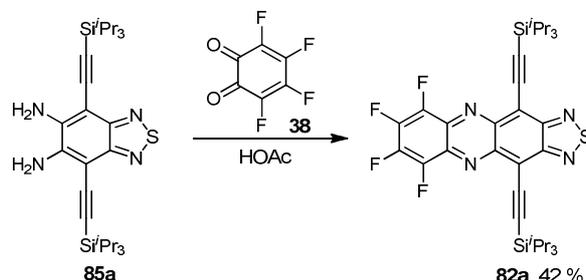


EtMgBr (1.0 M in THF; 441 μL , 441 μmol) was placed in a dried Schlenk tube under an Argon atmosphere. *p*-*tert*-butyl phenylacetylene (112 mg, 706 μmol) was added at room temperature and the strongly bubbling mixture was diluted in THF (1 mL). After stirring for 15 min at room temperature diketone **71a** (100 mg, 88.2 μmol) was added at room temperature and the mixture was stirred for 16 h at 60 $^{\circ}\text{C}$. After cooling down to room temperature a HCl-solution saturated with SnCl₂ (2 mL) was added and the black mixture immediately became a orange fluorescing, red touch. After stirring for 20 min the mixture was extracted with methylene chloride and water and dried over Na₂SO₄. The solvent was evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 4:1, 14.5 mg, 12 %) to obtain **77a-H₄** as an dark-red solid.

Decomp >250 $^{\circ}\text{C}$; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.10-1.14 (m, 84H), 1.35 (s, 18H), 6.45 (brs, 4H), 6.53 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 7.39 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.53 (d, 1H, J = 8.4 Hz); ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 11.26, 18.75, 31.21, 34.80, 85.80, 98.98, 100.00, 101.89, 104.64, 105.55, 111.56, 120.58, 122.26, 125.22, 130.40, 131.21, 132.17, 132.68, 151.45; IR: ν = 3391, 2941, 2863, 2137, 1557, 1497, 1454, 1276; UV-VIS λ_{max} (hexane): 560 nm; HR-ESI: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₉₄H₁₂₃N₄Si₄⁺: 1418.87411, found: 1418.87284.

4.9 Syntheses of Acenochalkogenadiazoles

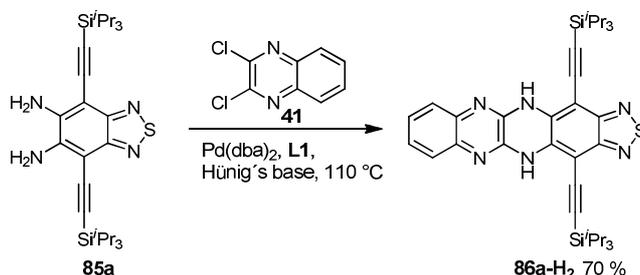
6,7,8,9-Tetrafluoro-4,11-bis[(tripropylsilyl)ethynyl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]phenazine (**82a**)



In a round bottom flask covered with aluminum foil **85a** (190 mg, 190 μ mol) was diluted in methylene chloride (30 mL) with HOAc (5 mL). The freshly prepared *o*-fluoranil (103 mg, 569 μ mol) was diluted in methylene chloride and slowly added to the starting material *via* an aluminum foil covered syringe. After stirring at room temperature for 2 h the mixture was diluted with water and extracted three times with methylene chloride. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and evaporated. The crude product was purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/methylene chloride 15:1, 102 mg, 42 %) to obtain **82a** as a crystalline blue solid.

M.p. 218 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.27-1.36 (m, 42H); ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -149.81--149.70 (m, 2F), -147.80--147.69 (m, 2F); ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 11.69, 18.93, 101.39, 114.31, 115.30, 133.58, 141.63, 155.47; IR: ν = 2940, 2889, 2863, 1559, 1446, 1365, 1351, 1180, 1036, 880, 718, 679, 658, 572, 457; UV-VIS λ_{max} (hexane): 667 nm; HR-ESI: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₃₄H₄₃F₄N₄Si₂⁺: 671.26776, found: 671.26831; elemental analysis: calcd. for C₃₄H₄₂F₄N₄Si₂: C 60.86, H 6.31, N 8.35, S 4.78, found: C 60.60, H 6.28, N 8.20, S 4.93.

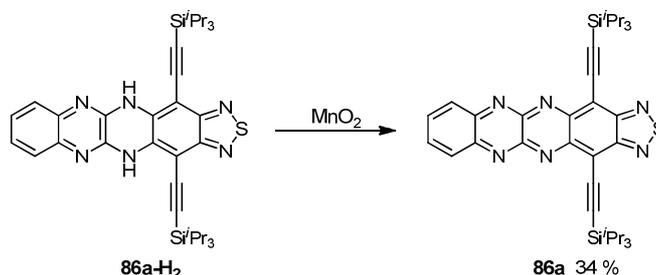
4,13-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]-5,12-dihydro-quinoxalino[2,3-*b*][1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline (**86a-H₂**)



85a (50.2 mg, 95.3 μmol) 2,3-dichloro-quinoline **41** (28.4 mg, 143 μmol), **L1** (2.2 mg, 5 mol-%) and $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2.7 mg, 5 mol-%) were reacted according to **GP1**. An orange-red solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:3, 264 mg, 70 %).

M.p. 246 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.17-1.35 (m, 42H), 7.36-7.41 (m, 2H), 7.54-7.59 (m, 2H), 7.87 (brs, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 11.45, 18.98, 96.22, 97.19, 107.01, 126.56, 127.48, 135.94, 139.04, 139.45, 151.41; IR: ν = 3368, 2941, 2889, 2863, 2136, 1583, 1562, 1522, 1455, 1379, 1236, 1141, 880, 819, 739, 559; UV-VIS λ_{max} (hexane): 480 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{SSi}_2^+$: 653.32725, found: 653.32752.

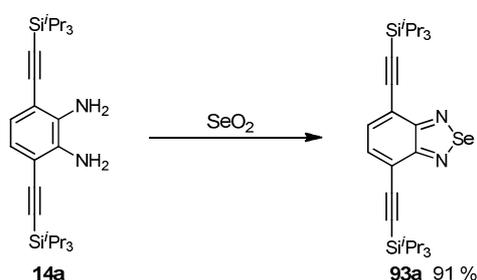
4,13-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]quinoxalino[2,3-*b*][1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline (**86a**)



According to **GP2** **86a-H₂** (100 mg, 153 μmol) was treated with an excess of MnO_2 in methylene chloride (35 mL). A green-brown solid was obtained after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether/methylene chloride 20:1 \rightarrow petroleum ether/methylene chloride 2:1, 34.0 mg, 34 %; reisolated starting material: 41 mg, 41 %).

Decomp. >190 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.29-1.44 (m, 42H), 7.85-7.91 (m, 2H), 8.25-8.31 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 11.76, 19.08, 102.62, 115.28, 115.48, 131.11, 134.23, 144.52, 144.91, 150.52, 156.34; IR: ν = 2941, 2863, 1733, 1523, 1453, 1439, 1378, 1342, 1258, 1089, 1028, 880, 738, 607, 495; UV-VIS λ_{max} (hexane): 795 nm; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{SSi}_2^+$: 651.31160, found: 651.31315.

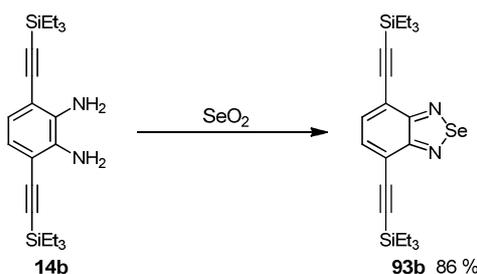
4,7-Bis[(tripropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzoselenadiazole (**93a**)



Diamin **14a** (560 mg, 1.19 mmol) was reacted according to **GP3**. A yellow crystalline solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 99:1, 591 mg, 91 %).

M.p. 149 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.14-1.23 (m, 42H), 7.57 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.54, 18.88, 100.11, 103.06, 119.41, 133.11, 159.66; IR: ν = 2942, 2863, 2148, 1460, 994, 881, 801; HR-ESI: m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{N}_2^{80}\text{SeSi}_2^+$: 545.22823, found: 545.22838; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{SeSi}_2$: C 61.84, H 8.16, N 5.15, found: C 61.95, H 8.26, N 5.18.

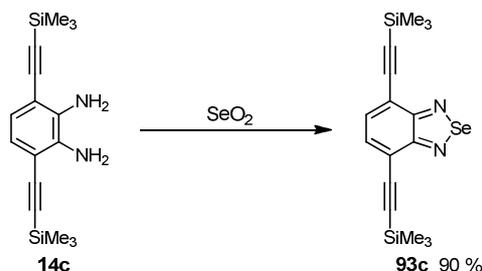
4,7-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzoselenadiazole (**93b**)



Diamin **14b** (98.0 mg, 255 μmol) was reacted according to **GP3**. A yellow crystalline solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 101 mg, 86 %).

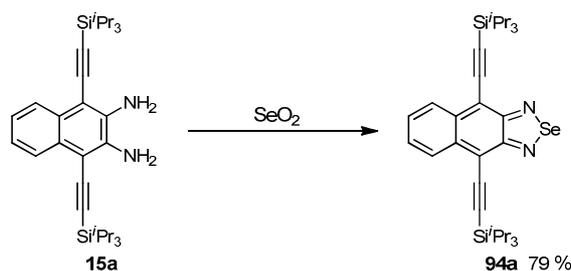
M.p. 92 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (q, 12H, J = 7.8 Hz), 1.10 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 7.59 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 4.54, 7.69, 101.21, 102.11, 119.30, 133.45, 159.43; IR: ν = 2952, 2908, 2872, 2148, 1565, 1520, 1456, 1353, 1234, 1016, 802, 723, 595; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2^{80}\text{SeSi}_2$: 460.1269, found: 460.1302 (42.8), correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{SeSi}_2$: C 57.49, H 7.02, N 6.09, found: C 57.45, H 7.19, N 6.12.

4,7-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzoselenadiazole (**93c**)



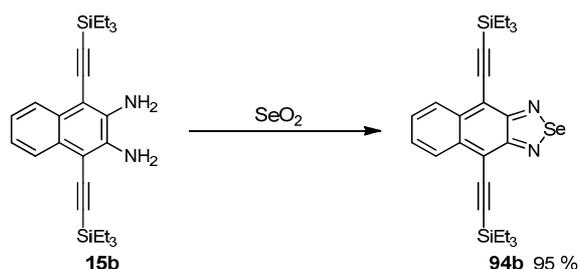
Diamin **14c** (100 mg, 333 μmol) was reacted according to **GP3**. A yellow crystalline solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 50:1, 113 mg, 90 %).

M.p. 171 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.32 (s, 18H), 7.61 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.08, 100.69, 103.57, 119.19, 133.63, 159.22; IR: ν = 2959, 2900, 2147, 1560, 1520, 1474, 1353, 1246, 1015, 831, 756, 633; HR-ESI: m/z [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2^{80}\text{SeSi}_2^+$: 377.04030, found: 377.04047; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SeSi}_2$: C 51.18, H 5.37, N 7.46, found: C 50.97, H 5.52, N 7.56.

4,9-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazole (**94a**)

Diamin **15a** (200 mg, 385 μmol) was reacted according to **GP3**. A red crystalline solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether, 181 mg, 79 %).

M.p. 218 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.21-1.29 (m, 42H), 7.40-7.47 (m, 2H), 8.40-8.47 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.66, 19.01, 102.59, 107.76, 114.12, 127.95, 128.07, 135.87, 158.89; IR: ν = 2941, 2862, 2130, 1569, 1386, 1282, 1041, 995, 880, 709, 573, 473; HR-EI m/z (%): calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_2^{80}\text{SeSi}_2$: 594.2365, found: 594.2393 (100), correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{SeSi}_2$: C 64.72, H 7.81, N 4.72, found: C 64.59, H 8.00, N 4.84.

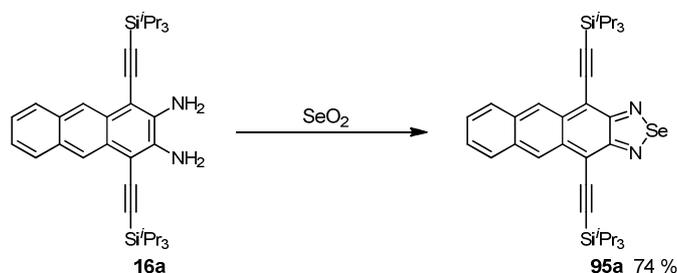
4,9-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]naphtho[2,3-c][1,2,5]selenadiazole (**94b**)

Diamin **15b** (200 mg, 460 μmol) was reacted according to **GP3**. A red crystalline solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 50:1, 223 mg, 95 %).

M.p. 177 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (q, 12H, J = 7.8 Hz), 1.18 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 7.42-7.49 (m, 2H), 8.38-8.46 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 4.69, 7.83, 101.74, 108.74, 113.98, 127.90, 128.21, 135.96, 158.51; IR: ν = 2952, 2871, 2125, 1526, 1454, 1381, 1281, 1236, 1018, 898, 717, 582, 488; HR-EI m/z (%):

calcd. for $C_{26}H_{34}N_2^{80}SeSi_2$: 510.1426, found: 510.1436 (100), elemental analysis:
calcd. for $C_{32}H_{34}N_2SeSi_2$: C 61.27, H 6.72, N 5.50, found: C 61.10, H 6.73, N 5.51.

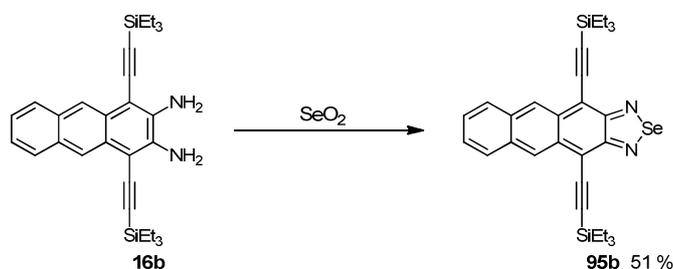
4,11-Bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]anthra[2,3-c][1,2,5]selenadiazole (**95a**)



Diamin **16a** (100 mg, 176 μ mol) was reacted according to **GP3**. A green crystalline solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 99:1, 84.0 mg, 74 %).

M.p. 217 $^{\circ}C$; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.21-1.28 (m, 42H), 7.23-7.29 (m, 2H), 7.68-7.75 (m, 2H), 9.00 (s, 2H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.74, 19.08, 103.75, 109.52, 113.35, 127.01, 127.13, 128.80, 133.62, 133.72, 158.75; IR: ν = 2940, 2889, 2862, 2114, 1459, 1372, 1276, 1233, 1069, 1012, 994, 879, 869, 731, 659, 567, 454; HR-El m/z (%): calcd. for $C_{36}H_{48}N_2^{80}SeSi_2$: 644.2521, found: 644.2475 (100), correct isotope distribution; elemental analysis: calcd. for $C_{36}H_{48}N_2^{80}SeSi_2$: C 67.15, H 7.51, N 4.35, found: C 66.97, H 7.71, N 4.50.

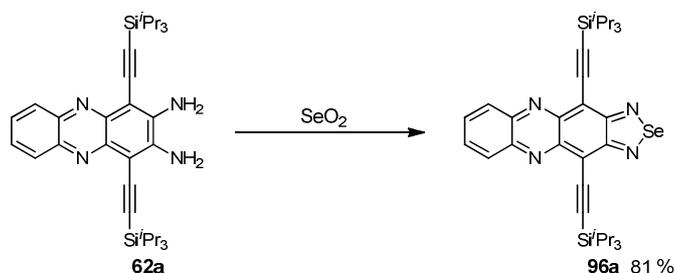
4,11-Bis[(triethylsilyl)ethynyl]anthra[2,3-c][1,2,5]selenadiazole (**95b**)



Diamin **16b** (128 mg, 264 μmol) was reacted according to **GP3**. A green solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 75.0 mg, 51 %).

M.p. 182° C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (q, 12H, J = 7.8 Hz), 1.24 (t, 18H, J = 7.8 Hz), 7.30-7.37 (m, 2H), 7.77-7.85 (m, 2H), 9.04 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 4.78, 7.92, 102.92, 110.52, 113.22, 127.07, 127.09, 128.78, 133.59, 133.78, 158.40; IR: ν = 2952, 2872, 2359, 2339, 2116, 1904, 1456, 1373, 1233, 1003, 973, 874, 721, 589; HR-El m/z (%): calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2^{80}\text{SeSi}_2$: 560.1582, found: 560.1642 (100), correct isotope distribution.

4,11-Bis[(tripropylsilyl)ethynyl][1,2,5]selenadiazolo[3,4-*b*]phenazine (**96a**)



Diamin **62a** (100 mg, 175 μmol) was reacted according to **GP3**. A green crystalline solid was isolated after flash column chromatography (silica gel, petroleum ether \rightarrow petroleum ether/ethyl acetate 100:1, 92.1 mg, 81 %).

M.p. 262° C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.28-1.35 (m, 42H), 7.67-7.74 (m, 2H), 7.97-8.04 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 11.79, 19.07, 103.37, 112.53, 115.03, 130.68, 132.43, 143.27, 146.45, 160.13; IR: ν = 2940, 2862, 2332, 2127, 1522, 1449, 1381, 1259, 1072, 10016, 878, 795, 745, 676, 658, 587, 499; HR-El m/z (%): calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4^{80}\text{SeSi}_2$: 646.2429, found: 646.2452 (100), correct isotope distribution.

5 Zusammenfassung

Die Synthese stabiler, organischer Elektronenhalbleiter ist ein aktuelles Forschungsgebiet von hohem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse. Grundsätzlich besteht ein stetiger Bedarf an neuen und innovativen Materialien. Mit den N-Heteroacenen gewinnt dieses von Fullerenen und Perylendiimiden dominierte Feld eine attraktive und vielversprechende Klasse hinzu. Acene bestehen durch eine einfache Zugänglichkeit bei gleichzeitig hoher Variationsmöglichkeit, sodass diese Materialien hervorragend auf individuelle Anforderungen im Bauteil optimiert werden können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung linear anellierter N-Heteroacene. Besonderer Fokus lag dabei auf der Pd-katalysierten Aminierung, welche einen attraktiven und effektiven Zugang zu einer Vielzahl von Derivaten ermöglicht. So konnten große Azaacene bis hin zu den ersten literaturbekannten Azahexacenen dargestellt werden. Geringste Modifikationen der Struktur hatten dabei enormen Einfluss auf Morphologie, Löslichkeit, elektronische Struktur und Stabilität (Abbildung 103). Die Synthese der höheren homologen Azaheptacene konnte bis zum reduzierten Vorläufer durchgeführt werden. Die hohe Reaktivität der Zielverbindungen verhinderte jedoch eine Isolation nach Oxidation.

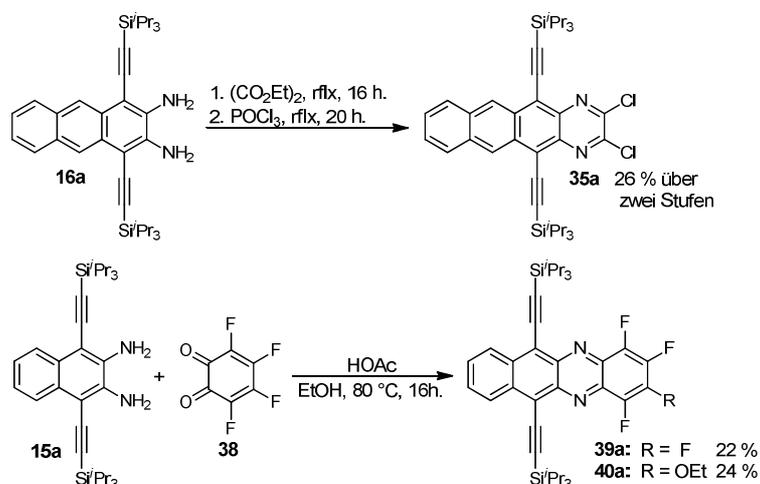


Abbildung 103: Optimierungsgrößen für die Entwicklung neuer organischer Halbleiter auf Acenbasis.

Daneben wurde der Einfluss des Heteroatoms auf eine Serie von Acenochalkogendiazolen betrachtet. Diese Klasse zeigt bemerkenswerte elektronische Eigenschaften und Packungsphänomene, welche die dargestellten Derivate trotz ihres „kleinen“ linear anellierten Acengerüsts zu interessanten Kandidaten für eine Anwendung in OTFTs machen.

5.1 Linear anellierte Azaacene

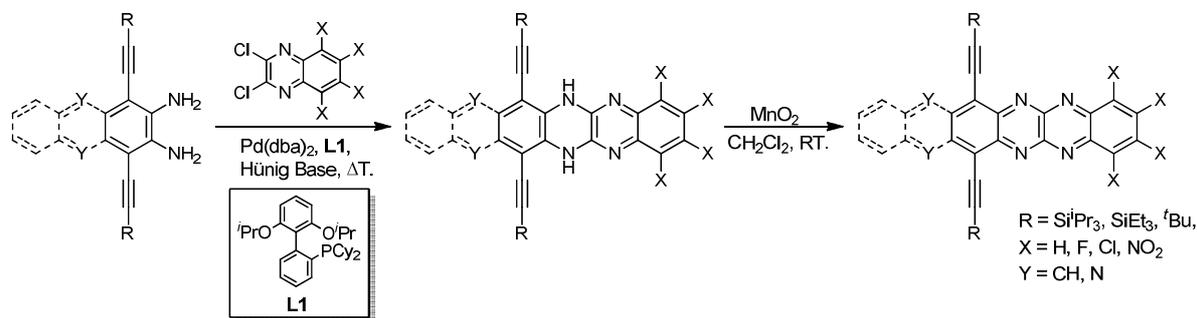
Ein äußerst wichtiges Kriterium für ein Ladungstransportmaterial ist nicht alleine eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, sondern auch eine leichte und günstige Zugänglichkeit der Materialien und die Möglichkeit, diese in einer hohen Vielfalt zu derivatisieren. Die Synthese der artenreichen Klasse linear anellierter Azaacene kann auf verschiedenen Wegen erfolgen.⁷¹ Die gängigste Strategie verläuft über eine *o*-Diaminvorstufe, aus der im finalen Schritt eine Pyrazineinheit aufgebaut wird (Schema 41). Eine selten genutzte Variante ist die zweistufige Umsetzung von *o*-Diaminen mit Diethyloxalat und POCl₃, die zur Darstellung des Diazatetracens **35a** verwendet wurde (Schema 41, oben). Der große Nachteil dieser Methode lag in den drastischen Reaktionsbedingungen, worin die geringe Ausbeute von 26 % begründet ist. Die Diazatetracene **39a** und **40a** waren dagegen über die essigsaurige Kondensation von *o*-Diamin **15a** mit *o*-Fluoranil **38** in Ethanol zugänglich (Schema 41, unten). Diese geläufige Methode Pyrazineinheiten aufzubauen erbringt im Falle der größeren linear anellierten Azaacene aber nur geringe bis keine Ausbeute.⁶³



Schema 41: Darstellung der Diazatetracene **35a**, **39a** und **40a** über die *o*-Diamine **15a** und **16a**.

Eine attraktive Möglichkeit größere Azaacene darzustellen ist die Pd-katalysierte Aminierung von *o*-Diaminen mit aktivierten *o*-Dihalogeniden mit abschließender Oxidation nach Tverskoy.⁶³ Aus der Kupplung von Phenylen-, Naphtho-, Anthraceno- und Phenazindiaminen mit funktionalisierten 2,3-Dichlorchinoxalinen resultierte eine Serie elektronenarmer Azatetracene, -pentacene und -hexacene (Schema 42). Die systematische Darstellung der großen Azaacene zeigte, dass die Größe des konjugierten π -Systems, ebenso wie Stickstoffgehalt und elektronenziehende

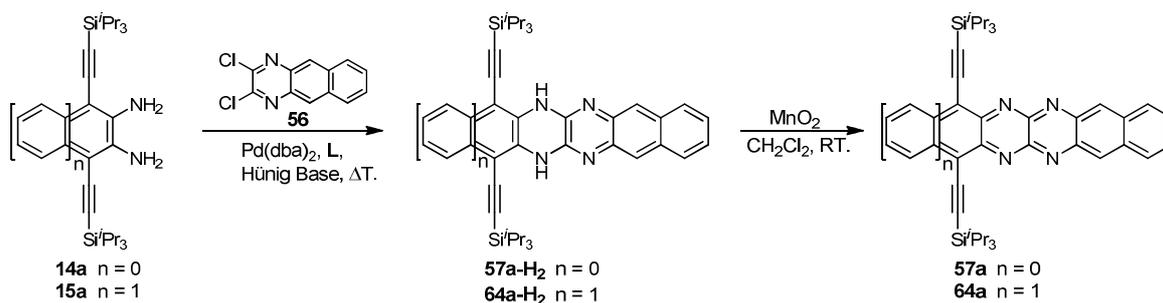
Substituenten die Tendenz der Acene erhöht, zu ihrer Dihydroform abzureagieren - also die Stabilität des N-Heteroacens herabsetzen.



Schema 42: Pd-katalysierte Darstellung großer Azaacene.

Auch wenn der genaue Mechanismus dieser Zersetzung bislang nicht vollständig geklärt werden konnte,⁹⁴ überraschte es nicht, dass die Stabilität mit der energetischen Lage der LUMOs korreliert. Elektronenarme Acene wie das Hexaazahexacen **63a** besitzen ein niedriges erstes Reduktionspotential (-0.38 V gegen Fc/Fc⁺) und sind daher befähigt leicht Elektronen aufzunehmen. Auch in anderen Arbeiten konnte diese Eigenschaft für Azaacene beobachtet werden und beispielsweise für die Oxidation von Dihydroanthracen genutzt werden.⁶⁹

Umsetzung mit 2,3-Dichlorbenzochinoxalin **56** führte zu den Azaacenen **57a** und **64a** (Schema 43). Neben einer deutlich verschlechterten Löslichkeit waren **57a** und vor allem **64a** sehr instabil.



Schema 43: Pd-katalysierte Darstellung der Azaacene **57a** und **64a**.

Neben der elektronischen Struktur spielt also auch Typ und Lage der Silylethynylgruppen eine entscheidende Rolle für die Stabilität des Azaacens. Eine Positionierung der Ethynylseitengruppen an eine der mittleren Benzoleinheiten scheint dabei für eine höhere Stabilität bevorzugt zu sein. Außerdem zeigte sich, dass die

Stabilität der Acene in der Reihe $t\text{Bu} < \text{SiEt}_3 < \text{Si}^i\text{Pr}_3$ zunimmt. Dies mag daran liegen, dass voluminöse Gruppen in Nähe der Pyrazineinheit diese sterisch gegen die Zersetzung abschirmen können. Zuletzt ist zu beobachten, dass von den fünf in Abbildung 104 gezeigten Strukturisomeren das hoch symmetrische **TIPS-TAP** am stabilsten ist. Es ist davon auszugehen, dass eine räumliche Trennung der Pyrazineinheiten einen weiteren Beitrag zur Stabilität des Systems erbringt.

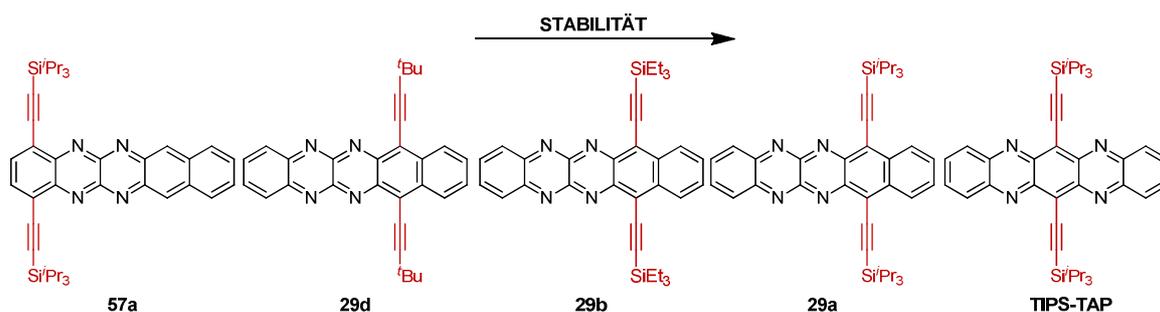


Abbildung 104: Stabilitätstrend der Tetraazapentacene.

Für ein potentes Elektronentransportmaterial ist neben der chemischen Stabilität auch die elektronische Struktur der Azaacene ein wichtiges Kriterium. Um Fallenzustände zu unterbinden und den Einsatz von Au- bzw. Ag-Elektroden zu ermöglichen sollte die LUMO-Energie der Materialien idealerweise unter -4.0 eV liegen.¹⁴ Dieses Kriterium erfüllt schon ein Tetraazatetracen mit Nitrilsubstituenten. Dagegen konnte für die Azapentacene und mehr noch für die Azahexacene der Bedarf an elektronenziehenden Substituenten durch den größeren Acenkern kompensiert werden, was aus den quantenchemischen Rechnungen (Abbildung 105) hervorgeht.

Die Einbringung einer dritten Pyrazineinheit wie im Falle von **63c** bzw. weiterer EWGs konnte das LUMO der Azaacene weiter absenken, was aber in der zuvor genannten Instabilität dieser Verbindungen mündete.

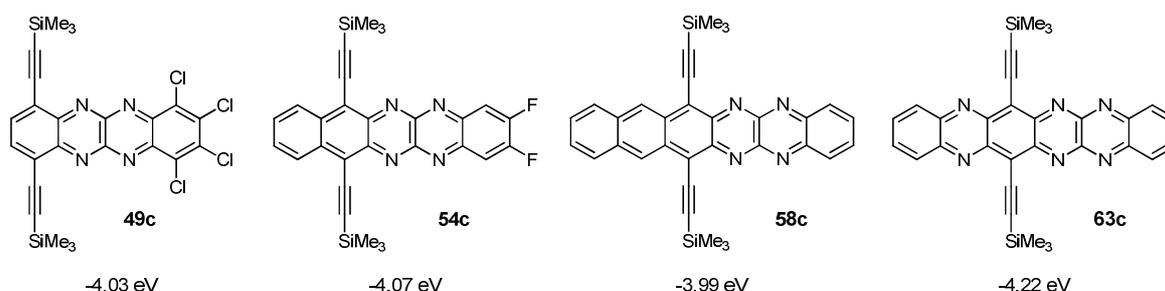


Abbildung 105: LUMO-Energien großer Azaacene (Spartan'10).

Alle untersuchten Azaacene besitzen ein über den gesamten Acenkern annähernd homogen verteiltes LUMO und zeigen in ihrer molekularen Packung $\pi\pi$ -Interaktionen zu mindestens einem Nachbarmolekül. Dabei haben Größe des Acenkerns, sowie Art und Position der Ethinylseitengruppen einen entscheidenden Einfluss auf das genaue Packungsmotiv. Die TIPS-Azaacene packen, mit Ausnahme des unsubstituierten TIPS-Tetraazatetracens **46a**, in einem Ziegelmauermotiv mit zweidimensionalen $\pi\pi$ -Interaktionen (Abbildung 106). Der Abstand und die $\pi\pi$ -Interaktion zwischen den Nachbarmolekülen sind dabei systemabhängig und am effizientesten für unsubstituierte und fluorierte TIPS-Azaacene. Die Ebenenabstände in chlorierten Azaacenen liegen dagegen durch den großen Van-der-Waals Radius der Chloratome weit auseinander. Die meisten Azaacene packen in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\bar{P}1$, jedoch war hieraus keine direkte Abhängigkeit zu erkennen.

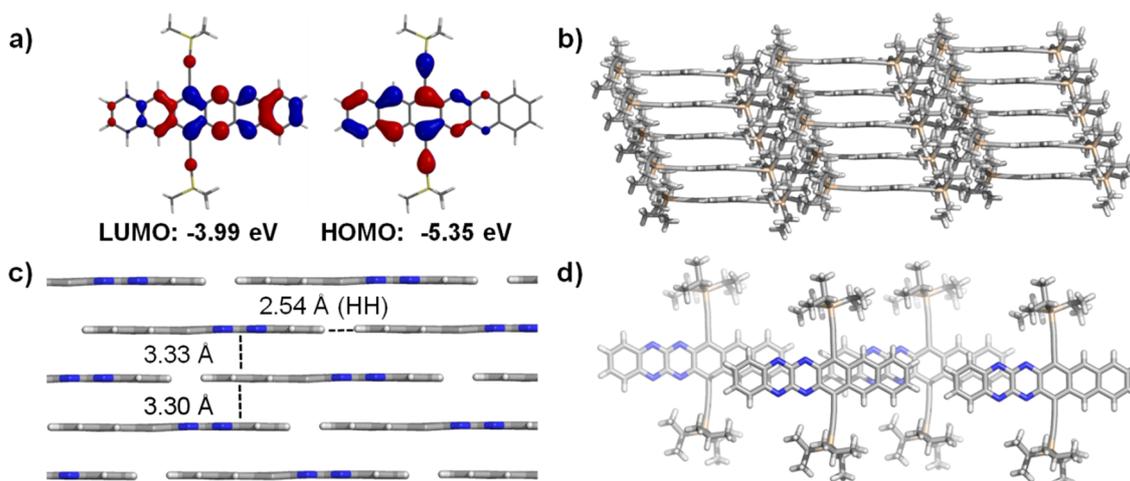


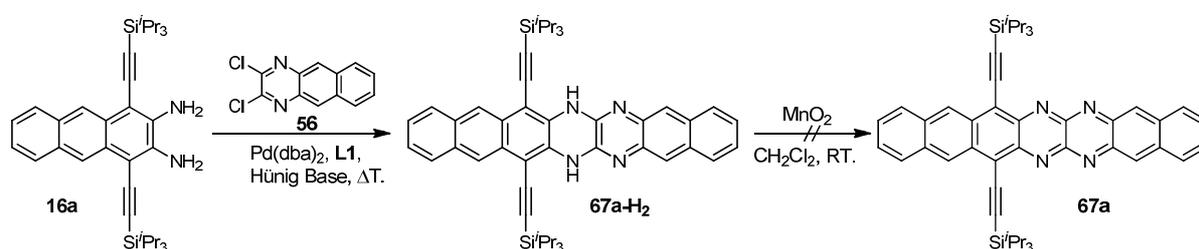
Abbildung 106: Orbitalverteilung (links oben) und molekulare Packung von Azahexacen **58a**.

Die Eigenschaften von Azaacenen sind also von vielen ineinandergreifenden Kriterien abhängig. So sind chemische Stabilität, elektronische Struktur und Morphologie eng miteinander verknüpft. Art und Position der Substituenten beeinflussen diese Faktoren ebenso wie die Größe des Acenkerns. Durch abgestimmte Variationen konnten in dieser Arbeit Azaacene bis hin zu den ersten Azahexacenen dargestellt werden, welche durch ihre elektronische Struktur, einen hohen Überlapp und kurze Ebenenabstände überzeugen.

5.2 Syntheseansätze zu Azaheptacenderivaten

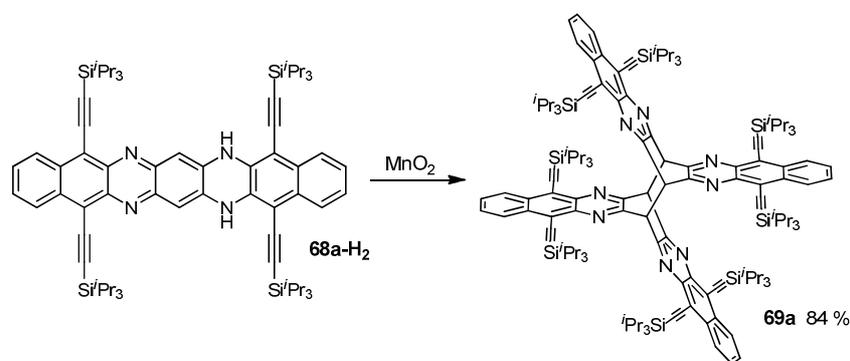
Aufbauend auf den gesammelten Erfahrungen wurden Versuche unternommen, die Serie großer Azaacene um die Azaheptacene zu erweitern. Die wenigen in der Literatur genannten Heptacene sind allesamt mäßig stabil und zeigen eine starke Präferenz zur Dimerisierung bzw. Endoperoxidbildung.³¹

Der naheliegende Weg war die Pd-katalysierte Aminierung nach Tverskoy. Um zu den Azaheptacenen zu gelangen wurde das Anthracenodiamin **16a** mit 2,3-Dichlorbenzochinoxalin **56** zum Dihydroazaheptacen **67a-H₂** gekuppelt (Schema 44). Die anschließende Oxidation des mäßig löslichen **67a-H₂** blieb ohne Erfolg.



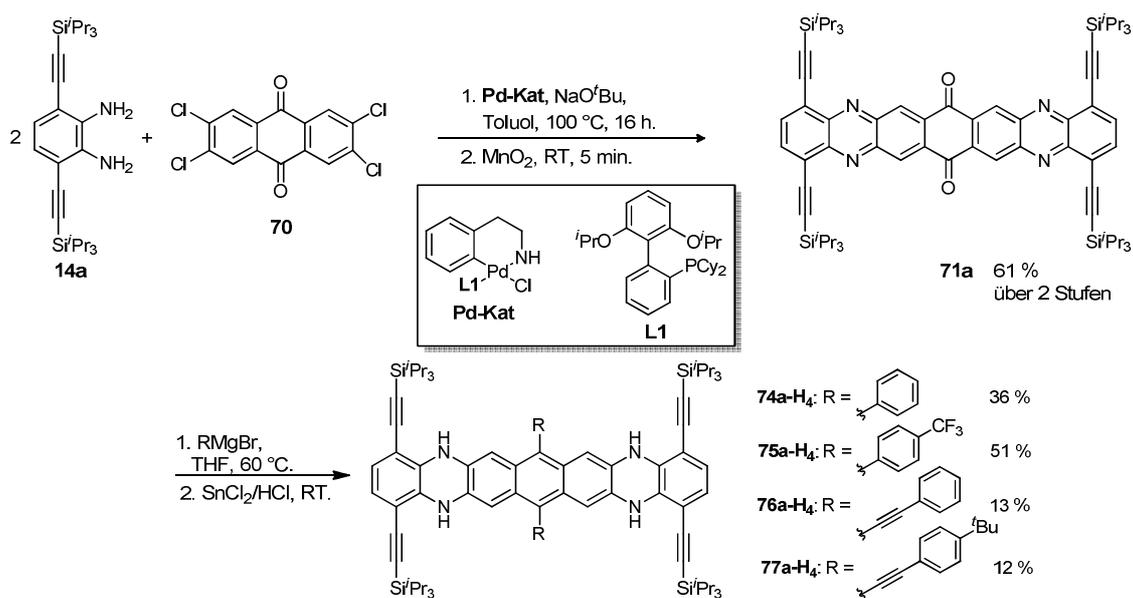
Schema 44: Synthesestrategie zum Azaheptacen **67a**.

So konnten in dieser Arbeit die Grenzen dieses Bauprinzips aufgezeigt werden. Demnach musste für die Darstellung von Azaheptacenen ein anderes Konstruktionsprinzip gewählt werden. Hierfür wurde das von Bunz *et al.* erstmals dargestellte Dihydroazaheptacen **68a-H₂** herangezogen und oxidiert (Schema 45).⁹³ Trotz der vier symmetrisch angeordneten TIPS-Ethynylreste und den räumlich getrennten Heterozyklen konnte **68a-H₂** nicht in seiner oxidierten Form isoliert werden. Stattdessen dimerisierte es an der wenig abgeschirmten, mittleren Benzoleinheit.



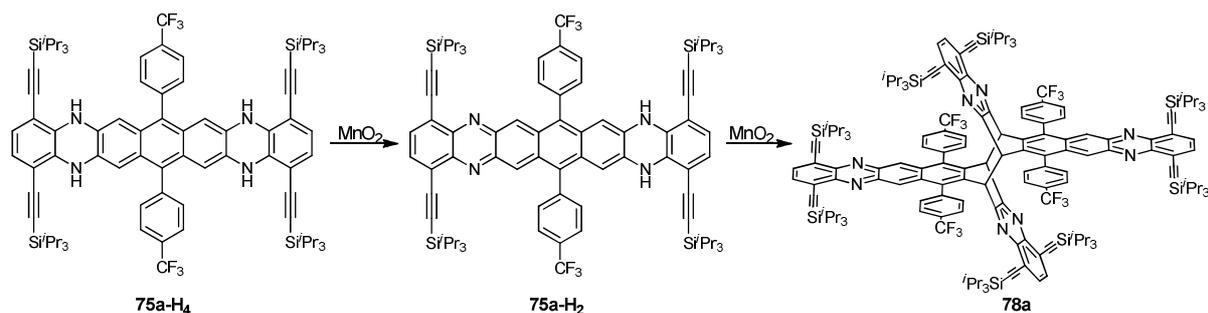
Schema 45: Dimerisierung von Dihydroazaheptacen **68a-H₂** zu **69a**.

Basierend auf diesen Resultaten wurde eine Synthesestrategie entwickelt, in der die Einführung weiterer Substituenten die Dimerisierung verhindern sollten. Auch hier waren die Pyrazineinheiten räumlich voneinander getrennt und in Nachbarschaft zu den abschirmenden Ethinylgruppen angesiedelt (Schema 46). Da das gewählte Tetrachloranthracen **70** weniger aktiviert war als 2,3-Dichlorchinoxaline, wurde die Kupplung zum Azaheptacenchinon **71a** erst durch Verwendung eines aktiven Präkatalysators nach Buchwald möglich.⁷⁷



Schema 46: Synthese der Tetrahydroazaheptacene **74a-H₄** bis **77a-H₄**.

Die Einführung sterisch anspruchsvoller TIPS- oder TES-Acetylene ausgehend von *p*-Chinon **71a** war nicht möglich. Jedoch konnten verschiedene Aryl- und Arylethynylsubstituenten mit Ausbeuten bis zu 51 % eingeführt werden. Die daraus hervorgehenden Tetrahydroazaheptacene **74a-H₄** bis **77a-H₄** waren mäßig stabil. An Luft bildeten sie ein Gleichgewicht mit ihren oxidierten Dihydrospezies. Im abschließenden Oxidationsschritt dimerisierte das Tetrahydroazaacen **75a-H₄** über **75a-H₂** direkt zum Dimer **78a** (Schema 47).



Schema 47: Oxidation und Dimerisierung von Dihydroazaheptacenen **75a-H₄** zu **78a**.

Trotz sterischer Abschirmung und elektronischer Modifikation des Systems war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, stabile Azaheptacene zu erschließen. Nach Oxidation der Hydroazaheptacene wurde entweder das Edukt oder das Dimerisierungsprodukt isoliert. Um dennoch zu Azaheptacenen zu gelangen, müsste womöglich eine der beiden Pyrazineinheiten entfernt werden und zusätzlich elektronenschiebende Substituenten eingeführt werden, um über das Diol zum Oxidationsprodukt zu gelangen. Außerdem sollten die unsubstituierten Benzoleinheiten in direkter Nachbarschaft zu voluminösen Seitengruppen liegen um eine Dimerisierung zu unterbinden.

5.3 Acenochalkogenadiazole

Der Ansatz größere und elektronenärmere Materialien darzustellen, um hierdurch die Kriterien für einen optimalen Elektronenhalbleiter zu erfüllen, wurde auf eine Reihe von Acenochalkogenadiazole übertragen. In vorherigen Arbeiten wurde das chlorierte Phenazinothiadiazol **81a** hergestellt. Es war äußerst stabil und besaß ein homogen verteiltes, berechnetes LUMO bei -4.20 eV. Im Kristall packten die Moleküle in Kopf-zu-Kopf-Dimeren und bildeten ein Ziegelmauermotiv mit Ebenenabständen von 3.38 Å und 3.50 Å bei guter Überlappung der Molekülkerne zu den Nachbarmolekülen (Abbildung 107, links).

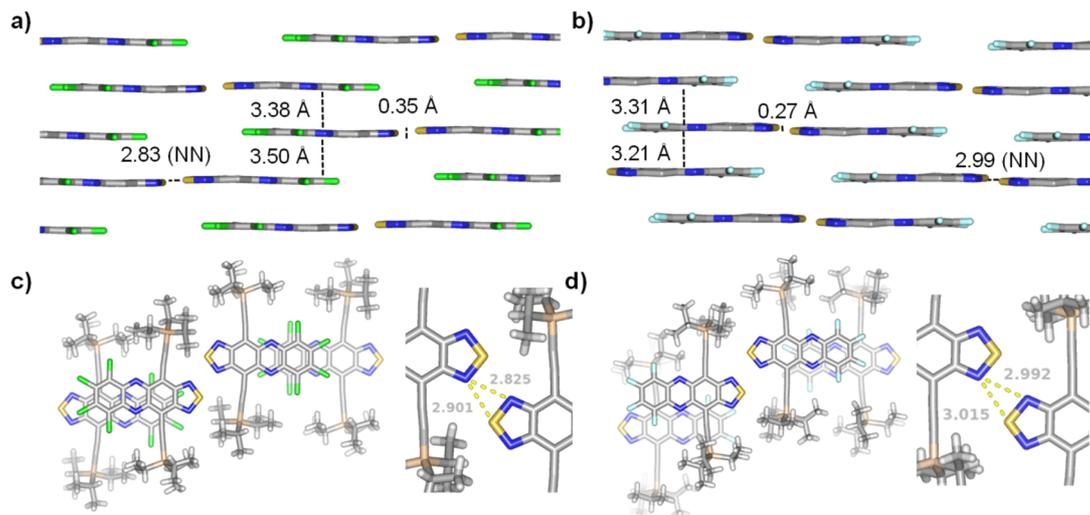
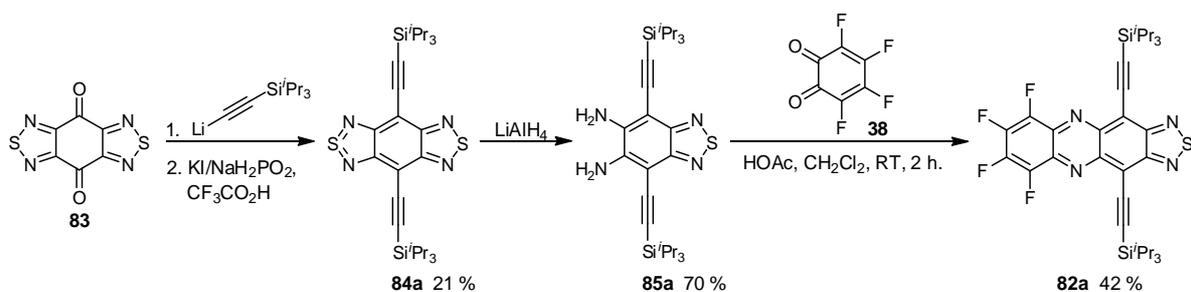


Abbildung 107: Molekulare Packung der Acenothiadiazole **81a** (links) und **82a** (rechts) im Kristall; **oben:** Seitenansicht auf das Ziegelmauermotiv; **unten:** Sicht von oben auf die Packung.

Um die Ebenenabstände zu reduzieren, wurde das fluorierte Phenazinotiadiazol **82a** wie in Schema 48 gezeigt dargestellt. Auch das fluorierte **82a** war stabil, besaß ein homogen verteiltes, berechnetes LUMO bei -4.23 eV und packte im kristallinen Zustand in einem Ziegelmauermotiv mit Kopf-zu-Kopf-Dimeren, sowie ähnlichem Orbitalüberlapp zu seinen Nachbarn wie **81a**. Die Ebenenabstände konnten allerdings auf 3.21 Å bzw. 3.31 Å reduziert werden (Abbildung 107, rechts).

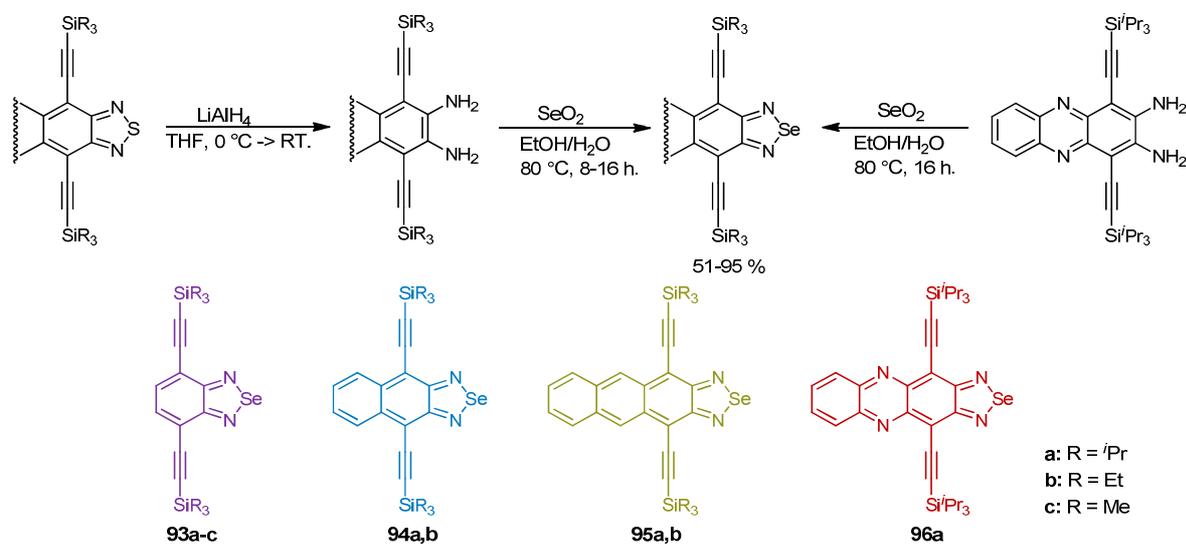


Schema 48: Synthese von Phenazinotiadiazol **82a** ausgehend von Diketon **83**.

Daneben wurde der Ansatz verfolgt, das Ringsystem hin zum Azatetracenotiadiazol zu erweitern. Das Material konnte synthetisiert und vollständig charakterisiert werden, war aber äußerst instabil.

Das Schwefelatom nimmt erheblichen Einfluss auf den Acenkern, aber auch auf die elektronische Struktur und Morphologie. So wurde anhand einer Serie von Acenochalkogenadiazolen betrachtet, wie sich der Austausch des Heteroatoms auf die

Materialeigenschaften auswirkte. Hierfür wurden die Selenanaloga **93a-c**, **94a,b**, **95a,b** und **96a** zu literaturbekannten Acenothiadiazolen dargestellt und charakterisiert.



Schema 49: Darstellung der Acenoselenadiazole.

Dies gelang für alle Selenadiazole mit Ausnahme von **96a** über die reduktive Ringöffnung der Thiadiazole. Anschließend wurden die *o*-Diamine durch thermische Kondensation mit SeO_2 zu Selenadiazolen umgesetzt (Schema 49).

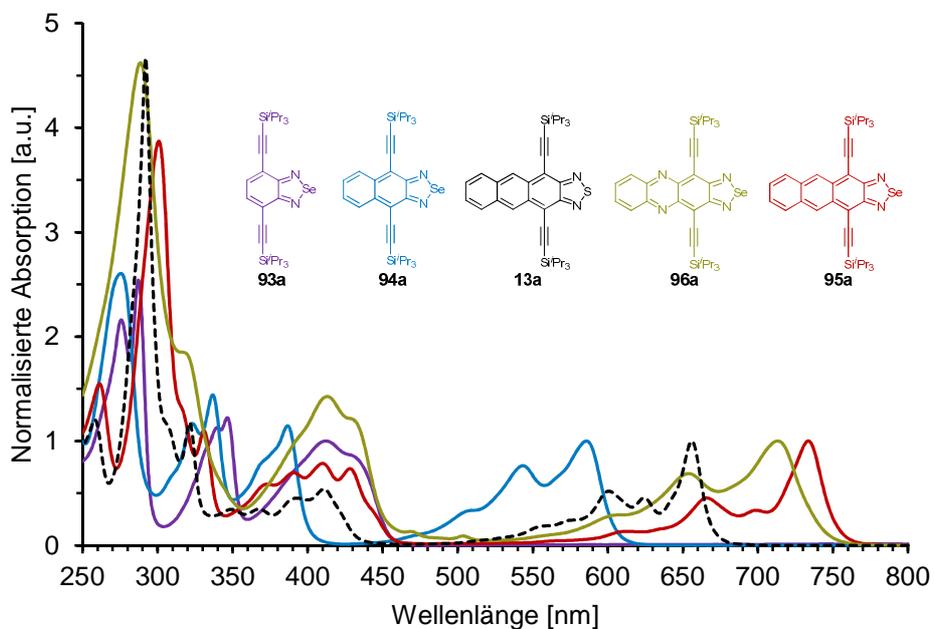


Abbildung 108: Normierte Absorptionsspektren der Acenoselenadiazole **93-96a** im Vergleich zu Anthracenothiadiazol **13a** in *n*-Hexan.

Durch die Einführung des elektropositiveren Selen erfahren die Grenzorbitale eine energetische Stabilisierung. So konnte beispielsweise die LUMO-Energie des Phenazinoselenadiazols **96c** von -3.85 eV auf -3.92 eV abgesenkt werden, während für das Anthracenoselenadiazol **95c** gar eine Stabilisierung des LUMOs um -0.18 eV auf -3.58 eV erfolgte. Zudem zeigte sich in den Absorptionsspektren der Acenoselenadiazole eine ausgeprägte Rotverschiebung, der mit der Acengröße korrelierte (Abbildung 108).

Auch die kristalline Packung wurde durch den Austausch des Heteroatoms positiv beeinflusst. So kommen sich die Kopf-zu-Kopf-Dimere der Selenderivate deutlich näher als deren Schwefelanaloga. Dieses Phänomen war bemerkenswert, besitzt Selen doch einen deutlich größeren Atomradius als Schwefel. Sehr interessant für den Ladungstransport war die Frage, ob die Kopf-zu-Kopf-Dimere über ihre Grenzorbitale elektronisch miteinander wechselwirken. Um dies zu erfahren wurden quantenchemische Rechnungen für die Schwefel- und Selenderivate durchgeführt. Die Rechnungen zeigten, dass die Selendimere gegenüber den Schwefeldimeren stärker wechselwirken. So waren die Schwefeldimere allesamt abgeknickt und der Energiegewinn aus der Dimerbildung war geringer, was eine Erklärung für ihre hohe vertikale Verschiebung zueinander bietet (Abbildung 109, links unten).

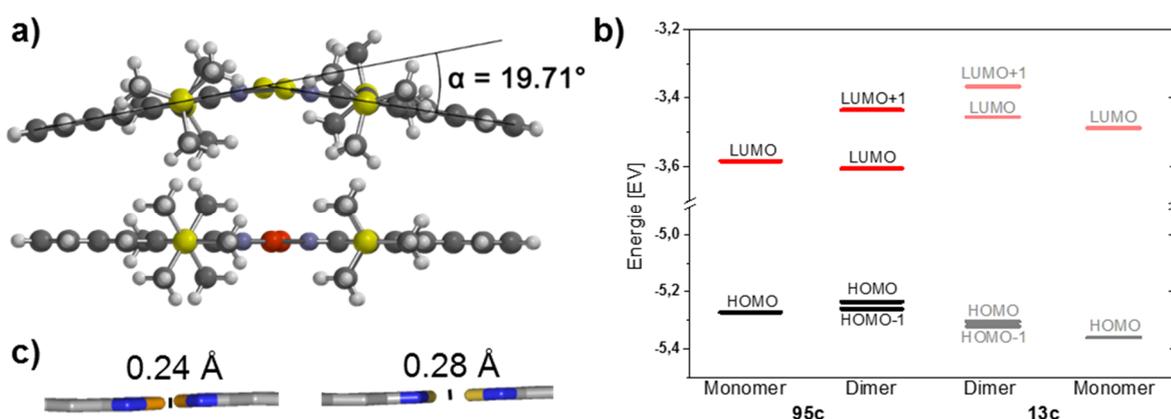


Abbildung 109: *links oben:* Seitenansicht des berechneten **13c** (oben) und **95c** (unten); *links unten:* Ausschnitt aus der molekularen Packung von **95c** (links) und **13c** (rechts) mit vertikalem Versatz; *rechts:* Graphische Darstellung der Monomer- und Dimer Grenzorbitale von **95c** und **13c**.

Zusammenfassend zeigen die stabilen Anthraceno- und Phenazinochalkogenadiazole trotz ihres relativ kleinen Acenkerns vielversprechende Eigenschaften für einen

potenten Ladungstransport. Besonders die Bildung der Kopf-zu-Kopf-Dimere ist dabei ein interessantes Phänomen. Die Einbindung von Selenatomen erwies sich als ausgezeichnete Methode um die elektronische Struktur und Morphologie weiter zu optimieren.

5.4 Ausblick

Die vorliegende Arbeit gibt eine Übersicht über zwei Klassen von N-Heteroacenen: die großen Azaacene und eine Serie von Acenochalkogenadiazolen. Für beide Klassen konnte durch Optimierung der elektronischen Eigenschaften und Morphologie Fortschritte hin zu attraktiven n-Halbleitern erzielt werden. Aus diesem Fundus an Verbindungen wurden die potentesten ausgewählt und werden derzeit von Paulus in OTFTs verbaut und getestet.⁸

Diese Arbeit gibt zudem eine Anleitung für die weitere Darstellung und Optimierung von N-Heteroacenen. So bietet Fluorierung und Einführung von Chalkogenadiazoleinheiten in endständiger Position des Acens eine attraktive Alternative zu den teilweise instabilen, großen Azapentacenen und -hexacenen. Zwei sehr interessante Derivate für zukünftige Arbeiten wären dabei die in Abbildung 110 aufgezeigten Verbindungen.

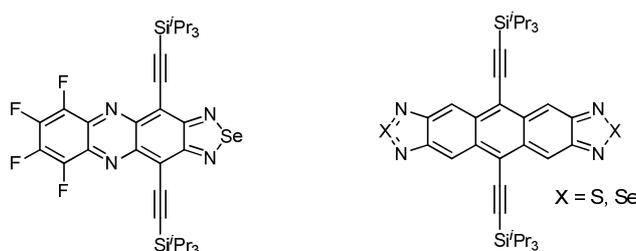


Abbildung 110: Ausblick auf potentiell interessante N-Heteroacene.

Zuletzt sei noch genannt, dass das Potential der N-Heteroacene keineswegs nur auf die Anwendung als Elektronenhalbleiter in OTFTs begrenzt ist. So konnten Azaacene in unserer Gruppe bereits als selektive Metallionensensoren^{95,100} und aktive Materialien in OLEDs¹¹³ angewendet werden. Auch eine Anwendung in OPVs ist

¹¹³ B. D. Lindner, Y. Zhang, S. Hofle, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colmann, U. H. F. Bunz, M. Hamburger, *J. Mat. Chem. C* **2013**, 1, 5718-5724.

denkbar und wird derzeit von Paulus⁸ und Engelhart⁹⁴ untersucht. Die Dihydroazaacene könnten wiederum als p-Typ Halbleiter interessant sein, was ebenfalls getestet wird.⁸ Außerdem werden derzeit durch Engelhart weitere Kupplungsmethoden entwickelt und optimiert die zu interessanten Kandidaten führen und attraktive Materialien wie das **TIPS-TAP** derivatisiert¹¹⁴ um sie für eine Anwendung im Bauteil zu optimieren.⁹⁴ Zudem ist ein Austausch von Stickstoff gegen Sauerstoff eine anschauliche Möglichkeit die N-Heteroacene zu modifizieren und wird durch die Arbeiten von Schaffroth untersucht.^{115,116}

¹¹⁴ J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2013**, DOI: 10.1002/chem.201303277

¹¹⁵ M. Schaffroth, *laufende Dissertation*, Universität Heidelberg.

¹¹⁶ M. Schaffroth, B. D. Lindner, V. Vasilenko, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3142-3150.

6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [2] Konzeptfahrzeug der Daimlere AG in Kooperation mit BASF SE. ©Daimler AG.
- [3] ITO-freies organisches Solarzellenmodul auf einem flexiblen Substrat.
- [4] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
- [5] J. E. Anthony, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
- [6] U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780-6789.
- [7] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4990-4993.
- [8] F. Paulus, *laufende Dissertation*, Universität Heidelberg.
- [9] H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications*, Wiley-VCH, **2006**.
- [10] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 2529-2548.
- [11] N. Benson, C. Melzer, R. Schmechel, H. v. Seggern, *physica status solidi (a)* **2008**, *205*, 475-487.
- [12] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87 ed., CRC Press, **2006-2007**.
- [13] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil, *PNAS* **2002**, *99*, 5804-5809.
- [14] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917-922.
- [15] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451.
- [16] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577-2632.
- [17] S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4581-4583.
- [18] P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2517-2519.
- [19] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121-123.
- [20] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Noguez, X. Pan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242-245.
- [21] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature* **2005**, *434*, 194-199.
- [22] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259-15278.

- [23] Y. Hosoi, D. Tsunami, H. Ishii, Y. Furukawa, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 139-143.
- [24] S. Hoshino, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, M. Misaki, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 953-954.
- [25] A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 33-38.
- [26] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138-8140.
- [27] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1929**, *62*, 350-359.
- [28] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5259-5263.
- [29] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061-3063.
- [30] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- [31] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15-18.
- [32] W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071-15082.
- [33] C. F. H. Allen, A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1253-1260.
- [34] Y. Diao, B. C. K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 665-671.
- [35] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.
- [36] B. Purushothaman, S. R. Parkin, M. J. Kendrick, D. David, J. W. Ward, L. Yu, N. Stingelin, O. D. Jurchescu, O. Ostroverkhova, J. E. Anthony, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8261-8263.
- [37] B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013-7017.
- [38] B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060-2063.
- [39] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876-3892.
- [40] O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1890**, *23*, 2789-2793.
- [41] O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 293-301.
- [42] G. M. Badger, R. Pettit, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1951**, 3211-3215.
- [43] O. Hinsberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *319*, 257-286.
- [44] F. Kummer, H. Zimmermann, *Ber. Bunsen-Ges.* **1967**, *71*, 1119-1126.
- [45] Q. Miao, T.-Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284-10287.
- [46] E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3734-3739.
- [47] Q. Tang, D. Zhang, S. Wang, N. Ke, J. Xu, J. C. Yu, Q. Miao, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1400-1405.

- [48] C. C. Mattheus, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323-6330.
- [49] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5004.
- [50] S.-Z. Weng, P. Shukla, M.-Y. Kuo, Y.-C. Chang, H.-S. Sheu, I. Chao, Y.-T. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2071-2079.
- [51] X.-D. Tang, Y. Liao, H. Geng, Z.-G. Shuai, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18181-18191.
- [52] H.-Y. Chen, I. Chao, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2003-2007.
- [53] M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1805-1815.
- [54] S. Miao, S. M. Brombosz, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339-7344.
- [55] A. L. Appleton, S. Miao, S. M. Brombosz, N. J. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, B. M. Lawrence, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5222-5225.
- [56] A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J. L. Bredas, S. R. Marder, U. H. Bunz, *Nature communications* **2010**, *1*, 91.
- [57] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535-1539.
- [58] D. Liu, X. Xu, Y. Su, Z. He, J. Xu, Q. Miao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6222-6227.
- [59] Z. Liang, Q. Tang, R. Mao, D. Liu, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5514-5518.
- [60] Q. Miao, *Synlett* **2012**, *2012*, 326-336.
- [61] Y.-Y. Liu, C.-L. Song, W.-J. Zeng, K.-G. Zhou, Z.-F. Shi, C.-B. Ma, F. Yang, H.-L. Zhang, X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16349-16351.
- [62] C.-L. Song, C.-B. Ma, F. Yang, W.-J. Zeng, H.-L. Zhang, X. Gong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2880-2883.
- [63] O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3557-3560.
- [64] A. Guirado, J. I. López-Sánchez, A. Cerezo, D. Bautista, J. Gálvez, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2254-2259.
- [65] G. J. Richards, J. P. Hill, N. K. Subbaiyan, F. D'Souza, P. A. Karr, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat, T. Mori, K. Ariga, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8914-8923.
- [66] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338-6361.
- [67] Z. He, D. Liu, R. Mao, Q. Tang, Q. Miao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1050-1053.
- [68] J. U. Engelhart, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **2011**.
- [69] Z. He, R. Mao, D. Liu, Q. Miao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4190-4193.
- [70] U. H. F. Bunz, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 953-968.
- [71] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810-3821.

- [72] G. J. Richards, J. P. Hill, T. Mori, K. Ariga, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5005-5017.
- [73] J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046-2067.
- [74] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928.
- [75] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350.
- [76] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [77] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27-50.
- [78] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905-12906.
- [79] S. Kaye, Joseph M. Fox, Frederick A. Hicks, Stephen L. Buchwald, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 789-794.
- [80] M. R. Biscoe, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6686-6687.
- [81] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.
- [82] R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov, *physica status solidi (a)* **2004**, *201*, 1302-1331.
- [83] H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15322-15323.
- [84] F. Beaulieu, C. Ouellet, E. H. Ruediger, M. Belema, Y. Qiu, X. Yang, J. Banville, J. R. Burke, K. R. Gregor, J. F. MacMaster, A. Martel, K. W. McIntyre, M. A. Pattoli, F. C. Zusi, D. Vyas, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 1233-1237.
- [85] D. M. Lemal, S. Ramanathan, J. Shellito, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3392-3396.
- [86] D. M. Lemal, D. Sang, S. Ramanathan, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7804-7811.
- [87] R. Kuhn, P. Skrabal, P. H. H. Fischer, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1843-1849.
- [88] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1008-1011.
- [89] S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245-4248.
- [90] M. Märken, *Masterarbeit*, Universität Heidelberg, **2013**.
- [91] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, *78*, 1249-1253.
- [92] B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8588-8591.
- [93] A. L. Appleton, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Synlett* **2011**, *2011*, 1983-1986.
- [94] J. U. Engelhart, *laufende Dissertation*, Heidelberg.
- [95] J. J. Bryant, Y. Zhang, B. D. Lindner, E. A. Davey, A. L. Appleton, X. Qian, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7479-7486.

- [96] A. L. Appleton, *Dissertation*, Georgia Institute of Technology, **2010**.
- [97] V. Kumar, D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5017-5021.
- [98] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.
- [99] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 732-742.
- [100] J. J. Bryant, B. D. Lindner, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, *78*, 1038-1044.
- [101] E. Pazos, O. Vazquez, J. L. Mascarenas, M. Eugenio Vazquez, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3348-3359.
- [102] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923.
- [103] R. M. Osuna, R. P. Ortiz, T. Okamoto, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7488-7496.
- [104] B. A. Coombs, B. D. Lindner, R. M. Edkins, F. Rominger, A. Beeby, U. H. F. Bunz, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 550-553.
- [105] Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6749-6755.
- [106] A. F. Cozzolino, J. F. Britten, I. Vargas-Baca, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *6*, 181-186.
- [107] G. L. Gibson, T. M. McCormick, D. S. Seferos, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 539-547.
- [108] H. E. Gottlieb, V. Kotylar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [109] R. Neeff, O. Bayer, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1137-1145.
- [110] R. Sarges, H. R. Howard, R. G. Browne, L. A. Lebel, P. A. Seymour, B. K. Koe, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2240-2254.
- [111] E. D. B. Barnett, N. F. G. Way, J. W. Watson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1933**, *66*, 1876-1891.
- [112] T. Thaler, L.-N. Guo, A. K. Steib, M. Raducan, K. Karaghiosoff, P. Mayer, P. Knochel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3182-3185.
- [113] B. D. Lindner, Y. Zhang, S. Hofle, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz, M. Hamburger, *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 5718-5724.
- [114] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2013**, DOI: 10.1002/chem.201303277
- [115] M. Schaffroth, *laufende Dissertation*, Universität Heidelberg.
- [116] M. Schaffroth, B. D. Lindner, V. Vasilenko, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3142-3150.

7 Anhang / Supporting Information

7.1 Computational Studies of Acenochalkogenadiazoles

7.1.1 FMOs of Acenochalkogenadiazoles

Table 1: FMOs of selenadiazoles calculated with Spartan'10 (B3LYP-6-311+G**).

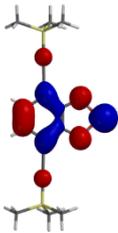
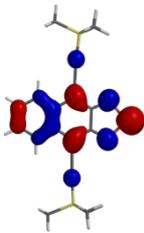
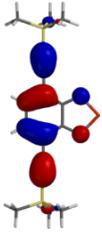
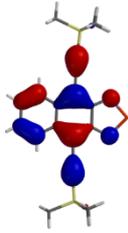
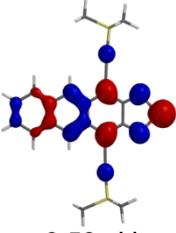
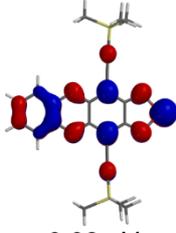
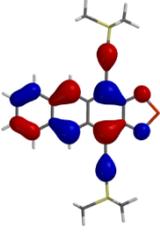
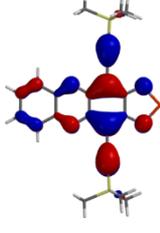
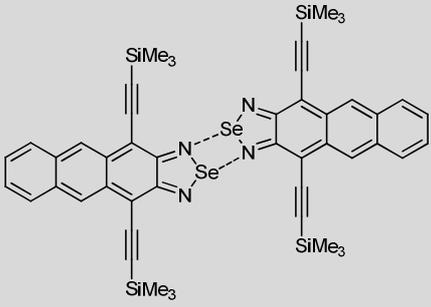
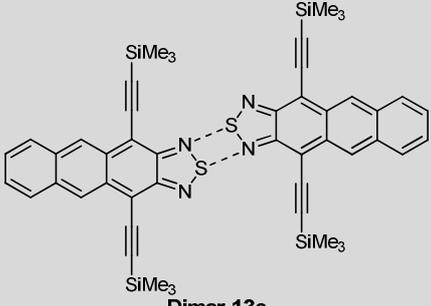
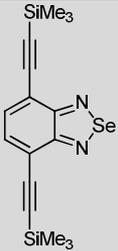
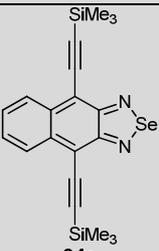
Compound	93c	94c
LUMO	 -3.09 eV	 -3.41 eV
HOMO	 -6.15 eV	 -5.62 eV
Compound	95c	96c
LUMO	 -3.58 eV	 -3.92 eV
HOMO	 -5.27 eV	 -5.67 eV

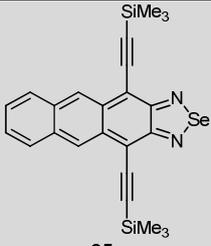
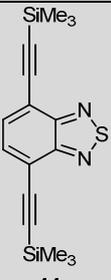
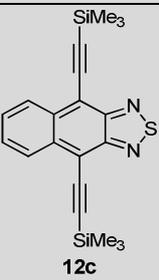
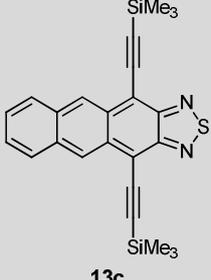
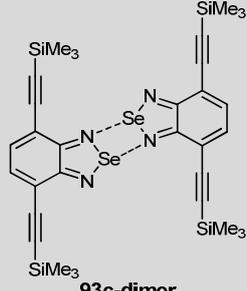
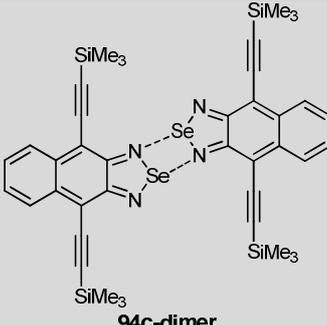
Table 2: FMOs of anthracenochalcogenadiazol dimers calculated with Gaussian09 (B3LYP-6-311+G**).

Compound	LUMO+1 [eV]	LUMO [eV]	HOMO [eV]	HOMO-1 [eV]
 Dimer-95c	-3,435	-3,606	-5,235	-5,260
 Dimer-13c	-3,367	-3,456	-5,305	-5,322

7.1.2 Stabilization of the diazole dimers compared to the isolated molecules

Table 3: geometry- and energy-calculations of selena- and thiadiazoles and their dimers calculated with Gaussian09 (B3LYP-6-311+G**)

Compound	SCF [Hartree]	SCF+ZPE [Hartree]
 93c	-3712,00224	-3711,69155
 94c	-3865,67023	-3865,31330

 <p>95c</p>	-4019,33826	-4018,93523
 <p>11c</p>	-1708,67674	-1708,36471
 <p>12c</p>	-1862,34580	-1861,98748
 <p>13c</p>	-2016,01449	-2015,60999
 <p>93c-dimer</p>	-7424,01229	-7423,39049
 <p>94c-dimer</p>	-7731,34887	-7730,63433

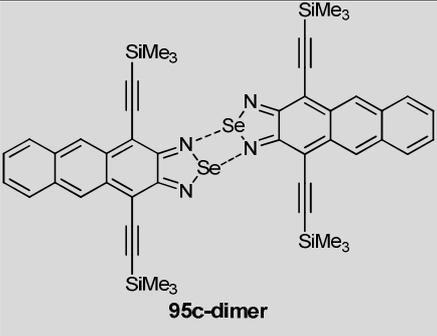
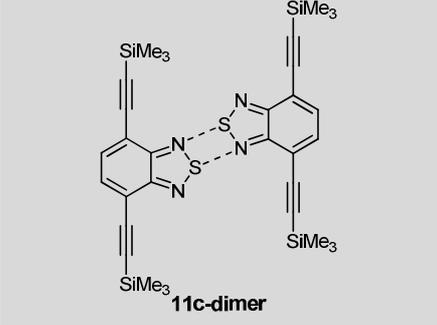
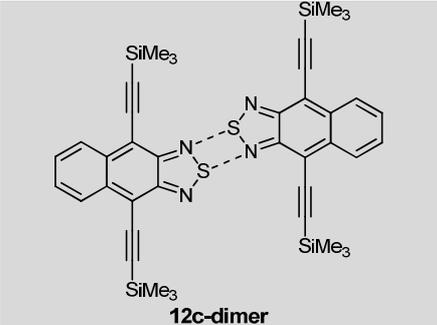
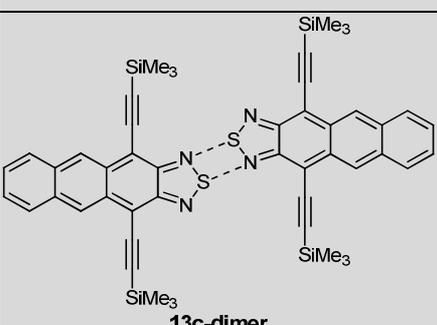
 <p>95c-dimer</p>	-8038,68510	-8037,87883
 <p>11c-dimer</p>	-3417,35723	-3416,73296
 <p>12c-dimer</p>	-3724,69588	-3723,97901
 <p>13c-dimer</p>	-4032,03319	-4031,22386

Table 4: Stabilization energy by formation of the dimer (S- and Se-Diazoles).

Compound	[Hartree]	[kJ/mol]	[kcal/mol]
(93c-dimer)-(2*93c)	-0,007394	-19,4129435	-4,6367019
(94c-dimer)-(2*94c)	-0,007738	-20,3161154	-4,85242079
(95c-dimer)-(2*95c)	-0,008366	-21,9649291	-5,24623318

(11c-dimer)-(2*11c)	-0,003553	-9,32839983	-2,22805002
(12c-dimer)-(2*12c)	-0,004052	-10,6385241	-2,54096782
(13c-dimer)-(2*13c)	-0,003874	-10,1711852	-2,42934584

Table 5: Comparison of the energygain by dimerization between the S-diazole and the corresponding Se-diazole.

Compound	[kcal/mol]
[(93c-dimer)-(2*93c)]-[(11c-dimer)-(2*11c)]	-2,40865188
[(94c-dimer)-(2*94c)]-[(12c-dimer)-(2*12c)]	-2,31145296
[(95c-dimer)-(2*3a)]-[(13c-dimer)-(2*13c)]	-2,81688733



Figure 1: sideview of the calculated compound **95c** (left) and compound **13c** (right).

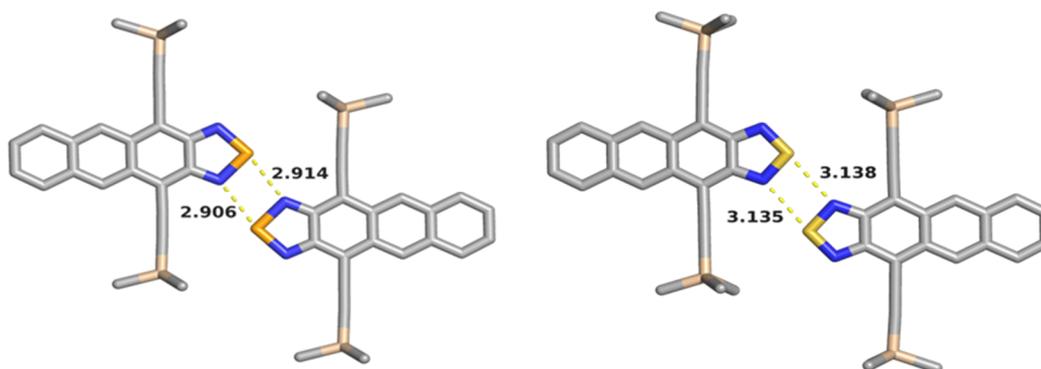
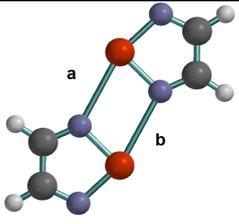


Figure 2: topview of the calculated compound **95c** (left) and compound **13c** (right).

Table 6: bondlengths of the chalcogenadiazole dimers calculated with Gaussian09 (B3LYP-6-311+G**).


	93c-dimer	94c-dimer	95c-dimer	11c-dimer	12c-dimer	13c-dimer
bond length a	2.919 Å	2.930 Å	2.906 Å	3.159 Å	3.150 Å	3.135 Å
bond length b	2.994 Å	2.933 Å	2.914 Å	3.173 Å	3.157 Å	3.138 Å
N-N bond length	---	---	2.964 Å	---	---	3.138 Å
S-S bond length	---	---	---	---	---	3.891 Å
Se-Se bond length	---	---	3.826 Å	---	---	---

7.1.3 Cartesian coordinates of computational studied molecules

Table 7: Benzoselenadiazole **93c**.

Number	Element	X	Y	Z
1	C	0.2346	0.4631	0.7331
2	C	-0.0235	-0.7629	-1.4558
3	C	-0.2631	-1.8987	0.709
4	C	-0.2631	-1.8987	-0.709
5	C	-0.0235	-0.7629	1.4558
6	C	0.2346	0.4631	-0.7331
7	N	0.4802	1.6223	1.3197
8	N	0.4802	1.6223	-1.3197
9	Se	0.7381	2.8238	0
10	C	-0.0249	-0.7828	2.8729
11	C	-0.0279	-0.8128	4.0886
12	C	-0.0249	-0.7828	-2.8729
13	C	-0.0279	-0.8128	-4.0886
14	Si	-0.0233	-0.8212	-5.9351
15	Si	-0.0233	-0.8212	5.9351
16	C	0.0978	-2.6099	6.5161
17	C	-1.6261	-0.0326	6.5356
18	C	1.4637	0.1724	6.5263
19	C	0.0978	-2.6099	-6.5161
20	C	1.4637	0.1724	-6.5263
21	C	-1.6261	-0.0326	-6.5356
22	H	-0.7482	-3.2009	6.1542
23	H	1.0154	-3.0809	6.1524
24	H	0.1033	-2.6663	7.6094

25	H	1.4975	0.2074	7.6201
26	H	2.3994	-0.2705	6.1742
27	H	1.4205	1.2005	6.1566
28	H	-2.4996	-0.5827	6.175
29	H	-1.7117	0.9989	6.183
30	H	-1.6638	-0.019	7.6297
31	H	-0.7482	-3.2009	-6.1542
32	H	0.1033	-2.6663	-7.6094
33	H	1.0154	-3.0809	-6.1524
34	H	-2.4996	-0.5827	-6.175
35	H	-1.6638	-0.019	-7.6297
36	H	-1.7117	0.9989	-6.183
37	H	1.4975	0.2074	-7.6201
38	H	2.3994	-0.2705	-6.1742
39	H	1.4205	1.2005	-6.1566
40	H	-0.4584	-2.8292	1.228
41	H	-0.4584	-2.8292	-1.228

Table 8: Naphthoselenadiazole **94c**.

Number	Element	X	Y	Z
1	C	2.8695	0	-0.4009
2	C	-2.8695	0	-0.4009
3	C	4.0863	0	-0.3647
4	C	-4.0863	0	-0.3647
5	Si	5.9244	0	-0.2016
6	Si	-5.9244	0	-0.2016
7	C	6.6894	0	-1.9245
8	C	6.4312	-1.5476	0.7469
9	C	6.4312	1.5476	0.7469
10	C	-6.6894	0	-1.9245
11	C	-6.4312	1.5476	0.7469
12	C	-6.4312	-1.5476	0.7469
13	C	-1.4559	0	-0.4292
14	C	1.4559	0	-0.4292
15	C	-0.7265	0	-1.6344
16	C	0.7265	0	-1.6344
17	C	-1.4031	0	-2.8977
18	C	1.4031	0	-2.8977
19	C	-0.7132	0	-4.0734
20	C	0.7132	0	-4.0734
21	C	-0.7325	0	0.8049
22	C	0.7325	0	0.8049
23	N	-1.3216	0	1.9991
24	N	1.3216	0	1.9991

25	Se	0	0	3.2166
26	H	6.3878	0.8843	-2.4926
27	H	7.7819	0	-1.8585
28	H	7.5169	1.5793	0.8856
29	H	5.9635	1.5697	1.7353
30	H	5.9635	-1.5697	1.7353
31	H	6.1324	2.4548	0.2145
32	H	6.3878	-0.8843	-2.4926
33	H	2.4857	0	-2.8936
34	H	1.2481	0	-5.0164
35	H	-1.2481	0	-5.0164
36	H	-2.4857	0	-2.8936
37	H	7.5169	-1.5793	0.8856
38	H	-6.1324	2.4548	0.2145
39	H	-5.9635	1.5697	1.7353
40	H	-7.5169	1.5793	0.8856
41	H	-7.5169	-1.5793	0.8856
42	H	-6.1324	-2.4548	0.2145
43	H	-7.7819	0	-1.8585
44	H	-6.3878	-0.8843	-2.4926
45	H	-6.3878	0.8843	-2.4926
46	H	-5.9635	-1.5697	1.7353
47	H	6.1324	-2.4548	0.2145

Table 9: Anthracenoselenadiazole **95c**.

Number	Element	X	Y	Z
1	C	-0.7164	-0.0002	5.8771
2	C	-0.725	-0.0002	3.4435
3	C	1.4104	0.0004	4.7045
4	C	0.725	0.0002	3.4435
5	C	0.7164	0.0002	5.8771
6	C	-1.4104	-0.0004	4.7045
7	C	-1.4018	-0.0003	2.2349
8	C	1.4018	0.0003	2.2349
9	C	0.7296	0.0002	0.9914
10	C	-0.7296	-0.0002	0.9914
11	C	-1.4585	-0.0003	-0.2259
12	C	1.4585	0.0003	-0.2259
13	C	-0.7341	-0.0002	-1.4521
14	C	0.7341	0.0002	-1.4521
15	N	-1.3218	-0.0004	-2.6511
16	N	1.3218	0.0004	-2.6511
17	Se	0	0	-3.862
18	C	-2.8703	-0.0004	-0.2542

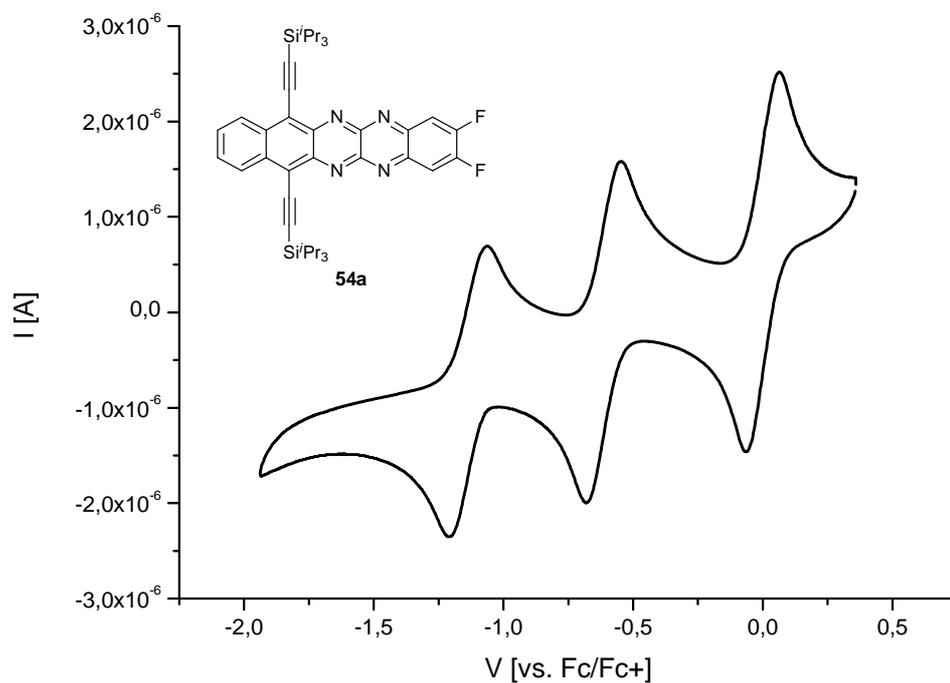
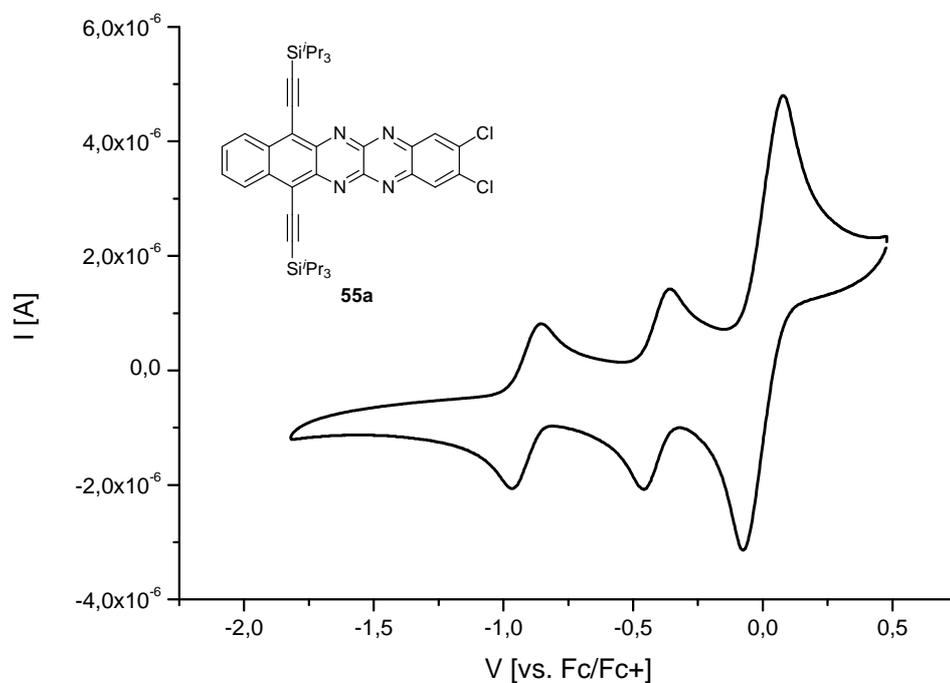
19	C	2.8703	0.0004	-0.2542
20	C	4.0877	0.0004	-0.2851
21	C	-4.0877	-0.0004	-0.2851
22	Si	-5.9256	-0.0001	-0.4479
23	Si	5.9256	0.0001	-0.4479
24	C	6.4328	1.5477	-1.3961
25	C	6.4321	-1.5476	-1.3962
26	C	6.6918	-0.0003	1.2748
27	C	-6.4321	1.5476	-1.3962
28	C	-6.4328	-1.5477	-1.3961
29	C	-6.6918	0.0003	1.2748
30	H	-7.5182	-1.5778	-1.5377
31	H	-5.9624	-1.5716	-2.3829
32	H	-5.964	1.5699	-2.3839
33	H	-7.5175	1.5795	-1.5354
34	H	-6.1337	2.4548	-0.8636
35	H	-6.3904	0.8846	1.843
36	H	-7.7844	0.0008	1.2079
37	H	-6.3912	-0.8843	1.843
38	H	-6.137	-2.4549	-0.8619
39	H	-2.4853	-0.0006	2.2315
40	H	2.4853	0.0006	2.2315
41	H	2.4952	0.0007	4.7032
42	H	1.2453	0.0004	6.8235
43	H	-1.2453	-0.0004	6.8235
44	H	-2.4952	-0.0007	4.7032
45	H	6.3912	0.8843	1.843
46	H	6.3904	-0.8846	1.843
47	H	7.7844	-0.0008	1.2079
48	H	6.137	2.4549	-0.8619
49	H	7.5182	1.5778	-1.5377
50	H	5.9624	1.5716	-2.3829
51	H	7.5175	-1.5795	-1.5354
52	H	6.1337	-2.4548	-0.8636
53	H	5.964	-1.5699	-2.3839

Table 10: Phenazinoselenadiazole **95c**.

Number	Element	X	Y	Z
1	C	1.4199	-4.5482	0.179
2	C	-0.7189	-5.7118	0.2556
3	C	-0.7282	-3.2947	0.0932
4	C	-1.4214	-4.5477	0.1787
5	C	0.7271	-3.2949	0.0933
6	C	0.717	-5.7121	0.2558

7	C	-0.73	-1.0053	-0.0817
8	C	0.7298	-1.0055	-0.0815
9	C	1.4687	0.1992	-0.1826
10	C	-1.4685	0.1997	-0.1831
11	C	-0.7353	1.4151	-0.3151
12	C	0.736	1.4149	-0.3149
13	N	1.4142	-2.1676	0.0118
14	N	-1.4148	-2.1671	0.0115
15	N	1.3209	2.6066	-0.4529
16	N	-1.3198	2.607	-0.4533
17	Se	0.0008	3.8052	-0.6114
18	C	2.8777	0.2129	-0.1598
19	C	-2.8775	0.2137	-0.1606
20	C	4.0933	0.2643	-0.1313
21	C	-4.0931	0.2654	-0.1324
22	Si	5.9326	0.3876	-0.0695
23	Si	-5.9324	0.3879	-0.0702
24	C	-6.5106	1.3629	-1.5759
25	C	-6.6601	-1.35	-0.0864
26	C	-6.4042	1.2912	1.5161
27	C	6.6613	-1.35	-0.0846
28	C	6.4043	1.2921	1.5161
29	C	6.5099	1.362	-1.576
30	H	5.9607	2.2911	1.5419
31	H	7.491	1.4029	1.591
32	H	6.0588	0.7489	2.4
33	H	6.3881	-1.8832	-0.9992
34	H	6.3014	-1.9364	0.7652
35	H	7.754	-1.3103	-0.0296
36	H	6.234	0.8547	-2.5046
37	H	7.5982	1.4812	-1.5672
38	H	6.0609	2.3588	-1.5924
39	H	-6.2995	-1.937	0.7626
40	H	-7.7528	-1.311	-0.0308
41	H	-6.3872	-1.8823	-1.0017
42	H	-6.0574	0.7481	2.3995
43	H	-7.491	1.4005	1.5918
44	H	-5.9619	2.2908	1.542
45	H	-7.5989	1.4817	-1.5668
46	H	-6.062	2.3599	-1.5921
47	H	-6.2348	0.8563	-2.5049
48	H	-2.5044	-4.5233	0.1755
49	H	-1.2428	-6.659	0.3172
50	H	1.2406	-6.6594	0.3174
51	H	2.503	-4.5242	0.1759

7.2 Cyclic Voltammetry Data

Figure 3: Cyclic voltammogram of **54a**.Figure 4: Cyclic voltammogram of **55a**.

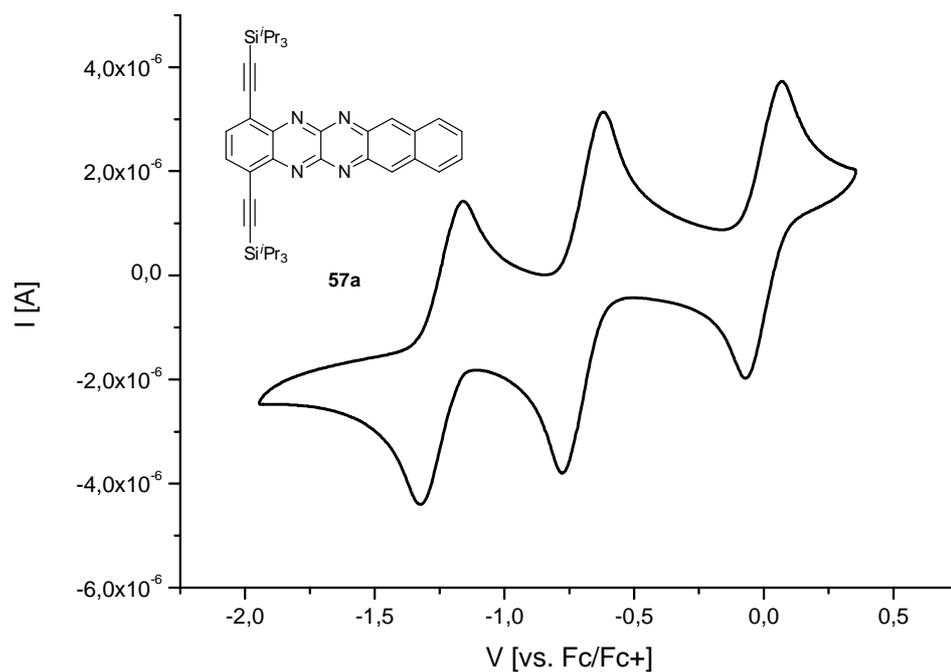


Figure 5: Cyclic voltammogram of **57a**.

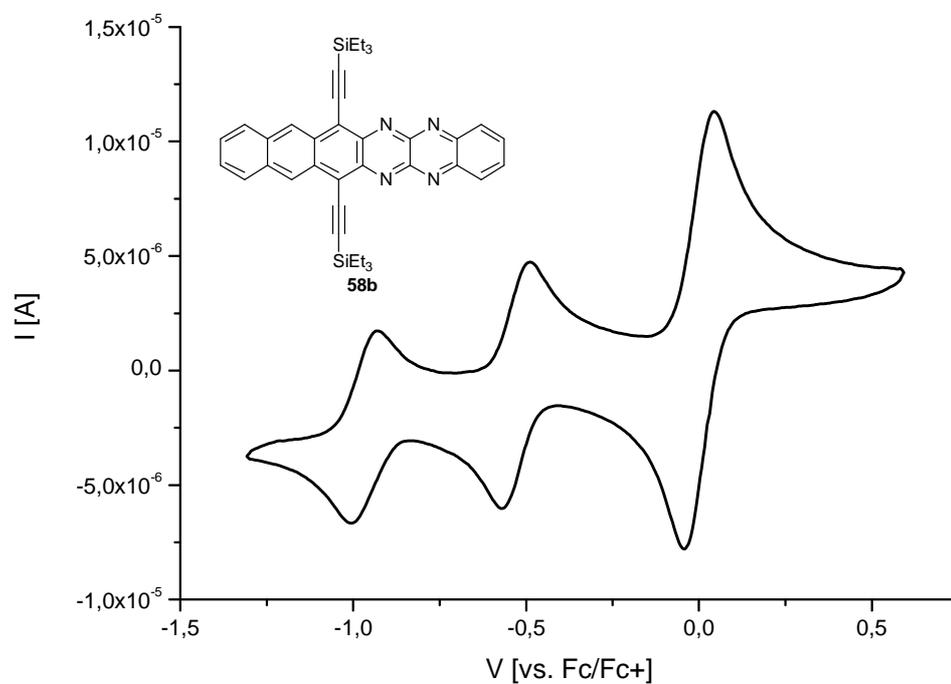


Figure 6: Cyclic voltammogram of **58b**.

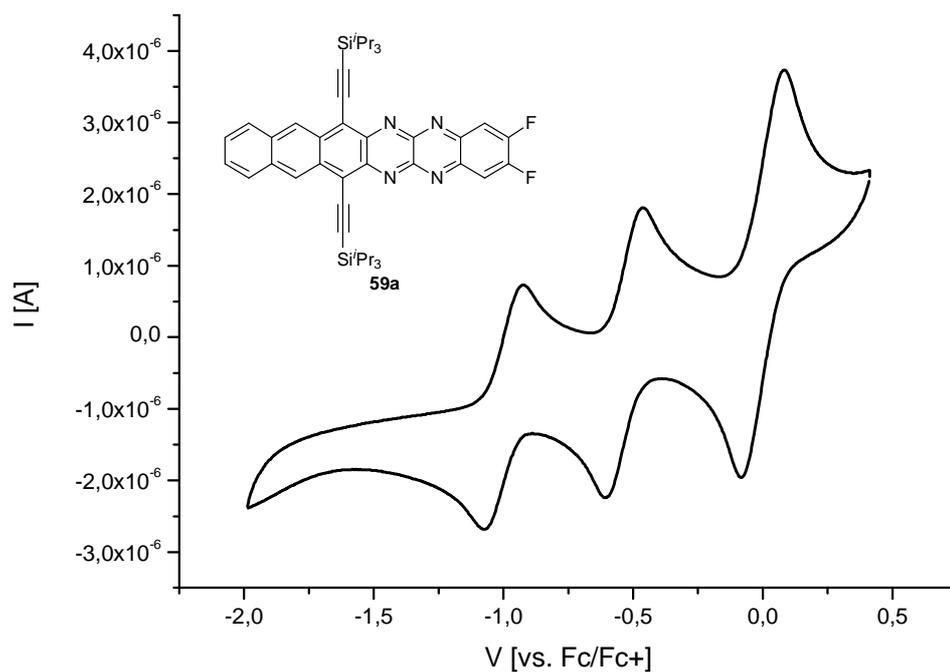


Figure 7: Cyclic voltammogram of **59a**.

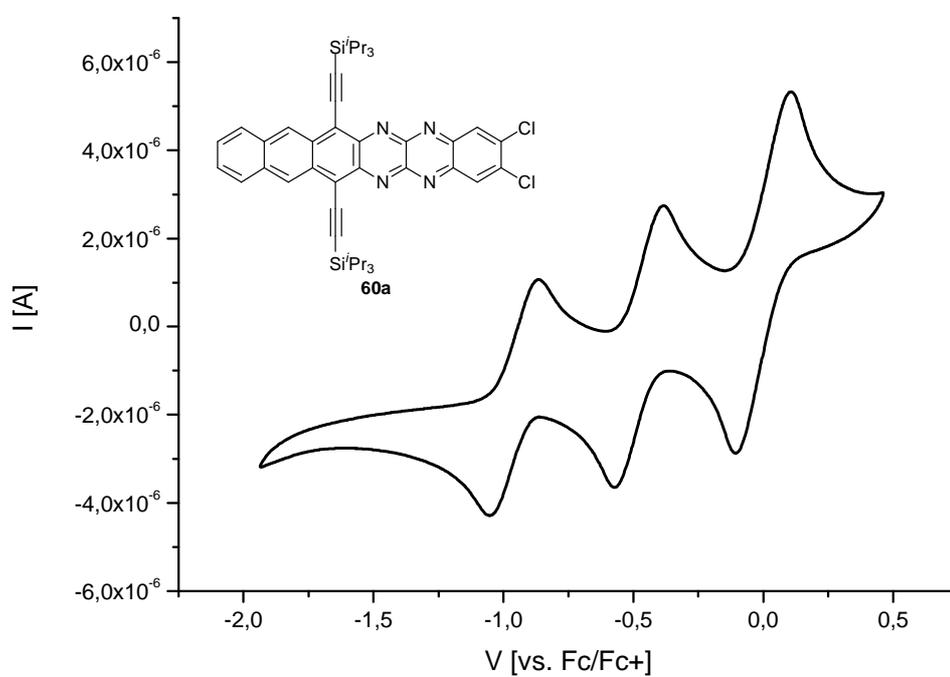


Figure 8: Cyclic voltammogram of **60a**.

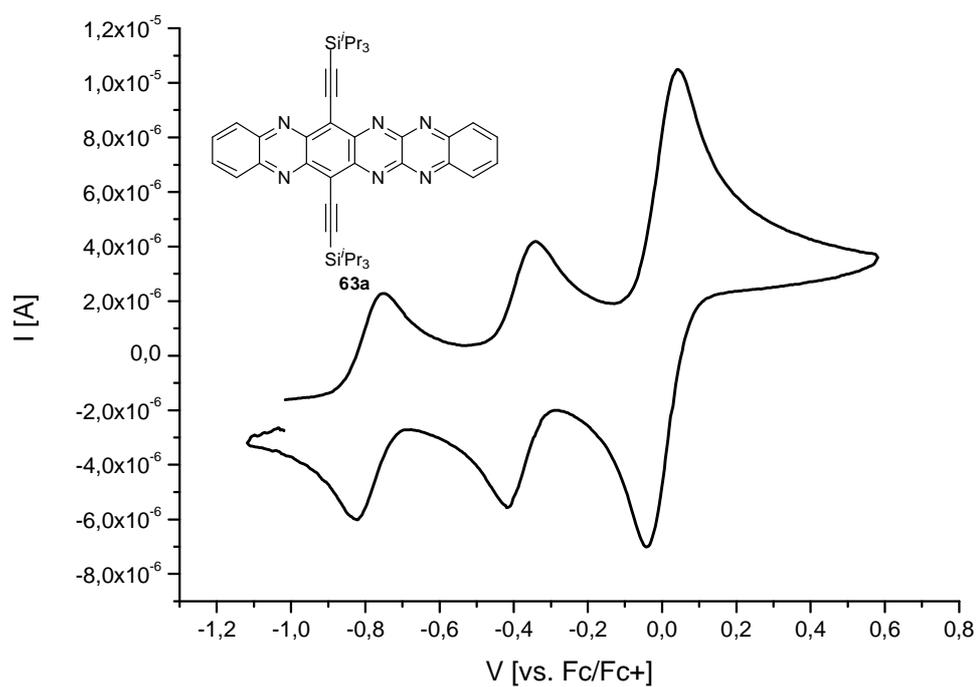


Figure 9: Cyclic voltammogram of **63a**.

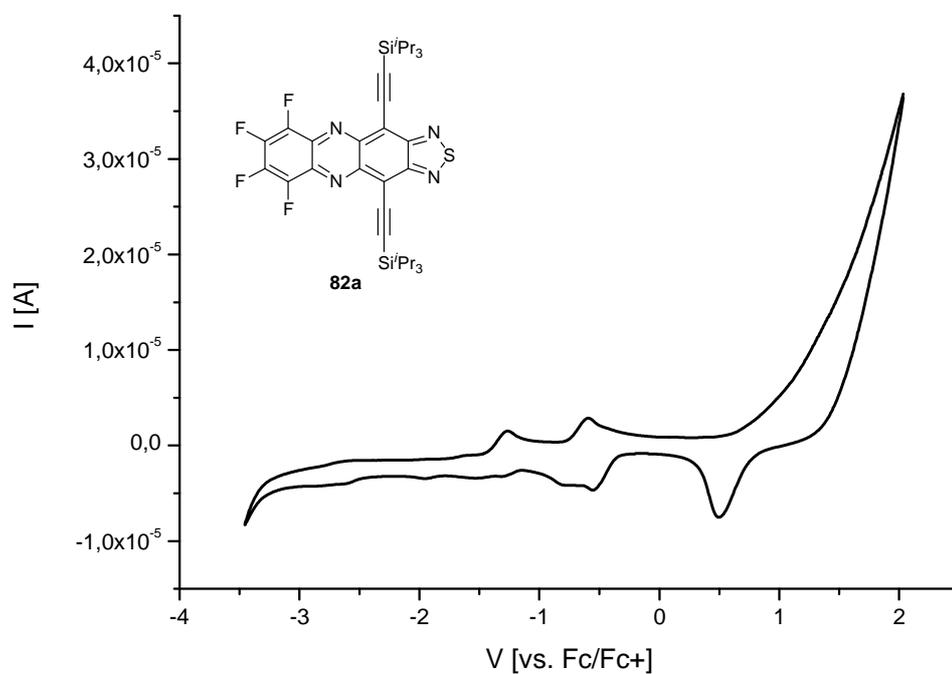


Figure 10: Cyclic voltammogram of **82a**.

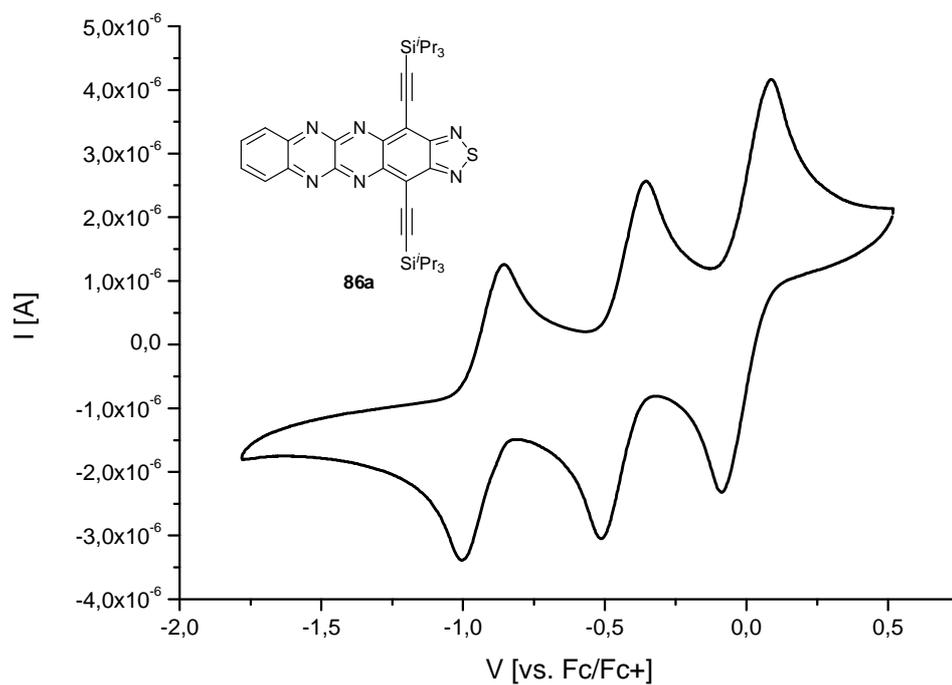


Figure 11: Cyclic voltammogram of **86a**.

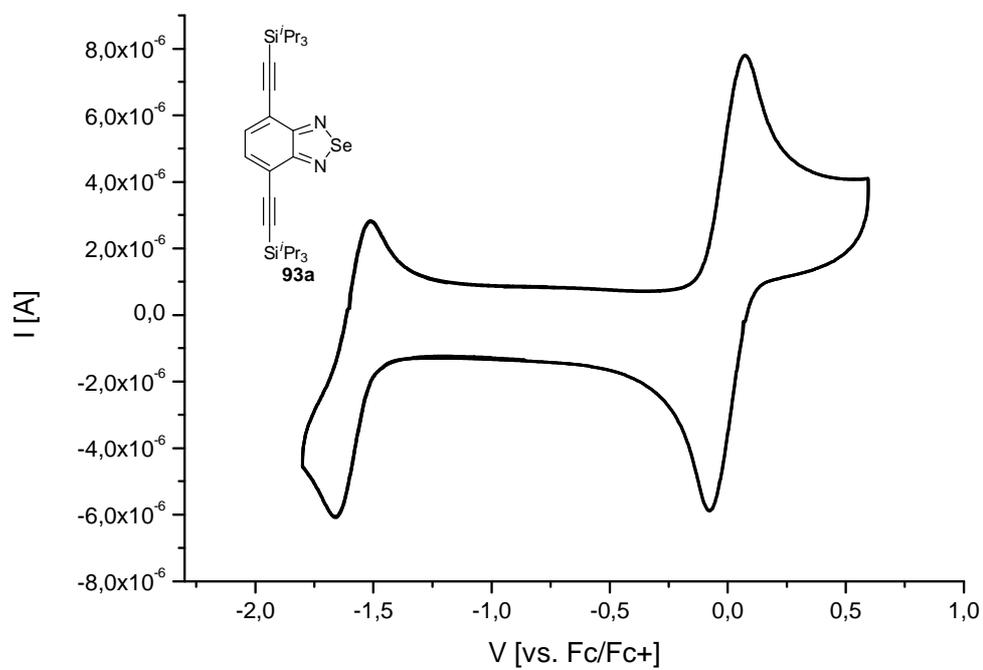


Figure 12: Cyclic voltammogram of **93a**.

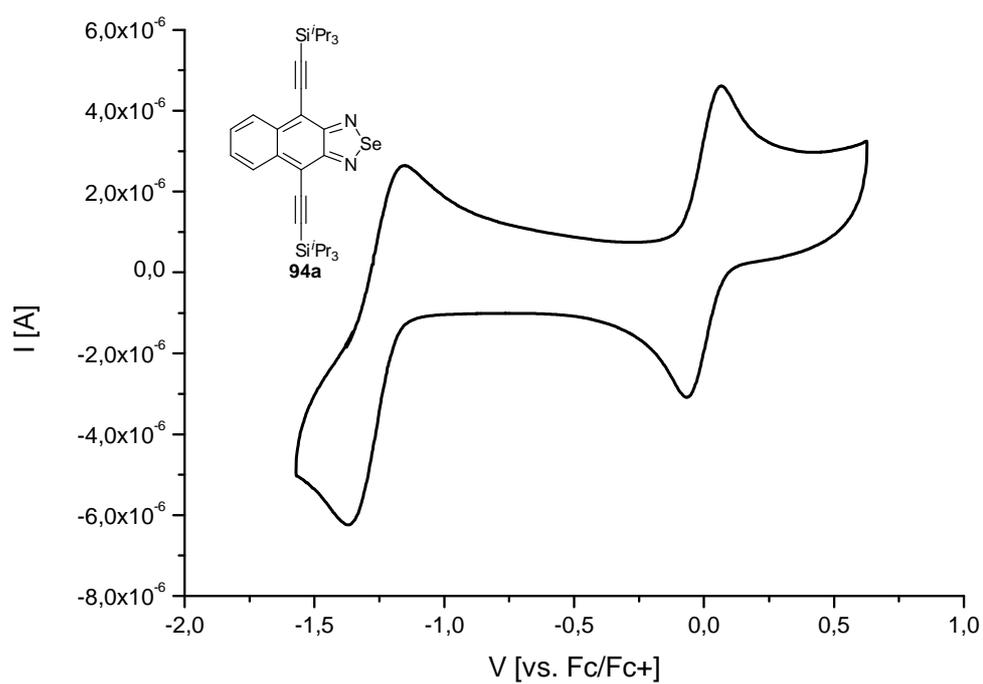


Figure 13: Cyclic voltammogram of **94a**.

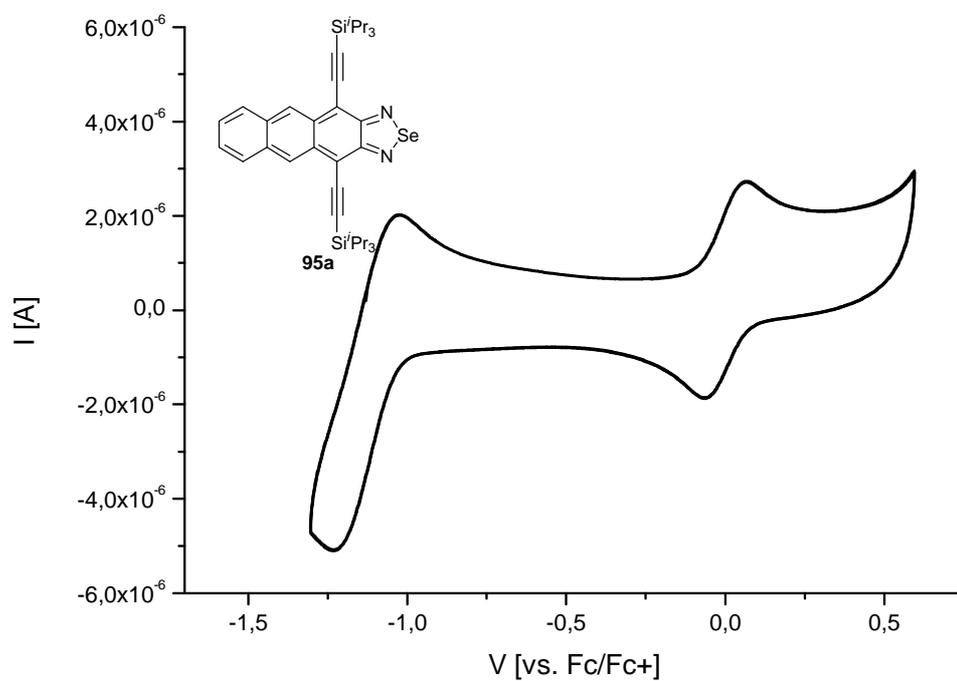


Figure 14: Cyclic voltammogram of **95a**.

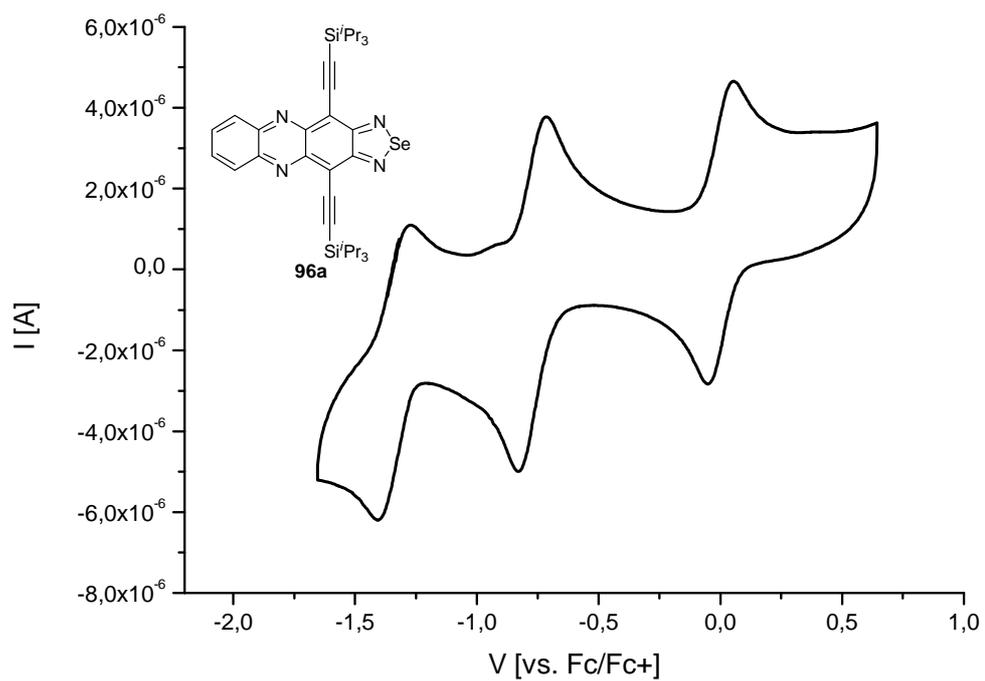
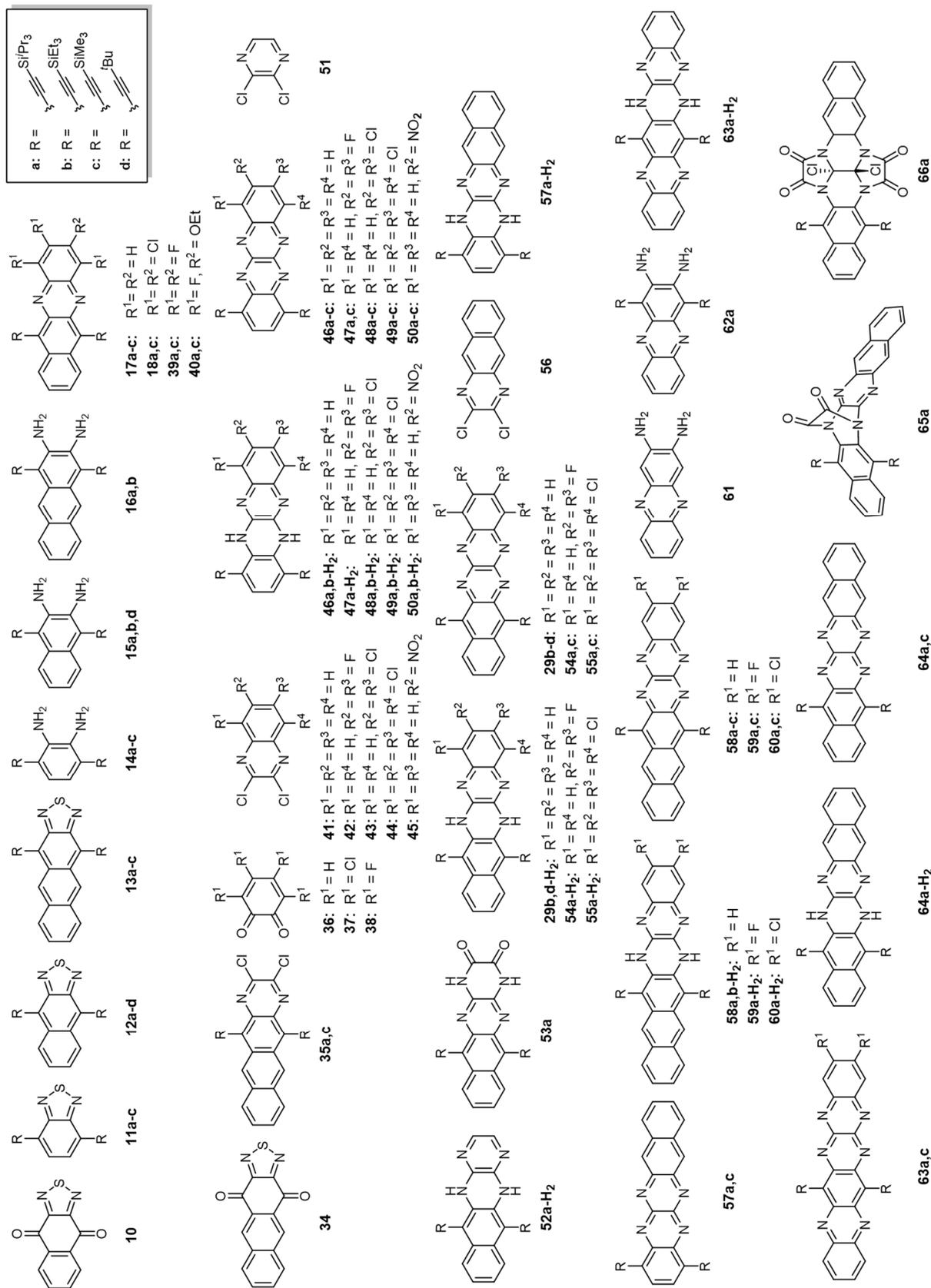
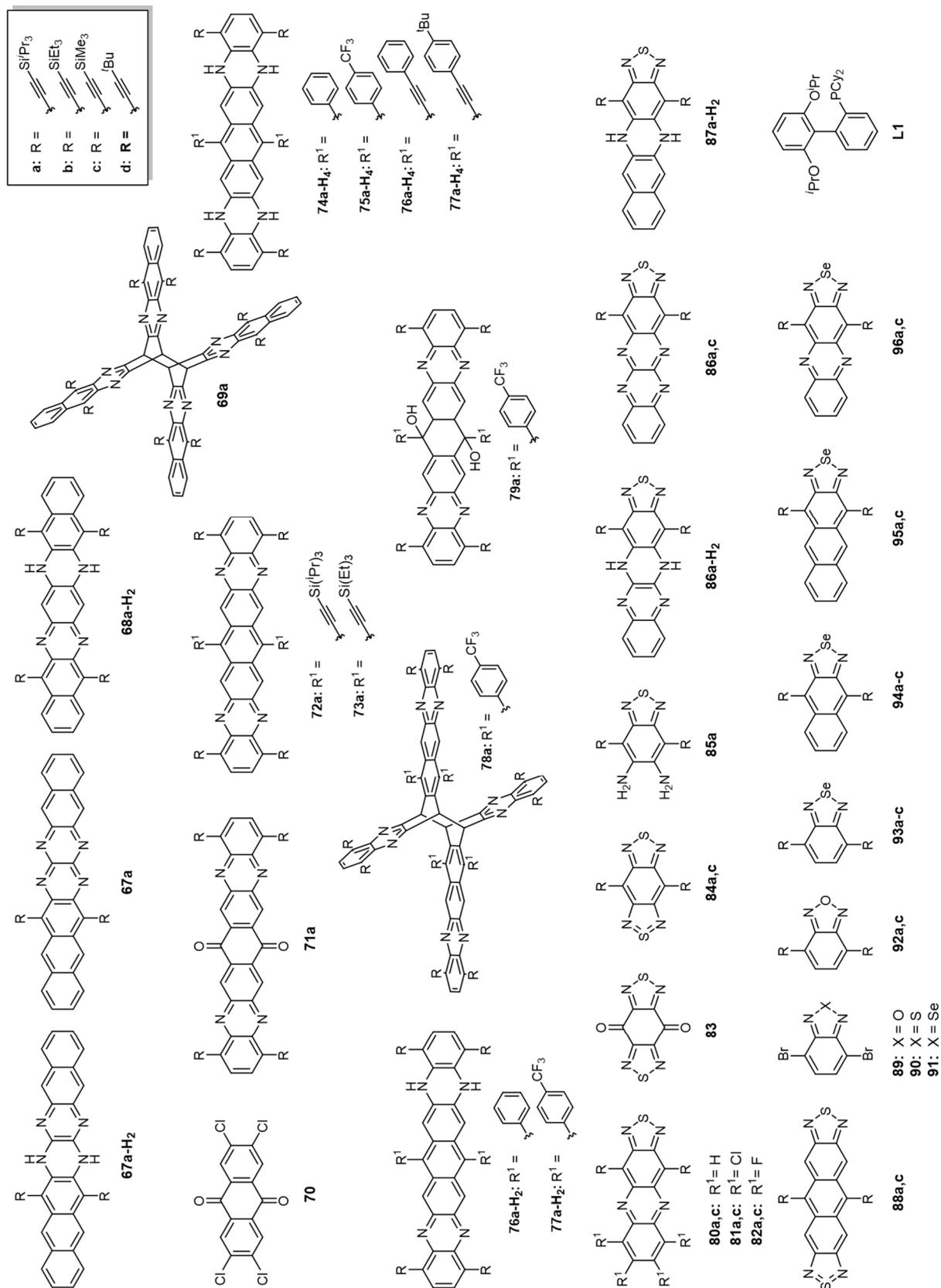


Figure 15: Cyclic voltammogram of **96a**.

7.3 Formulas





Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Uwe Bunz, danke ich herzlich für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis, die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, Erfahrungen im Ausland zu sammeln.

Herrn Prof. Dr. Oliver Trapp danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dr. Manuel Hamburger, Dr. Christian Melzer, Jens Engelhart, Michaela Märken und Manuel Schaffroth danke ich vielmals für das aufwendige Korrekturlesen dieser Arbeit. Schreiben, war nie meine Stärke.

Bei dem gesamten Arbeitskreis bedanke ich mich für das lustige und freundliche Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft. Besonderer Dank gebührt Kerstin Windisch für die rasche und zuverlässige Regelung von bürokratischen Angelegenheiten, Holger Lambert für die Wartung und Pflege von Computern und Analytikgeräten, sowie für die Hilfe bei EDV-Fragen. Es seien auch die beiden Laborantinnen Olena Tverskoy und Kerstin Brödner mit Nachdruck erwähnt, die den Arbeitskreis durch unzählige Taten in Gang halten.

Meinen Laborkollegen Jens Engelhart, Michaela Märken, Manuel Schaffroth und Olena Tverskoy danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre, die stetige Zusammenarbeit und den kontinuierlichen Wissensaustausch. All dies hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Aber auch die unzähligen anregenden Unterhaltungen waren ein täglicher Spaß, obwohl oder gerade weil wir selten einer Meinung waren.

Meinen Forschungspraktikanten Florian Hinderer, Malte Jesper, Dominic Dollé, Michaela Märken, Christoph Wagner, Hilmar Reiß und Katja Koßmann danke ich für die stets bemühte engagierten und gewissenhaften Arbeit, sowie vielseitige intellektuelle Diskussionen bis hin zu nicht endendem Geschwätz.

Mein Dank gilt allen Angestellten des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich dabei Dr. Frank Rominger und Sonja Pfrommer für die Durchführung und Auswertung unzähliger Röntgenstrukturanalysen.

Aufrichtiger Dank gilt meinen Freunden. Ihr habt mich zu jeder Zeit unterstützt - sei es durch moderne Medien, durch einen Besuch oder einen der vielen legendären Kurzurlaube. Ihr seit mir eine große Hilfe gewesen, auch wenn ihr nicht begreifen wollt, dass aus mir doch noch etwas geworden ist.

Der größte Dank gilt zweifellos meiner Familie. Ihr habt mich durch alle Phasen meines Lebens begleitet und wenn nötig gezerrt, sei es aus der Nähe oder aus der Ferne. Ohne euch und euren Glauben an mich wäre ich heute nicht hier.

Zuletzt danke ich meiner Silu. Du bist und bleibst das schönste und faszinierendste in meinem Leben!

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

**„Elektronenarme N-Heteroacene: Ein Weg zu neuen
Elektronentransportmaterialien“**

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 statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Schriesheim, 24.10.2013

Ort und Datum

Unterschrift

