

# INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von  
Manuel Schaffroth, Master of Science  
aus Bad Friedrichshall  
April 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 03.06.2015



# **N-Heteroacene: Theoretische Betrachtungen und neue Motive**

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

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

**Publikationen in Fachzeitschriften:**

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

M. Schaffroth, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, U. H. F. Bunz, *Tetraazaacenes Containing Four-Membered Rings in Different Oxidation States. Are They Aromatic? A Computational Study*, **J. Org. Chem.** **2014**, *79*, 11644-11650.

P. Biegger, M. Schaffroth, C. Patze, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Synthesis and Characterization of Biphenylene-Containing Diazaacenes*, **Chem. Eur. J.** **2015**, DOI: 10.1002/chem.201500319.

J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, D. Schrempp, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz, *Substituted Tetraaza- and Hexaazahexacenes and their N,N'-Dihydro Derivatives: Syntheses, Properties, and Structures*, **Chem. Eur. J.** **2015**, DOI: 10.1002/chem.201500518.

**Vortrag:**

„Modification of the Crystal Structure of TIPSTAP“, University of Kentucky, 03.02.2014, Lexington, KY, USA.

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

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

B. D. Lindner, F. Paulus, A. L. Appleton, M. Schaffroth, J. U. Engelhart, K. M. Schelkle, O. Tverskoy, F. Rominger, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *Electron-transporting phenazinothiadiazoles with engineered microstructure*, **J. Mater. Chem. C** **2014**, *2*, 9609-9612.

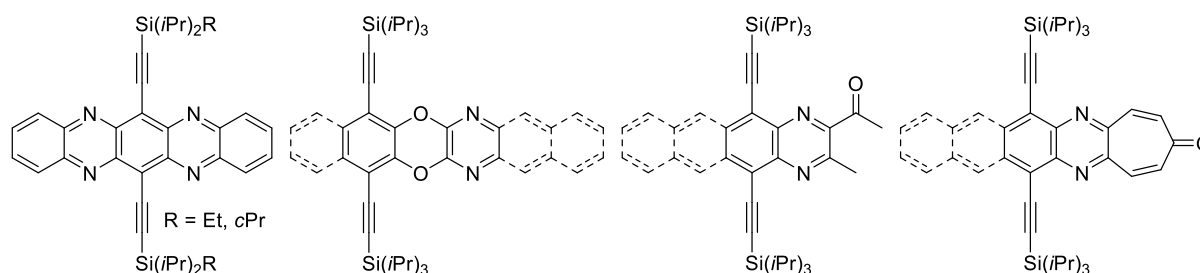
E. C. Rüdiger, M. Porz, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Synthesis of Soluble, Alkyne-Substituted Trideca- and Hexadeca-Starphenes*, **Chem. Eur. J.** **2014**, *20*, 12725-12728.

**Reviews:**

U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Large N-Heteroacenes: New Tricks for Very Old Dogs?*, **Angew. Chem. Int. Ed.** **2013**, *52*, 3810-3821, *Große N-Heteroacene: ein alter Hut mit neuen Federn?*, **Angew. Chem.** **2013**, *125*, 3898-3910.

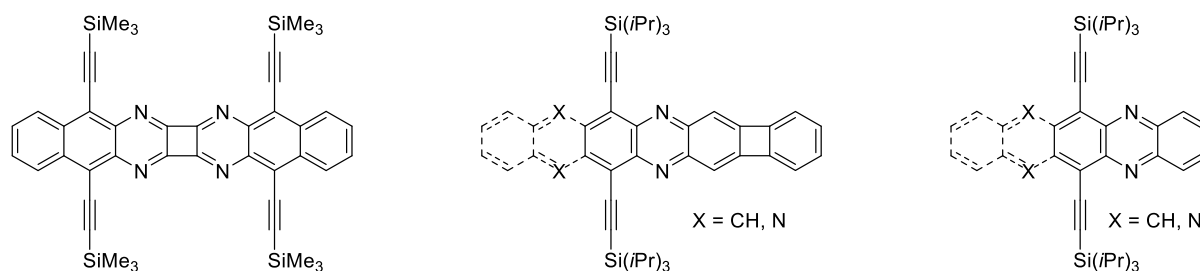
## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Einführung neuer Struktur motive in das Gerüst funktionalisierter N-Heteroacene sowohl auf synthetischem Wege als auch mittels quantenchemischen Rechnungen. Außerdem wurden literaturbekannte (Aza-)Acene bezüglich ihres Transferintegrals untersucht und versucht die Kristallpackung von Tetraaza-pentacen-Derivaten bezüglich ihres Transferintegrals zu optimieren. Daher wurden Di-*iso*-propylethylsilyl- und Cyclopropyldi-*iso*-propylsilyl-Gruppen als im Vergleich zu TIPS leicht kleinere bzw. größere Silylgruppen eingeführt (Abbildung 1). Die Transferintegrale zeigten eine Konzentration auf einen der beiden Überlappungsbereiche statt ausgeglichener Werte für beide. Eine Serie der zu den *N,N'*-Dihydroazaacenen analogen Diazadioxaacene wurde synthetisiert und ihre optischen, elektronischen und morphologischen Eigenschaften untersucht. Bei Einführung von Siebenringen in das Acengerüst konnten acetylierte Chinoxalin-Derivate und Chinoxalotropone als Oxidationsprodukte erhalten werden. Das ethynylierte Benzo-chinoxalotropone zeigt mit niedriger LUMO-Energie und hochsymmetrischer Kristallpackung interessante Eigenschaften für die Anwendung in organischen Dünnschichttransistoren.



**Abbildung 1:** Strukturen der synthetisch dargestellten Verbindungen.

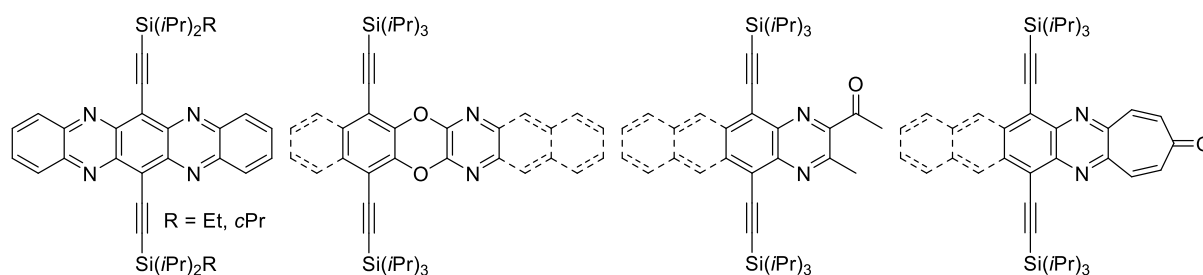
Da große Azaacene einen Trend zur Stabilisierung durch Dimerisierung oder Reduktion zeigen, kann eine konjugierende Brücke zwischen kleineren Aceneinheiten zum Aufbau großer Strukturen helfen. Daher wurde der Einbau von Cyclobutadienringen in das Acengerüst an symmetrischen und unsymmetrischen Biphenylen-Derivaten quantenchemisch untersucht (Abbildung 2). Die symmetrische Verbindung und ihre Hydrierungsprodukte zeigen interessante strukturelle und elektronische Eigenschaften. Insbesondere die Frage nach der Aromatizität wurde diskutiert. Die unsymmetrischen Verbindungen wurden auf ihre Elektronik untersucht und mit denen der entsprechenden reinen Azaacenen verglichen.



**Abbildung 2:** Strukturen der quantenchemisch untersuchten Verbindungen.

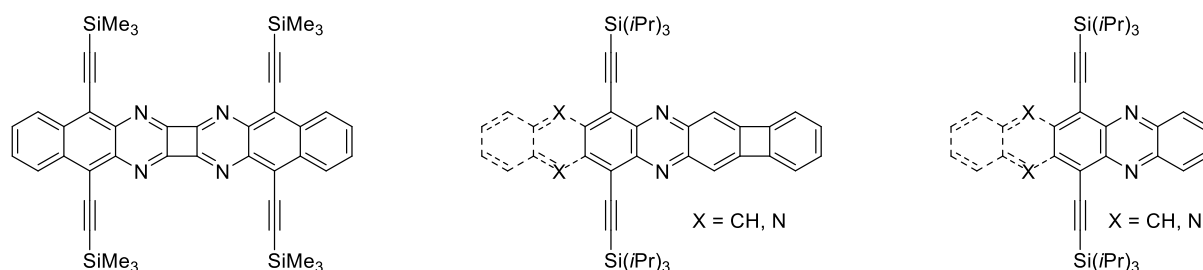
## Abstract

The focus of the presented work lies on the introduction of novel structural motifs into the solid state structure of functionalized N-heteroacenes by synthesis and quantum chemistry. Additionally literature known (aza-)acenes were studied in terms of transfer integrals and it was tried to optimize the crystal packing of tetraazapentacene derivatives regarding their transfer integrals. Di-*iso*-propylethylsilyl- and cyclopropyldi-*iso*-propylsilyl groups were introduced as slightly smaller and larger silyl groups respectively than TIPS (Figure 1). Transfer integrals showed a concentration on one of the two overlap regions instead of balanced values for both. A series of diazadioxaacenes, which are analogous to the *N,N'*-dihydroazaacenes, were synthesized and their optical, electronic and morphologic properties were examined. Doing attempts for incorporating seven-membered rings into the acene backbone, acetyl quinoxaline derivatives and quinoxalotropones were obtained as products of oxidation reactions. Ethynylated benzoquinoxalotropone shows a low LUMO energy, a highly symmetric crystal packing, and thus interesting properties for application in organic thin-film transistors.



**Figure 1:** Structures of synthesized compounds.

Since large azaacenes tend to stabilize via dimerization or reduction, a conjugative link between smaller acene units can help with the building of large structures. Therefore the incorporation of cyclobutadiene rings into the acene backbone was computationally studied for symmetrical and non-symmetrical biphenylene derivatives (Figure 2). The symmetrical compound and its hydrogenation products show interesting structural and electronic properties. The question concerning aromaticity was discussed. The non-symmetrical azaacenes were examined for the electronics and compared to the corresponding pure azaacenes.



**Figure 2:** Structures of computationally studied compounds.





# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Kenntnisstand.....	5
2.1. Acene .....	5
2.2. N-Heteroacene .....	7
2.3. Kupplungsreaktionen für Heteroatome.....	14
2.4. Ladungstransport in organischen Halbleitern .....	16
2.5. Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS) .....	20
3. Ergebnisse und Diskussion.....	25
3.1. Zielsetzung .....	25
3.2. Grundlegende theoretische Studien.....	25
3.3. Modifizierung der Kristallstruktur.....	34
3.4. Diazadioxaacene .....	42
3.5. Versuche zum Einbau von Siebenringen .....	57
3.6. Symmetrische Tetraazabiphenylene .....	65
3.7. Unsymmetrische Biphenylene .....	73
4. Zusammenfassung und Ausblick .....	77
4.1. Zusammenfassung .....	77
4.2. Ausblick .....	83
5. Experimenteller Teil / Experimental Section.....	85
5.1. General Remarks.....	85
5.2. Synthesis of tetraazapentacenes.....	87
5.3. Synthesis of dihydroxyarenes .....	90
5.4. Synthesis of diazadioxaacenes.....	95
5.5. Attempts for seven-membered rings .....	101
5.6. Computational Methods .....	107
6. Literaturverzeichnis.....	109
7. Anhang .....	119
7.1. Ergänzende Tabellen zu bestimmten Rechnungen.....	119
7.2. Kartesische Koordinaten für theoretische Verbindungen .....	122
7.3. NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen.....	144
7.4. Kristallstrukturanalysen.....	162
7.5. Verbindungstafel / Formulas .....	174

## Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{O}_2$	Singulett-Sauerstoff
a.u.	willkürliche Einheiten ( <i>arbitrary units</i> )
Abs	Absorption
abs.	absolut (wasserfrei)
AcOH	Essigsäure
Ar	Aryl
BC	untenliegende Kontakte ( <i>bottom contact</i> )
BG	untenliegende <i>Gate</i> -Elektrode ( <i>bottom gate</i> )
BSSE	<i>Basis set superposition error</i>
c	Konzentration
calcd	berechnet ( <i>calculated</i> )
$\text{CDCl}_3$	deuteriertes Chloroform
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CPDIPS	Cyclopropyldi- <i>iso</i> -propylsilyl
cPn	Cyclopentyl
cPr	Cyclopropyl
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
CT	Ladungstransfer ( <i>Charge Transfer</i> )
CV	Cyclovoltametrie
Cy	Cyclohexyl
d	Tage ( <i>days</i> ) bzw. Duplett
DART	<i>Direct analysis in real time</i>
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPES	Di- <i>iso</i> -propylethylsilyl
DIPNDBS	Di- <i>iso</i> -propylnorbornadienylsilyl
DIPRO	Dimer-Projektion
DIPS	Di- <i>iso</i> -propylsilyl
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	Elementarladung
EA	Ethylacetat ( <i>ethyl acetate</i> )

---

Em	Emission
eq	Äquivalente ( <i>equivalents</i> )
E <sub>red</sub>	Reduktionspotential
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere ( <i>et alii</i> )
Et	Ethyl
eV	Elektronvolt
Fc	Ferrocen
Fc <sup>+</sup>	Ferrocenium
FLU	<i>Aromatic Fluctuation Index</i>
FT	Fouriertransformations
G09	Gaussian09
GB	Gigabyte
h	Stunde ( <i>hour</i> )
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMA	<i>Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i>
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital ( <i>highest occupied molecule orbital</i> )
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
I	Stromstärke
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -Butyl
ICR	<i>Ion cyclotron resonance</i>
inp	in der Ebene ( <i>in plane</i> )
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
ISE	<i>Isomerization Stabilization Energy</i>
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat	Katalysator
kcal	Kilokalorien
KY	Kentucky
L	Ligand bzw. Liter
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ( <i>lowest unoccupied molecule orbital</i> )
M	molar
m	multipllett
m.p.	Schmelzpunkt ( <i>melting point</i> )

---

Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minute
mL	Milliliter
MWR	Mikrowellenreaktor
Nbd	norbornadienyl
NBO	natürliches Bindungorbital ( <i>Natural Bond Orbital</i> )
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NCS	natürliche chemische Abschirmung ( <i>Natural Chemical Shielding</i> )
neat	ohne weiteres Lösungsmittel
NICS	<i>Nucleus-Independent Chemical Shift</i>
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> ) Nullpunktsenergie
<i>n</i> Pn	<i>n</i> -Pentyl
OAc	Acetat
OAM	Orbitalaufspaltungsmethode
OE	Organische Elektronik
OFET	Organischer Feldeffekttransistor ( <i>organic field-effect transistor</i> )
OLED	Organische Leuchtdiode ( <i>organic light-emitting diode</i> )
oop	aus der Ebene heraus ( <i>out of plane</i> )
OPV	Organisch Photovoltaik ( <i>organic photovoltaics</i> )
OTFT	Organischer Dünnschichttransistor ( <i>organic thin-film transistor</i> )
PE	Petrolether ( <i>petrol ether</i> )
PEN	Pentacen
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl
<i>p</i> TSOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
$P_{\text{vdW}}$	Van-der-Waals-Radius
REPE	<i>Resonance Energy per Electron</i>
$R_f$	Retentionszeit
RI	<i>Resolution of Identity</i>
RT/r.t.	Raumtemperatur
s	Singulett
SAM	Selbstorganisierende Monoschicht ( <i>Self-Assembled Monolayer</i> )

---

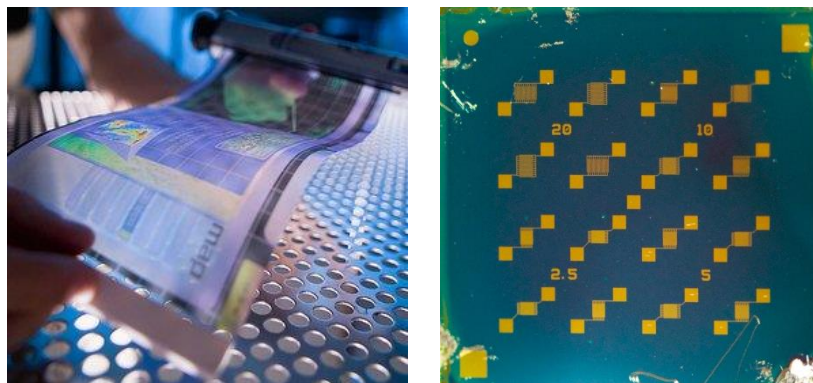
sBu	sec-Butyl
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
STAW	Standardabweichung
T	Temperatur
t	Triplett
TAP	Tetraazapentacen
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
tBu	<i>tert</i> -Butyl
TC	obenliegende Kontakte ( <i>top contact</i> )
TCHexS	Tricyclohexylsilyl
TCPenS	Tricyclopentylsilyl
TES	Triethylsilyl
TG	obenliegende <i>Gate</i> -Elektrode ( <i>top gate</i> )
THF	Tetrahydrofuran
TIBS	Tri- <i>iso</i> -butylsilyl
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
TLC	Dünnschichtchromatography ( <i>thin layer chromatography</i> )
TM	Turbomole
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TpTM	Tri- <i>para</i> -tolylmethyl
TTBS	Tri- <i>tert</i> -Butylsilyl
TTMSS	Tris-trimethylsilyl
UPLC	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>
UV-Vis	Spektroskopie im ultravioletten/sichtbaren ( <i>visible</i> ) Bereich
V	Spannung
W	Austrittsarbeit
ZINDO	<i>Zerner's intermediate neglect of differential overlap</i>
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta f$	Orientierungspolarisierbarkeit
$\epsilon$	molarer Extinktionskoeffizient
$\lambda_{ij}$	Reorganisationsenergie
$\lambda_{\max}$	Wellenlänge am Maximum
$\tilde{\nu}$	Stokes-Verschiebung
$\nu$	Wellenzahl
$\tau$	Fluoreszenzlebenszeit
$\Phi_f$	Fluoreszenzquantenausbeute

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 7.5 zusammengefasst. *N,N'*-Dihydroazaacene werden immer mit dem Zusatz **-H<sub>2</sub>** gekennzeichnet. Die oxidierten, vollständig aromatischen Azaacene besitzen die gleiche Nummerierung ohne diesen Zusatz.

Diese Arbeit wurde mit Microsoft Office 2013 und OriginLab Corporation OriginPro 2015G verfasst. Sämtliche Formeln und Schemata wurden mit PerkinElmer ChemBioDraw Ultra 14.0 gezeichnet. Die NMR-Spektren wurden mit TopSpin 3.1 erstellt. Kristallstrukturdaten wurden mit CCDC Mercury 3.5.1 analysiert. The PyMOL Molecular Graphics System 1.7.2 wurde zur Visualisierung von Kristallstrukturen und Molekülorbitalen verwendet. Mit GaussView5 erfolgte die Auswertung von Gaussian09-Rechnungen.

# 1. Einleitung

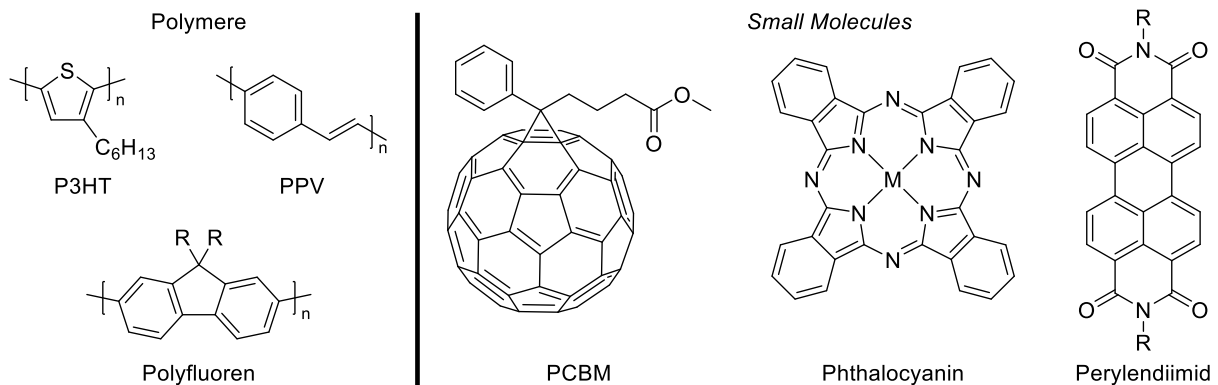
Elektrische Leitfähigkeit ist keine alleinige Eigenschaft anorganischer Materialien und Metalle. Dies zeigten Shirakawa *et al.* im Jahr 1977, als sie für dotiertes Polyacetylen Leitfähigkeiten in mit der von Metallen vergleichbaren Größenordnung bestimmen konnten.<sup>1</sup> Dies begründete das Feld der Organische Elektronik (OE), welches heute ein hochaktuelles Forschungsgebiet darstellt und auch Einzug in den Alltag gefunden hat.<sup>2</sup> Aufgrund dieser Bedeutung wurden Shirakawa, MacDiarmid und Heeger im Jahr 2000 mit dem Physiknobelpreis ausgezeichnet.<sup>3</sup> Die Entwicklung organischer Halbleiter und deren Anwendung sind die Aufgabenfelder der OE. Sie ist also ein interdisziplinäres Thema, bei dem sich theoretische Chemie, organische Synthese, Festkörperphysik und Elektrotechnik überschneiden und ergänzen. Trotz des jungen Alters gibt es bereits einige Gebiete, in denen überlegene oder zumindest konkurrenzfähige Produkte Anwendung finden. Beispiele hierfür sind Displays von eBook-Readern und Smartphones. Dennoch besteht für die meisten Anwendung weiterhin Forschungsbedarf, besonders was Haltbarkeit und Effizienz der Bauteile betrifft. Hier greift die organische Synthese ein, die zum einen durch Optimierung bekannter Strukturen als auch durch Entwicklung neuer Struktur motive zu verbesserten Leistungen beitragen kann. In der OE werden hauptsächlich drei verschiedene Bauteile angewendet: organische Feldeffekttransistoren (*organic field-effect transistor*, OFET) in der Bauweise als organische Dünnschichttransistoren (*organic thin-film transistor*, OTFT), organische Solarzellen (*organic photovoltaics*, OPV) und organische Leuchtdioden (*organic light-emitting diode*, OLED) (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Bild eines flexiblen OLED-Displays (links).<sup>4</sup> Organischer Film aus Poly(*para*-phenylenethinylen) auf einem Testsubstrat für den Bau von OFETs (rechts).<sup>5</sup>

Im Vergleich zur anorganischen Halbleitertechnik bietet die OE durch den Einsatz von löslichen organischen Verbindungen die Möglichkeit zur Flüssigprozessierung, wodurch unter schonenden Bedingungen elektrische Schaltungen auf empfindliche Substrate, wie z. B. biegsame Folien aus Kunststoff, aufgebracht werden können. Industriell ist vor allem der großflächige Druckprozess interessant, um kostengünstige Produkte in Massenfertigung

herzustellen.<sup>6</sup> Ein weiterer Vorteil, den OLED-Displays gegenüber herkömmlichen Flüssigkristallanzeigen bieten, ist, dass keine Hintergrundbeleuchtung notwendig ist, weil die einzelnen Pixel selbst strahlen, anstatt weißes Licht zu filtern. Dadurch kann der Stromverbrauch gesenkt werden, was besonders für mobile Geräte und deren begrenzte Akkukapazität von Bedeutung ist. Gleichzeitig steigen damit auch der mögliche Betrachtungswinkel und der Kontrast.

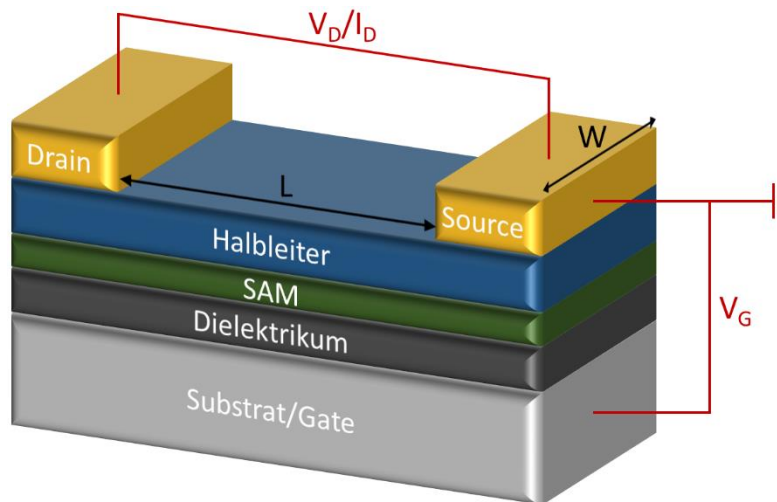


**Abbildung 4:** Einige Beispiele für organische Halbleiter auf Polymerbasis (links) und als *Small Molecules* (rechts).

Der Ladungstransport wird in organischen Molekülen durch konjugierte Systeme mit delokalisierten Elektronen realisiert, wobei grundsätzlich zwischen Polymeren und kleinen Molekülen (*Small Molecules*) unterschieden wird (Abbildung 4). Zur Untersuchung des Ladungstransports eignen sich Transistoren, die auch in vielen alltäglichen Geräten zur Steuerung oder Signalverstärkung eingesetzt werden. Dabei gibt es grundsätzlich zwei Modi des Ladungstransports: Bei Elektronentransportmaterialien wird der Strom durch Translation von Elektronen verursacht. Man spricht dann von n-Kanal-Transistoren. Werden dagegen Defektelektronen, auch Löcher genannt, übertragen, handelt es sich um Lochtransportmaterialien. Da hier effektiv positive Ladung transportiert wird, spricht man von p-Kanal-Transistoren. Neben der Einschaltspannung und dem Verhältnis der Stromstärken im an- und ausgeschalteten Zustand ist die wichtigste Kennzahl für die Leistungsfähigkeit eines Transistors die sogenannte Ladungsträgermobilität  $\mu = \frac{v_d}{E}$ .<sup>7</sup> Bei konstantem Feld ist  $\mu$  also ein Maß für die Driftgeschwindigkeit der Ladungen. Sie wird beeinflusst von Defektstellen in der Halbleiterschicht, Verunreinigungen, Temperatur oder Ladungsträgerkonzentration und ist damit eine Bauteilgröße. Unter bestimmten optimierten Bedingungen ist sie aber ein Maß für die Leistungsfähigkeit des verwendeten Halbleitermaterials. Daher wird sie zur Charakterisierung neuer Verbindungen und Motive verwendet.<sup>8</sup> In Abbildung 5 ist der schematische Aufbau eines OTFTs gezeigt. Dabei wird je nach Lage der *Gate*-Elektrode bzw. der *Source*- und *Drain*-Elektroden relativ zur Halbleiterschicht zwischen *Bottom Gate* (BG) und *Top Gate* (TG) bzw. zwischen *Bottom Contact* (BC) und *Top Contact* (TC) unterschieden.<sup>9</sup> Die



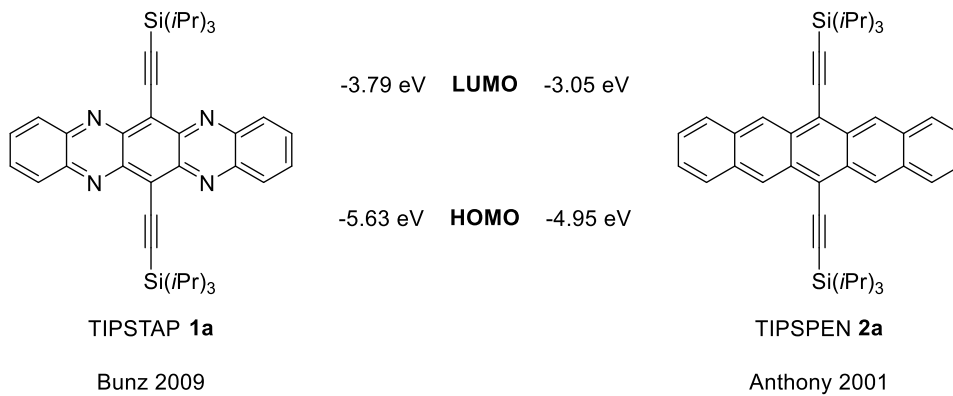
*Gate*-Elektrode ist durch eine Isolatorschicht (Dielektrikum mit Oberflächenmodifikationen, z. B. *Self-Assembled Monolayer* (SAM)) von der Halbleiterschicht getrennt. Wird nun eine Spannung  $V_G$  zwischen der *Source*- und der *Gate*-Elektrode angelegt, sammeln sich wie bei einem Plattenkondensator Ladungsträger an der Grenzschicht zwischen Halbleiter und Isolator an, sodass die Halbleiterschicht ab einer Schwellenspannung  $V_{th}$  leitend wird. Bei einer Spannung  $V_D$  zwischen *Source*- und *Drain*-Elektrode kann nun Strom  $I_D$  fließen.



**Abbildung 5:** Schematischer Aufbau eines OTFTs in der BG/TC-Architektur.

Beim Lochtransport ist das höchste besetzte Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) am Transport beteiligt; im n-Kanal werden Elektronen in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) injiziert. Ob sich ein Material zum Loch-, Elektronen- oder gar zum ambipolaren Transport eignet, hängt deshalb ganz entscheidend von der Lage seiner Grenzorbitalenergien ab, die zu der jeweiligen Austrittsarbeit der Elektroden  $W$  passen muss ( $W = -5.1$  eV für Gold<sup>10</sup>). Während bei den Lochtransportmaterialien bereits einige Systeme mit ausgezeichneten Leistungsdaten bekannt sind, besteht vor allem bei den n-Halbleitern noch großer Forschungsbedarf. Seit Winkler und Houk zeigen konnten, dass die Elektronik von Acenen durch den Einbau von Stickstoffatomen so verändert werden kann, dass daraus Elektronentransportmaterialien entstehen, stellen Azaacene einen besonders vielversprechenden Ansatz dar.<sup>11</sup> Dies konnte von der Bunz-Gruppe durch die Synthese von Tri-*iso*-propylsilylethynyltetraazapentacen **1a** (TIPSTAP) bewiesen werden,<sup>12</sup> welches im Vergleich zum analogen Tri-*iso*-propylsilylethynylpentacen **2a** (TIPSPEN) deutlich niedrigere Grenzorbitalenergien besitzt (Abbildung 6).<sup>13</sup> In dieser Arbeit werden die elektronischen Eigenschaften der funktionalisierten Azaacene durch quantenchemische Rechnungen untersucht. Zudem werden neue Struktur motive mit interessanten elektronischen Eigenschaften in das Azaacengerüst eingeführt und die Auswirkungen studiert. Die optische Spektroskopie

ermöglicht dabei einen Vergleich der theoretischen Werte mit dem Experiment und die Kristallographie zeigt die Auswirkungen der Veränderungen auf die Morphologie.

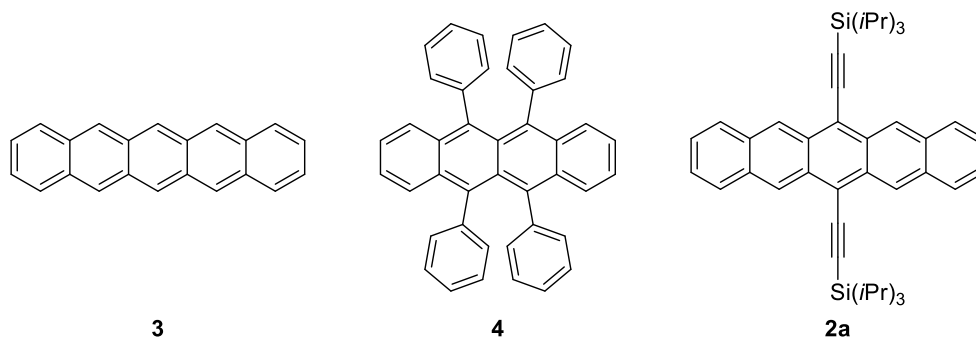


**Abbildung 6:** Grenzorbitalenergien für TIPSTAP 1a und TIPSPEN 2a.

## 2. Kenntnisstand

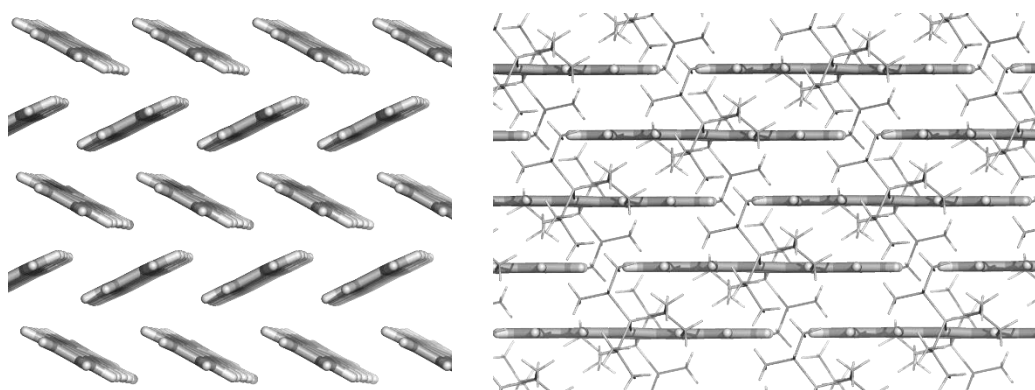
### 2.1. Acene

Acene sind polycyclische Kohlenwasserstoffe, die aus linear anellierten Benzoleinheiten aufgebaut sind. Den einfachsten Vertreter stellt Naphthalin dar. In der Organischen Elektronik haben sich jedoch vor allem die größeren Homologen Tetracen<sup>14</sup> (und dessen Derivat Rubren<sup>15,16</sup> **4**) sowie Pentacen<sup>17,18</sup> **3** etabliert (Abbildung 7). Dieses stellt mit Lochmobilitäten von bis zu  $58 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  im Einkristall<sup>19</sup> bzw.  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  nach Vakuumprozessierung<sup>20</sup> eine bedeutende Referenz für andere organische Halbleiter dar.



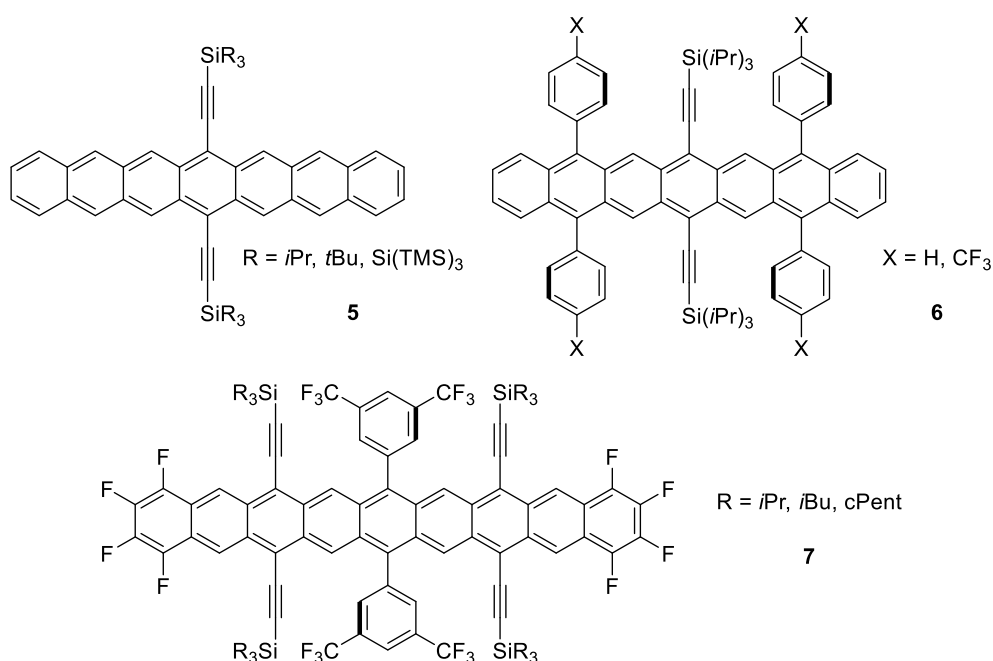
**Abbildung 7:** Strukturformeln von Pentacen **3**, Rubren **4** und TIPSPEN **2a**.<sup>13,15-18</sup>

Pentacen besitzt jedoch einige entscheidende Nachteile: Es ist reaktiv und bildet mit Sauerstoff schnell Endoperoxide.<sup>21,22</sup> Außerdem neigt es zur Bildung von Schmetterlingsdimeren.<sup>23,24</sup> Der größte Nachteil jedoch ist die sehr geringe Löslichkeit, die eine günstige und einfache Flüssigprozessierung verhindert. Zur Lösung dieser Probleme substituierten Anthony und Mitarbeiter Pentacen an den zentralen 6,13-Positionen mit Silylethynylgruppen. Vor allem der Tri-*iso*-propylsilyl-Substituent (TIPS) erwies sich als sehr erfolgreich. Das entstandene TIPSPEN **2a** ist in gängigen organische Lösungsmitteln gut löslich und der große sterische Anspruch der Seitengruppe erhöht die Stabilität gegenüber Sauerstoff und Dimerisierung.<sup>13,25,26</sup> Zusätzlich zeigt es ein für den Ladungstransport sehr günstiges Packungsmotiv im Festkörper, das sogenannte Ziegelmauermotiv. Hierbei besitzt jeder Acenkern  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu vier Nachbarmolekülen in der kofacialen Anordnung (*face-to-face*). Pentacen dagegen liegt im Fischgrätenmotiv mit Kanten-zu-Flächen-Anordnung vor (*edge-to-face*).<sup>27</sup> Die beiden Motive sind in Abbildung 8 dargestellt. Diese Verbesserungen zeigen sich auch in erhöhten Mobilitäten von bis zu  $4.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>27,28</sup>



**Abbildung 8:** Darstellung des Fischgrätenmotivs bei Pentacen **3** (links) und des Ziegelmauermotivs bei TIPSPEN **2a** (rechts).<sup>12,13</sup>

Auf Grundlage dieses Konzepts gelang es, selbst Hexacene und Heptacene **5** zu stabilisieren (Abbildung 9).<sup>29</sup> Entsprechend der Acengröße musste auch die Größe der Silylgruppe angepasst werden. Wie die Anthony-Gruppe zeigen konnte, hängt das Packungsmotiv im Wesentlichen vom Verhältnis von der Größe der Silylgruppe zum Acenkern ab.<sup>25,30</sup> Die Gruppe um Wudl setzte dagegen auf die Einführung zusätzlicher Phenylsubstituenten zur Stabilisierung von Heptacenen **6**.<sup>31</sup> Die Kombination dieser Strategien mit einer Halogenierung der exponiertesten Stellen erlaubte es der Anthony-Gruppe sogar Nonacene-Derivate **7** zu isolieren und charakterisieren.<sup>32</sup>



**Abbildung 9:** Strukturen der Heptacene **5** und **6** und der Nonacene **7** nach Anthony bzw. Wudl.<sup>29,31,32</sup>

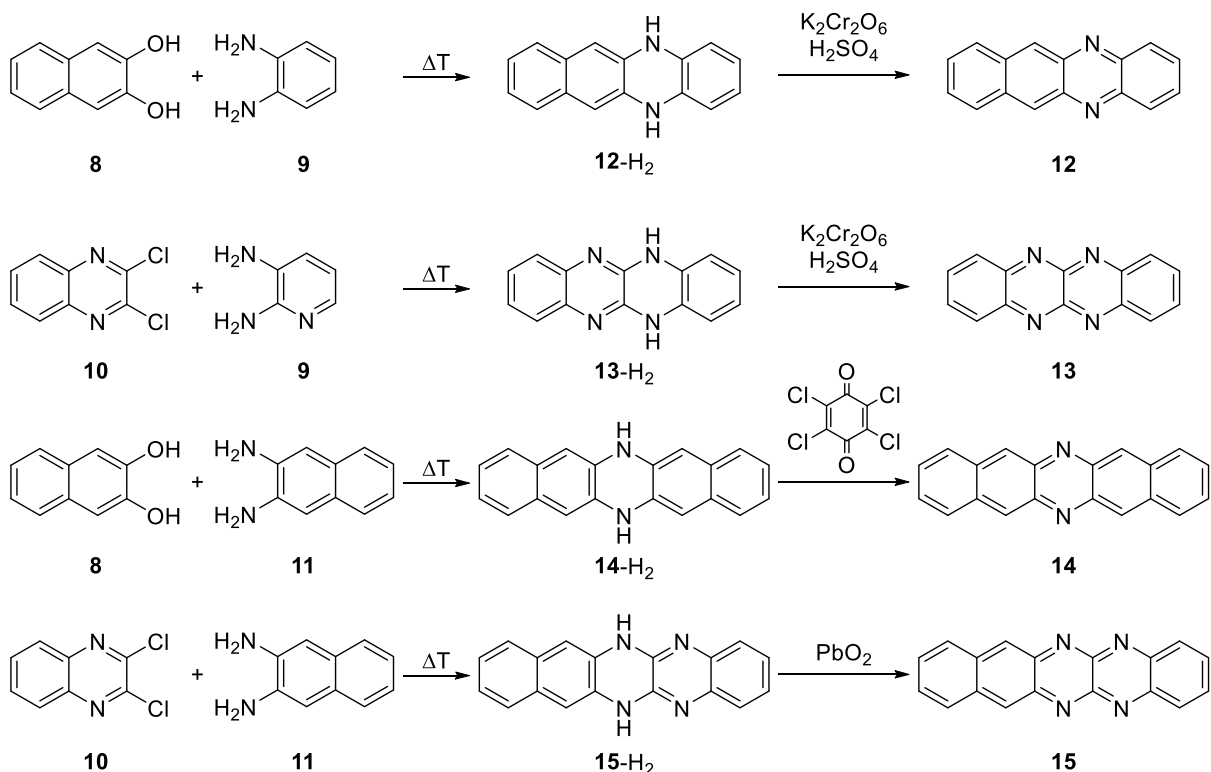
Mehrfache Halogenierungen und die Substitution mit anderen elektronenziehenden Gruppen am Acenkern erhöhen die Elektronenaffinität.<sup>33,34</sup> Insbesondere die Einführung von Fluoratomen hat sich bewährt: Sie zeigen einen strukturegebenden Effekt durch H-F-Wechselwirkungen, sind aber nur geringfügig größer als H-Atome. So konnten Verbindungen

dargestellt werden, die erfolgreich als n-Kanalmaterial oder in ambipolaren Bauteilen verbaut wurden. Dennoch lag die Leistungsfähigkeit im n-Kanal weit unterhalb der von p-Kanalwendungen, weshalb eine neue Strategie zur Synthese von Elektronentransportmaterialien auf dem Konzept der funktionalisierten Acene gesucht wurde. Der direkte Einbau von elektronegativen Stickstoffatomen ins Acengerüst führte zu den sogenannten N-Heteroacenen oder Azaacenen.

## 2.2. N-Heteroacene

### 2.2.1. Frühe Entdeckungen

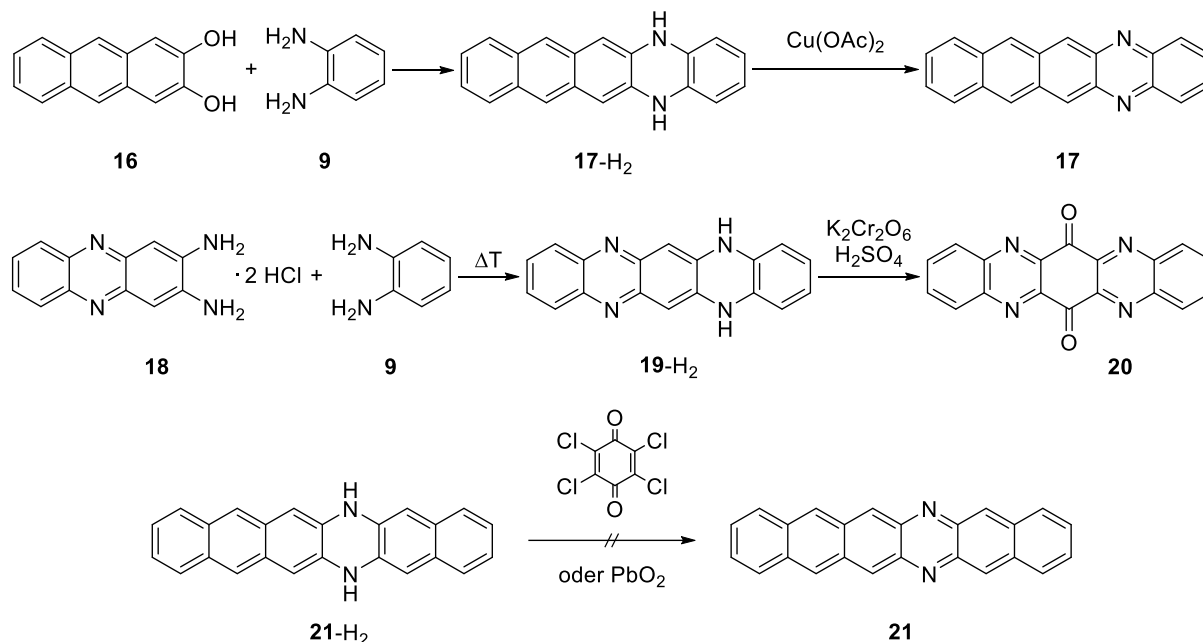
Das Forschungsgebiet der N-Heteroacene wurde hauptsächlich von Hinsberg vor über 100 Jahren begründet.<sup>35-38</sup> Durch einfache Kondensationsreaktionen in der Schmelze gelang es, aus Naphthalindiol **8** bzw. Dichlorchinoxalin **10** mit den *ortho*-Diaminen **9** und **11** die vier *N,N'*-Dihydro-Verbindungen **12-H<sub>2</sub>**-**15-H<sub>2</sub>** zu synthetisieren (Schema 1).



**Schema 1:** Synthese der ersten Azatetracene und -pentacene nach Hinsberg, Zimmermann und Kummer.<sup>35,36,39</sup>

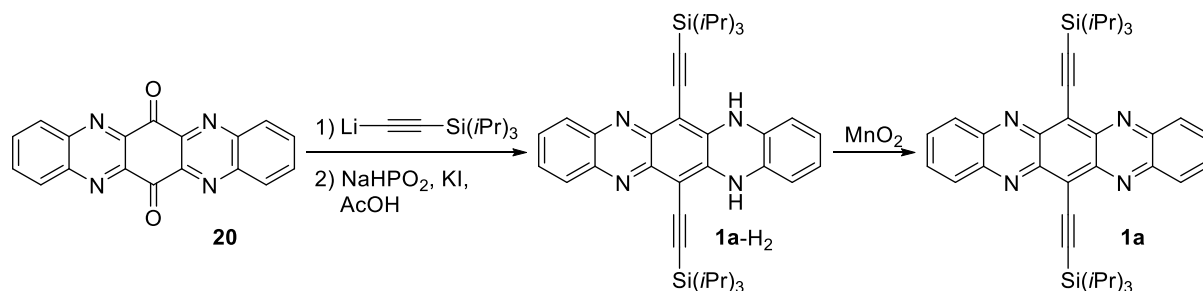
Die Oxidation mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure lieferte die ersten Azatetracene **12** und **13**. Jedoch scheiterte Hinsberg an der Oxidation zu den Azapentacenen. Erst Kummer und Zimmermann konnten im Jahr 1967 mittels Chloranil bzw. Bleioxid die Verbindungen **14** und **15** darstellen.<sup>39</sup> Weiterhin gelang Leete *et al.* die Darstellung des isomeren Diazapentacenes

**17** mit einer Kupfer(II)-vermittelten Oxidation (Schema 2).<sup>40</sup> Zwar konnten Fischer und Hepp das Homofluoridin **19-H<sub>2</sub>** synthetisieren,<sup>41,42</sup> doch Oxidationsversuche lieferten nicht das Azaacen, sondern das Chinon **20**.<sup>43</sup> Die Übertragung des Konzepts auf Azahexacene scheiterte ebenfalls an der schweren Oxidierbarkeit.



**Schema 2:** Synthese des isomeren Diazapentacens **17** nach Leete *et al.* (oben). Die Oxidation von Homofluoridin **19-H<sub>2</sub>** nach Badger und Pettit führt nicht zum Azaacen, sondern zum Chinon **19**. Auch das nackte Dihydroazaahexacen **21-H<sub>2</sub>** kann nicht zum Azaacen oxidiert werden.<sup>40,43</sup>

So ruhte das Feld der Azaacene lange Zeit und erlangte erst in neuerer Zeit wieder große Aufmerksamkeit. Die Nuckolls-Gruppe verbaute die Verbindungen **14-H<sub>2</sub>** und **17-H<sub>2</sub>** erstmals als p-Kanalmaterial in OTFTs und erzielte Mobilitäten von  $3\text{-}6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , was zwar deutlich schlechter als für Pentacene ist, dafür zeigten die Verbindungen eine höhere Stabilität.<sup>44</sup> Die Gruppe um Bunz übertrug das Konzept der funktionalisierten Acene auf deren stickstoffhaltigen Verwandten und konnten durch Ethylierung von Badgers und Pettits Chinon **20** erstmals das symmetrische Tetraazaacene **1a** (TIPSTAP) darstellen (Schema 3).<sup>12</sup>



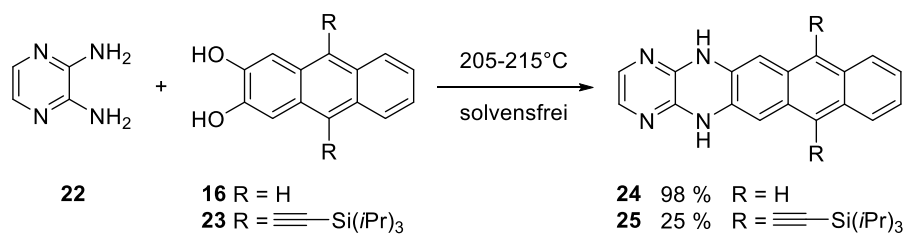
**Schema 3:** Synthese des symmetrischen TIPSTAP **1a** ausgehend von **20**.<sup>12</sup>

Bei diesen löslichen Derivaten kann die Oxidation unter sehr milden Bedingungen mit Braunstein durchgeführt werden. **1a** zeigt die erwartete Rotverschiebung in der Absorption

beim Übergang von der Dihydroverbindung und kristallisiert ganz ähnlich zu TIPSPEN **2a** im Ziegelmauermotiv. Miao und Mitarbeiter lieferten den Beweis für die Richtigkeit des Konzepts und erreichten für **1a** Mobilitäten von bis zu  $3.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  im n-Kanal.<sup>45-47</sup> Für die Synthese weiterer Azaacene hat sich ein Baukastenprinzip etabliert, wobei zur Verbindung der Bausteine hauptsächlich Kondensationsreaktionen oder übergangsmetallkatalysierte Kupplungen eingesetzt werden. Als Schnittstelle bietet sich der Pyrazinring an.

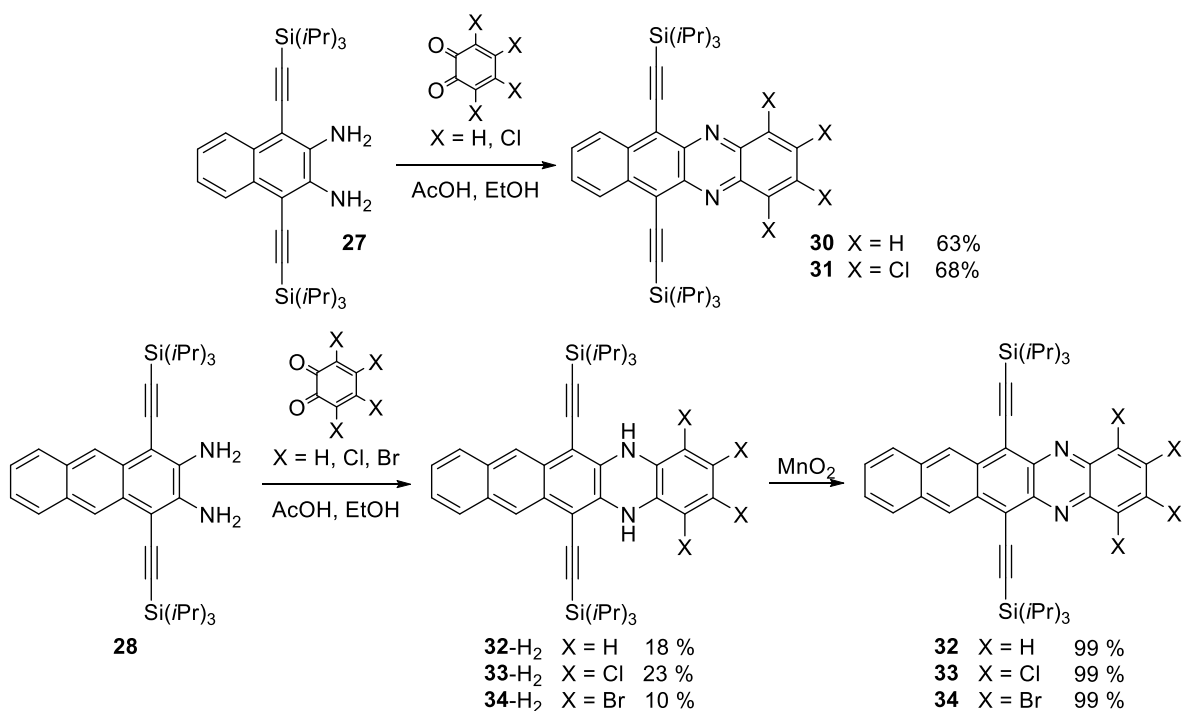
## 2.2.2. Synthese von Azaacenen mittels Kondensation

Wie in Schema 1 gezeigt, verwendete Hinsberg *ortho*-Diole zur Synthese der Diazaacene. Bei ethinylierten Azacenen liefert diese Methode jedoch nur schlechte Ausbeuten (Schema 4).<sup>48</sup>



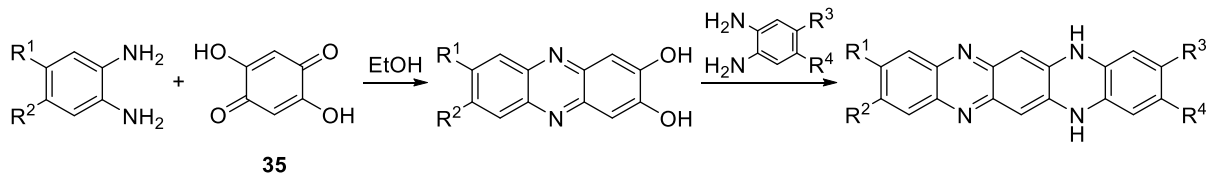
**Schema 4:** Kondensation mittels Hinsberg-Methode liefert schlechte Ausbeuten für ethinylierte Azaacene.<sup>48</sup>

Deshalb werden für funktionalisierte Azacene in der Regel *ortho*-Diamine und *ortho*-Chinone, teilweise unter Säurekatalyse und bei deutlich niedrigeren Temperaturen, verwendet (Schema 5).<sup>49</sup> Ein Nachteil davon ist, dass viele *ortho*-Chinone nicht lagerbar sind, sondern direkt vor der Kondensation hergestellt, bzw. sogar mehrmals während der Reaktion zugegeben werden müssen. Ebenso sind die Ausbeuten eher mäßig.



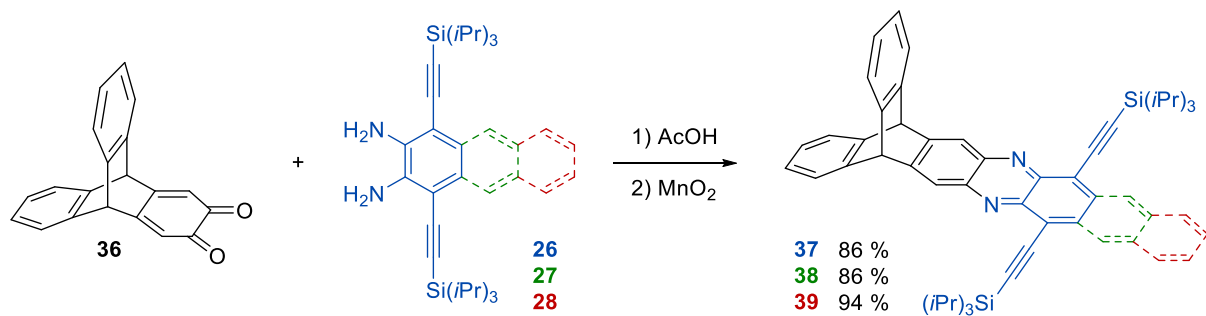
**Schema 5:** Ethinylierte Diazatetracene und -pentacene nach Appleton *et al.*<sup>49</sup>

Von besonderer synthetischer Bedeutung ist die Kondensation von Diaminen mit *para*-Dihydroxychinon **35** nach Seillan *et al.* (Schema 6).<sup>50</sup> Danach ist die Synthese substituierter Homofluoridine möglich. Diese können zu Chinonen wie **20** oxidiert werden, welche wiederum als Ausgangsmaterialien für funktionalisierte Tetraazapentacene dienen. Über diese zweistufige Methode sind auch leicht unsymmetrisch substituierte Verbindungen zugänglich.



**Schema 6:** Von der Siri-Gruppe entwickelte Kondensation mit *para*-Dihydroxychinon **35**.<sup>50</sup>

Den Beweis, dass die Kondensationsroute ausgezeichnete Ausbeuten liefern kann, erbrachten Biegger *et al.* durch Reaktion der funktionalisierten Diamine **26-28** mit Triptycencinon **36** (Schema 7).<sup>51</sup> Das sterisch anspruchsvolle Produkt **38** konnte erfolgreich als Emittermaterial in OLEDs verbaut werden.

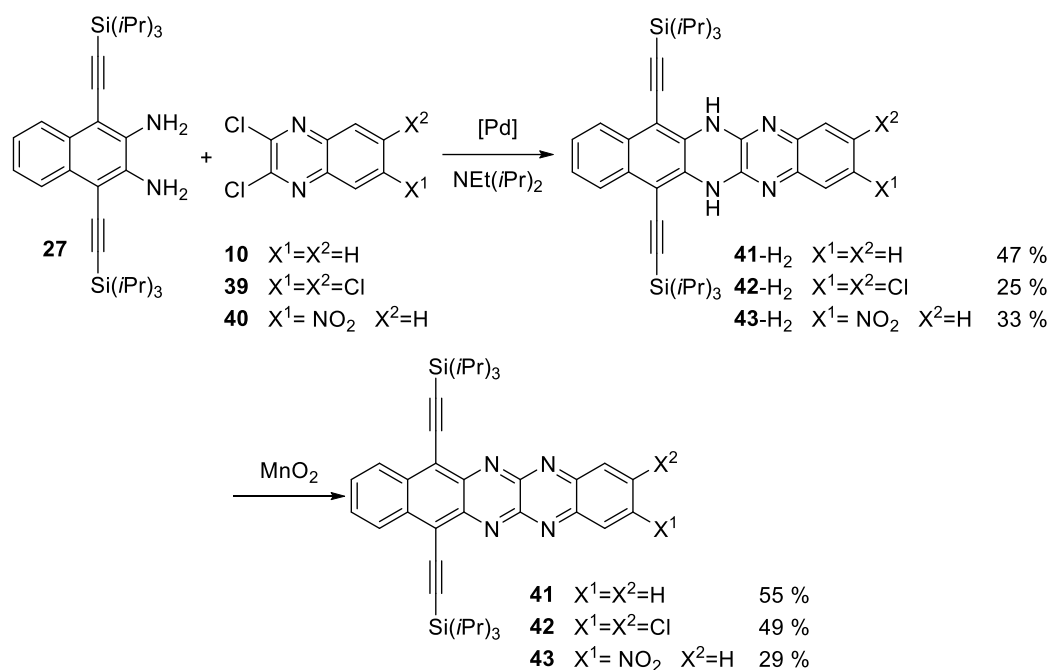


**Schema 7:** Kondensation mit Triptycencinon **36** nach Biegger *et al.* liefert ausgezeichnete Ausbeuten.<sup>51</sup>



### 2.2.3. Palladiumkatalysierte Kupplungen

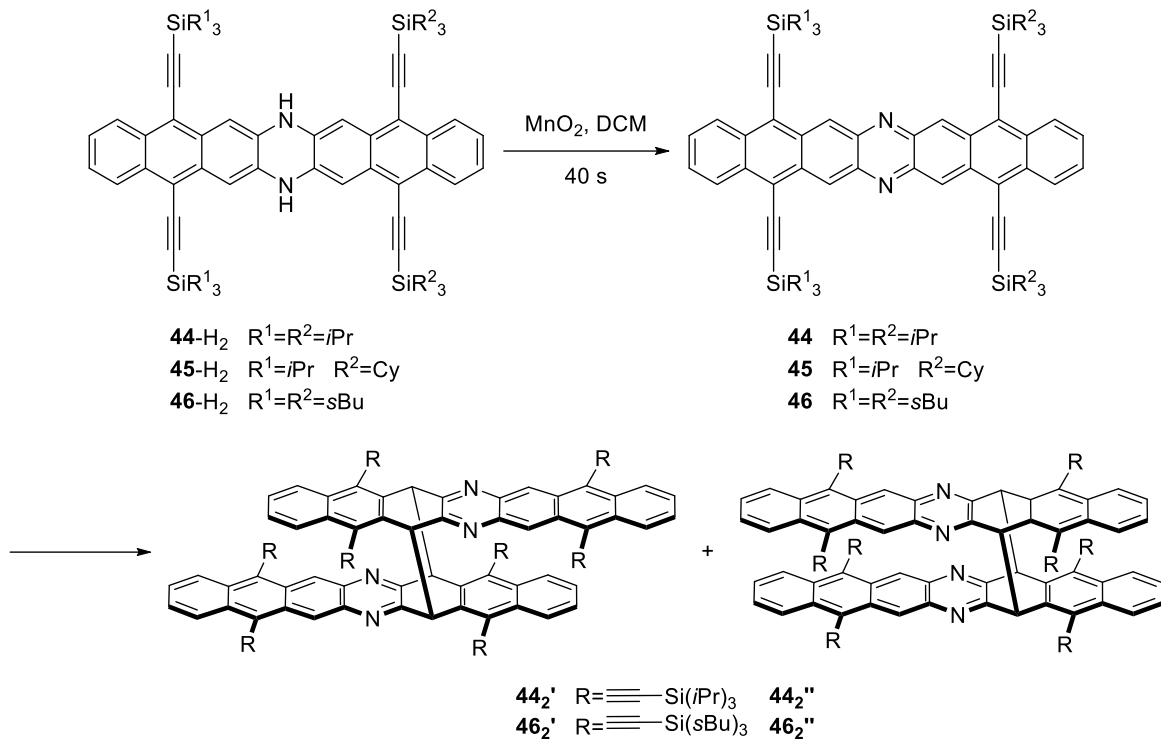
Von der Gruppe um Bunz wurde die palladiumkatalysierte Aminierung als neue Kupplungsmethode für Azaacene eingeführt, welche sich als erfolgreich erwiesen hat.<sup>52</sup> Dabei werden *N,N'*-Dihydroazaacene erhalten, die mittels aktiviertem Braunstein zu den Azaacenen oxidiert werden können. Als Liganden für die Katalyse werden typischerweise die Buchwald'schen Biarylphosphane eingesetzt



**Schema 8:** Palladiumkatalysierte Synthese der Tetraazapentacene **41-43** nach Tverskoy *et al.*<sup>52</sup>

Diese Reaktion wurde vom Arbeitskreis Bunz auch sehr erfolgreich auf eine Serie von Tetraazatetracenen bzw. Tetra- und Hexaazahexacene übertragen.<sup>53-57</sup> Durch Optimierung der Bedingungen konnten sogar nicht-aktivierte *ortho*-Dihalogenaromaten zu den entsprechenden Diazaacenen gekuppelt werden.<sup>58</sup> Selbst die *N,N'*-Dihydroazaacene zeigen interessante Eigenschaften, da sie formal Verbindungen mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen sind. Die Anwendung von **42**, **43** und dem entsprechenden Difluor-Derivat in OTFTs ergab Lochmobilitäten von bis zu  $0.11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>59</sup>

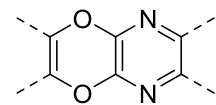
Die Elektronenarmut der größeren Azaacene bewirkt eine große Reaktivität. Die Verbindungen sind starke Oxidationsmittel und reduzieren schnell wieder zu den *N,N'*-Dihydroazaacenen, vor allem bei Anwesenheit von Säurespuren. Einen anderen Weg der Stabilisierung stellen Cycloadditionen ähnlich wie bei Pentacene dar. So gelang es, zwar stark substituierte Diazaheptacene **44-46** *in situ* zu erzeugen und zumindest im Fall von **46** zu charakterisieren. Die Isolierung jedoch scheiterte an der schnellen Dimerisierung (Schema 9).<sup>60</sup>



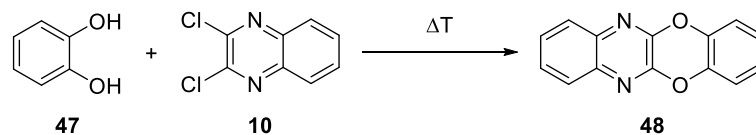
**Schema 9:** Synthese der Diazaheptacene **44-46** und deren Dimerisierung nach Engelhart *et al.*<sup>60</sup>

#### 2.2.4. Sauerstoffhaltige Azaacenderivate

Werden bei den *N,N'*-Dihydrotetraazaacenen die NH-Funktionen durch Sauerstoffbrücken ausgetauscht, erhält man Diazadioxaacene (Abbildung 10). Dadurch wird den Verbindungen die Möglichkeit genommen, durch Oxidation in ein vollaromatisches System überzugehen. Das erste Diazadioxaacene **48** wurde von Kehrmann und Bener im Jahr 1925 dargestellt, in dem Catechol **47** mit Dichlorchinoxalin **10** in der Schmelze reagiert wurde (Schema 10).<sup>61</sup> Wolf und Marvel verbesserten die Synthese, indem sie Basen wie Pyridin als Lösungsmittel einsetzten und unter Rückfluss arbeiteten<sup>62</sup>. Lee und Denny konnten die Ausbeute durch Deprotonierung mit Kalium in HMPA nochmal auf 85 % steigern.<sup>63</sup>

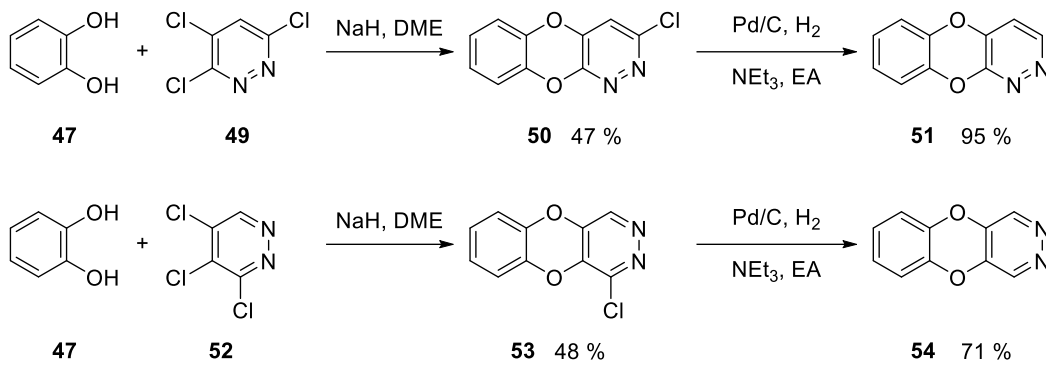


**Abbildung 10:** Grundmotiv der Diazadioxaacene



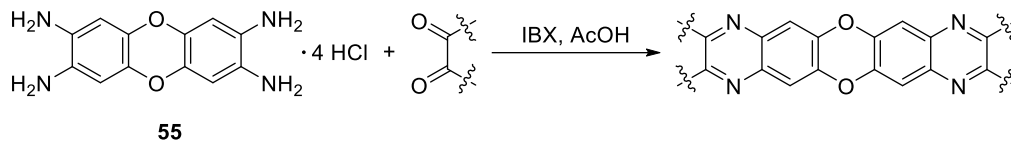
**Schema 10:** Kondensation von **47** mit **10** in der Schmelze zur Synthese des Diazadioxaacens **48** nach Kehrmann und Bener.<sup>61</sup>

Von Ames und Ward konnten die isomeren Dioxinopyridazine **51** und **54** aus Trichlorpyridaninen **49** und **52** in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden (Schema 11).<sup>64</sup> Der Kondensation mit Catechol **47** folgte eine reduktive Dehalogenierung mittels palladiumkatalysierter Hydrierung. Die erhaltenen Produkte erwiesen sich als äußerst reaktiv gegenüber Nukleophilen und reagierten durch Öffnung des Dioxinrings.



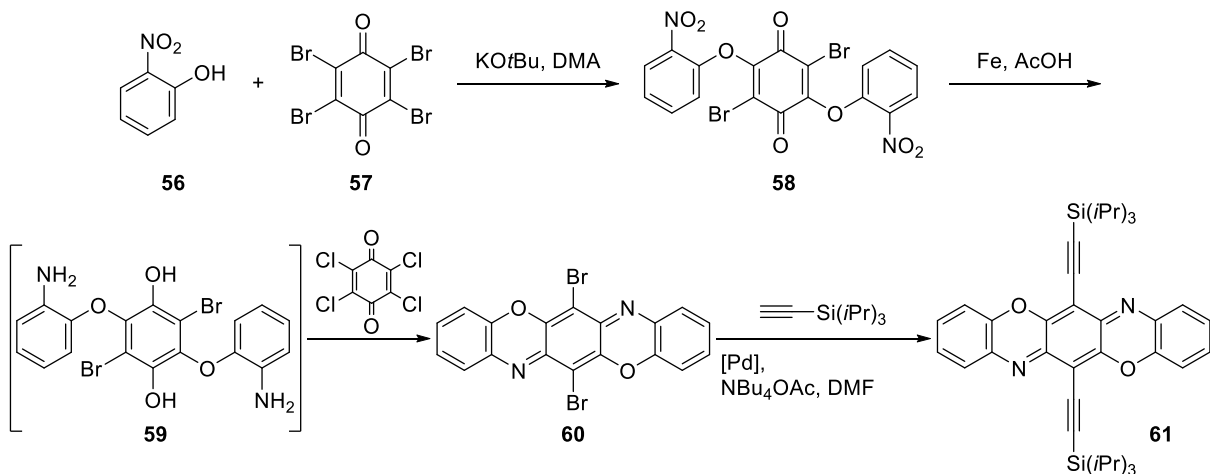
**Schema 11:** Darstellung der Benzodioxinopyridazine nach Ames und Ward.<sup>64</sup>

Li *et al.* nutzten eine andere Strategie, indem sie das Tetraamin **55**, welchen die Dioxinbrücke schon mitbringt, mit verschiedenen 1,2-Diketonen und *ortho*-Chinonen zu Dioxatetraazaacenen umsetzten (Schema 12).<sup>65</sup> Das Besondere an diesen Substanzen ist die Trennung der Pyrazin- und Dioxinringe durch einen weiteren Benzolring.



**Schema 12:** Darstellung der Dioxatetraazaacene nach Li *et al.*<sup>65</sup>

Einen anderen Weg schlugen Nicolas *et al.* ein und inkorporierten N,O-haltige Ringe.<sup>66,67</sup> Die Grundstruktur der sogenannten Triphenodioxazine ist bereits seit 1890 durch Seidel bekannt.<sup>68</sup> Die Gruppe um Toupance jedoch kombinierte diese mit dem Konzept der Silylethynyl-Funktionalisierungen, um die lösliche, gut zu charakterisierende Verbindung **61** zu erhalten (Schema 13). Die Schwierigkeit hierbei war es, die sehr schwer lösliche Verbindung **60** zu ethylieren. Die Triphenodioxazine besitzen ein chinoides System im Zentrum und bieten damit eine elegante Lösung für die Problematik des formal antiaromatischen  $8\pi$ -Elektronensystems des Dioxinrings.

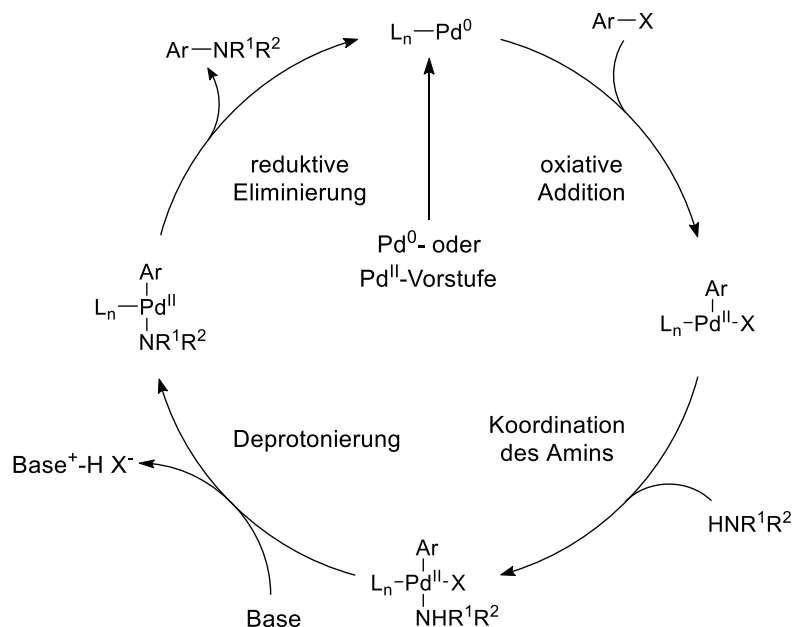


**Schema 13:** Synthese des funktionalisierten Triphenodioxazins **61** nach Nicolas *et al.*<sup>66</sup>

## 2.3. Kupplungsreaktionen für Heteroatome

### 2.3.1. Palladiumkatalysierte Aminierung

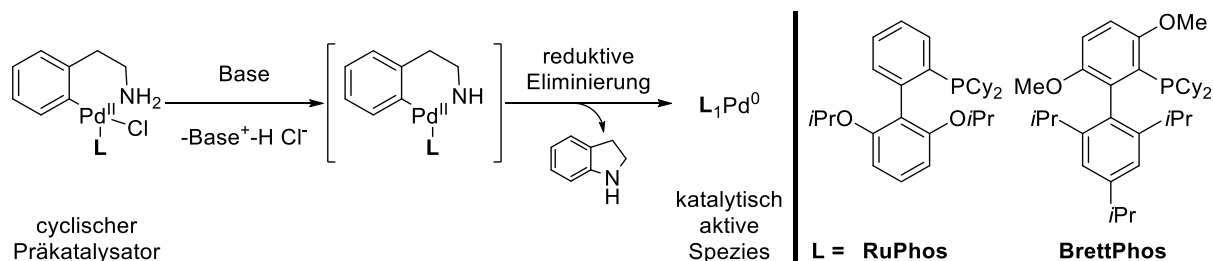
Ursprünglich als Adaption der palladiumkatalysierten C-C-Kreuzkupplungen entwickelt, stellt diese Aminierung heute ein sehr wichtiges und mächtiges Werkzeug in der organischen Chemie dar.<sup>69,70</sup> Im ersten Schritt findet die oxidative Addition einer Halogenkomponente an die katalytisch aktive Spezies  $L_n-Pd^0$  statt (Schema 14). Dann folgen die Koordination einesamins und dessen Deprotonierung durch die eingesetzte Base sowie die Dissoziation des Halogens. Hierin liegt auch der primäre mechanistische Unterschied zu den Kreuzkupplungen, bei denen stattdessen nun die Transmetallierung des Kohlenstoff-Nukleophils stattfindet. Als letzter Schritt folgt die reduktive Eliminierung, die das Produkt freisetzt, sodass die katalytisch aktive Spezies regeneriert wird und für einen neuen Zyklus zur Verfügung steht. Eine Nebenreaktion zur reduktiven Eliminierung kann auftreten, wenn das Amin in einer  $\beta$ -Position ein Proton trägt. Es kann zu einer  $\beta$ -H-Eliminierung kommen, wobei ein Hydrid auf das Palladium übertragen wird und das Amin nun als Imin den Komplex verlässt. Anschließend findet wieder eine reduktive Eliminierung statt, sodass das Proton nun auf den Rest der ursprünglichen Halogenkomponente übertragen wird und die  $L_n-Pd^0$ -Spezies wieder frei wird. Im Endeffekt handelt es sich bei der Nebenreaktion um eine reduktive Dehalogenierung des Elektrophils.



**Schema 14:** Katalysezyklus der Buchwald-Hartwig-Aminierung.<sup>71</sup>

Vor allem die Arbeiten der Gruppen um Hartwig und Buchwald verhalfen der Reaktion zum Durchbruch.<sup>72,73</sup> Besonders haben sich die sterisch sehr anspruchsvollen Biaryl-Liganden aus der Buchwald-Gruppe bewährt, die hohe Ausbeuten auch bei geringen Katalysatorladungen bei gemäßigten Bedingungen ermöglichen.<sup>71,74</sup> Der große sterische Anspruch begünstigt die

Bildung der hochaktiven  $L_1$ -Pd<sup>0</sup>-Spezies. Ein weiterer Vorteil ist die modulare Bauweise, sodass für bestimmte Problematiken spezialisierte Liganden eingesetzt werden können. So eignet sich der rechts in Schema 15 gezeigte Ligand **BrettPhos** besonders für primäre Amine, während **RuPhos** bei sekundären Aminen Anwendung findet.



**Schema 15:** Aktivierung des cyclischen Präkatalysators in Gegenwart einer Base (links). **RuPhos** und **BrettPhos** als Beispiele für sterisch anspruchsvolle Biaryligenanden (rechts).

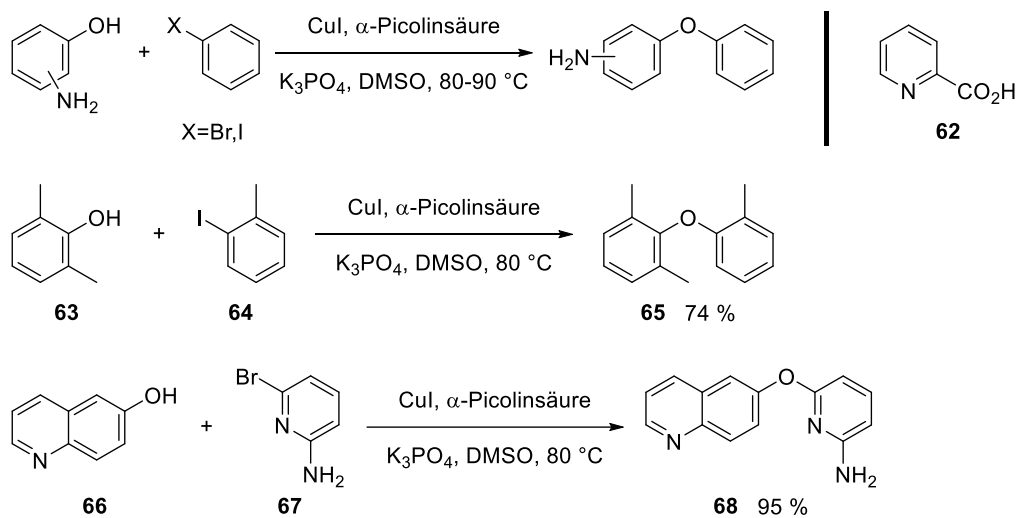
Eine Schwierigkeit stellt die Erzeugung der aktiven  $L_1$ -Pd<sup>0</sup>-Spezies dar. Die billigsten Palladiumquellen stellen Palladium(II)-Salze dar. Doch muss für den aktiven Katalysator erst zu Pd<sup>0</sup> reduziert werden. Falls diese Reduktion nicht effizient abläuft, reduziert sich die effektive Katalysatorladung, was die Reproduzierbarkeit beeinflusst. Stabile Pd<sup>0</sup>-Quellen sind z. B. Pd(dba)<sub>2</sub> bzw. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>. Da Dibenzylidenacetone (dba) selbst ein guter Ligand ist, steht es in Konkurrenz mit dem Biaryligenanden und senkt damit die Katalysatoraktivität. Eine Lösung dafür stellt die Verwendung eines Präkatalysators dar (Schema 15, links).<sup>75</sup> Der Pd<sup>II</sup>-Komplex ist lagerbar sowie luft- und feuchtigkeitsstabil. Er beinhaltet außerdem schon den gewünschten Liganden. Unter den normalen Kupplungsbedingungen wird das Amin von der vorhandenen Base deprotoniert, sodass sich auch das Chlorid abspaltet. Die anschließende reduktive Eliminierung ergibt direkt die aktive  $L_1$ -Pd<sup>0</sup>-Spezies. Das entstandene Dihydroindol koordiniert nicht an den Katalysator und stört daher in der weiteren Reaktion nicht.

### 2.3.2. Kupfervermittelte Diarylethersynthesen

Während Amine mittels Buchwald-Hartwig-Kupplung aryliert werden können, wird für Phenole in der Regel eine Ullmann-artige Reaktion mit Kupfer eingesetzt.<sup>76</sup> Jedoch müssen dafür (über-)stöchiometrische Mengen an Kupfer und oftmals hohe Temperaturen verwendet werden.<sup>77-82</sup> Ein großer Fortschritt wurde dadurch erzielt, dass Phenole unter Kupferkatalyse mit Arylboronsäuren, welche leicht zugänglich oder sogar kommerziell erhältlich sind, erfolgreich gekuppelt wurden.<sup>83-86</sup> Dennoch gibt es Grenzen dieser Reaktion. Die teilweise teuren Boronsäuren müssen oftmals im Überschuss eingesetzt werden und die Anwendung bei Heterocyclen oder *ortho*-substituierten Edukten bleibt eine Herausforderung.

Zhu dagegen nutzt die nukleophile aromatische Substitution an aktivierten Arylfluoriden durch elektronenreiche Phenole.<sup>87</sup> Die Anwendung ist auf Substrate mit passender Elektronik beschränkt, bzw. die Einführung von Fluoriden ist nicht immer an den gewünschten Stellen möglich. Es wurden auch einige Versuche unternommen, die weitbekannteren

palladiumkatalysierten Kupplungen an die Ethersynthese anzupassen.<sup>88-91</sup> Die Buchwald-Gruppe konnte zeigen, dass weiche Basen wie  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in unpolaren Lösungsmitteln die Reaktion verbessern.<sup>92</sup> Dennoch blieben die Probleme bei Heterocyclen oder *ortho*-substituierten Edukten bestehen. Wieder war es die Gruppe um Buchwald, die ein Katalysatorsystem entwickelte, das auf Kupferiodid und  $\alpha$ -Picolinsäure **62** beruht und in der Lage ist, sowohl selektiv Phenole in Gegenwart von konkurrierenden Amino-Funktionen zu arylieren, als auch sterisch sehr gehinderte Phenole und (Hetero-)Arylhalogenide zu verethern (Schema 16).<sup>93,94</sup> Die Vorteile der Methode sind neben der großen Anwendungsbreite vor allem die günstigen und einfach handhabbaren Komponenten  $\text{CuI}$ ,  $\alpha$ -Picolinsäure und  $\text{K}_3\text{PO}_4$  als Base. Auch die verwendeten Arylbromide und -iodide sind in der Regel günstiger als z. B. die entsprechenden Boronsäuren.



**Schema 16:** Kupferkatalysierte Veretherung von Aminophenolen (oben, links). Struktur des verwendeten Liganden  $\alpha$ -Picolinsäure **62** (oben, rechts). Beispiel für eine Kupplung sterisch anspruchsvoller Edukte (mittig) und eine Kupplung von Heteroaromaten nach Maiti und Buchwald (unten).<sup>93,94</sup>

## 2.4. Ladungstransport in organischen Halbleitern

Zur Beschreibung des Ladungstransports durch einen organischen Halbleiter werden zwei Modelle angewandt: das Bändermodell und der sogenannte *Hopping*-Mechanismus, welcher in den allermeisten Fällen die bessere Beschreibung liefert.<sup>7</sup> Dieser Mechanismus beruht auf Ein-Elektronen/Loch-Übertragungsreaktionen zwischen benachbarten Molekülen oder konjugierten Systemen in Polymeren. Nach der Marcus-Theorie<sup>95</sup> gilt für die Übertragungsrates  $k_{ij}$  einer Ladung von System  $i$  zu System  $j$ :<sup>96-98</sup>

$$k_{ij} = \frac{t_{ij}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp \left[ -\frac{(\Delta G_{ij} - \lambda_{ij})^2}{4\lambda_{ij} k_B T} \right]$$

wobei  $T$  die Temperatur,  $\lambda_{ij}$  die Reorganisationsenergie,  $\Delta G_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$  die Differenz der freien Energien der Anfangs- und Endzustände (*Site Energies*) und  $t_{ij}$  das Transferintegral oder elektronisches Kopplungselement darstellen.  $k_{ij}$  wiederum geht direkt proportional in die Ladungsträgermobilität  $\mu$  ein.<sup>7</sup> Charakteristisch für den *Hopping*-Mechanismus ist die Abnahme der Ladungsträgermobilität bei sehr niedrigen Temperaturen, während beim Bändermodell eine niedrige Temperatur zu verminderter Streuung der quasifreien Elektronen an Phononen führt.<sup>99</sup> Die Reorganisationsenergie setzt sich additiv zusammen aus einem intramolekularen Anteil  $\lambda_{ij}^{int}$ , der die Änderung der Atomkoordinaten im Molekülpaar infolge der Ladungsübertragung abbildet, und aus einem intermolekularen Part  $\lambda_{ij}^{out}$ , der die Wechselwirkung der veränderten Ladungsverteilung auf das Umfeld des Molekülpaars beschreibt. Die Triebkraft einer Ladungsübertragung (*Charge Transfer*, CT) stellt die freie Energiedifferenz  $\Delta G_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$  dar. In diese fließen das extern angelegte elektrische Feld, elektrostatische Wechselwirkungen, Polarisierungseffekte und die Änderung der inneren Energien von  $i$  und  $j$  beim Ladungsübergang ein. Aus der Formel für  $k_{ij}$  geht hervor, dass die Übertragungsrates  $k_{ij}$  proportional zum Quadrat des Transferintegrals  $t_{ij}$  ist und dieses somit einen erheblichen Einfluss hat. Es beschreibt die elektronische Kopplung der beteiligten Systeme.

#### 2.4.1. Berechnung von Transferintegralen

Wie oben erwähnt, findet der *Hopping*-Prozess zwischen benachbarten Molekülen statt, welche als Dimer beschrieben werden können. In der *Frozen-Core*-Näherung wird angenommen, dass beim Lochtransport nur die jeweiligen HOMOs der Moleküle am Ladungstransfer beteiligt sind, im Fall von Elektronentransport entsprechend nur die LUMOs.<sup>7</sup> Eine einfache Abschätzung liefert das Transferintegral als halbe Energiedifferenz zwischen HOMO und HOMO-1 (bzw. LUMO und LUMO+1 bei e-Transport) des Dimers.<sup>96,100</sup> Diese Berechnung wird hier als Orbitalaufspaltungsmethode (OAM) bezeichnet. Unter der Annahme, dass die Grenzorbitale dieses Dimers aus den Grenzorbitalen  $\phi_i$  und  $\phi_j$  der einzelnen Moleküle aufgebaut werden können,<sup>101</sup> werden die Ausdehnungskoeffizienten  $C$  durch Lösung folgender Säkulargleichung erhalten:<sup>97</sup>

$$(\underline{\mathbf{H}} - E\underline{\mathbf{S}})C = 0$$

wobei  $\underline{\mathbf{H}}$  die Hamilton-Matrix und  $\underline{\mathbf{S}}$  die Überlappungsmatrix des Systems sind. Sie können explizit angegeben werden als:

$$\underline{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} e_i & J_{ij} \\ J_{ij} & e_j \end{pmatrix}$$

$$\underline{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} 1 & S_{ij} \\ S_{ij} & 1 \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{aligned} e_i &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle & e_j &= \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_j \rangle \\ J_{ij} &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle & S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle \end{aligned}$$

Die Matrixelemente  $e_i$ ,  $e_j$  und  $J_{ij}$  besitzen dieselbe physikalische Bedeutung wie  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$  und  $t_{ij}$  in der Gleichung für  $k_{ij}$ , sind allerdings nicht identisch. Während die Monomer-Grenzorbitale  $\Phi_i$  und  $\Phi_j$ , nicht orthonormal sind, wird für  $k_{ij}$  eine orthogonale Basis angenommen. Mithilfe der Löwdin-Transformation<sup>102</sup> kann eine orthonormale Basis gefunden werden, sodass man die Hamilton-Matrix ausdrücken kann als

$$\underline{\mathbf{H}}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} e_i^{\text{eff}} & J_{ij}^{\text{eff}} \\ J_{ij}^{\text{eff}} & e_j^{\text{eff}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_i & t_{ij} \\ t_{ij} & \varepsilon_j \end{pmatrix}$$

Daraus ergeben sich

$$\begin{aligned} e_{i(j)}^{\text{eff}} = \varepsilon_{i(j)} &= \frac{1}{2} \frac{(e_i - e_j) - 2J_{ij}S_{ij} \pm (e_i - e_j)\sqrt{1 - S_{ij}^2}}{1 - S_{ij}^2} \\ J_{ij}^{\text{eff}} = t_{ij} &= \frac{J_{ij} - \frac{1}{2}(e_i - e_j)S_{ij}}{1 - S_{ij}^2} \end{aligned}$$

Die erhaltenen Matrixelemente sind nun identisch mit denen aus der Gleichung für  $k_{ij}$ . Diese Berechnungsmethode für das Transferintegral wird als Dimer-Projektion (DIPRO) bezeichnet, da die Monomerorbitale auf die Dimerorbitale projiziert werden. Im Fall für orthogonale Monomerorbitale, wie sie zum Beispiel aus dem ZINDO-Ansatz<sup>103</sup> erhalten werden, ergibt sich  $S_{ij} = 0$  und damit für die Energieaufspaltung zwischen HOMO und HOMO-1 des Dimers

$$\Delta E = \sqrt{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2 + (2t_{ij})^2}$$

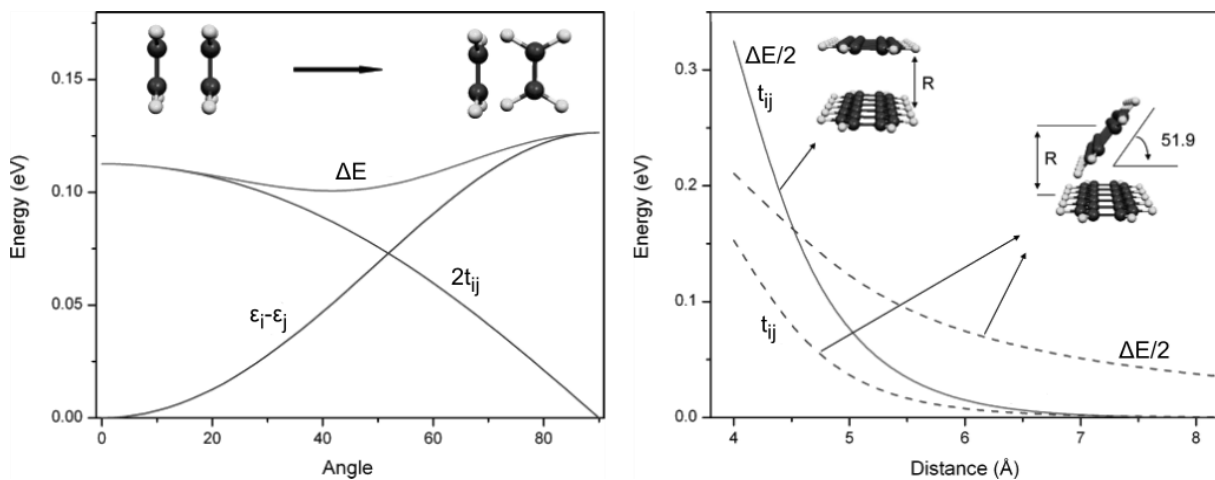
Die Aufspaltung kann also im Allgemeinen nicht ausschließlich auf die intermolekulare elektronische Kopplung zurückgeführt werden. Stattdessen muss die Energiedifferenz der *Site Energies*  $\varepsilon_i - \varepsilon_j$  miteinbezogen werden. Um das Transferintegral aus der Energieaufspaltung zu erhalten, muss folgende Gleichung ausgewertet werden:

$$t_{ij} = \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta E)^2 - (\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2}$$

Die Näherung der halben Energieaufspaltung für das Transferintegral gilt danach nur für identische *Site Energies*. Dies ist nur der Fall, wenn identische Monomere an der



Ladungsübertragung beteiligt sind und das von ihnen gebildete Dimer symmetrisch ist. Ansonsten polarisieren sich die Monomere gegenseitig auf verschiedene Weise, was wiederum deren Energie unterschiedlich beeinflusst. Diese Orientierungsabhängigkeit wurde von Valeev *et al.*<sup>96</sup> untersucht und in Abbildung 11 dargestellt. Wie im linken Teil der Abbildung gezeigt, ändert sich die HOMO-Aufspaltung eines Ethylendimers kaum mit dem Winkel, in dem die Monomere zueinander stehen. Gleichzeitig nimmt das Transferintegral ab und verschwindet bei 90° vollständig. Das bedeutet, dass die Energieaufspaltung zwischen HOMO und HOMO-1 des Dimers dann einzig aus der Differenz der *Site Energies* stammt. Im rechten Teil wird für zwei Pentacendimere gezeigt, wie die Energieaufspaltung und das Transferintegral vom Abstand der Monomere abhängen. Im kofacialen Fall (durchgezogene Linie) stimmt das Transferintegral gemäß obiger Gleichung mit genau der Hälfte der Orbitalaufspaltung überein. Die geneigte Anordnung (gestrichelt), die der Orientierung von Pentacenmolekülen im Kristall entspricht, zeigt dagegen, dass für große Entfernungen ( $\geq 7 \text{ \AA}$ ) zwar das Transferintegral verschwindet, nicht jedoch die Orbitalaufspaltung. Im Fall von kleinen Molekülen müssen also alle symmetrisch verschiedenen, benachbarten Molekülpaaire im Festkörper betrachtet und die Überlappung der  $\pi$ -Systeme berechnet werden. Diese *Hopping*-Paare können zum Beispiel aus der Kristallstrukturanalyse erhalten werden.



**Abbildung 11:** Winkelabhängigkeit der HOMO-Energieaufspaltung  $\Delta E$ , der *Site Energy*-Differenz  $\epsilon_i - \epsilon_j$  und des Transferintegrals  $t_{ij}$  für ein Ethendimer (links). Abstandsabhängigkeit von  $\Delta E$  und  $t_{ij}$  für ein Pentacendimer in kofacialer (durchgezogene Linie) und geneigter Orientierung (gestrichelt) (rechts). Mit Erlaubnis verändert aus Valeev *et al.*<sup>96</sup> © 2006, American Chemical Society.

Wenn die Annäherung zweier Monomere zu einem Dimer berechnet wird, gibt es in der Praxis das Phänomen, dass an der Annäherungsstelle die Basisfunktionen des einen Monomers auf das andere ausstrahlen und dort lokal einen größeren effektiven Basissatz verursachen, während die abgewandte Seite des Moleküls nicht davon profitiert. Die Berechnung der einzelnen Monomere ist ebenfalls nicht dadurch beeinflusst. Dieser Effekt wird als Basissatz-Überlagerungs-Fehler (*Basis set superposition error*, BSSE) bezeichnet und durch sogenannte Gegengewichtsbasisätze (*Counterpoise*) korrigiert. Dabei werden bei der

Monomerberechnung an der Position des zweiten Monomers Geostatome mit denselben Basisfunktionen aber ohne Ladungen platziert. Nach Baumeier *et al.* allerdings ist der Fehler für die großen Abstände, die hier betrachtet werden, sehr klein, weshalb vorgeschlagen wird, auf die Korrektur zu verzichten und damit den Rechenaufwand stark zu verringern.<sup>97</sup>

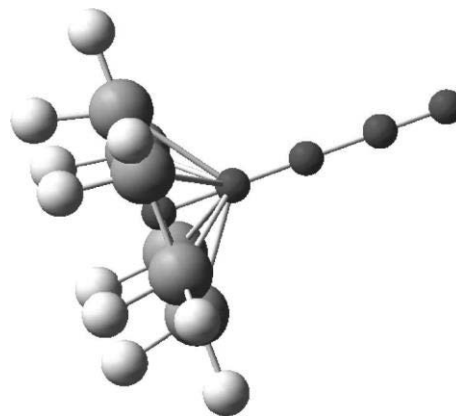
## 2.5. Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS)

Aromatizität ist eine nichtmessbare Größe, obgleich sie eines der am gebräuchlichsten Konzepte in der Chemie ist. Üblicherweise wird damit eine bestimmte Klasse von Verbindungen, nämlich die sogenannten aromatischen Verbindungen, beschrieben, welche cyclisch konjugierte  $\pi$ -Bindungen mit  $(4\pi+2)$   $\pi$ -Elektronen besitzen und damit bestimmte energetische, strukturelle und magnetische Eigenschaften aufweisen. Daneben wird Aromatizität auch auf andere Bereiche angewandt. Begriffe wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe,<sup>104,105</sup> aromatische Übergangszustände,<sup>106-108</sup> aromatische Wechselwirkungen (wie z. B. Stapelung)<sup>109-112</sup> oder  $\sigma$ -Aromatizität<sup>113-115</sup> werden extensiv in der chemischen oder biologischen Fachliteratur angewandt. Darum ist es umso bemerkenswerter, dass der Ausdruck „Aromatizität“ nicht scharf definiert ist, weder qualitativ noch quantitativ.<sup>116</sup> Im Laufe der Zeit wurden daher einige Konzepte und Modelle entwickelt, um Aromatizität in irgendeiner Weise zu messen.<sup>117</sup>

Die Hauptkriterien für Aromatizität können in vier Kategorien einteilt werden: Die strukturelle Herangehensweise versucht die Tendenz zu gleichen Bindungslängen und Planarität zu erklären. Energetische Untersuchungen beschäftigen sich mit der besonderen Stabilität aromatischer Verbindungen. Bei Betrachtung der Reaktivität fallen die verringerte Reaktivität im Vergleich zu lokalisierten Doppelbindungen und die Eigenheiten der elektrophilen aromatischen Substitution auf. In der vierten Kategorie werden die einzigartigen magnetischen Eigenschaften zusammengefasst. Als Beispiele seien hier genannt: *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity* (HOMA),<sup>118-121</sup> *Resonance Energy per Electron* (REPE),<sup>122-126</sup> *Isomerization Stabilization Energy* (ISE),<sup>127</sup> *Aromatic Fluctuation Index* (FLU)<sup>128</sup> und *Induced Magnetic Field*.<sup>129-131</sup>

Das Konzept, das in den letzten Jahren am häufigsten zur Quantifizierung von Aromatizität angewandt wurde, ist die Berechnung von kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (*Nucleus-Independent Chemical Shift*, NICS).<sup>117,132,133</sup> Tatsächlich liefert NICS nicht immer die korrekte oder beste Beschreibung, die Methode wird aber stetig weiterentwickelt.<sup>134-137</sup> Grundsätzlich nutzt die Methode die Ringströme in aromatischen Verbindungen. Ursprünglich wurde ein fiktives Sensoratom (*Ghost atom*) in die geometrische Ringmitte gesetzt und mit quantenchemischen Programmen die absolute magnetische Abschirmung dieses Sensors berechnet. Paratrophe Ströme ergaben einen positiven NICS(0)-Wert und zeigten

Antiaromatizität an, negative Werte standen für Aromatizität und diamagnetische Ringströme. Der große Einfluss des  $\sigma$ -Gerüsts auf diese Werte veranlasste schnell die Einführung von NICS(1)-Werten. So wurde die Position des Sensoratoms auf 1 Å über die Ringmitte verlegt.<sup>138,139</sup> Weitere Verbesserungen führten zur Abspaltung des  $\sigma$ -Anteils und der Verwendung der zz-Komponenten des NMR-Tensors (vorausgesetzt der Ring liegt in der xy-Ebene). Eine Methode, diese sogenannten NICS(1) <sub>$\pi$ zz</sub>-Werte zu erhalten, wurde von der Gruppe von Stanger entwickelt.<sup>140</sup> Dabei werden zwei Rechnungen benötigt. Die erste ergibt die

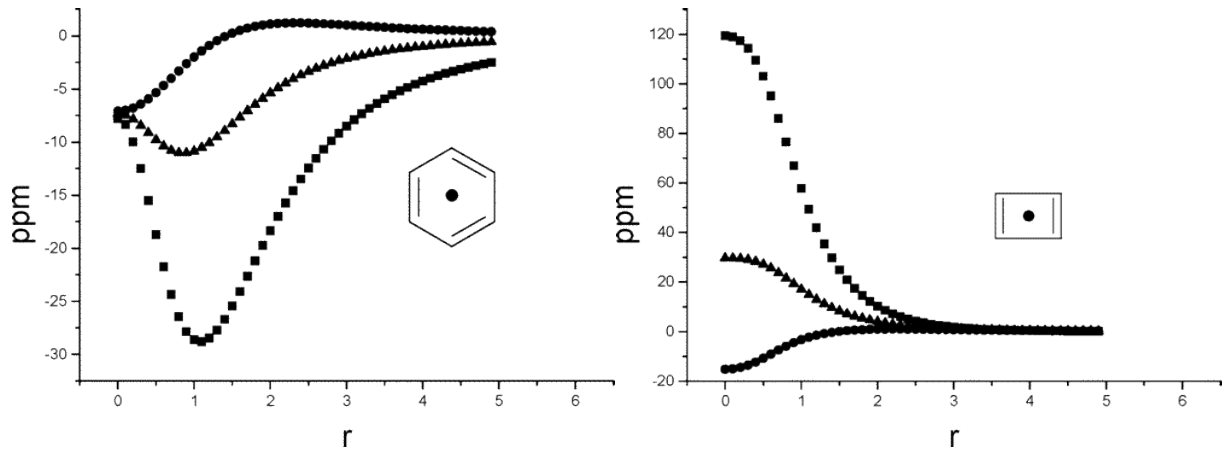


**Abbildung 12:** Das  $\sigma$ -only-Modell von Benzol mit fünf Sensoratomen entlang der Ringmitte. Mit Erlaubnis verändert aus Stanger.<sup>140</sup> © 2010, American Chemical Society.

herkömmlichen NICS(1)<sub>zz</sub>-Werte. Für die zweite Rechnung werden dagegen alle  $\pi$ -Bindungen im Ring hydriert, ohne die ursprünglichen Bindungslängen und -winkel zu verändern (Abbildung 12). Dabei werden alle H-Atome auf derselben Ringseite synständig addiert. Die Berechnung der NICS-Werte erfolgt dann auf der zu den addierten Wasserstoffatomen gegenüberliegenden Ringseite. Diese Methode wird als  $\sigma$ -only-Modell bezeichnet. Die daraus erhaltenen NICS(1) <sub>$\sigma$ zz</sub>-Werte werden von den ursprünglichen NICS(1)<sub>zz</sub>-Werten abgezogen und daraus die entscheidenden NICS(1) <sub>$\pi$ zz</sub>-Werte berechnet. Eine weitere Methode zur Bestimmung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteilen bei NICS-Werten beruht auf der Analyse von natürlichen Bindungsoberflächen (*Natural Bond Orbital*, NBO)<sup>141</sup> unter Verwendung der natürlichen chemischen Abschirmung (*Natural Chemical Shielding*, NCS).<sup>142</sup>

### 2.5.1. NICS-(X)-Scans

Eine weitere Entwicklung ist die Betrachtung des NICS-Werts als Funktion des Abstandes der Sensoratome zur Ringmitte. Diese als NICS-Scan bezeichnete Methode vermeidet durch die Verwendung vieler Werte einige Unzulänglichkeiten, die die Betrachtung einer einzelnen Zahl wie NICS(0) oder NICS(1) mit sich bringt.<sup>143</sup> Wie in Abbildung 13 dargestellt, gehen sowohl die *in-plane*- (inp) als auch die *out-of-plane*-Komponente (oop) exponentiell gegen 0 für größere Abstände. Durch eine mathematische Fitfunktion kann daraus ein oop-Wert für 1 Å berechnet werden, der von vielen Kurzstreckeneffekten bereinigt ist und einem NICS(1)<sub>zz</sub>-Wert entspricht. Es hat sich bewährt, für die Berechnung die NICS-Werte für einen Bereich von 1.7-4.0 Å zu verwenden. Die Unterscheidung von paratropen und diatropen Ringströmen wird durch die Präsenz eines lokalen Minimums der oop-Werte im Fall von Diatropie bewerkstelligt. Dieses Minimum kann nur durch die Überlagerung des langsam abfallenden diatropen Stroms mit einem schnell abfallenden paratropen Stroms erklärt werden. Als Ursache für diesen paratropen Strom kommt wiederum nur das  $\sigma$ -Gerüst des Rings infrage.<sup>140</sup>

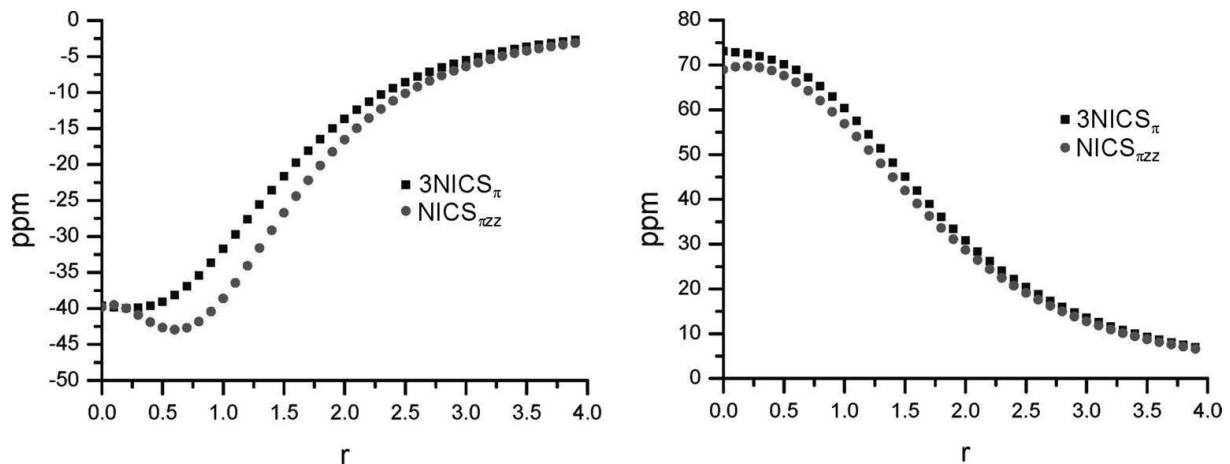


**Abbildung 13:** NICS-Werte [ppm] für Benzol (links) und Cyclobutadien (rechts) als Funktion des Abstands [Å] von der Ringmitte. Die oop-Komponente wird als Quadrat dargestellt, die inp-Komponente als Kreis und die isotrope chemische Verschiebung als Dreieck. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus Stanger.<sup>143</sup> © 2006, American Chemical Society.

Die Kombination von NICS-Scan und  $\sigma$ -only-Modell bietet eine elegante Art, dieses Problem zu beheben. Zusätzlich bietet diese Methode noch einen weiteren Vorteil: Es kann gezeigt werden, dass in einem perfekten  $\sigma$ -only-Modell für einen bestimmten Abstand  $a$  gilt:

$$NICS(a)_{\pi} = NICS(a) - NICS(a)_{\sigma} = \frac{1}{3}(NICS(a)_{zz} - NICS(a)_{\sigma zz}) = \frac{1}{3}NICS(a)_{\pi zz}$$

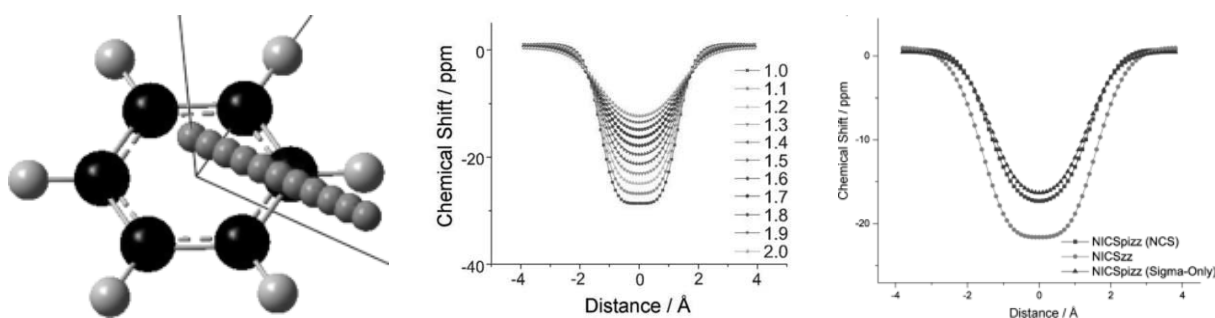
wobei die NICS-Werte ohne  $zz$ -Index die isotropen Werte darstellen. Durch Vergleich von  $3NICS_{\pi}$  und  $NICS_{\pi zz}$  kann also die Güte des  $\sigma$ -only-Modells und damit die Vertrauenswürdigkeit der NICS-Werte direkt bestimmt werden (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Darstellung von  $3NICS_{\pi}$  (graue Kreise) und  $NICS_{\pi zz}$  (schwarze Quadrate) für Benzol (links) und Cyclooctatetraen (rechts). Mit Erlaubnis verändert aus Stanger.<sup>140</sup> © 2010, American Chemical Society.

Besonders bei polycyclischen Verbindungen ergibt sich das Problem, dass der NICS-Wert eines Ringes nicht nur vom lokalen Ringstrom dieses einen Rings beeinflusst wird, sondern auch von benachbarten oder globalen Strömen. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür ist Anthracen. Obwohl der NICS-Wert am mittleren Ring das stärkste induzierte magnetische Feld

anzeigt, ist dort bekanntlich die Reaktivität am höchsten. Die NICS-Werte können als Überlagerung dreier lokaler benzolischer, zweier naphthalinartiger und einem globalen Ringstrom interpretiert werden.<sup>144</sup> Als einfache Methode zur Identifizierung solcher lokaler oder globaler Ströme wurden die NICS-X-Scans eingeführt.<sup>145</sup> Dabei werden entlang einer vorgegebenen Trajektorie, zum Beispiel die Acenachse, Sensoratome in kurzem Abstand (0.1 Å) und einer bestimmten Höhe (1.7 Å hat sich bewährt) gesetzt und die  $\text{NICS}_{\pi\text{zz}}$ -Werte nach dem  $\sigma$ -only-Modell berechnet (Abbildung 15). Bei Bedarf kann der Scan natürlich auch in y-Richtung oder jede beliebige andere Trajektorie parallel zur xy-Ebene durchgeführt werden. Sowohl NICS-(X)-Scans als auch  $\sigma$ -only-Modell sind im Aroma-Paket als Skripte für G09 enthalten.<sup>146</sup>



**Abbildung 15:** Darstellung einer NICS-X-Scan-Trajektorie für Benzol (links). Verlauf der  $\text{NICS}_{\pi\text{zz}}$ -Werte für verschiedene Höhen (mittig). Vergleich des  $\sigma$ -only-Modells (Dreieck) mit isotropen  $\text{NICS}_{\text{zz}}$ -Werten (Kreis) und  $\text{NICS}_{\pi\text{zz}}$ -Werten aus der NCS-Analyse (Quadrat) (rechts). Mit Erlaubnis verändert aus Gershoni-Poranne und Stanger.<sup>145</sup> © 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.



## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Zielsetzung

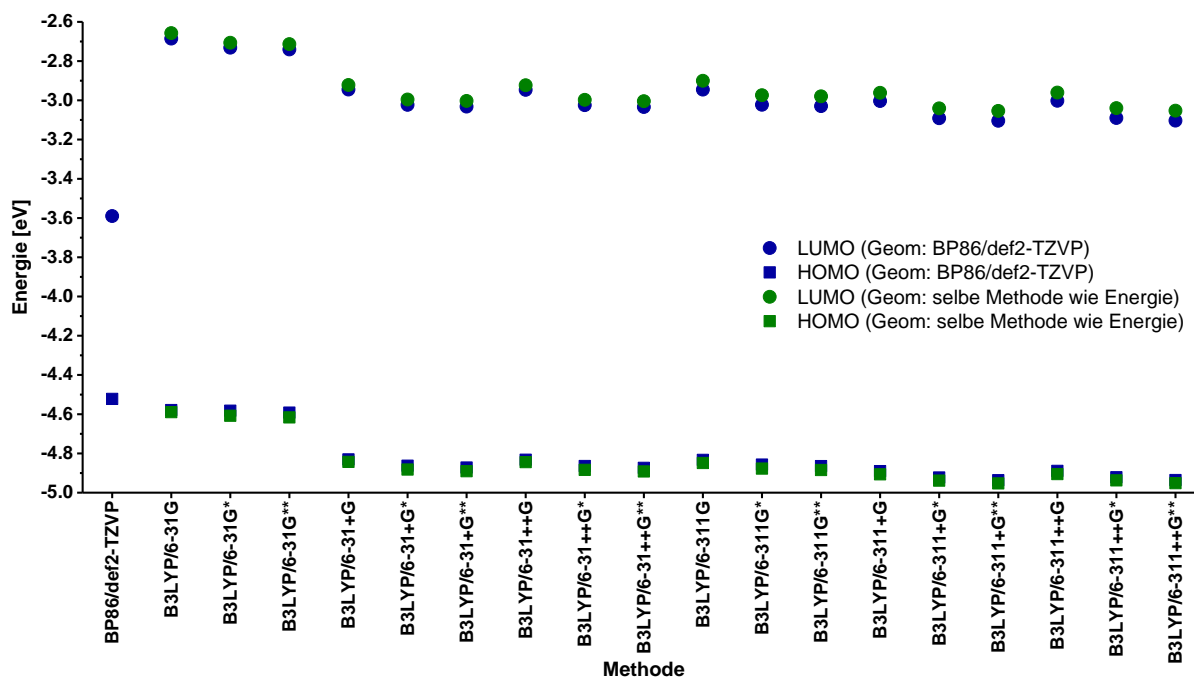
Die bisher in der Arbeitsgruppe angefertigten Dissertationen<sup>147-149</sup> auf dem Gebiet der großen N-Heteroacene zielten vor allem auf die Herstellung und die Anwendung der Moleküle im Bauteil ab. Die linearen „echten“ Azaacene mit möglichst großen Acenkörpern oder ihre Einführung in Polymere standen dabei im Mittelpunkt. Im Gegensatz dazu ist die vorliegende Arbeit überwiegend konzeptioneller Natur und beschäftigt sich mit neuen Motiven. Dabei wurden insbesondere theoretische Konzepte mit experimentellen Daten verknüpft. Zunächst sollte die Auswirkung der Substitution der NH-Funktionen in *N,N'*-Dihydrotetraazaacenen durch Sauerstoffatome untersucht werden. Hierbei standen vor allem die optischen und elektronischen Eigenschaften sowie die Festkörperstrukturen im Vordergrund. Ein weiterer Fokus lag auf stickstoffhaltigen Biphenylenderivaten, die mit ihren besonderen elektronischen Eigenschaften und der Frage nach der Aromatizität von großem Interesse waren. Dazu sollten intensive theoretische Studien durchgeführt werden. Als drittes attraktives Motiv sollten ungesättigte Siebenringe in das Acengrüst eingebaut werden. Einen mehr anwendungsbezogenen Themenpunkt stellte die Untersuchung der Transferintegrale bekannter Acenderivate dar. Es sollte die benötigte Methodik erlernt und in der Arbeitsgruppe etabliert werden. Darauf aufbauend war das Ziel, das in der Gruppe entdeckte und gut studierte TIPSTAP **1a** durch Variation der Silylgruppe in seiner Festkörperstruktur zu modifizieren und optimieren. Prinzipien und Kriterien für das rationale Design von organischen Halbleitern auf Basis von Azaacenderivaten waren das Ziel.

### 3.2. Grundlegende theoretische Studien

Zur Einordnung späterer quantenchemischer Rechnungen wurden systematische Untersuchungen angestellt, da ihre Aussagekraft stark von der gewählten Methode abhängt. Diese Wahl wiederum basiert zum einen auf der Art der zu berechnenden Eigenschaften, wird zum anderen aber von den zur Verfügung stehenden Ressourcen bestimmt. Für diese Arbeit konnte ein Rechencluster mit 32 Knoten à 12 CPU-Kernen, 24 GB Arbeitsspeicher und 500 GB lokaler Festplattenspeicher genutzt werden. Als quantenchemische Programme wurden TURBOMOLE-6.3.1<sup>150</sup> (TM) und Gaussian 09 (G09) in den Revisionen B.01<sup>151</sup> und D.01<sup>152</sup> benutzt.

### 3.2.1. Wahl des Funktionals und des Basissatzes

Zunächst wurden für die TMS-Derivate der Referenzmoleküle TIPSPEN **2a** und TIPSTAP **1a** verschiedene Kombinationen aus Funktional und Basissatz getestet und die Energiewerte dafür berechnet. In den Abbildungen 16 und 17 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit der Methode dargestellt. In Kapitel 7.1 zeigen die Tabellen 16 und 17 die genauen Werte.

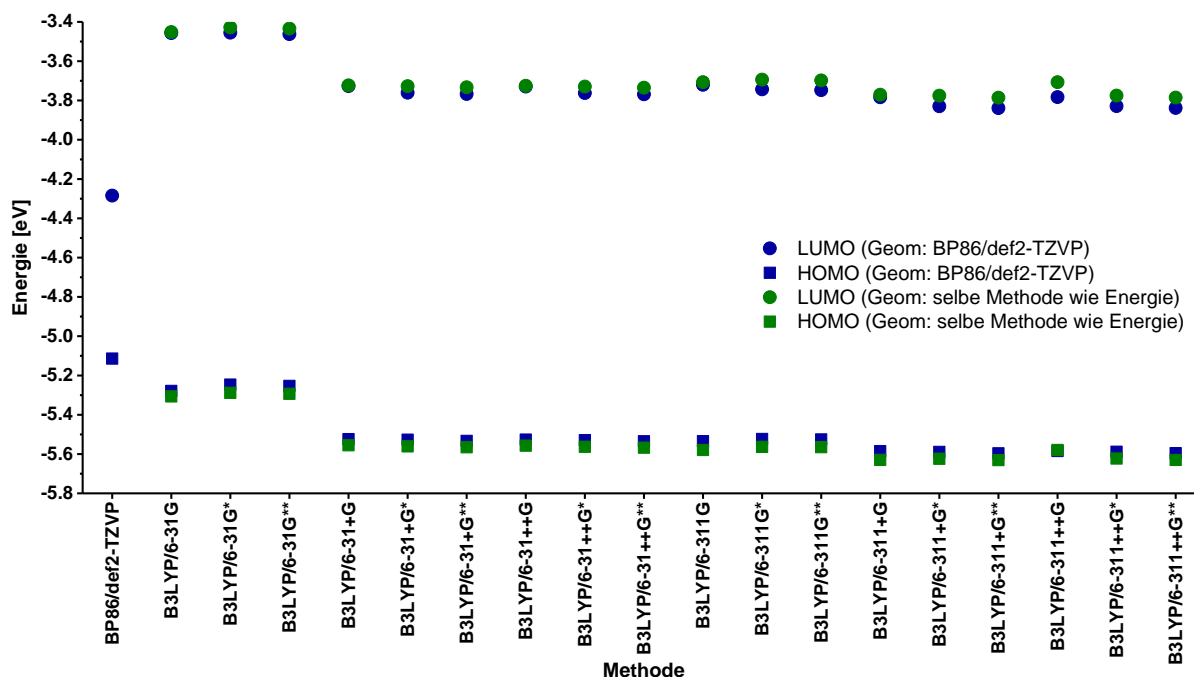


**Abbildung 16:** Grenzorbinalenergien von TIPSPEN **2a**. Die blauen Daten zeigen Energierrechnungen, für die eine mittels Turbomole mit der BP86/def2-TZVP-Methode optimierte Geometrie verwendet wurde. Für die grünen Daten wurden Energierrechnung und Geometrieoptimierung auf demselben Niveau durchgeführt.

Funktional BP86<sup>153,154</sup> wurde gewählt, weil es als nicht-hybrides Austausch-Korrelations-Funktional die *Resolution of Identity* (RI)-Näherung<sup>155</sup> von TM vollständig nutzen kann, was die Rechenzeit stark verkürzt. Die Ergebnisse zeigen, dass das Funktional BP86, wie es in TM implementiert ist, jeweils etwa um 0.5 eV zu hohe HOMO- und zu niedrige LUMO-Energien liefert. Dennoch kann diese Methode zur Geometrieoptimierung genutzt werden. Eine anschließende Energierrechnung mit G09 unter Benutzung des B3LYP-Funktional<sup>156,157</sup> und Basissätzen nach Pople<sup>158</sup> liefert Grenzorbinalenergien (blaue Werte), die sich nur wenig (max. 0.1 eV) von denen unterscheiden, die durch eine Geometrieoptimierung auf demselben Niveau wie die Energierrechnung erhalten wurden (grüne Werte). B3LYP wurde gewählt, da es in der organischen Chemie etabliert ist und die Rechnungen somit gut mit bereits publizierten Ergebnissen verglichen werden können.<sup>11,159</sup> Die niedrigsten Energien wurden mit -4.95 eV (HOMO) bzw. -3.05 eV (LUMO) bei TIPSPEN **2a** und -5.63 eV (HOMO) bzw. -3.79 eV (LUMO) bei TIPSTAP **1a** für den größten untersuchten Basissatz 6-311++G\*\* erhalten. Besonders bei den blauen Daten ist der Einfluss zusätzlicher Polarisationsfunktionen (\*/\*\*) und diffuser Funktionen (+/++) zu erkennen. Vor allem für die Nicht-Wasserstoffatome (+ und \*) ergeben

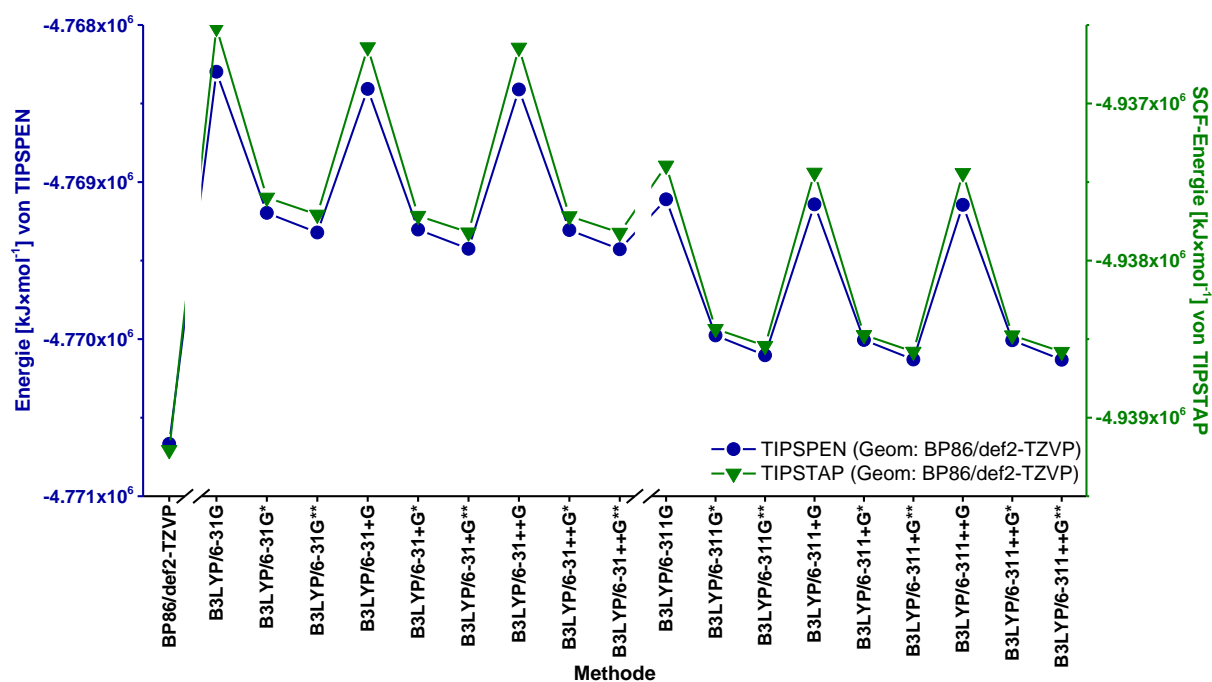


diese zusätzlichen Funktionen deutlich geringere Energien, für die Wasserstoffatome (Unterschied zwischen + und ++ bzw. \* und \*\*) fällt der Effekt kleiner aus. Daraus folgt, dass der Basissatz 6-311+G\* ähnliche Energien liefert wie der größere 6-311++G\*\*, dafür aber weniger aufwendig ist. Deshalb kann für große Moleküle oder bei Konvergenzproblemen auf diesen Basissatz zurückgegriffen werden.



**Abbildung 17:** Grenzorbitalenergien von TIPSTAP 1a. Die blauen Daten zeigen Energierechnungen, für die eine mittels Turbomole mit der BP86/def2-TZVP-Methode optimierte Geometrie verwendet wurde. Für die grünen Daten wurden Energierechnung und Geometrieoptimierung auf demselben Niveau durchgeführt.

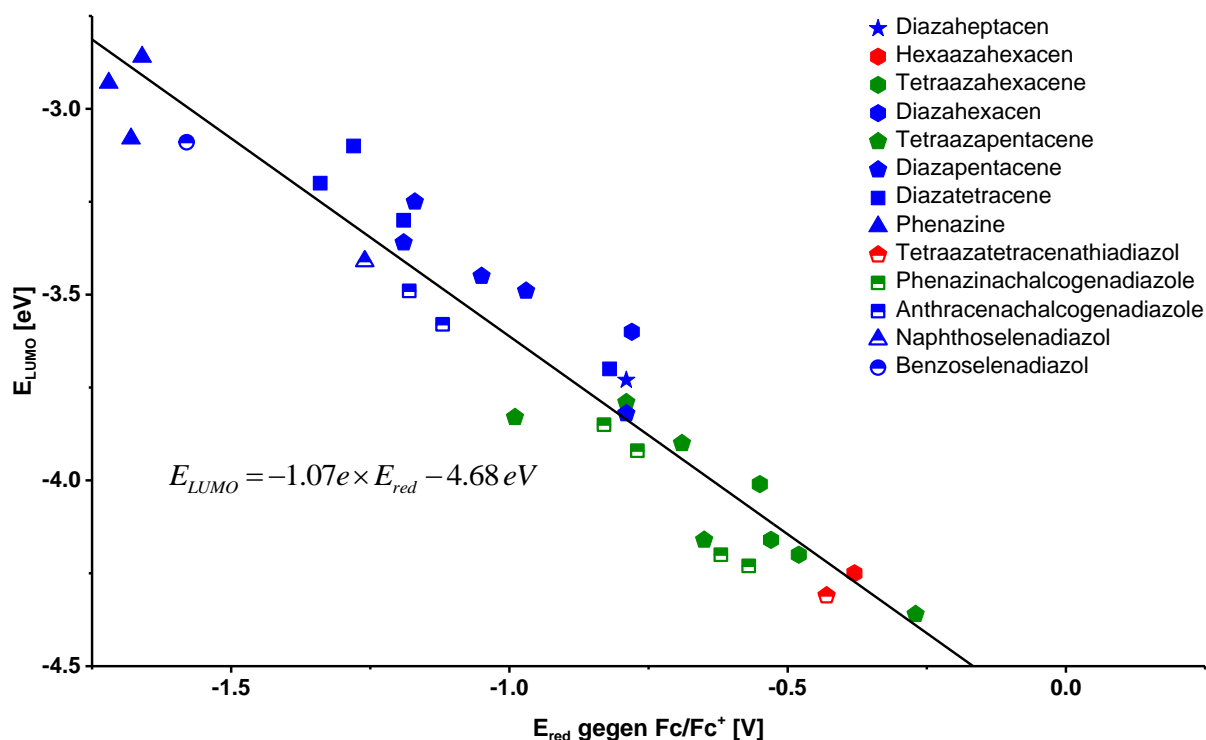
Auch bei der Betrachtung der SCF-Energien wird dieser Einfluss deutlich (Abbildung 18). Hier scheinen die diffusen Funktionen (+/++) die Energien kaum zu ändern, auch der Einfluss der Polarisationsfunktionen an den H-Atomen ist klein (Unterschied zwischen \* und \*\*). Insgesamt stellt 6-311G\*\* eine gute Näherung für den deutlich rechenintensiveren 6-311++G\*\*-Basissatz dar, da die diffusen Funktionen bei großen Molekülen häufig zu Konvergenzproblemen führen.



**Abbildung 18:** SCF-Energien von TIPSPEN **2a** (blaue Achse, links) und TIPSTAP **1a** (grüne Achse, rechts) in Abhängigkeit des Basissatzes. Die Geometrie wurde mit BP86/def2-TZVP optimiert.

### 3.2.2. Korrelation von LUMO-Energie und Reduktionspotential

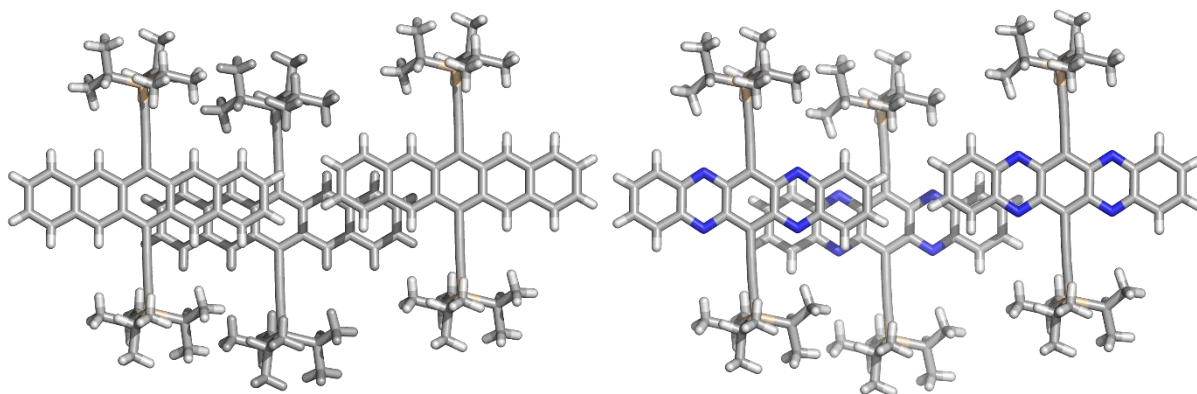
Dass die DFT-Rechnung auf B3LYP/6-311+(+)-G\*\*-Niveau eine gute Voraussage für die Realität liefern kann, zeigt die beeindruckende Korrelation berechneter LUMO-Energien von literaturbekannten Azaacenen und Acenachalcogenadiazolen mit experimentellen Reduktionspotentialen aus der Cyclovoltametrie (Abbildung 19). Das gezeigte Diagramm stellt eine Ergänzung der Auftragung nach Linder *et al.* dar.<sup>54,160</sup> Die Korrelation ergibt eine Gerade mit einem Y-Achsenabschnitt von  $-4.68 \pm 0.06$  eV. Dieser Wert liegt nahe am HOMO-Niveau von Ferrocen mit  $-4.8$  eV,<sup>161</sup> während die Steigung mit  $-1.07 \pm 0.05$  e nur wenig unterhalb des Idealwertes von  $-1$  e liegt. Daraus folgt für diese Art von Molekülen die Gültigkeit des modifizierten Theorems von Koopmans,<sup>162</sup> welches besagt, dass die Elektronenaffinität der LUMO-Energie entspricht. Dass dies nicht zwangsläufig so ist, liegt daran, dass die LUMO-Energie eine (virtuelle) Grundzustandseigenschaft ist, während sich die Elektronenaffinität als Energiedifferenz zwischen einfachgeladenem Anion und Neutalmolekül berechnet. Dabei spielen auch Lösungs- und Polarisierungseffekte eine Rolle, die nur schwer quantifiziert werden können.



**Abbildung 19:** Korrelation der berechneten LUMO-Energien mit den gemessenen ersten Reduktionspotentialen gegen Ferrocen/Ferrocenium für bekannte Azaacene (gefüllte Symbole, B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau) und Acenachalcogenodiazole (halbgefüllte Symbole, B3LYP/6-311+G\*\*-Niveau). Für die Rechnungen wurden TMS- statt TIPS-Substituenten verwendet. Sterne beschreiben Heptacene, Hexagons stehen für Hexacene, Pentagons für fünf kondensierte aromatische Ringe, Quadrate für vier, Dreiecke für drei und Kreise für zwei. Blaue Daten bezeichnen Diaza-, grüne Tetraaza- und rote Hexaaza-Verbindungen. Verändert aus Engelhart *et al.*<sup>57</sup>

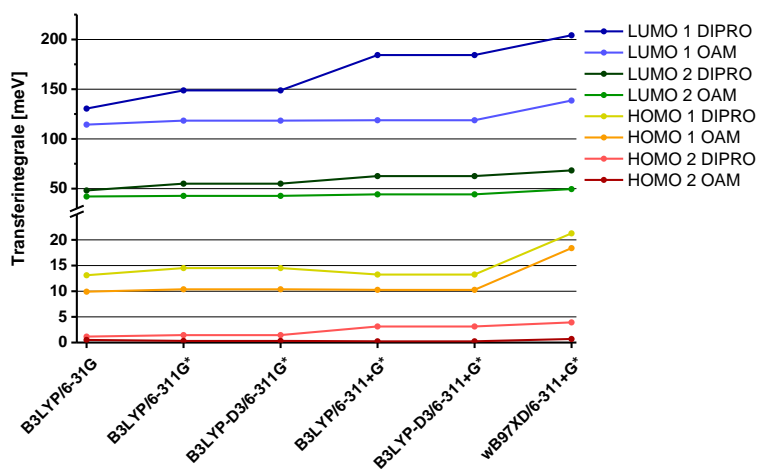
### 3.2.3. Transferintegrale

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt hängt die Rate der Ladungsübertragung quadratisch vom Transferintegral ab. Dieses wiederum wird von der exakten Lage und Orientierung der Moleküle und -orbitale im Kristall zueinander beeinflusst. Zum Verständnis, warum eine Verbindung eine gute Leistung im Bauteil zeigt, eine ähnliche jedoch nicht, ist es deshalb nicht ausreichend, wenn nur Packungsmotiv und die Schichtabstände betrachtet werden. Hierfür ist die tatsächliche Berechnung der jeweiligen Transferintegrale notwendig. Nach Kirkpatrick *et al.* sind zwei Methoden zur Berechnung von Transferintegralen leicht zugänglich: die Orbitalaufspaltungsmethode (OAM) und die Dimer-Projektions-Methode (DIPRO).<sup>163,164</sup> Zunächst wurde dafür die Kristallstruktur von TIPSTAP **1a** untersucht.



**Abbildung 20:** Darstellung der beiden Überlappungsbereiche für jeweils TIPSPEN **2a** (links) und TIPSTAP **1a** (rechts).<sup>12,13</sup>

Diese weist einen Bereich mit einer großen (HOMO 1/LUMO 1) und einen mit einer kleinen (HOMO 2/LUMO 2) räumlichen Überlappung der  $\pi$ -Systeme auf (Abbildung 20). Für beide Bereiche wurden mit den zwei Methoden verschiedene Funktional-Basissatz-Kombinationen getestet. Dabei fiel auf, dass die Ergebnisse für die beiden Methoden mit wachsendem Basissatz immer stärker voneinander abweichen. Zudem wurde auch das Funktional B3LYP-D3 mit Dispersionskorrektur verwendet, das aber die exakt gleichen Zahlenwerte hervorbrachte wie das entsprechende ohne Dispersionskorrektur. Funktional  $\omega$ B97XD besitzt zwar ebenfalls eine Korrektur für lange Reichweiten, aber schon die Grenzorbitalenergien von TIPSTAP **1a** liegen mit -7.15 eV für das HOMO und -2.39 eV für das LUMO zu weit von den experimentellen bzw. B3LYP-Daten, sodass diese Methode fallen gelassen wurde. Die berechneten Transferintegrale sind in Tabelle 1 gezeigt. Aufgrund der gewonnenen Resultate wurde die Kombination aus DIPRO und B3LYP/6-311+G\* als Standardmethode für weitere Berechnungen ausgewählt. Zur besseren Visualisierung sind die Daten auch in Abbildung 21 dargestellt.

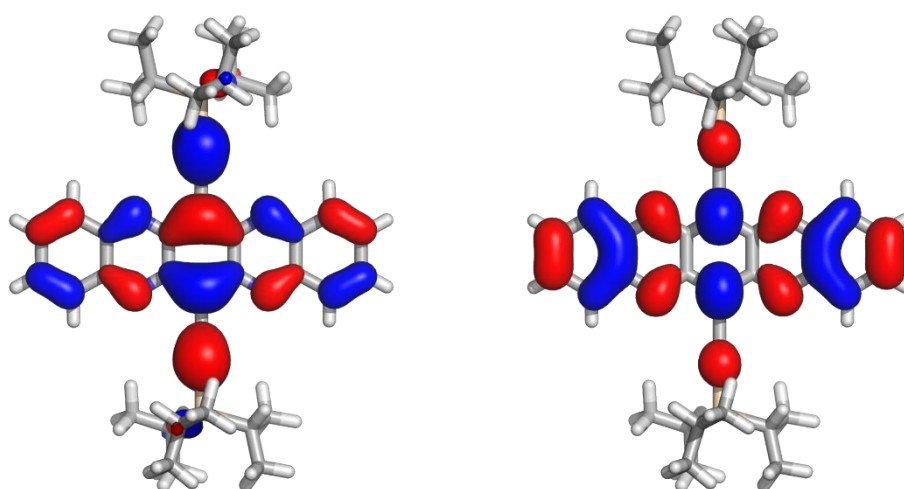


**Abbildung 21:** Abhängigkeit der TIPSTAP-Transferintegrale von der DFT-Methode. HOMO 1 und LUMO 1 bezeichnen die große Überlappungsregion, HOMO 2 und LUMO 2 die kleine. DIPRO = Dimer-Projektions-Methode. OAM = Orbitalaufspaltungsmethode.

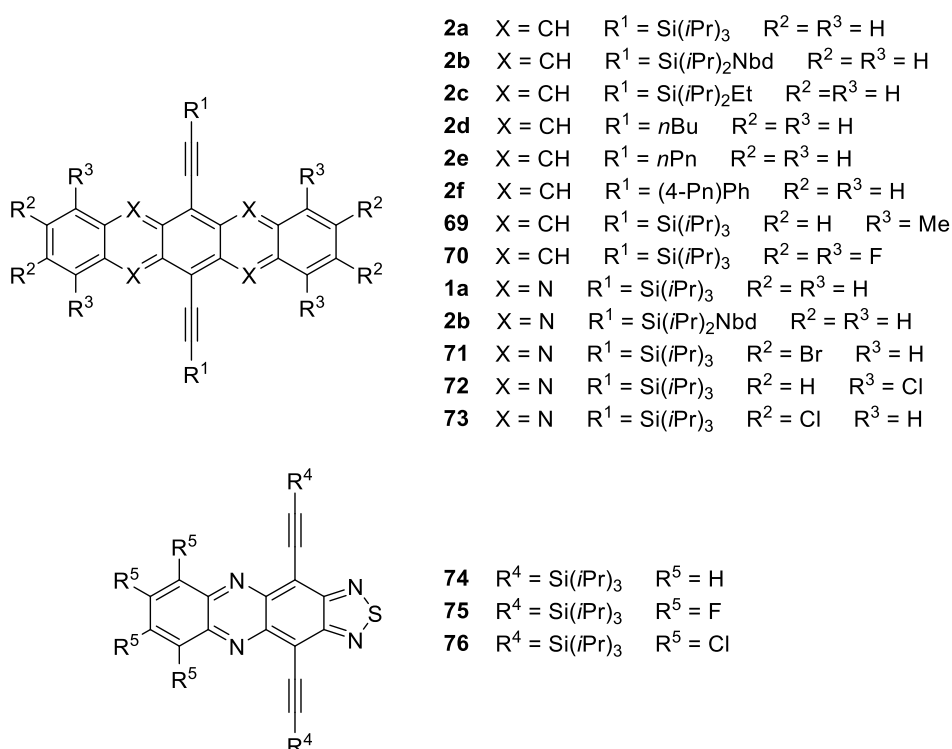
**Tabelle 1:** Transferintegrale für den großen (oben) und den kleinen (unten) Überlappungsbereich für TIPSTAP **1a** in meV.

Funktional/Basissatz	HOMO 1 (DIPRO)	LUMO 1 (DIPRO)	HOMO 1 (OAM)	LUMO 1 (OAM)
B3LYP/6-31G	13.1	130.5	9.9	114.3
B3LYP/6-311G*	14.5	148.8	10.4	118.4
B3LYP-D3/6-311G*	14.5	148.8	10.4	118.4
B3LYP/6-311+G*	13.2	184.4	10.3	118.8
B3LYP-D3/6-311+G*	13.2	184.4	10.3	118.8
$\omega$ B97XD/6-311+G*	21.3	204.2	18.4	138.6
Funktional/Basissatz	HOMO 2 (DIPRO)	LUMO 2 (DIPRO)	HOMO 2 (OAM)	LUMO 2 (OAM)
B3LYP/6-31G	1.2	48.1	0.5	42.0
B3LYP/6-311G*	1.4	55.0	0.3	42.7
B3LYP-D3/6-311G*	1.4	55.0	0.3	42.7
B3LYP/6-311+G*	3.1	62.6	0.2	44.2
B3LYP-D3/6-311+G*	3.1	62.6	0.2	44.2
$\omega$ B97XD/6-311+G*	3.9	68.3	0.7	49.5

In Tabelle 2 sind die berechneten Transferintegrale verschiedener bekannter Pentacen- und Tetraazapentacen-Derivate abgebildet. Es wurden jeweils alle nicht symmetrieäquivalenten Molekülpaare mit  $\pi$ -Überlapp betrachtet, weshalb sich abhängig von Packungsmotiv unterschiedlich viele Molekülpaare ergeben. Die untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 23 dargestellt. Es fällt sofort auf, dass mit Ausnahme je eines Überlapps bei **70** und **74** das Transferintegral für das LUMO immer größer ist als für das entsprechende HOMO. Dieser Sachverhalt lässt sich leicht nachvollziehen, wenn man bedenkt, dass das HOMO des berechneten Molekülpaars der antibindenden Kombination der HOMOs der Einzelmoleküle entspricht, während das LUMO aus der bindenden Kombination der Einzel-LUMOs

**Abbildung 22:** HOMO (links) und LUMO (rechts) von TIPSTAP **1a**. Gut zu erkennen ist die Knotenebene entlang der Acenachse beim HOMO.

hervorgeht. Bei Betrachtung der Grenzorbitalverteilung ergibt sich ein zusätzlicher Effekt: Das HOMO eines symmetrischen Acenderivats besitzt eine Knotenfläche entlang der mittleren Acenachse, das LUMO nicht (Abbildung 22). Für eine konstruktive Überlappung muss beim LUMO deshalb nur die axiale Verschiebung der Molekülpaare mit den Phasen des LUMOs übereinstimmen. Beim HOMO dagegen muss gleichzeitig die Verschiebung senkrecht zur Acenachse passen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sowohl die axiale als auch die laterale Verschiebung eine konstruktive Überlappung ergeben, ist gering (siehe auch Kapitel 3.3.2, Abbildung 27).



**Abbildung 23:** Strukturformeln der Moleküle, für die in Tabelle 2 Transferintegrale berechnet wurden.

**Tabelle 2:** Berechnete Transferintegrale für bekannte (Tetraaza-)Pentacenderivate und Phenazinothiadiazole in meV (B3LYP/6-311+G\*).

Verbindung	HOMO 1	LUMO 1	HOMO 2	LUMO 2	HOMO 3	LUMO 3	HOMO 4	LUMO 4
TIPSPEN <b>2a</b> <sup>13</sup>	38.0	223.3	0.4	105.2				
<b>2b</b> <sup>148</sup>	76.3	67.5	6.7	51.3				
<b>2c</b> <sup>165</sup>	65.6	135.8						
<b>2d</b> <sup>165</sup>	22.7	239.7	10.1	12.4				
<b>2e</b> <sup>165</sup>	24.4	70.8						
<b>2f</b> <sup>166</sup>	66.4	172.7	34.1	94.0				
<b>69</b> <sup>167</sup>	65.7	78.2						
<b>70</b> <sup>33</sup>	4.1	12.5	38.6	18.5	120.2	207.0	13.0	28.6
TIPSTAP <b>1a</b> <sup>12</sup>	13.2	184.4	3.1	62.6				
<b>1a</b> (Q. Miao) <sup>45</sup>	<0.1	170.0	0.3	63.8				
<b>1b</b> <sup>148</sup>	50.2	106.0	3.9	13.0				
<b>71</b> <sup>149</sup>	109.6	239.4	151.0	246.5	7.2	45.0		
<b>72</b> <sup>149</sup>	63.3	187.3	176.8	259.9	3.7	33.9		
<b>73</b> <sup>149</sup>	25.0	107.9	10.7	75.6	1.6	22.2	0.8	28.1
<b>74</b> <sup>168</sup>	12.7	78.2	41.3	76.4	10.8	21.2		
<b>75</b> <sup>168</sup>	56.0	68.4	1.3	170.6	9.5	49.4		
<b>76</b> <sup>168</sup>	38.2	54.4	34.7	61.2	12.4	51.1		

Von der Gruppe um Q. Miao wurde eine zweite Kristallstruktur von **1a** publiziert.<sup>45</sup> Diese hat ein ähnliches Motiv wie die ursprüngliche, von Bunz-Gruppe publizierte Struktur, weist aber eine mit 1.131 statt 1.145 g×cm<sup>-1</sup> eine geringere Dichte auf. Ebenso sind die Ebenenabstände mit 3.38 Å bzw. 3.28 Å statt 3.37 Å und 3.26 Å minimal größer. Dennoch hat diese kleine Änderung dramatische Konsequenzen für die HOMO-Transferintegrale, welche beinahe völlig verschwanden. Die für den Elektronentransport wichtigen LUMO-Transferintegrale dagegen änderten sich kaum. Bei den Pentacenen in Tabelle 2 als (potentielle) Lochhalbleiter zeigte das Tetrafluor-Derivat **70** das absolut höchste HOMO-Transferintegral, allerdings nur zu einem Nachbarmolekül. Die anderen Überlappungsbereiche des Ziegelmauermotivs wiesen teilweise einen sehr kleinen Wert von 4.1 meV auf. Das ausgeglichene Verhältnis besaß **2f**. Jedoch bildet das Molekül eindimensionale Stapel, sodass die Leistungsfähigkeit nicht von einer 2D-Leitung profitieren kann. Keiner der Kandidaten zeigte eine Ziegelmauerstruktur mit annähernd ausgeglichenen Transferintegralen. Selbst das Referenzmolekül TIPSPEN **2a** stellt im Grunde genommen eher einen eindimensionalen Leiter dar. Bei den Tetraazapentacenen wurden dagegen viel versprechende Ergebnisse gefunden. Schon TIPSTAP **1a** zeigte ein relativ geringes Verhältnis der LUMO-Transferintegrale. Auch für die *ortho*-Tetrahalogen-Derivate **71** und **72** wurden hohe Werte berechnet. Dasselbe gilt für die Thiadiazole **74-76**. Für diese wurden auch vielversprechende Ergebnisse im Bauteil erzielt.<sup>168</sup> Dennoch gibt es für die

meisten dieser Verbindungen keine oder kaum publizierte Mobilitäten, sodass die Transferintegrale nur schwer mit empirischen Daten verglichen und korreliert werden können.

### 3.2.4. Fazit

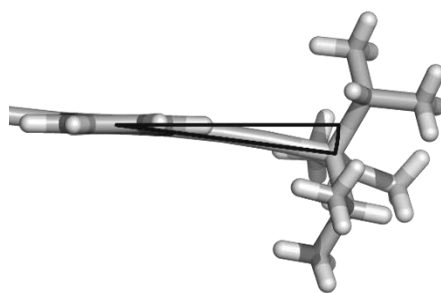
Als geeignete Kombination von Funktional und Basissatz wurde B3LYP/6-311+G\* ausgemacht. Vor allem bei Grenzorbitalenergien brachte eine Vergrößerung des Basissatzes keine wesentliche Veränderung. Die Korrelation berechneter LUMO-Energien mit experimentellen Reduktionspotentialen für literaturbekannte Azaacene und Acenachalcogendiazole konnte die erwartete Steigung von -1 und den Y-Achsenabschnitt von -4.8 eV gut reproduzieren, was die Gleichsetzung von LUMO-Energie und Elektronenaffinität für diese Klasse von Verbindungen bestätigt. Die B3LYP/6-311+G\*-Kombination wurde auch für die Berechnung von Transferintegralen bekannter (Tetraaza-)Pentacenderivate und Phenazinothiadiazole verwendet. Es wurde festgestellt, dass die LUMOs in der Regel ein deutlich größeres Transferintegral als die HOMOs aufweisen, was mit der HOMO-Knotenebene entlang der Acenachse erklärt werden kann. Die Aussagekraft der Transferintegralberechnungen steht und fällt allerdings mit der Annahme, dass im Bauteil dieselbe Morphologie wie im Einkristall vorliegt. Schon kleinste Änderungen können extreme Auswirkungen auf die Werte haben, wie die unterschiedlichen Kristallstrukturen für **1a** zeigen.

## 3.3. Modifizierung der Kristallstruktur

Wie in Kapitel 2.4 dargelegt, ist die Festkörperstruktur für die Leistungsfähigkeit organischer Halbleiter von entscheidender Bedeutung.

### 3.3.1. Größe der Seitengruppen

Nach Anthony *et al.* sind bei den Silylethynylacenen die Seitengruppen das bestimmende Element für die Kristallpackung.<sup>25,30,165</sup> Ein Vergleich der Kristallstrukturen von TIPSPEN **2a** und TIPSTAP **1a** ergibt eine beinahe identische Ziegelmauerpackung (Abbildung 20). Allerdings zeigt der Vergleich in Tabelle 3 auch, dass der Acenkern (C-C-Achse) bei **1a** aufgrund der Pyrazineinheiten um ca. 0.38 Å kontrahiert ist. Daraus kann die Hypothese abgeleitet werden, dass eine kleinere Silylgruppe zu noch besserer Packung beim TAP-Kern führt. Andererseits ist die Dichte von **1a** etwas höher, zu der vor allem die deutlich geringeren Ebenenabstände beitragen. Daraus



**Abbildung 24:** Darstellung des Winkels der Silylethynylachse mit der Acenebene bei **1a**.

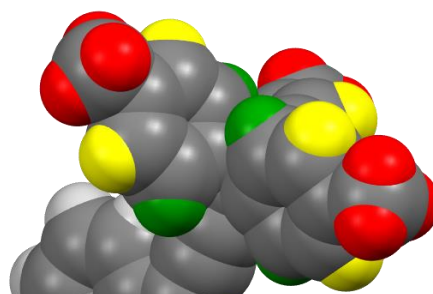


wiederum resultiert eine größere Verzerrung der Substituenten. Die Silylethynylachse bildet mit der Acenebene einen Winkel von  $7.6^\circ$ , während er bei **2a** nur  $6.2^\circ$  groß ist (Abbildung 24).

**Tabelle 3:** Vergleich der Kristallstrukturen von TIPSPEN **2a** und TIPSTAP **1a**. Die verschiedenen Überlappungsregionen sind in Abbildung 20 dargestellt.<sup>12,13</sup>

Eigenschaft	TIPSPEN <b>2a</b>	TIPSTAP <b>1a</b>
Länge des Acenkerns [Å]	12.20	11.82
Länge der Si-Si-Achse [Å]	11.78	11.79
Ebenenabstand der großen Überlappungsregion [Å]	3.40	3.37
Ebenenabstand der kleinen Überlappungsregion [Å]	3.32	3.26
Winkel zwischen Silylethynylachse und Acenebene [°]	6.2	7.6
Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.104	1.145

Eine kleinere Silylgruppe könnte deshalb zu einer optimierten Struktur führen. Zur rationalen Auswahl der Silylgruppe wurde zuerst ein Modell zur Abschätzung und Einordnung der Seitengruppengröße benötigt. Dazu wurden Kristallstrukturen bekannter Moleküle mit Silylethynylgruppen ausgewertet. Ein einfaches Modell zur Bestimmung der Größe geht von einer kugelförmigen Gestalt der Silylgruppe aus, mit dem Si-Atom im Mittelpunkt und den Protonen auf der Außenfläche. Die gefundenen Werte ergeben sich aus der Summe des mittleren Si-H-Abstands und des Van-der-Waals-Radius von Wasserstoff als Messgröße verwendet. Eine Variante davon ist ein Modell, bei dem nur die äußeren H-Atome zur Bestimmung herangezogen wurden. Besonders deutlich wird die Unterscheidung bei der  $\text{C}(p\text{Tol})_3$ -Gruppe (Abbildung 25). Während im ersten Modell alle H-Atome (rot, gelb, grün) einfließen, werden im zweiten Modell nur die roten betrachtet. Da die Kernpositionen von Wasserstoffatomen in Kristallstrukturen nicht exakt bestimmt werden können, weisen die Modelle einen kleinen intrinsischen Fehler auf, der allerdings nicht weiter ins Gewicht fallen sollte. In Tabelle 4 sind die gemessenen Größen für beide Modelle dargestellt.



**Abbildung 25:** Markierung der verschiedenen H-Atome einer  $\text{C}(p\text{Tol})_3$ -Gruppe.

**Tabelle 4:** Hypothetische Kugelradien der untersuchten Substituenten in Å.  $R_{vdW}$  = Van-der-Waals-Radius von Wasserstoff (1.10 Å). STAW = Standardabweichung.

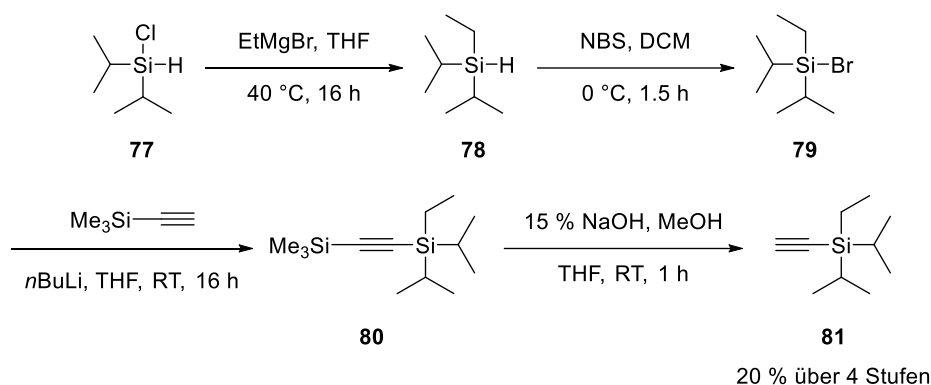
Substituent	Abkürzung	alle H + $R_{vdW}$	STAW alle H	äußere H + $R_{vdW}$	STAW äußere H
tBu	tBu	3.16	< 0.01	3.16	< 0.01
SiMe <sub>3</sub>	TMS	3.47	< 0.01	3.47	< 0.01
Si(tBu)Me <sub>2</sub>	TBDMS	3.96	0.02	3.96	0.02
SiEt <sub>3</sub>	TES	3.99	< 0.01	4.35	0.01
Si(iPr) <sub>2</sub> Et	DIPES	4.15	0.01	4.32	0.01
Si(iPr) <sub>3</sub>	TIPS	4.20	0.01	4.33	< 0.01
Si(tBu) <sub>3</sub>	TTBS	4.35	< 0.01	4.35	< 0.01
Si(iPr) <sub>2</sub> Nbd	DIPNBDS	4.57	0.02	4.68	0.02
Si(tBu) <sub>3</sub>	TIBS	4.75	0.02	5.27	0.03
Si(cPn) <sub>3</sub>	TCPenS	4.80	0.01	5.75	0.03
Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TTMSS	4.91	0.01	4.91	0.01
Si(Cy) <sub>3</sub>	TCHexS	5.08	0.01	6.01	0.01
C( $\rho$ Tol) <sub>3</sub>	TpTM	5.89	0.05	7.36	< 0.01

Alle Daten beruhen auf mindestens drei symmetrisch unterschiedlichen Silylgruppen. Die sehr kleinen Standardabweichungen belegen, dass die Substituenten tatsächlich relativ steife Gebilde sind. Ein Vergleich der beiden Methoden zeigt, dass die Variante, die nur die äußeren Wasserstoffatome betrachtet, keine gute Näherung ist, da zum Beispiel die TES-Gruppe hier einen größeren Radius als TIPS und DIPES und den gleichen wie TTBS aufweist. Andererseits tragen die innersten H-Atome in Gruppen wie TCHexS oder TIBS vernachlässigbar wenig zur hypothetischen Kugeloberfläche bei, was bei der ersten Variante völlig unberücksichtigt bleibt. Dennoch liefert diese Variante die einleuchtendere Reihenfolge. Da dieses einfache Modell ohnehin keinen Anspruch auf eine exakte Quantifizierung erhebt, sondern nur eine Abschätzung liefern soll, reicht die Genauigkeit aus.

### 3.3.2. Synthese weiterer Tetraazapentacen-Derivate

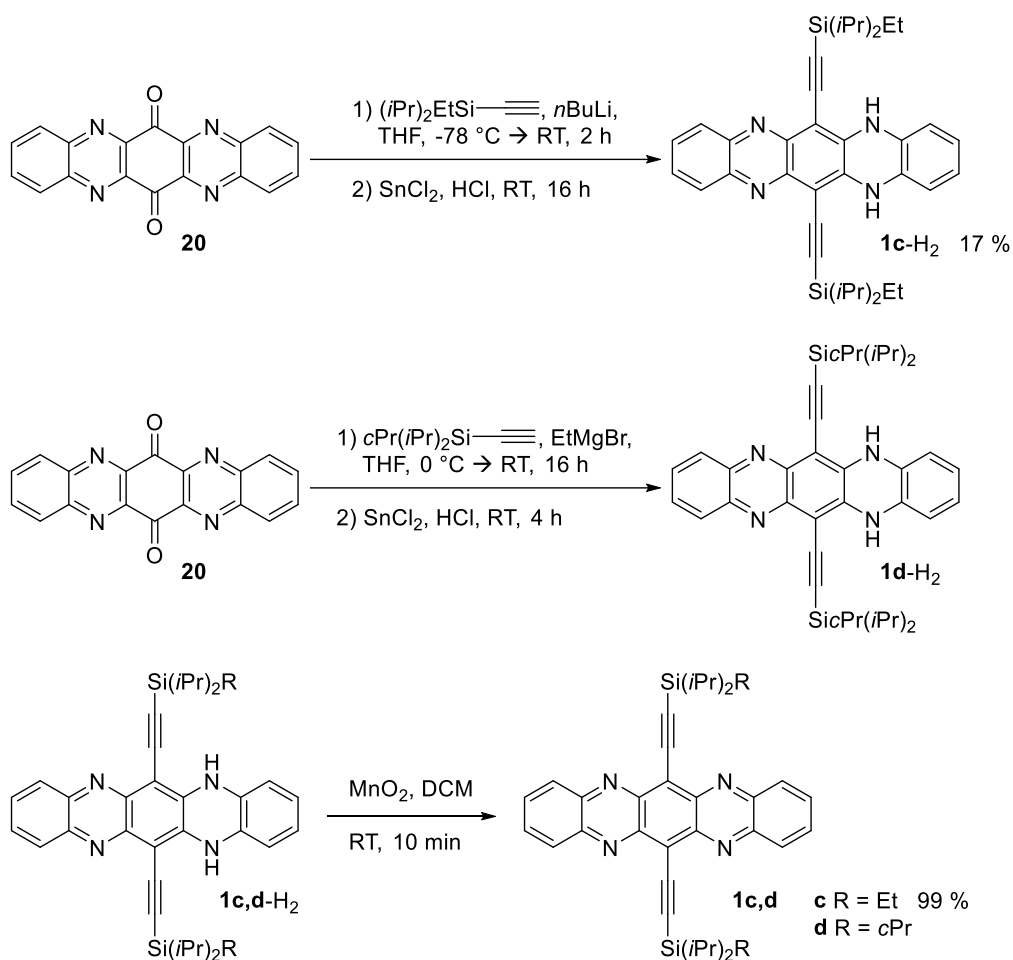
Diese Ergebnisse wurden zum Anlass genommen, zwei Tetraazapentacenderivate zu synthetisieren, die durch leicht veränderte Silylsubstituenten die Kristallstruktur variieren. Es wurden die Diisopropylethylsilylgruppe<sup>165</sup> (DIPES), die offensichtlich etwas kleiner als die TIPS-Gruppe ist, und die Cyclopropyldiisopropylsilylgruppe<sup>169,170</sup> (CPDIPS) ausgewählt. Während DIPES-Pentacen **2c** das einzige Derivat dieser Seitengruppe mit veröffentlichter Kristallstruktur war, gab es für CPDIPS-substituierte Systeme keine publizierten Kristalldaten, weshalb die Größe nicht vorhergesagt werden konnte. Das entsprechende CPDIPS-Acetylen wurde freundlicherweise von M. Payne zur Verfügung gestellt. Die Synthese des DIPES-Acetylen **81** wurde nach Anweisung von Anthony und Payne durchgeführt (Schema 17).<sup>171</sup>

Zunächst wurde kommerziell erhältliches Diisopropylchlorsilan **77** mit Ethylmagnesiumbromid umgesetzt. Das erhaltene Trialkylsilan **78** wurde mit NBS bromiert und sofort mit deprotoniertem TMS-Acetylen zu **80** reagiert. Die anschließende Entschützung mit wenig verdünnter Natronlauge führt zum terminalen Alkin **81**. Ein kritischer Schritt bei der Route war die NBS-Bromierung. Niedere Temperaturen und nur geringer Überschuss sollten verhindern, dass die Alkylgruppen bromiert werden. Die Empfindlichkeit des Produkts gegenüber Feuchtigkeit verhinderte eine ausführliche Aufarbeitung. NBS und Succinimid wurden durch Kühlen und Zugabe von Pentan ausgefällt, und durch schnelles Filtrieren entfernt. Dennoch verblieben Spuren von NBS oder Brom im Produkt, erkennbar durch eine gelbliche Färbung. Dadurch konnten im nächsten Schritt HBr oder Br<sub>2</sub> an die Dreifachbindung addieren. Diese Nebenprodukte mussten im letzten Schritt durch Säulenchromatographie mit reinem Petrolether als Laufmittel oder Kugelrohrdestillation aufwendig abgetrennt werden, was die Gesamtausbeute auf 20 % über vier Stufen deutlich verringerte.



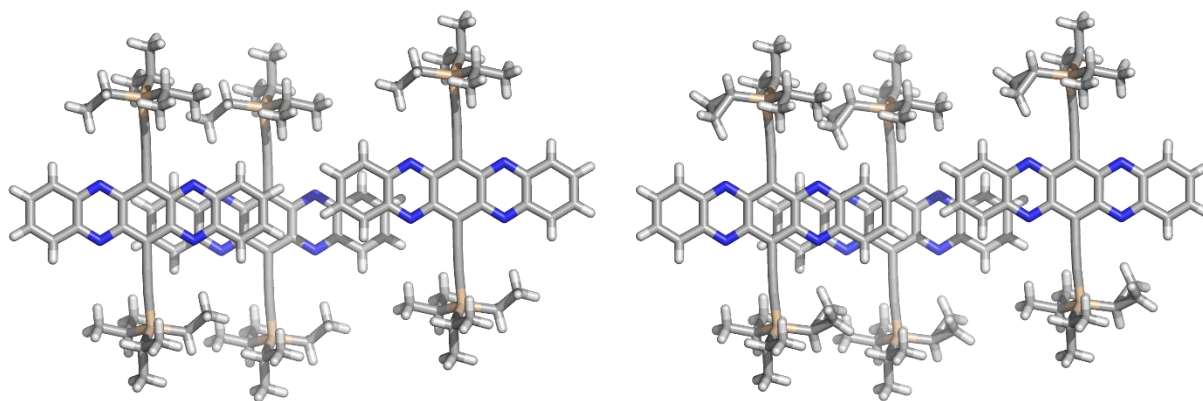
**Schema 17:** Darstellung des DIPES-Acetylens **81** nach Anthony und Payne.<sup>171</sup>

Die Synthese der ethynylierten Azaacene erfolgte nach der im Arbeitskreis gut etablierten Route (Schema 18): Zunächst wurde **81** bzw. CPDIPS-Acetylen mit *n*-BuLi oder EtMgBr deprotoniert und an das Tetraazapentacenchinon **20** addiert. Die anschließende Deoxygenierung mit einer gesättigten SnCl<sub>2</sub>-Lösung in zehnpromzentiger Salzsäure lieferte die rotfluoreszierenden *N,N'*-Dihydrotetraazapentacene **1c,d-H<sub>2</sub>**. Nach Oxidation mit aktiviertem Braunstein in DCM wurden die Zielmoleküle **1c,d** als grüne kristalline Feststoffe erhalten. Aufgrund von verunreinigtem Chinon **20** war die Ausbeute im Fall von **1d** so gering, dass außer einer Kristallstruktur keine weitere Analyse erhalten werden konnte. Zudem wurde die Substanz während meines Forschungsaufenthaltes in der Gruppe von John Anthony in Lexington, KY, USA synthetisiert. Den Rücktransport nach Heidelberg überstanden die Proben von **1d-H<sub>2</sub>** und **1d** nicht. Da die erfolgreiche Kristallstrukturanalyse als Ziel erreicht wurde und damit gleichzeitig die Identität des Produkts nachgewiesen wurde, wurde auf eine erneute Synthese verzichtet.



**Schema 18:** Ethinylierung von **20** und anschließende Oxidation zu **1c,d**.

Es war erwartet worden, dass die Reduktion der Freiheitsgrade bei der Cyclopropylgruppe im Vergleich zu Isopropyl eine leichte Verkleinerung des Radius zur Folge hat. Tatsächlich aber zeigte die Messung, dass die CPDIPS-Gruppe, zumindest unter Annahme der obigen Methode (Kapitel 3.3.1), mit  $4.22\text{ \AA}$  anstatt  $4.20\text{ \AA}$  einen etwas größeren Radius als TIPS besitzt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass gerade die Reduktion der Freiheitsgrade mit einer geringeren Flexibilität einhergeht, sodass sich die Cyclopropylgruppe nicht mehr so eng um das Si-Atom anordnen kann, sondern etwas in den Raum steht. Bei genauer Betrachtung der Alkylsubstituenten um das Si-Atom fällt auf, dass bei TIPSPEN **2a** und TIPSTAP **1a** jeweils zwei Methylgruppen von zwei verschiedenen Isopropylgruppen axial, also parallel zur Ethinylachse stehen (Abbildung 20). Bei **1c,d** dagegen befinden sich die Et- bzw. cPr-Reste in den Kristallen in äquatorialer Position (Abbildung 26). So steht nur eine Methylgruppe aus einem Isopropylsubstituenten axial, während alle anderen Alkylreste äquatorial zur Ethinylachse angeordnet sind.



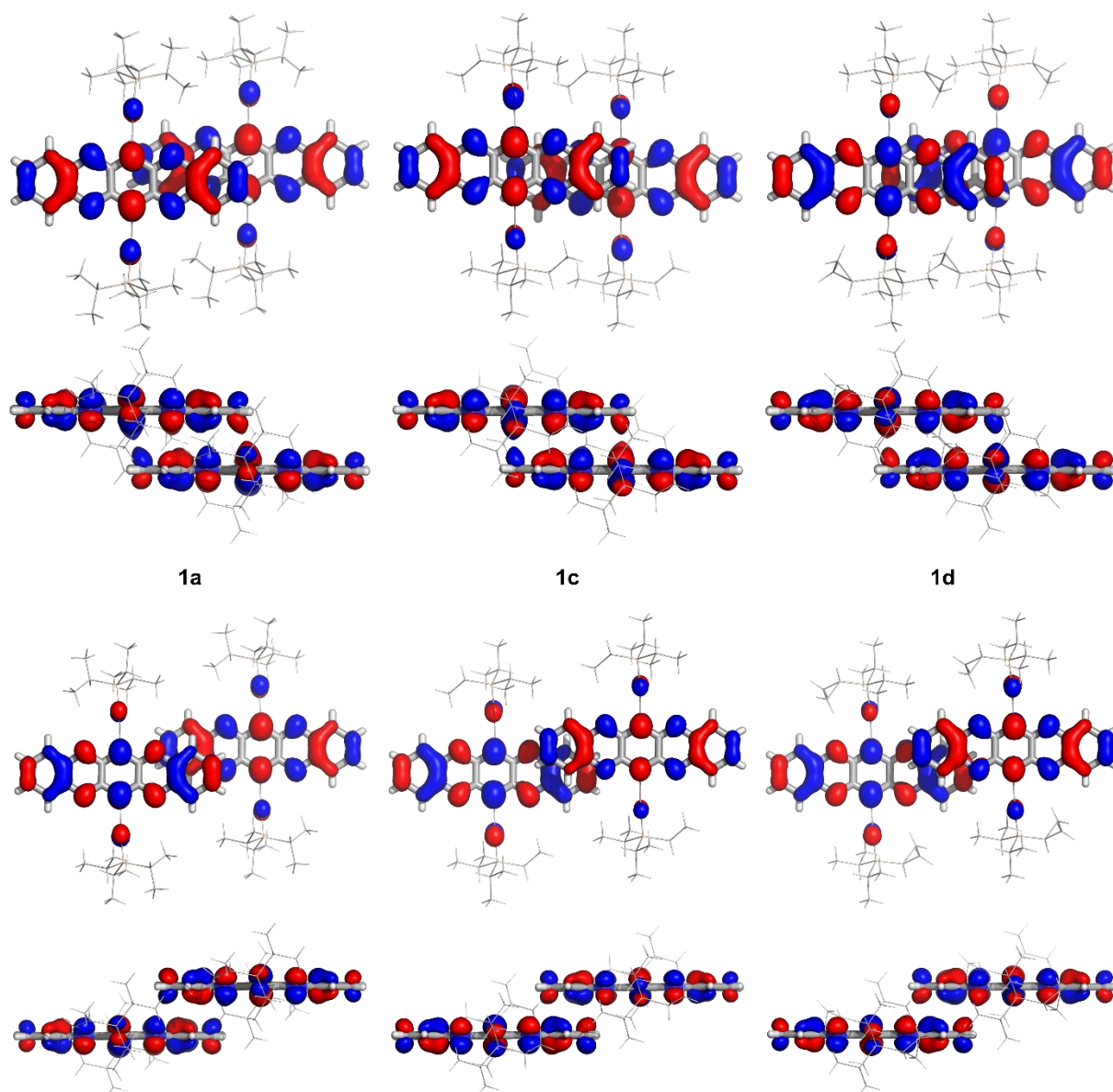
**Abbildung 26:** Große und kleine räumliche Überlappungsbereiche für DIPESTAP **1c** (links) und CPDIPSTAP **1d** (rechts).

Bezüglich des Acenkerns sind ebenfalls die beiden unterschiedlich großen Überlappungsbereiche zu erkennen. Die Unterschiede zu **1a** in der räumlichen Überlappung sind nur minimal, beim kleineren Bereich etwas deutlicher als beim großen. Die Dichte ist ein erster Anhaltspunkt für die Güte einer Kristallpackung. Tendenziell geht eine höhere Dichte mit einem kleineren Ebenenabstand und einem daher größeren Transferintegral einher. Bei beiden Derivaten ist die Dichte größer als bei **1c**, obwohl die Molmassen kleiner sind (Tabelle 5). Die Abstandsabhängigkeit des Transferintegrals ermöglicht den teilweisen Ausgleich einer kleineren räumlichen Überlappung durch einen geringeren Ebenenabstand. Bezüglich der Ebenenabstände verhält sich CPDIPSTAP **1d** ähnlich zu TIPSTAP **1a**: Der größere Überlappungsbereich zeigt auch einen größeren Ebenenabstand mit 3.35 Å (3.37 Å bei TIPSTAP), der andere liegt mit 3.20 Å (3.26 Å bei TIPSTAP) deutlich niedriger. Beim DIPES-Derivat **1c** hingegen drehen sich die Verhältnisse um: 3.21 Å für den größeren Bereich und 3.33 Å für den kleineren. Das bedeutet, dass bei **1c** die beiden positiven Effekte der größeren räumlichen Überlappung und der kleinere Ebenenabstand sich in einem Bereich addieren, für den anderen aber in Umkehrung die beiden negativen Effekte gelten. Dies sollte zu einem eher eindimensionalen Ladungstransport führen. Die generell kleineren Abstände spiegeln sich in den größeren Dichten wider. Diese wiederum führt dazu, dass die Silylgruppen sich in größerem Maße stören und deshalb mehr aus der Acenebene herausgedrängt werden. Der Winkel zwischen Silylethinyllachse und Acenebene beträgt 8.4° für **1d** und sogar 9.6° für **1c**. Die Berechnung der Transferintegrale liefert für den größeren Überlappungsbereich beim LUMO, das für den Elektronentransport relevant ist, eine Steigerung um 21 % für **1c** und 18 % für **1d** im Vergleich zu TIPSTAP. Beim HOMO hingegen steigt das Transferintegral um fast eine Größenordnung. Beim kleineren räumlichen Überlappungsbereich bleibt das HOMO-Überlappungsintegral dagegen ungefähr gleich, für das LUMO sinkt es aber um 32 % bei **1d** ab, bei **1c** bricht es auf minimale 2 % ein.

**Tabelle 5:** Vergleich der Kristalldaten von DIPESTAP **1c** und CPDIPSTAP **1d** mit TIPSTAP **1a**.

Eigenschaft		1c	1d	Zum Vergleich: 1a
Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]		1.173	1.211	1.145
Radius Silylgruppe [Å]		4.16	4.22	4.20
Ebenenabstand der großen Überlappungsregion [Å]		3.21	3.35	3.37
Ebenenabstand der kleinen Überlappungsregion [Å]		3.33	3.20	3.26
Winkel zwischen Silylethinyllachse und Acenebene [°]		9.6	8.4	7.6
Transferintegral [meV]	HOMO 1	104.1	116.1	13.2
	LUMO 1	222.3	218.0	184.4
	HOMO 2	4.6	3.4	3.1
	LUMO 2	1.7	42.5	62.2
Verhältnis HOMO 1/HOMO 2		22.6	34.4	4.26
Verhältnis LUMO 1/LUMO 2		131	5.13	2.96
Veränderung des LUMO- Transferintegrals im Vergleich zu TIPSTAP	großer Überlapp	+21 %	+18 %	
	kleiner Überlapp	-98 %	-32 %	

Eine Erklärung hierfür liefert die Betrachtung der Dimer-LUMOs (Abbildung 27): Beim großen Überlappungsbereich liegen die Orbitallappen mit gleichem Vorzeichen bei **1a** sowohl in axialer als auch in lateraler Richtung weniger optimal übereinander, während sie bei **1c,d** eine fast perfekte Übereinstimmung zeigen. Die laterale Verschiebung ist bei beiden kleiner als bei **1a**, ebenso ist die axiale Überschneidung größer. Der Preis dafür ist, dass im kleineren Überlappungsbereich das nächste Nachbarmolekül weiter nach außen gedrängt wird und das Transferintegral deshalb abnimmt, bis es beim DIPES-Derivat kaum noch konstruktive Überlappung gibt. Auch die laterale Verschiebung nimmt zu. Bei Betrachtung der Dimer-HOMOs fällt auf, dass die Wechselwirkung beim kleinen Bereich für **1a,d** so gering ist, dass die Energieaufspaltung zwischen HOMO und HOMO-1 kleiner als 0.6 meV ist. Tatsächlich sind die beiden Orbitale nahezu entartet. Für den Elektronentransport ist dies jedoch irrelevant.



**Abbildung 27:** LUMO-Darstellung der großen (oben) und kleinen (unten) Überlappungsbereiche für TIPSTAP **1a** (links), DIPESTAP **1c** (mittig) und CPDIPSTAP **1d** (rechts).

### 3.3.3. Fazit

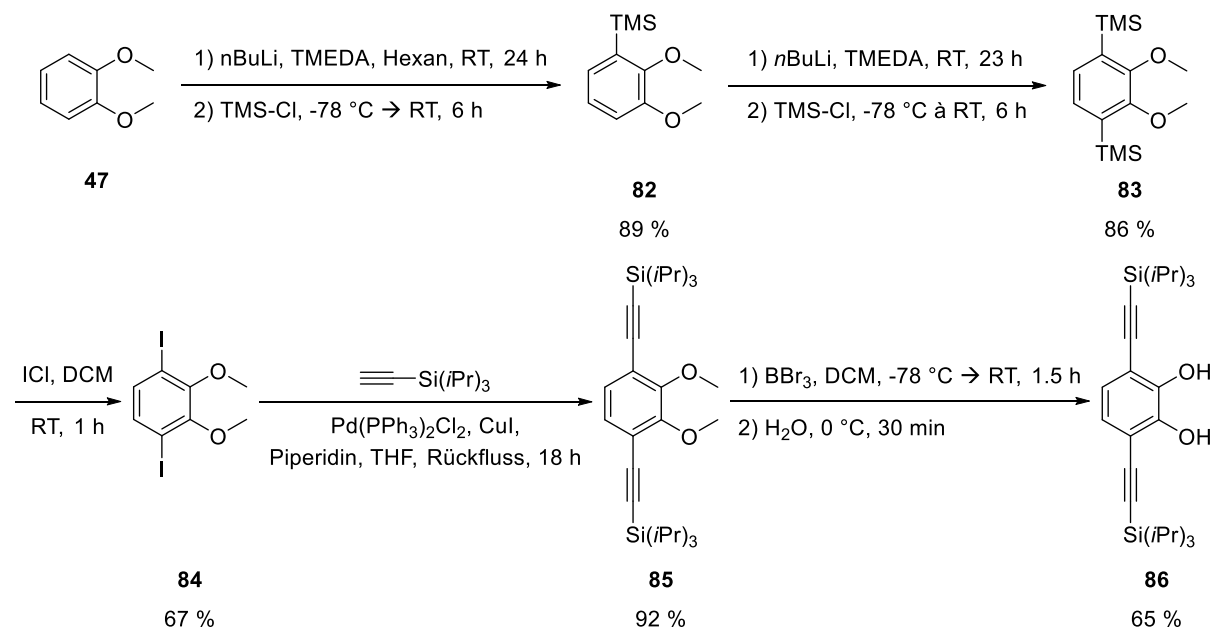
Sowohl die kleinere als auch die größere Silylgruppe führten zu einer Vergrößerung des LUMO-Transferintegrals beim großen Überlappungsbereich, aber zu einer teilweise dramatischen Abnahme beim kleineren Bereich. Somit konnte keine Verbindung mit möglichst gleich großen Transferintegralen zu erhalten, um so den zweidimensionalen Ladungstransport zu begünstigen. Beide Verbindungen **1c,d** stellen höchst wahrscheinlich ausgezeichnete eindimensionale Halbleiter dar. Das Problem dabei ist, dass die Leistungsfähigkeit im Bauteil daher stark von der Kristallisationsrichtung abhängt. Unter Laborbedingungen könnte der Anisotropie mit gezielter Ausrichtung der Kristalle bzw. Kristallite begegnet werden, bei einer praktischen Anwendung stellt dies aber ein Hindernis dar. Die Untersuchung in OTFTs steht noch aus.

### 3.4. Diazadioxaacene

Neue Struktur motive sind ein wichtiger Ansatzpunkt auf der Suche nach höheren Ladungsträgermobilitäten. Nachdem gezeigt werden konnte, dass Dihydotetraazaacene halbleitende Eigenschaften und trotz formaler Antiaromatizität hohe Stabilitäten zeigen,<sup>44,48,172</sup> stellen Diazadioxaacene mit den noch elektronegativeren Sauerstoffatomen eine logische Fortführung dieses Konzepts dar. Dafür wurde das modulare Baukastenprinzip zur kombinatorischen Synthese linearer Azaacene, das im Arbeitskreis Bunz bereits erfolgreich etabliert war, entsprechend erweitert.

#### 3.4.1. Synthese der Bausteine

Für die palladiumkatalysierte Kupplung mussten zuerst die zu den *ortho*-Diaminoaromaten analogen Catechole dargestellt werden. Das am einfachsten zugängliche Catechol **86** wurde ausgehend von einer literaturbekannten Route nach Zhu und Swager dargestellt.<sup>175</sup> Dafür wurde das kommerziell erhältliche Veratrol **47** mit *n*-BuLi in der Kälte deprotoniert und anschließend unter Erwärmung auf Raumtemperatur mit Trimethylsilylchlorid zum gewünschten Produkt **82** umgesetzt (Schema 19). Die in der Literatur beschriebene Ausbeute konnte mit 89 % bestätigt werden. Anschließend wurde die Reaktion mit **82** wiederholt, allerdings ohne zusätzliche Zugabe von Hexan.



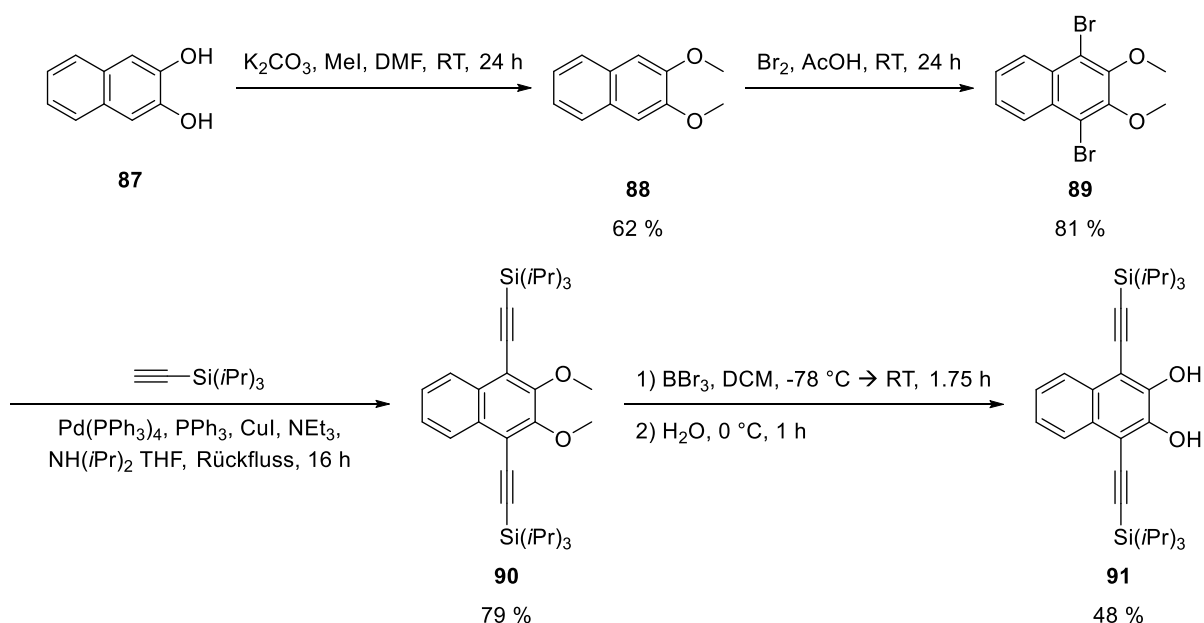
**Schema 19:** Synthese des Diols **86** ausgehend von Veratrol **47**.

Dabei wurde eine zweite Silylierung erreicht und **83** mit einer Ausbeute von 86 % erhalten. **83** wurde mit 2.1 Äquivalenten Iodmonochlorid (ICl) in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei die dihalogenierte Spezies **84** mit einer etwas schlechteren Ausbeute von 67 % erhalten wurde. Vermutlich wäre mehr ICl notwendig gewesen, da das äußerst



reaktionsfreudige Reagenz auch mit Spuren von Wasser oder anderen Nukleophilen reagieren kann oder nach längerer Lagerung nicht mehr der ursprünglichen Konzentration entspricht. Anschließend wurde die Sonogashira-Kupplung genutzt, um das diethynylierte Produkt **85** darzustellen. Als Base wurde Piperidin eingesetzt, das Katalysatorsystem bestand aus 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 mol% CuI und als Lösungsmittel wurde wasserfreies THF genutzt. Alle Komponenten wurden bei Raumtemperatur vermischt und durch dreimaliges Einfrieren und langsames Auftauen unter Vakuum entgast. Erst danach wurden 3 Äquivalente TIPS-Acetylen zum Start der Reaktion zugegeben. Nach 18 h Rückfluss konnte Produkt **85** mit einer sehr guten Ausbeute von 92 % isoliert werden. Als letzte Stufe musste nun noch die Entschützung der Methoxygruppen erfolgen. Hierfür wurde **85** mit 1.5 Äquivalenten Bortribromid in DCM unter Trockeneiskühlung umgesetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1.5 h wurde mit Eiswasser hydrolysiert und Catechol **86** mit 65 % Ausbeute erhalten. Die Reaktion bereitete einige Probleme aufgrund der geringen Stabilität des Catechols gegenüber Oxidation und der Empfindlichkeit der TIPS-Gruppen gegenüber starker Lewisäuren. Deshalb mussten die Bedingungen optimiert werden und erst die Verwendung eines Protokolls nach Vickery *et al.* lieferte eine zufriedenstellende Ausbeute.<sup>176</sup> Über die gesamte Syntheseroute von fünf Stufen ergab sich so eine Ausbeute von 31 %.

Für die Synthese des Dihydroxynaphtalins **91** wurde zunächst der Grundkörper **87** mit Methylgruppen geschützt. Die Reaktion wurde mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in DMF bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 20). Die Ausbeute war mit 62 % nur mäßig zufriedenstellend, allerdings war der Ansatz groß genug, dass die Reaktion nicht mit besseren Bedingungen wiederholt werden musste. Anschließend wurde **88** in Eisessig bromiert. Für eine gute Selektivität wurde die Reaktion im Dunkeln und bei Raumtemperatur durchgeführt, was eine gute Ausbeute von 81 % zur Folge hatte.

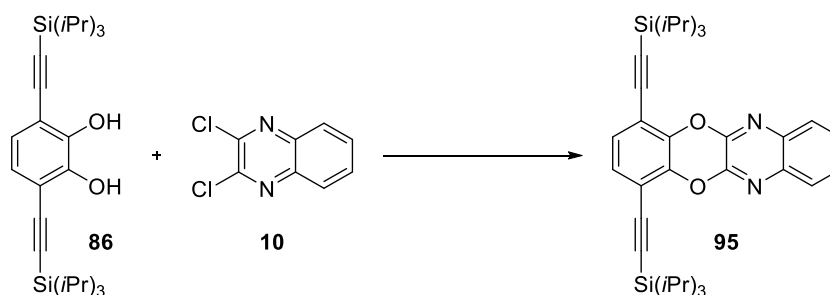


**Schema 20:** Synthese des Diols **91** ausgehend von Naphthodiol **87**.

Die nachfolgende Sonogashira-Kupplung bereitete einige Probleme. Zunächst wurde das im Arbeitskreis Bunz gut etablierte Protokoll mit (5 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 mol% CuI als Katalysatorsystem und NEt<sub>3</sub> als Base verwendet. Wie im Fall von **85** wurde auch hier der Ausschluss von Sauerstoff durch wiederholtes Einfrieren und langsames Auftauen unter Vakuum sichergestellt. Allerdings ist die oxidative Addition bedingt durch die im Vergleich zu Aryliodiden geringere Reaktivität und den elektronenschiebenden Effekt der Methoxygruppen deutlich verlangsamt, weshalb die Ausbeute sehr schlecht war. Es wurden hauptsächlich Edukt und wenig einfach ethyliertes Produkt isoliert. Erst die Verwendung einer Vorschrift nach Hundertmark *et al.* mit 2 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator mit zwei zusätzlichen Äquivalenten des Liganden zur Stabilisierung des Komplexes führten zum Erfolg.<sup>177</sup> Als Base wurde eine Mischung aus Triethylamin und Diisopropylamin eingesetzt. Dadurch konnte **90** mit einer Ausbeute von 79 % erhalten werden. Letztendlich mussten noch die Methoxygruppen entschützt werden. Dafür wurde entsprechend zu **86** wieder die Vorschrift nach Vickery *et al.* verwendet.<sup>176</sup> Allerdings waren hier die Ausbeuten etwas schlechter und **91** konnte zu 48 % erhalten werden. Insgesamt ergab sich so eine Ausbeute von ca. 19 % über vier Stufen. Vor allem die schlechte Ausbeute in der letzten Stufe gibt Anlass für zukünftige Verbesserungen. Der große Ansatz lieferte aber genügend Menge für alle folgenden Experimente, sodass eine weitere Optimierung der Route nicht notwendig war. Dennoch scheinen die Methylgruppen in diesen empfindlichen Molekülen nicht die optimalen Schutzgruppen zu sein. Aufgrund des *ortho*-Diol-Motivs bietet sich die Verwendung von cyclischen Acetalen als Schutzgruppe an, die unter brønstedsauren Bedingungen in der Regel leicht wieder geöffnet werden können. Beide Diole **86** und **91** können unter Luftausschluss bei -20 °C ohne nennenswerte Degradation mindestens zwei Jahre aufbewahrt werden. Damit sind sie stabiler als die entsprechenden Diamine.

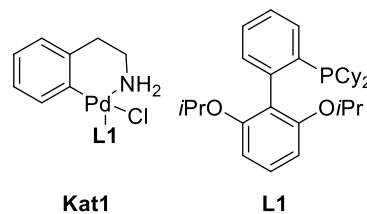
### 3.4.2. Synthese der Diazadioxaacene

Um die richtigen Bedingungen für die Kupplung der Diole mit aktivierten Dichloraromaten zu finden, wurde die Umsetzung von **86** mit Dichlorchinoxalin **10** als Testreaktion gewählt (Schema 21). Als Grundlage wurden die im Arbeitskreis wohlbekannteren analogen Reaktionen von aromatischen Diaminen mit **10** genommen.



**Schema 21:** Testreaktion für die Synthese der Diazadioxaacene.

Zunächst wurde **86** und **10** mit Cäsiumcarbonat im Mikrowellenreaktor bei 150 °C für 2 h in THF erhitzt. Dabei konnte eine Ausbeute von 21 % erreicht werden. Danach wurde die Reaktion unter Zusatz von 5 mol% **Kat1** wiederholt (Abbildung 28). Die Ausbeute erhöhte sich dadurch auf 37 %. Schließlich wurde noch eine Vorschrift aus der Buchwald-Gruppe verwendet.<sup>94</sup> Dabei wurde ein Katalysatorsystem aus 10 mol% CuI und 20 mol%  $\alpha$ -Picolinsäure, als Base Kaliumphosphat und als Lösungsmittel wasserfreies DMSO eingesetzt. Die Ausbeute betrug 45 % nach 24 h bei 90°C im Ölbad. In einer zu diesem Thema betreuten Bachelorarbeit wurden die Bedingungen für diese Reaktion genauer untersucht und optimiert.<sup>178</sup> V. Vasilenko hat durch den Wechsel auf ein 1:1-Gemisch aus Toluol und Dimethoxyethan (DME) bei einer Reaktionsdauer von 48 h bei 90 °C im Ölbad eine Ausbeute von 81 % erreicht. Die in Tabelle 6 gezeigten Ansätze wurden im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.



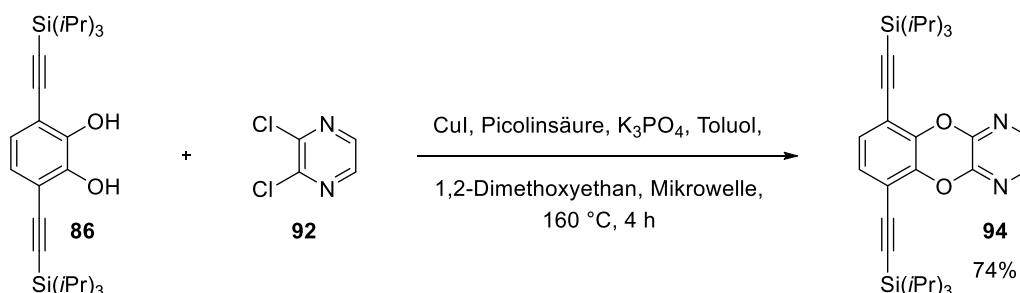
**Abbildung 28:** Der für die Kupplungen verwendete palladiumhaltige Präkatalysator **Kat1**, der den Liganden RuPhos (**L1**) enthält.

**Tabelle 6:** Ansätze zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der Kupplung von **86** und **10** zu **95**, durchgeführt von V. Vasilenko.<sup>178</sup> MWR = Mikrowellenreaktor.

Nr.	Katalysatorsystem	Base	Lösungsmittel	T [°C]	Dauer	MWR	Ausbeute
1	-	NEt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	-	90	72 h	✗	-
2	10 mol% CuI	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Toluol/DME (1:1)	90	72 h	✗	65 %
3	10 mol% CuI + 20 mol% $\alpha$ -Picolinsäure	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	DMSO	90	48 h	✗	49 %
4	10 mol% CuI + 20 mol% $\alpha$ -Picolinsäure	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Toluol/DME (1:1)	90	48 h	✗	81 %
5	10 mol% CuI + 20 mol% $\alpha$ -Picolinsäure	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Toluol/DME (1:1)	120	16 h	✓	70 %
6	10 mol% CuI + 20 mol% $\alpha$ -Picolinsäure	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Toluol/DME (1:1)	120	2 h	✓	65 %
7	10 mol% CuI + 20 mol% $\alpha$ -Picolinsäure	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Toluol/DME (1:1)	160	2 h	✓	74 %
8	5 mol% Kat1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4-Dioxan	120	16 h	✓	51 %
9	5 mol% Kat1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4-Dioxan	90	72 h	✗	62 %
10	5 mol% Kat1	NaOtBu	1,4-Dioxan	120	16 h	✓	39 %
11	5 mol% Kat1	NEt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	Toluol	120	16 h	✓	-
12	5 mol% Kat1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4-Dioxan	120	16 h	✓	37 %
13	5 mol% Pd(dba) <sub>2</sub> + 5 mol% tBuXPhos	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4-Dioxan	120	16 h	✓	55 %

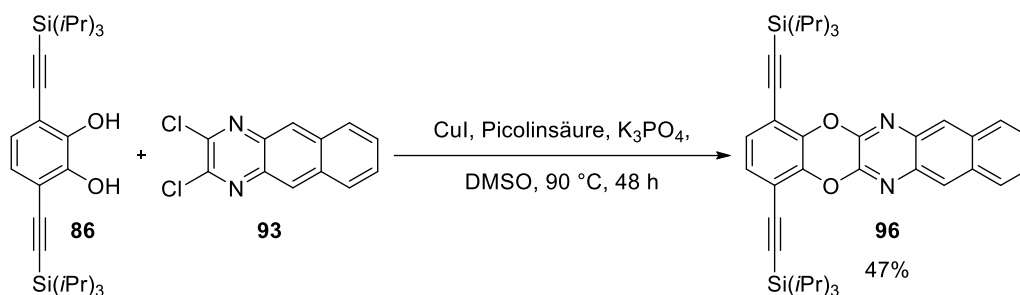
Da die Optimierung der Bedingungen zeitgleich oder erst später erarbeitet wurde, wurden die weiteren Diazadioxaacene mit den jeweils aktuell besten Bedingungen synthetisiert. Das

kleinste davon, **94**, wurde durch eine Mikrowellenreaktion analog zu Eintrag 7 in Tabelle 6, jedoch mit doppelter Reaktionszeit, erhalten. Diol **86** wurde mit Dichlorpyrazin **92** zu **94** umgesetzt (Schema 22). Die Ausbeute von 74 % entspricht der der Testreaktion.



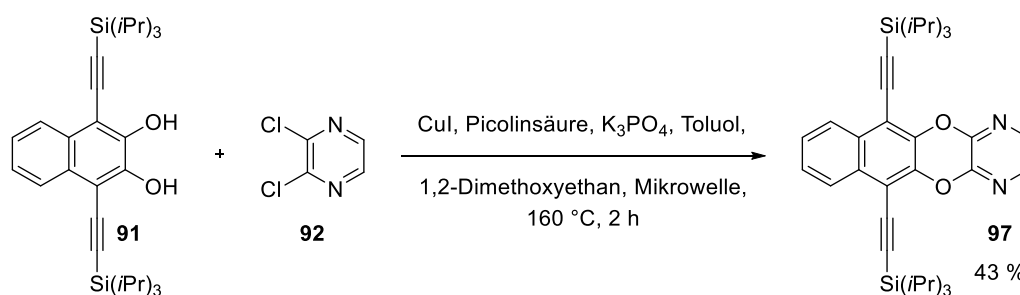
**Schema 22:** Reaktionsbedingungen zur Synthese von **94**.

Das größere Kongener **96** dagegen wurde entsprechend Eintrag 3 erhalten. Auch hier konnte die Ausbeute mit 47 % annähernd reproduziert werden (Schema 23).



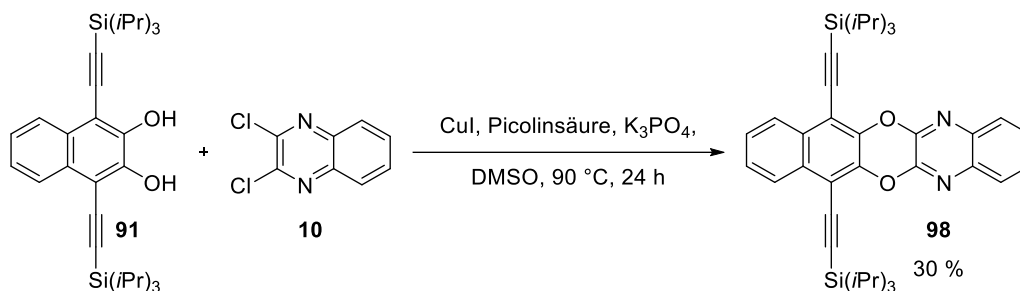
**Schema 23:** Kupplung von Diol **86** und Dichlorbenzochinoxalin **93** zu **96**

Wie **94** wurde **97** nach den Bedingungen von Eintrag 7 synthetisiert, jedoch war die Ausbeute hier mit nur 43 % deutlich niedriger (Schema 24). Eine längere Reaktionszeit von 4 h könnte auch hier notwendig sein, um den Umsatz zu erhöhen.



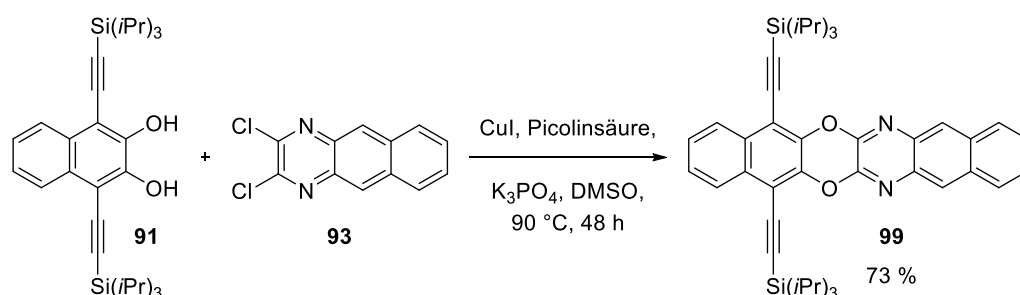
**Schema 24:** Synthese von **97** analog zu Eintrag 7 in Tabelle 6.

Dasselbe Problem trifft wahrscheinlich für die Synthese von **98** nach Eintrag 3 zu. Denn auch hier blieb die Ausbeute mit 30 % deutlich unter den Erwartungen zurück (Schema 25). Die Reaktionszeit war mit 24 h auch nur halb so lang wie in der Tabelle angegeben.



**Schema 25:** Reaktion von **91** mit **10** zu **98**.

Für die Synthese von **99** wurden dieselben Bedingungen verwendet wie für **96** und Eintrag 3 in Tabelle 6. Interessanterweise konnte das Produkt aber mit einer wesentlich besseren Ausbeute von 73 % isoliert werden (Schema 26).



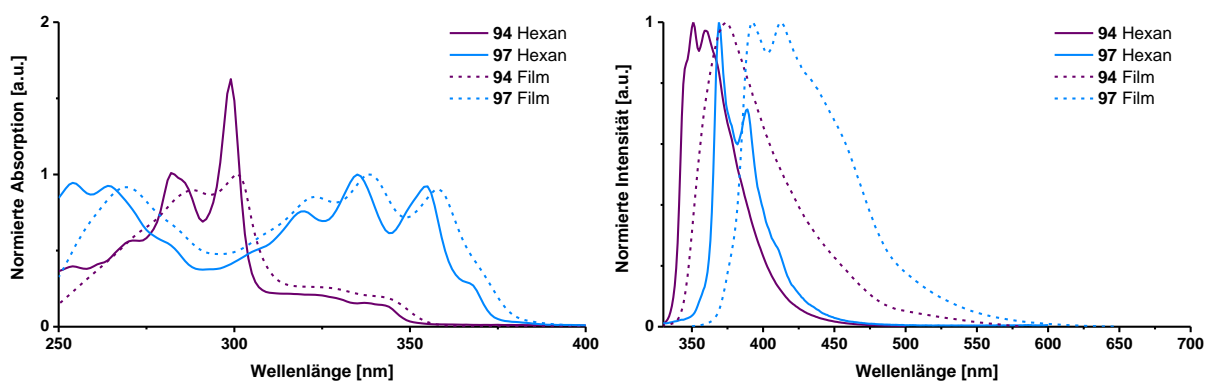
**Schema 26:** Reaktionsbedingungen zur Synthese von **99**.

Alle dargestellten Diazadioxaacene waren stabile, kristalline Verbindungen und konnten durch Chromatographie aufgereinigt werden.

### 3.4.3. Eigenschaften der Diazadioxaacene

#### Optische Eigenschaften:

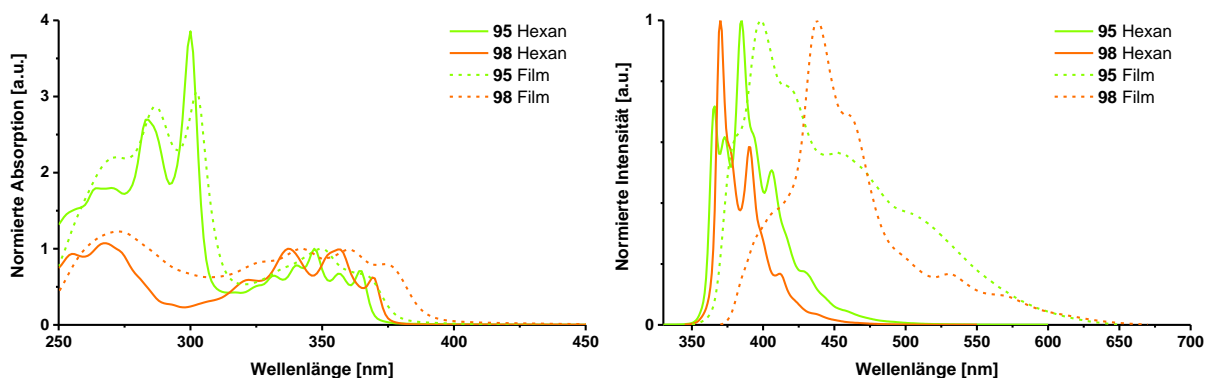
Im Festkörper sind die Verbindungen farblos bis leicht grünlich gefärbt und zeigen je nach Größe eine blaue bis grüne Fluoreszenz.



**Abbildung 29:** Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **94** (violett) und **97** (blau) in *n*-Hexan (durchgängige Kurven) und als Film (gestrichelte Kurven).

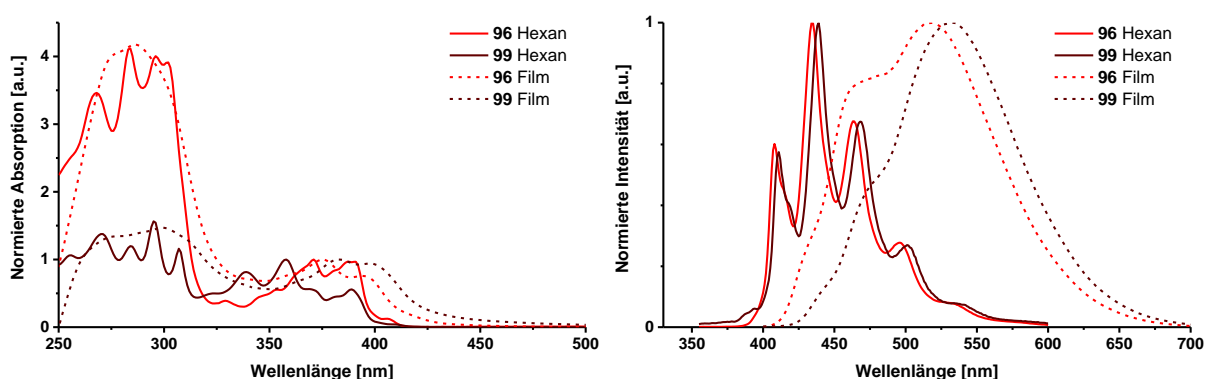
Obwohl die beiden aromatischen Molekülhälften durch den Dioxinring formal konjugativ überbrückt sind, werden bei den Diazadioxaacenen sowohl das Absorptions- als auch das

Emissionsmaximum von der größten ununterbrochenen Aceneinheit bestimmt, ganz ähnlich zu den isoelektrischen *N,N'*-Dihydrotetraazaacenen. Das führt dazu, dass **94** mit einem Benzol- bzw. Pyrazinring noch kein acenartiges Absorptionsspektrum mit der typischen fingerartigen Feinstruktur aufweist (Abbildung 29). Beim nächstgrößeren **97** ist dies dagegen schon angedeutet. Auch dessen Emissionsspektrum zeigt bereits eine ausgeprägte Feinstruktur.



**Abbildung 30:** Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **95** (grün) und **98** (orange) in *n*-Hexan (durchgängige Kurven) und als Film (gestrichelte Kurven). Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>179</sup> © 2013, American Chemical Society.

Bei den größeren Verbindungen treten diese Eigenschaften immer stärker zu Tage. Insbesondere die Emission wird nur vom Chinoxalinmotiv bestimmt, sodass sich die Fluoreszenzmaxima von **95** und **96** bzw. von **98** und **99** nur um wenige Nanometer unterscheiden und die Feinstrukturen fast deckungsgleich sind (Abbildung 30 und Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **96** (hellrot) und **99** (dunkelrot) in *n*-Hexan (durchgängige Kurven) und als Film (gestrichelte Kurven). Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>179</sup> © 2013, American Chemical Society.

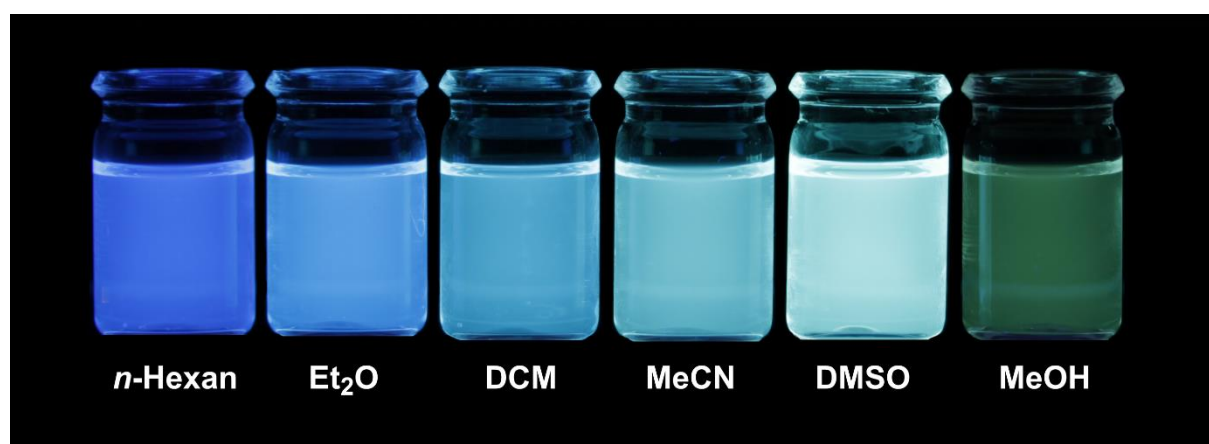
Wie für rigide Systeme erwartet ist die Stokes-Verschiebung klein, insbesondere für die Chinoxalinderivate **95** und **96**, wo sie nur 150 und 74  $\text{cm}^{-1}$  beträgt (Tabelle 7). Eine Ausnahme hiervon bildet **94** mit 4955  $\text{cm}^{-1}$ . Der große Wert rührt daher, dass dessen langwelligstes Absorptionsmaximum bei 299 nm liegt, die Absorption aber schon bei 350 nm einsetzt. Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_f$  zeigt die größten Werte für die Chinoxalinderivate **95** und **98**

und kleinsten für **96** und **99**, welche eine Benzochinoxalineinheit besitzen. Für die Fluoreszenzlebensdauer gilt genau das Umgekehrte. Bei der Absorption kann eine kleine bathochrome Verschiebung ( $\leq 5$  nm) beim Übergang von Lösungen zu dünnen Filmen beobachtet werden, nur bei **99** beträgt sie 33 nm. Da Absorptionsbanden von **99** bei 369 und 389 nm im Film mit Banden niedriger Intensität im Lösungsspektrum übereinstimmen, lässt sich diese Rotverschiebung wahrscheinlich auf diese vibronische Feinstruktur zurückführen. Im Gegensatz dazu zeigen die Fluoreszenzmaxima Rotverschiebungen von bis zu 100 nm für **99**. Dieser Effekt beruht auf der offenbaren Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper. Auch die breite Emission ohne ausgeprägte Feinstruktur deutet auf die Bildung von Excimeren hin.

**Tabelle 7:** Optische Eigenschaften der Diazadioxacene in *n*-Hexan. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>179</sup> © 2013, American Chemical Society.

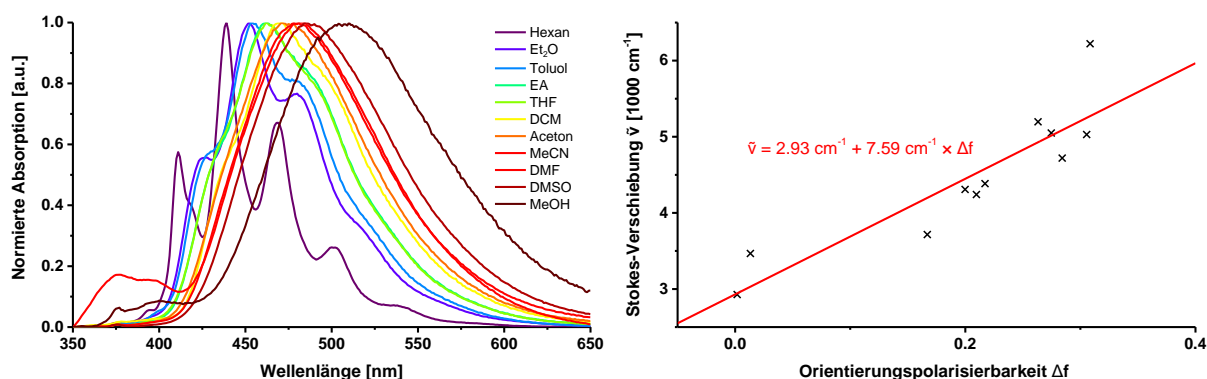
Verbindung	$\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Phi_f \pm 0.1$	$\tau_f$ [ns]	$\epsilon$ [ $\text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ]
<b>94</b>	299	351	4955	0.35	-	80000
<b>95</b>	364	366	150	0.39	2.36	13000
<b>96</b>	387	408	1330	0.16	5.28	15800
<b>97</b>	355	369	1068	0.32	4.18	32200
<b>98</b>	369	370	74	0.51	2.59	29300
<b>99</b>	389	411	1376	0.13	5.25	24700

Außerdem zeigen **96** und **99** eine ausgeprägte positive Solvatochromie von blau bis hellgrün. In Abbildung 32 sind Fotos einer verdünnten Lösung von **99** in Lösungsmitteln verschiedener Polarität bei UV-Bestrahlung ( $\lambda_{\max}=366$  nm) gezeigt.



**Abbildung 32:** Fotos von fluoreszierenden Lösungen von **99** in Lösungsmitteln verschiedener Polarität ( $c=2 \times 10^{-6}$  M), beleuchtet mit einer UV-Lampe ( $\lambda_{\max}=366$  nm). Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>179</sup> © 2013, American Chemical Society.

Der Farbeindruck wurde durch die Messung der Emissionsspektren bestätigt (Abbildung 33 links). Dagegen änderte sich das Absorptionsspektrum kaum.



**Abbildung 33:** Normierte Emissionsspektren von **99** in Lösungsmitteln verschiedener Polarität (links) und der entsprechende Lippert-Mataga-Plot (rechts). Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>179</sup> © 2013, American Chemical Society.

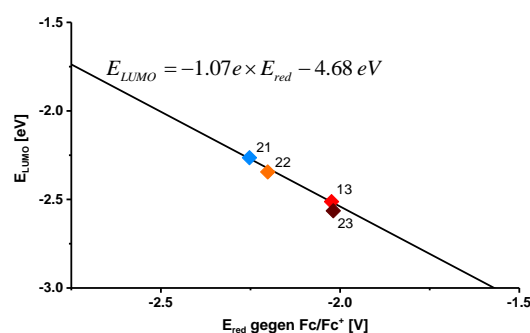
Deshalb wurde die Stokes-Verschiebung  $\tilde{\nu}$  gegen die Orientierungspolarisierbarkeit  $\Delta f$  aufgetragen (Abbildung 33 rechts). Die Werte können gut mit dem Lippert-Mataga-Modell beschrieben werden:<sup>180,181 182</sup>

$$\tilde{\nu} = \frac{2}{hc} \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} \Delta f + \text{Konstante, mit } \Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

wobei  $h$  die Plancksche Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\mu_E$  und  $\mu_G$  die Dipolmomente im angeregten bzw. Grundzustand,  $a$  der Radius der Kavität, in der sich der Fluorophor befindet,  $\varepsilon$  die Dielektrizitätszahl und  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels darstellen. Die große Abweichung von der Ausgleichsgeraden im Fall von Methanol ist erklärbar, da das Lippert-Mataga-Modell nur für aprotische Lösungsmittel gilt und Wasserstoffbrückenbindungen nicht beschreibt.

### Elektronische Eigenschaften:

Die Cyclovoltammetrie (CV) zeigt für **96-99** eine reversible Reduktion gegen Ferrocen, bei **94** und **95** lagen die Reduktionspotentiale zu nahe an der Zersetzungsgrenze des Lösungsmittels, um sie sicher zu bestimmen. Die gemessenen Werte betragen -2.25 V (**97**), -2.20 V (**98**), -2.02 V (**96**) und -2.02 V (**99**). Zur Umrechnung in die LUMO-Energie wurden die Reduktionspotentiale mit dem HOMO-Wert für Ferrocen von -4.8 eV verrechnet (Tabelle 8).<sup>161</sup> Daraus geht hervor, dass das Reduktionspotential von der Reduktion der

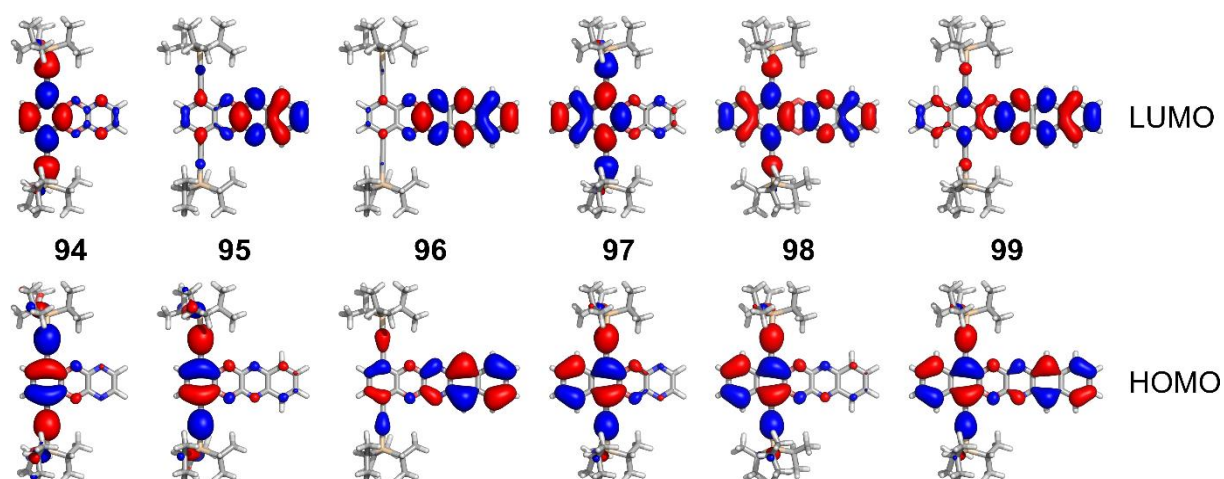


**Abbildung 34:** Vergleich der ersten Reduktionspotentiale mit den berechneten LUMO-Lagen. Die rote Gerade stellt die Standardkurve Kapitel 3.2.2 dar. Der Farbcode entspricht der Färbung der optischen Spektren (Abbildungen 29-31).

Pyrazinhälfte bestimmt wird, so können **96** und **99** mit einer Benzochinoxalineinheit wesentlich leichter reduziert werden als **95**, das nur einen einzelnen Pyrazinring besitzt. Auch diese Ergebnisse unterstreichen die bereits erwähnte elektronische Separation der Diazadioxaacene durch die Dioxinbrücke. Bei **99** konnte auch das erste Oxidationspotential



mit 0.64 eV gegen Ferrocen bestimmt werden. Die entsprechende HOMO-Energie von -5.44 eV liegt etwas über dem durch die optische Lücke bestimmten Wert von -5.88 eV. Die elektronischen Eigenschaften wurden per DFT-Rechnung untersucht. Dazu wurde die Struktur in TM mit BP86/def2-TZVP optimiert und per Frequenzanalyse auf imaginäre Schwingungen überprüft. Auf Basis dieser Geometrie wurden in G09 mit B3LYP/6-311++G\*\* die Orbitalenergien berechnet. Werden die berechneten LUMO-Werte (B3LYP/6-311++G\*\*) gegen die gemessenen Reduktionspotentiale aufgetragen (Abbildung 34), so liegen die Werte alle sehr dicht bei der Standardkurve, die anhand der oxidierten Azaacene aufgestellt wurde (Kapitel 3.2.2, Abbildung 19). Die bestätigt die Gültigkeit der für oxidierte Azaacene und Chalcogenadiazole aufgestellten Standardkurve auch für diese Verbindungen. Die ist bemerkenswert, weil die Reduktionspotentiale der zur Aufstellung der Kurve verwendeten Verbindungen nur bis -1.72 V reichen. Die Grenzorbitale von **94-99** sind in Abbildung 35 dargestellt. Bei Betrachtung der Diazadioxaacene kann man die Trennung in zwei aromatische Systeme erkennen, die über ein formal antiaromatisches  $8\pi$ -System verbunden sind. Sie gleichen damit den *N,N'*-Dihydroazaacenen, die in der Arbeitsgruppe bereits intensiv untersucht wurden.<sup>54,59,60</sup> Die Aufteilung in zwei elektronisch getrennte Hälften wird auch bei Betrachtung der Grenzorbitale deutlich, die in den meisten Fällen auf eine der beiden Seiten konzentriert sind (Abbildung 35). Die HOMOs sind meistens auf der ethinylierten Seite lokalisiert, nur im Fall von **96** liegen die größten Koeffizienten auf dem Benzochinoxalinteil. Bei **99** ist es über das Molekül verteilt. Bei **94** und **97** liegt auch das LUMO auf der ethinylierten Seite, während es bei **98** auf beiden Seiten homogen verteilt ist. Die LUMOs der anderen drei Verbindungen konzentrieren sich dagegen auf die stickstoffhaltige Molekülseite. Eine der Grundvoraussetzungen für ein großes Transferintegral und somit einen guten Ladungstransport ist, dass das HOMO (im Fall von Lochtransport) bzw. das LUMO (bei Elektronentransportmaterialien) so weit wie möglich über das ganze Molekül delokalisiert ist. Dies trifft allerdings nur auf das HOMO von **99** und das LUMO von **98** zu, weshalb diese beiden die vermutlich geeignetsten Kandidaten für die Anwendung in Bauteilen sind.



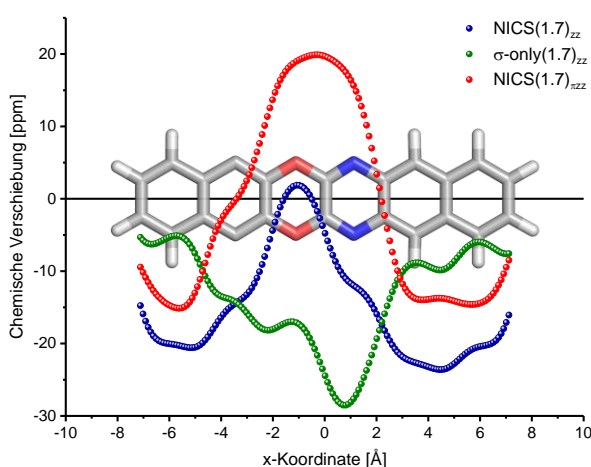
**Abbildung 35:** Grenzorbitale der synthetisierten Diazadioxaacene **94-99**.

Weiterhin ist die energetische Lage der Grenzorbitale für ein leistungsfähiges Bauteil entscheidend: Für Lochtransport wird eine hohe HOMO-Energie benötigt, für Elektronentransport sollte entsprechend die LUMO-Energie niedrig sein. In Tabelle 8 werden die berechneten Energien und Energielücken dargestellt und mit den experimentellen Daten verglichen. Während die LUMO-Werte immer ca. 0.3 eV höher als die CV-Daten liegen, stimmen die berechneten Lücken für die Naphthalindiol-Derivate **97-99** recht gut mit den experimentellen überein, für die Phenylendiol-Derivate **94-96** aber werden sie um bis zu 0.68 eV überschätzt. Das führt dazu, dass die HOMO-Energien für **95** und **96** um ca. 0.2 eV zu niedrig berechnet wurden, für **98** und **99** aber gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Außerdem sind die gezeigten LUMO-Energien für Elektronentransport relativ hoch, was sich negativ auf eine mögliche Bauteilleistungsfähigkeit auswirkt.

**Tabelle 8:** Berechnete und experimentelle elektronische Daten für **94-99**.  $LUMO_{CV} = -e \times (4.8 \text{ V} + E_{red})$ ;  $HOMO_{Opt} = LUMO_{CV} - \text{Lücke}_{Opt}$ ;  $\Delta Lücke = \text{Lücke}_{DFT} - \text{Lücke}_{Opt}$ .

Verbindung	$HOMO_{DFT}$ [eV]	$LUMO_{DFT}$ [eV]	$Lücke_{DFT}$ [eV]	$HOMO_{Opt}$ [eV]	$LUMO_{CV}$ [eV]	$Lücke_{Opt}$ [eV]	$\Delta Lücke$ [eV]
<b>94</b>	-6.31	-1.98	4.34	-	-	3.66 (339 nm)	0.68
<b>95</b>	-6.29	-2.21	4.08	-5.95	-2.55	3.40 (365 nm)	0.68
<b>96</b>	-6.04	-2.51	3.53	-5.86	-2.78	3.08 (402 nm)	0.45
<b>97</b>	-5.97	-2.26	3.71	-	-	3.41 (364 nm)	0.30
<b>98</b>	-5.94	-2.34	3.60	-6.04	-2.66	3.38 (367 nm)	0.22
<b>99</b>	-5.88	-2.56	3.31	-5.88	-2.78	3.10 (400 nm)	0.21

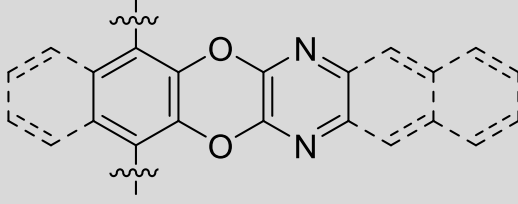
Wie oben erwähnt, stellen diese Strukturen formal antiaromatische  $4n\pi$ -Systeme dar. Zur Untersuchung der Aromatizität wurden NICS(1) $_{\pi zz}$ -Rechnungen mit Hilfe der Aroma-Software von Stanger *et al.* durchgeführt (Tabelle 9).<sup>140,143,145,146</sup> Die  $8\pi$ -Dioxinringe zeigen alle große positive Werte an, was dem erwarteten paratropen Ringstrom entspricht. Die anderen Ringe zeigen ein wechselndes Verhalten. Bei den Phenylenderivaten **94-96** besitzen die ethinylierten Ringe negative NICS-Werte zwischen -20 und -24 ppm. Diese Werte sind das Resultat der Überlagerung des diatropen Ringstroms des Benzolrings und des globalen paratropen Ringstroms aufgrund der  $4n\pi$ -Elektronenzahl. Benzol selbst besitzt ein Wert von -34 ppm.<sup>140</sup> Bei den Naphthalindiolderivaten **97-99** hingegen



**Abbildung 36:** Ergebnisse des NICS-X-Scans von **99**. Die Ethinyl-Seitengruppen am zweiten Ring von links wurden zur besseren Darstellung ausgeblendet.

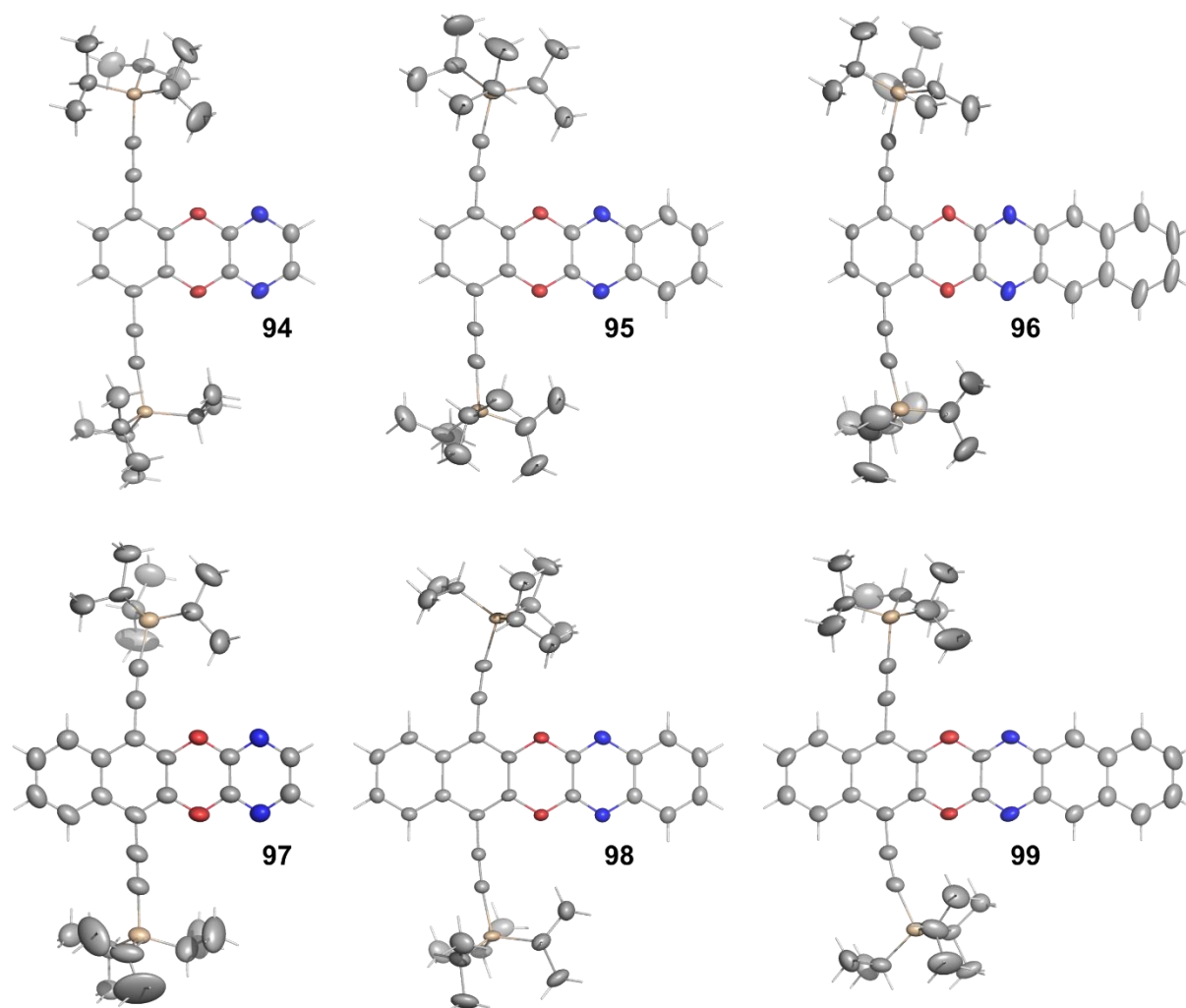
zeigen die äußeren Ringe auf der ethinylierten Seite stark negative Werte  $\leq -30$  ppm. Bei den direkt ethinylierten Ringen dagegen heben sich der diatrophe Naphthalin- und globale paratrophe Ringstrom ungefähr auf. Die stickstoffhaltigen Ringe der Pyrazinderivate **94** und **97** besitzen negative NICS-Werte, weil der große lokale diatrophe Ringstrom den paratropen Globalringstrom überwiegt. Die Chinoxalin- und Benzochinoxalinderivate zeigen ein anderes Verhalten: Hier sind die NICS-Werte für die Pyrazinringe stark positiv, für **96** und **99** sogar noch mehr als für **95** und **98**. Die weiteren Ringe dagegen zeigen die erwarteten stark negativen NICS-Werte. Trotz ihrer komplizierten elektronischen Struktur sind die Diazadioxaacene stabile und haltbare Verbindungen. In Abbildung 36 sind die Ergebnisse des NICS-X-Scans von **99** dargestellt. Dieser zeigt deutlich den Unterschied zwischen den  $\text{NICS}_{zz}$ - und  $\text{NICS}_{\pi zz}$ -Werten und veranschaulicht den Einfluss des  $\sigma$ -Gerüsts. Während alle Ringe außer dem Dioxinring einen negativen  $\text{NICS}_{zz}$ -Wert aufweisen, weist beim  $\text{NICS}_{\pi zz}$ -Wert auch der Pyrazinring auf starke Paratropizität hin.

**Tabelle 9:**  $\text{NICS}(1)_{\pi zz}$ -Werte von **94-99** (B3LYP/6-311+G\*) in ppm. Die Tabellenwerte gehören zu den jeweils darüberstehenden Sechsringen, sofern sie in der Verbindung vorhanden sind. Die Ethynylsilyl-Seitengruppen wurden zur besseren Darstellung ausgeblendet.

Verbindung						
<b>94</b>	-20.5	20.7	-24.7			
<b>95</b>	-20.8	40.4	22.0	-22.5		
<b>96</b>	-23.7	37.8	33.0	-33.0	-30.2	
<b>97</b>	-30.5	1.93	38.7	-13.0		
<b>98</b>	-31.1	-5.6	46.5	27.0	-22.8	
<b>99</b>	-33.2	-0.5	47.2	33.2	-32.6	-30.6

**Kristallstrukturen:**

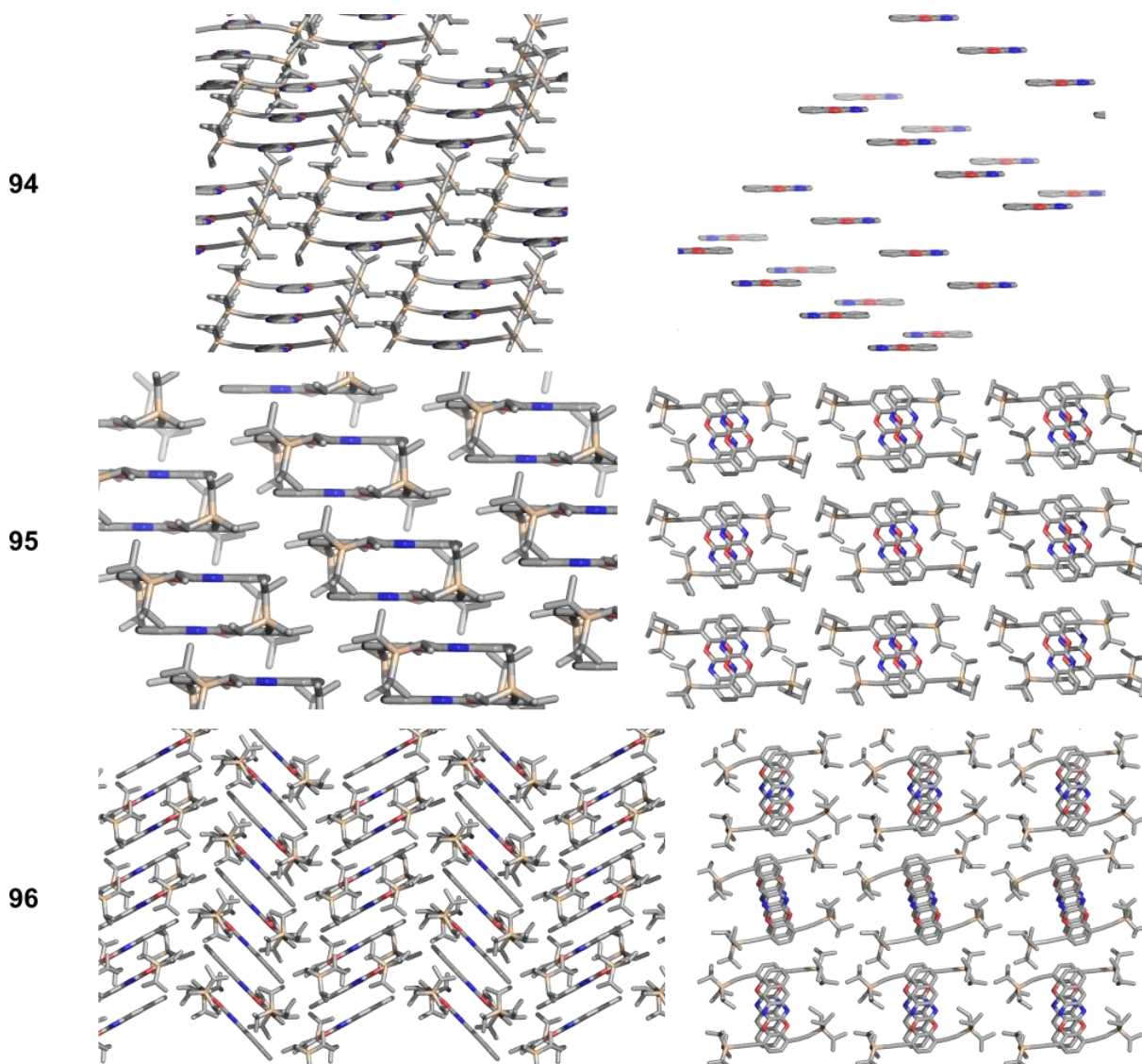
Von allen sechs Diazadioxaacenen konnten Kristallstrukturen erhalten werden. Die gemessenen Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den Strukturen aus den DFT-Rechnungen in der Gasphase überein. Tatsächlich sind die Acenkerne annähernd planar, nur **98** besitzt einen Knick über den Dioxinring von  $9.6^\circ$ .



**Abbildung 37:** Kristallstrukturen der synthetisierten Diazadioxaacene **94-99**.

Aufgrund von Packungseffekten sind die Ethinyleinheiten in Ethinylsilyl(hetero)acenen oft gebogen. Auch hier zeigen die großen Vertreter **96**, **98** und **99** besonders offensichtlich diese Biegung. Die genaue Packung der Moleküle unterscheidet sich hier von Verbindung zu Verbindung. So bildet **94** eindimensionale Stapel, allerdings zeigen die Acenkerne keine große Überlappung, da für diese Acengröße die TIPS-Gruppen zu groß sind (Abbildung 38). Der Ebenenabstand beträgt  $3.41 \text{ \AA}$  und die Siliziumatome sind um  $6.6^\circ$  und  $10.0^\circ$  aus der Acenebene gedrückt. **95** zeigt eine ähnliche Packung, allerdings mit größerem Überlapp durch die Bildung von entgegengesetzt angeordneten Molekülpaaren. Dadurch ergeben sich zwei Ebenenabstände mit  $3.42 \text{ \AA}$  für die Molekülpaare und  $3.18 \text{ \AA}$  zum nächsten, leicht seitlich verschobenen Paar. Die Si-Atome ragen um  $5.8^\circ$  und  $8.5^\circ$  aus der Acenebene heraus. **96**

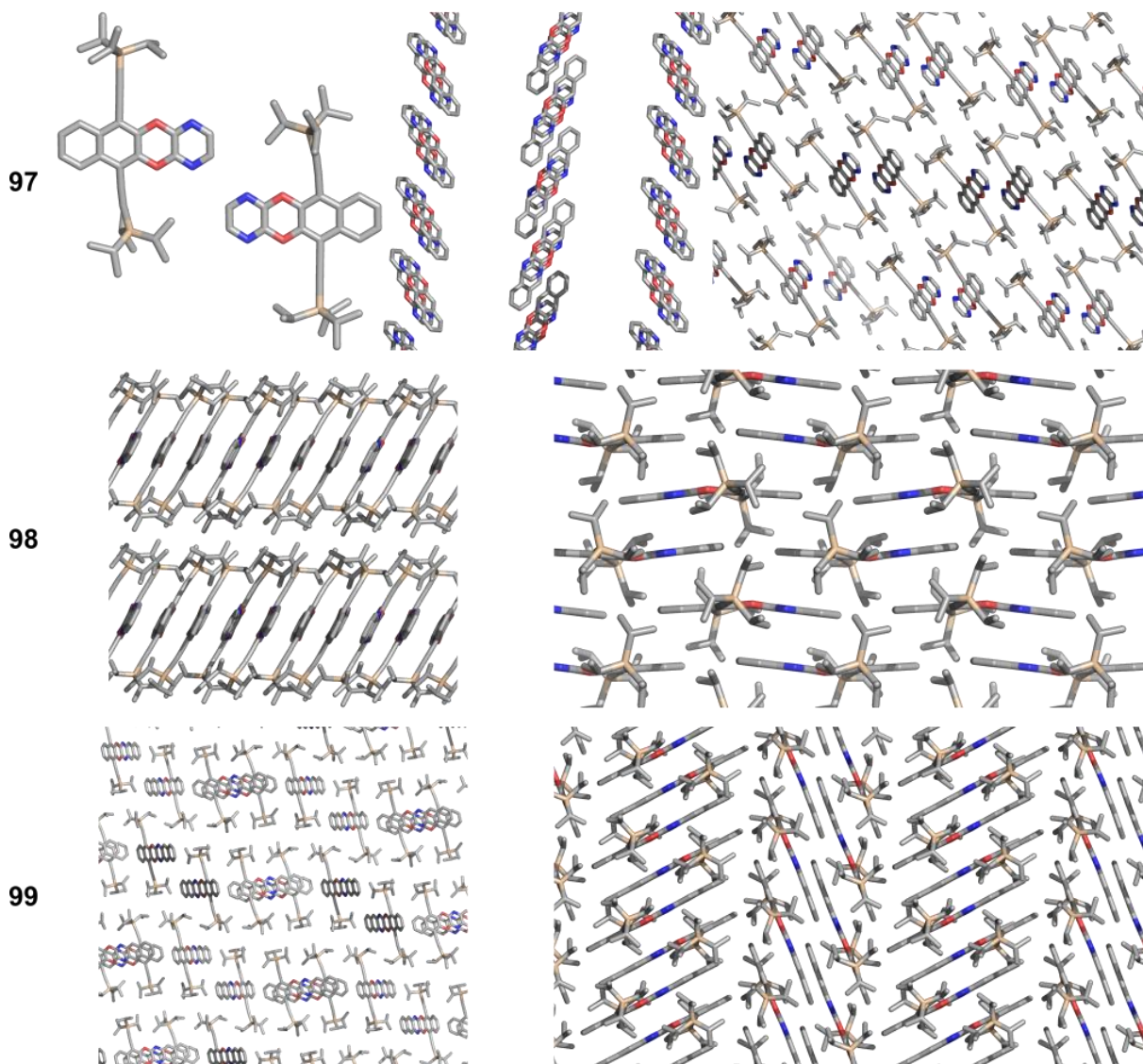
dagegen zeigt zwei eindimensionale Stapel, die im Fischgrätenmotiv zueinander angeordnet sind. In jedem Stapel liegen die Moleküle entgegengesetzt zu ihren Nachbarn vor. Dadurch ergeben sich für den ersten Stapel zwei Ebenenabstände von 3.40 Å und 3.36 Å und die Si-Atome zeigen um 1.7° und 10.0° aus der Acenebene. Im anderen Stapel ergeben sich Ebenenabstände von 3.35 Å und 3.47 Å und sehr kleine Winkel zwischen Acenebene und Si-Atomen von 0.1° und 2.8°.



**Abbildung 38:** Packung der Diazadioxaacene **94-96** im Kristall. Zur besseren Darstellung wurden die Wasserstoff-Atome, sowie in manchen Fällen die gesamte Ethinyl-Seitengruppe ausgeblendet.

Bei **97** dagegen lassen sich inversionssymmetrische Dimere am Pyrazinring mit einem CH-N-Abstand von 2.69 Å erkennen (Abbildung 39). Diese Dimere bilden wiederum eindimensionale Stapel, die fischgrätenartig zueinander stehen. Die Ebenenabstände betragen 3.47 Å und 3.40 Å, während die Si-Atome um 3.6° und 9.3° aus der Acenebene gedrückt werden. Trotz seiner abgeknickten Form zeigt **98** ein regelmäßiges Ziegelmauermotiv mit relativ kleinen Ebenenabständen von 3.35 Å und 3.34 Å. Die Winkel zwischen der Acenebene und den Si-Atomen betragen 4.2° und 5.5°. **99** weist eine ähnliche Packung wie **96** auf und zeigt ein

Fischgrätenmotiv. Hier sind allerdings nur in einem Stapel die Moleküle entgegengesetzt zu einander angeordnet, während sie im anderen Stapel alle gleich orientiert sind. In diesem ergibt sich ein Ebenenabstand von 3.40 Å und die Si-Atome ragen mit 6.3° und 10.4° relativ weit aus der Acenebene heraus. Im Stapel mit entgegengesetzt angeordneten Molekülen betragen die Ebenenabstände 3.36 Å und 3.37 Å. Die Si-Atome werden mit 2.2° und 5.0° weit weniger aus der Acenebene gedrückt.



**Abbildung 39:** Packung der Diazadioxaacene **97-99** im Kristall. Zur besseren Darstellung wurden die Wasserstoff-Atome, sowie in manchen Fällen die gesamte Ethinyl-Seitengruppe ausgeblendet.

Neben ausgedehnten Grenzorbitalen und der geeigneten Lage der Energieniveaus, ist es für einen effizienten Ladungstransport wichtig, dass das Überlappungsintegral benachbarter Moleküle im Festkörper groß ist, was wiederum durch eine große räumliche Überlagerung begünstigt wird. Hierfür eignen sich besonders die Packungen der großen Vertreter **96**, **98** und **99**.

### 3.4.4. Fazit

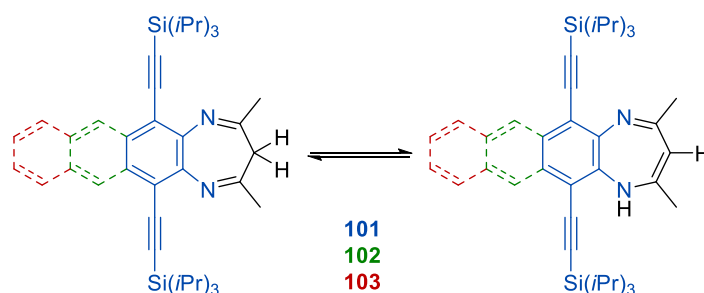
Eine neue Reihe löslicher und stabiler Diazadioxaacene konnte durch modulare Kupplung von aromatischen *ortho*-Diolen und Dichlorpyrazin, -chinoxalin und –benzochinoxalin dargestellt werden. Als beste Methode für diese Kupplung hat sich die günstige, kupferkatalysierte und basenvermittelte Reaktion nach Maiti und Buchwald erwiesen.<sup>93,94</sup> Sie ist sowohl der rein basenvermittelten Reaktion als auch der palladiumkatalysierten Kupplung überlegen. Die erhaltenen Heteroacene sind beständig, unter Laborbedingungen lagerbar und zeigen interessante Kristallpackungen. Die verminderte Konjugation durch den Dioxinring bewirkt eine Lokalisierung der Grenzorbitale auf größtenteils eine Molekülhälfte, woraus relativ LUMO-Energien resultieren. Im Gegensatz zu den vollständig konjugierten N-Heteroacenen könnten diese Moleküle als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Insbesondere die größte Verbindung **99** zeigt hier eine gleichmäßige Verteilung des HOMOs mit einem relativ hohen Energieniveau (Oxidation bei 0.64 V gegen Ferrocen) und eine geeignete Kristallstruktur.

## 3.5. Versuche zum Einbau von Siebenringen

Siebenringe stellen ein weiteres interessantes Konzept für die Acenchemie dar. Die ungerade Anzahl an C-Atomen im Gerüst führt zwangsläufig zu elektronisch modifizierten Strukturen. Außerdem steigt mit der Ringgröße auch der räumliche Überlapp und damit potentiell auch das Transferintegral.

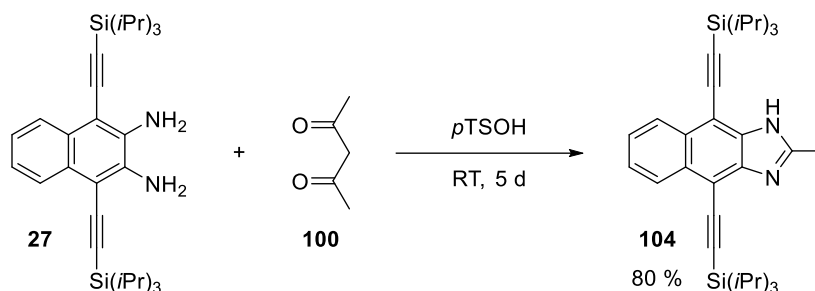
### 3.5.1. Acetylaceton-Derivate

Zunächst wurde versucht, die bekannte Kondensationsmethode der Azaacene für den Aufbau der Siebenringe zu adaptieren. Mit Acetylaceton **100** wurde ein zu den *ortho*-Chinonen homologes Strukturmotiv gewählt, um die Diazepine **101-103** zu erhalten (Abbildung 40). Diese Verbindungen sind aus elektronischer Sicht interessant, da durch Tautomerie ein zwar konjugiertes, aber formal antiaromatisches System entstehen kann. So ergab die Rechnung für **102** (B3LYP/6-311++G\*\*//B3LYP/6-311+G\*, TMS-Derivat), dass die iminartige linke Struktur um ca. 2.5 kcal/mol<sup>-1</sup> stabiler als die enaminartige rechte ist.



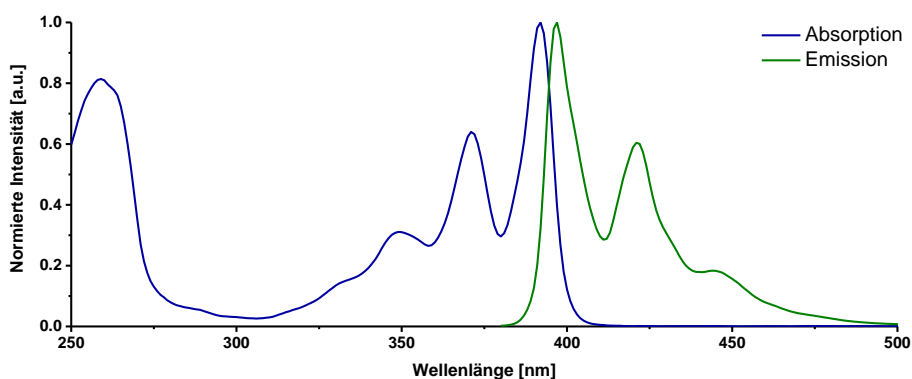
**Abbildung 40:** Tautomere Strukturformeln der angepeilten Diazepine **101-103**.

Unter den Standardbedingungen mit Essigsäure und **100** als Lösungsmittel wurde statt des Siebenrings das Imidazol **104** erhalten. Ähnliche Beobachtungen konnten von Mayo *et al.* gemacht werden.<sup>183</sup> Selbst wenn *para*-Toloulsulfonsäure (*p*TSOH) nur mit 10 mol% eingesetzt wurde, wurde **104** in 80 % Ausbeute erhalten (Schema 27). Die formal benötigte Acetyl-Einheit konnte also nicht von der Essigsäure stammen, sondern musste durch Spaltung von **100** gebildet worden sein.



**Schema 27:** Bildung des Imidazols **104** unter Säurekatalyse.

**104** ist ein schwach gelblich gefärbter Feststoff, dessen Absorptionsmaximum in Lösung bei 392 nm liegt. Mit  $\epsilon(392\text{nm}) = 90700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  ist das Absorptionskoeffizient sehr hoch. Eine kleine Stokes-Verschiebung von 5 nm sorgt für ein Emissionsmaximum bei 397 nm. Auch die Quantenausbeute liegt bei 59 % in einem relativ hohen Bereich. Sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsspektrum zeigen die für starre Systeme typische Feinstruktur.

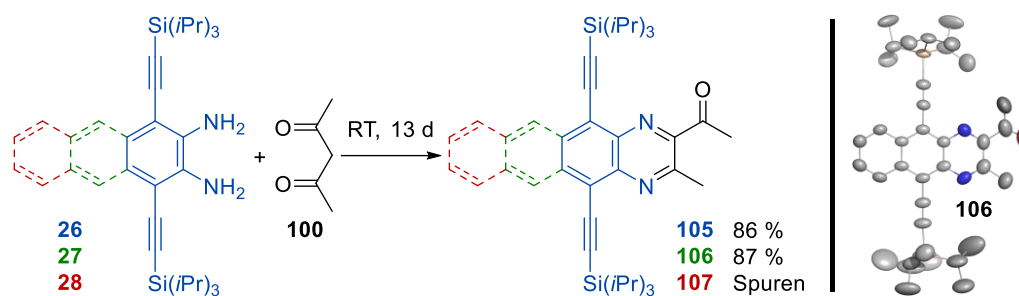


**Abbildung 41:** Absorptions- (blau) und Emissionsspektrum (grün) von Imidazol **104** in *n*-Hexan.

Aufgrund dieses Verhaltens wurde die Reaktion ohne Säurekatalyse durchgeführt. Dadurch wurde der Umsatz stark verlangsamt, doch die Imidazolbildung konnte unterdrückt werden. Aus demselben Grund wurden höhere Temperaturen ebenfalls vermieden. Wiederum wurde anstatt des Siebenrings eine andere Struktur erhalten. So bildeten sich Chinoxalinderivate, die einen Acetylrest und eine Methylgruppe tragen (Schema 28). Die Reaktionen mit den Phenylen- und Naphthalindiamin-Derivaten **26** und **27** lieferte die Chinoxaline **105** und **106** in sehr guten Ausbeuten. Die Struktur von **106** konnte per Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden. Beim Anthracendiamin-Derivat **28** hingegen konnten selbst nach 28 Tagen nur Spuren des Produkts nachgewiesen werden, gerade genug um Absorptions- und



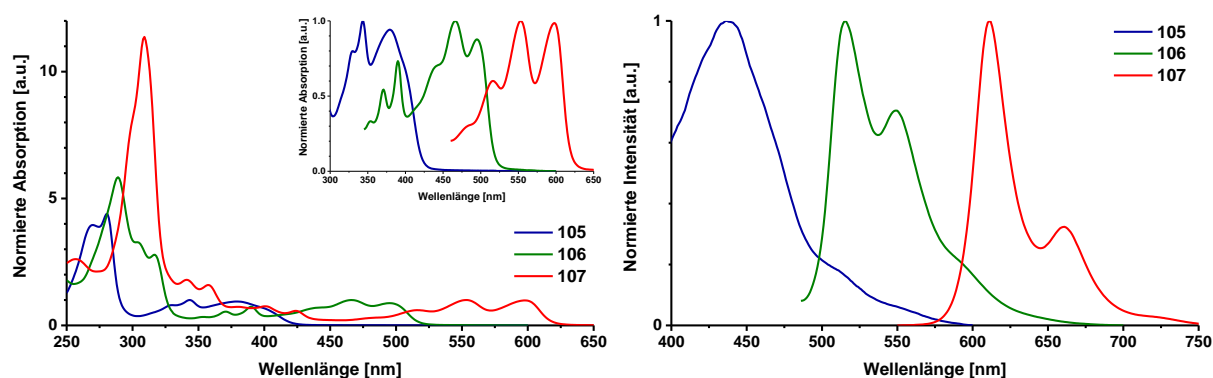
Emissionsspektren der Verbindung aufzunehmen. Zusätzlich wurden auch Spuren des entsprechenden Imidazols per UPLC/MS-Analyse gefunden.



**Schema 28:** Bildung der acetylierten Chinoxalin-Derivate ohne Säurekatalyse und Kristallstruktur von **106** (rechts).

Diese Art der Reaktion ist für Phenyldiamin bereits bekannt, allerdings nur für substituierte Acetylacetone. Denn während der Reaktion muss das C3-Atom des Acetylacetons oxidiert werden. Castillo *et al.* gewährleisteten dies durch den Einsatz von 2-Diazo-1,3-Dicarbonyl-Verbindungen.<sup>184</sup> Anil Kumar *et al.* bromierten an der C3-Position mit NBS,<sup>185</sup> während Wassermann und Pickett 1,3-Dicarbonyle mittels Fluoridionen und Singulett-Sauerstoff zu 1,2,3-Tricarbonyl-Verbindungen oxidierten.<sup>186</sup> Die lange Reaktionszeit und die Abwesenheit sonstiger Oxidationsmittel legen den Schluss nahe, dass auch hier Sauerstoff beteiligt ist, wohingegen Wassermann und Pickett ausdrücklich beschreiben, dass dabei ohne Fluoridionen keine Reaktion stattfindet.

In der Absorptionsspektroskopie sind die typischen Feinstrukturen zu erkennen und die langwelligsten Maxima verschieben sich von 379 nm im UV-Bereich für das kleine **105** über 495 nm für **106** bis 598 nm im Orangefarbenen für **107** (Abbildung 42). Ähnliches kann für die Emissionen beobachtet werden. Während die größeren **106** und **107** wiederum Feinstrukturen und Quantenausbeuten von 13 % bzw. 26 % zeigen, ist **105** kaum fluoreszent.



**Abbildung 42:** Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **105** (blau), **106** (grün) und **107** (rot) in *n*-Hexan. Im kleinen Ausschnitt links oben wurden zur besseren Übersicht nur die jeweils langwelligsten Banden dargestellt, die restlichen Bereiche wurden ausgeblendet.

Quantenchemische Berechnungen (B3LYP/6-311++G\*\*//B3LYP/6-311+G\*) ergaben für die relativ kleinen Diazaacene mit endständigen Pyrazinringen relativ niedrige LUMO-Werte, was am stark elektronenziehenden Acetylsubstituent liegt (Tabelle 10). Dieser beträgt für das

Tetracen **107** -3.38 eV, während er beim entsprechenden Dichlortetracen von Lindner *et al.* bei -3.22 eV liegt.<sup>53</sup> Der Vergleich mit dem Wert, der aus der Absorptionskante berechnet wird ( $Lücke_{opt}$ ) zeigt, dass die Rechnung die Bandlücke um etwa 0.2 eV überschätzt, wobei hier natürlich Experimente in Lösung mit Gasphasenrechnungen verglichen werden.

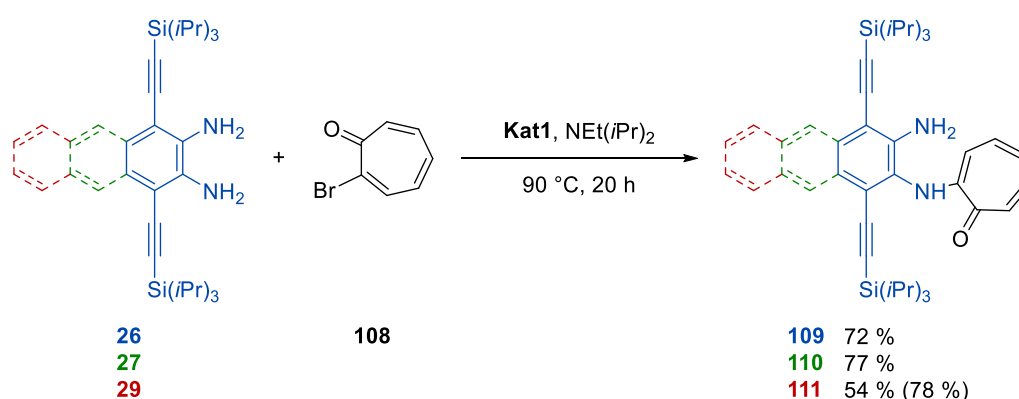
**Tabelle 10:** Optische und elektronische Eigenschaften der Acetylaceton-Derivate in *n*-Hexan.

Verbindung	$\lambda_{max,Abs}$ [nm]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$Lücke_{opt}$ [eV]	$\Phi_f$ [L×mol <sup>-1</sup> ×cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [L×mol <sup>-1</sup> ×cm <sup>-1</sup> ]	$E_{HOMO}^a$ [eV]	$E_{LUMO}^a$ [eV]	$Lücke_{DFT}^a$ [eV]
<b>104</b>	392	397	321	3.08	0.59	90700	-5.49	-2.14	3.34
<b>105</b>	379	437	3502	2.92	<0.01	15300	-6.31	-2.98	3.33
<b>106</b>	495	515	785	2.38	0.13	11300	-5.88	-3.22	2.66
<b>107</b>	598	611	356	2.00	0.26	- <sup>b</sup>	-5.55	-3.38	2.17

<sup>a</sup> Rechnungen wurden für die entsprechenden TMS-Derivate durchgeführt. <sup>b</sup> Aufgrund der geringen Ausbeute konnte für **107** kein exakter Extinktionskoeffizient ermittelt werden.

### 3.5.2. Tropon-Derivate

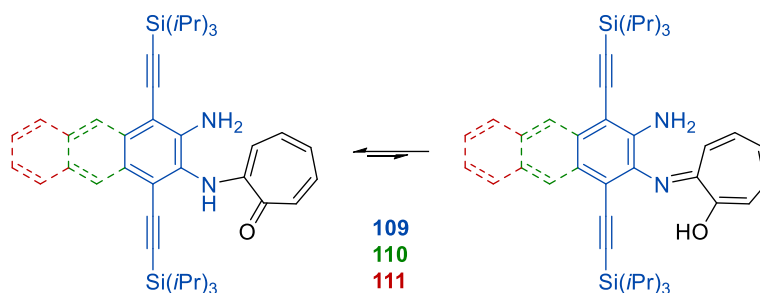
Da die Umsetzung mit Acetylaceton nicht zur Bildung der Siebenringe führte, wurde versucht Tropon-Derivate einzubauen, die diesen schon vorgeben. Kondensationsversuche mit  $\alpha$ -Tropolon ergaben keinen Umsatz. Deshalb wurde  $\alpha$ -Bromtropon **108** verwendet. Auch hier schlug die Reaktion unter sauren Kondensationsbedingungen fehl. Erst unter Palladiumkatalyse mit **Kat1** konnten im ersten Schritt die Verbindungen **109-111** in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 29). Im Fall von **111** war der Umsatz nach 20 h nicht vollständig. Es wurden 31 % des Diamins reisoliert. Die korrigierte Ausbeute lag damit im Bereich der kleineren Verwandten.



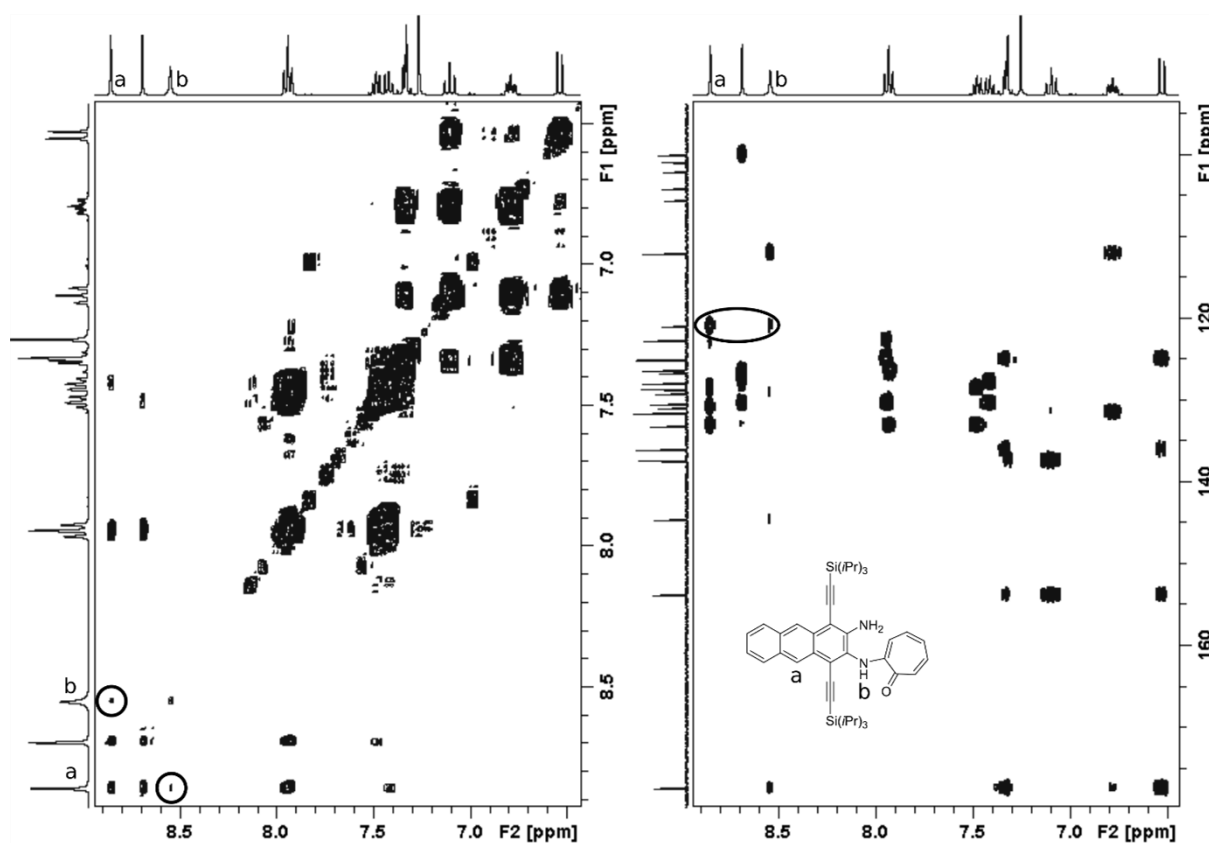
**Schema 29:** Darstellung der Verbindungen **109-111** durch Palladiumkatalyse.

Die entstandenen Aminotropone **109-111** bieten die Möglichkeit für eine Tautomerie (Abbildung 43). Laut 1D-NMR-Untersuchungen liegen die Substanzen in Lösung nur in einer Form vor, das Gleichgewicht lag also vollständig auf einer Seite. In den <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY-Spektren aller drei Verbindungen konnte jeweils eine schwache Kopplung des einzelnen protischen

H-Atoms mit einem Proton des aromatischen Systems entdeckt werden. Ebenso sind in den HMBC-Spektren Kopplungen der aromatischen Protonen und des einzelnen protischen H-Atoms mit demselben C-Atom zu erkennen. Diese Befunde sind in Abbildung 44 exemplarisch für **111** gezeigt. Daraus ergibt sich, dass die Keto-Enamin-Form (Abbildung 43, links) statt der Imin-Enol-Struktur vorliegt. Auch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311+G\*, TMS-Derivat) ergaben für **109**, dass die NH-Form um  $9.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  stabiler ist. Diese Erkenntnisse decken sich mit denen von Ito *et al.* für Anilintropone.<sup>187</sup>

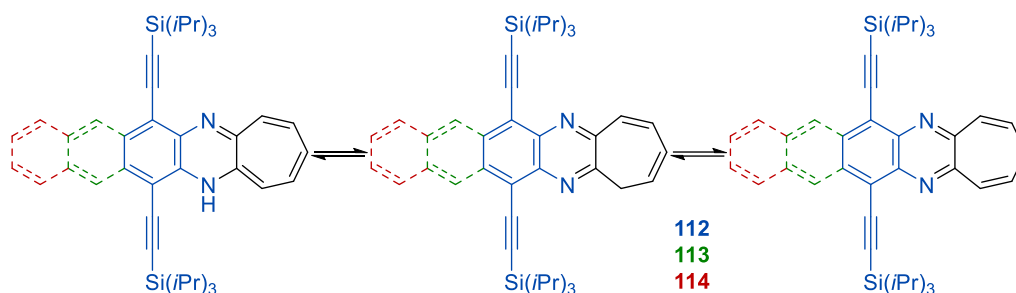


**Abbildung 43:** Tautomere der Zwischenprodukte **109-111**.



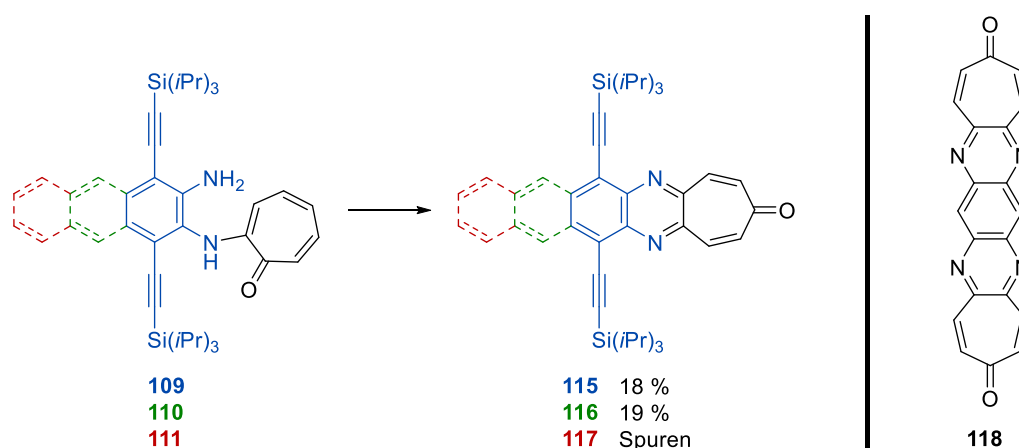
**Abbildung 44:**  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY- (links) und HMBC-Spektrum (rechts) von **111**. Die markierten Stellen kennzeichnen die entsprechenden Kopplungen, die Hinweise auf die NH-Form liefern.

Danach wurde im zweiten Schritt versucht, durch Ringschlusskondensation die Tropazine **112-114** zu erhalten (Abbildung 45).<sup>188</sup> Auch hier waren wieder mehrere Tautomere denkbar. Daher stellte das Studium der elektronischen Eigenschaften schon allein aus akademischer Sicht ein lohnenswertes Ziel dar.



**Abbildung 45:** Tautomere der Zielverbindungen **112-114** aus der Kondensation aus Diaminen mit Tropon-Derivaten.

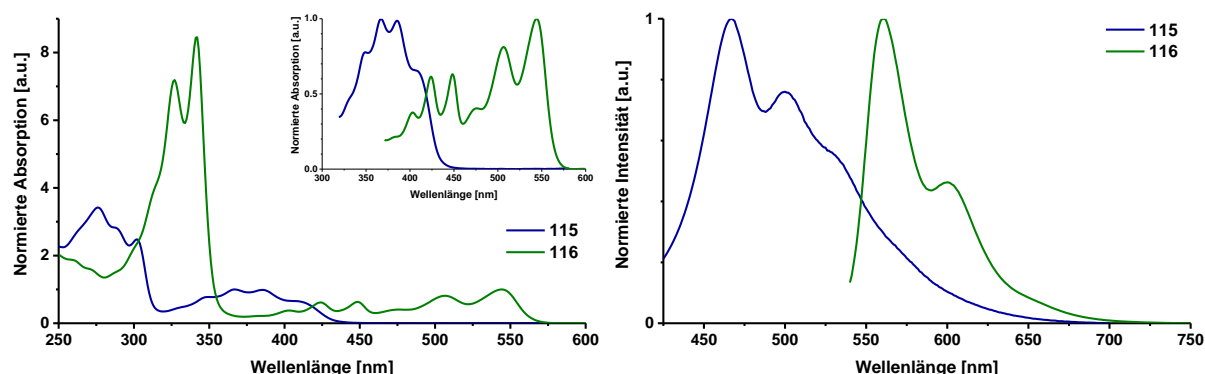
Allerdings erwies sich die Reaktion bei **110** als außerordentlich schwierig. So konnte erst nach einigen Tagen nennenswerter Umsatz beobachtet werden. Das erhaltene Produkte **116** stellt allerdings ein Oxidationsprodukte dar (Schema 30). **115** dagegen wurde mit der gleichen Ausbeute durch alleiniges Lagern auf der Laborbank erhalten. Ähnlich zu den Acetylaceton-Derivaten war das Anthracendiamin äußerst reaktionsträge, sodass **117** wiederum nur in Spuren per UPLC/MS-Analyse nachgewiesen werden konnte. Interessanterweise, konnten in keinem der Ansätze Spuren der gewünschten Verbindungen **112-114** nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass entweder die Oxidation vor dem Ringschluss stattfindet oder dass **112-114** zwar tatsächlich Zwischenstufen der Reaktion darstellen, aber der Ringschluss sehr langsam ist und **112-114** aufgrund der schnellen Oxidation nicht beobachtet werden können. Bei striktem Sauerstoffausschluss wurde keine Reaktion beobachtet. Wenn dagegen das Oxidationsmittel  $\text{MnO}_2$  anwesend war, konnten ebenfalls nur geringe Mengen des Produkts erhalten werden, während das restliche Edukt in einer Vielzahl von Nebenreaktionen zu einem undefinierten Produktgemisch abreagierte.



**Schema 30:** Ringschlussreaktion und Oxidation zu **115-117** (links). Struktur des Dions **118** nach Takeshita *et al.* (rechts).<sup>189</sup>

Die Bildung von **115-117** steht im Einklang mit der Synthese des Dions **118** nach Takeshita *et al.* durch Kondensation von Tetraaminobenzol mit *para*-Tropochinon.<sup>189</sup> *para*-Tropochinon wiederum kann ebenfalls durch Oxidation von  $\alpha$ -Tropolon mit  $^1\text{O}_2$  erhalten werden.<sup>190</sup> Dieser

Reaktionsweg erklärt analog zu den Acetylaceton-Derivaten die lange Reaktionszeit und dass die Zielverbindungen **112-114** nicht als Zwischenstufen nachgewiesen werden konnten.



**Abbildung 46:** Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **115** (blau) und **116** (grün) in *n*-Hexan. Im kleinen Ausschnitt links oben wurden zur besseren Übersicht nur die jeweils langwelligsten Banden dargestellt, die restlichen Bereiche wurden ausgeblendet.

**116** ist ein roter Feststoff, der in Lösung gelb fluoresziert. Das Absorptionsspektrum zeigt wieder die erwartete fingerartige Feinstruktur mit der  $\lambda_{\text{max,Abs}} = 544 \text{ nm}$  (Abbildung 46). Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 561 nm und sorgt für eine geringe Stokes-Verschiebung. Die Quantenausbeute beträgt etwa 38 %. Dagegen zeigt das kleine **115** eine andere Feinstruktur in der Absorption, sodass die langwelligste Bande nicht auch die intensivste davon ist, sondern nur als Schulter erkennbar ist, woher auch die ungewöhnlich große Stokes-Verschiebung rührt. Außerdem ist die Fluoreszenz von **115** aufgrund der geringen Quantenausbeute kaum messbar. Der Vergleich mit DFT-Daten (B3LYP/6-311+G\*, TMS-Derivat) zeigt wieder um 0.2 eV überschätzte Bandlücken (Tabelle 11). Das LUMO-Niveau des nur in Spuren erhaltenen **117** liegt mit -3.68 eV in einem Bereich, in dem es für n-Kanal-Anwendungen interessant wird.

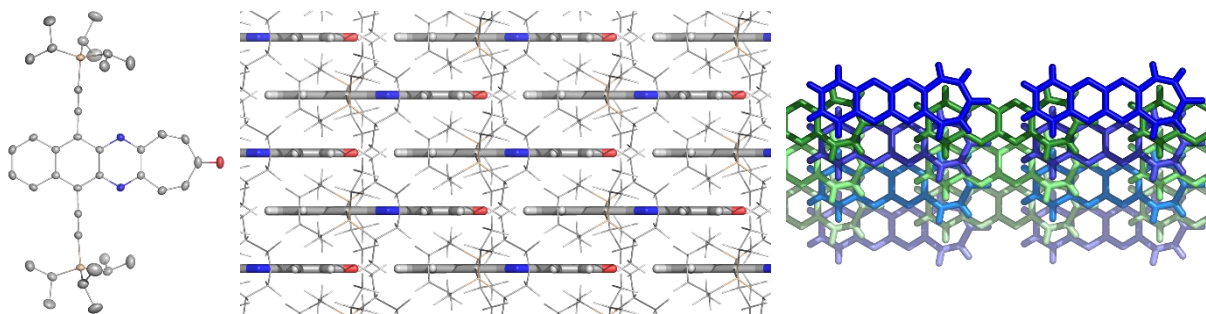
**Tabelle 11:** Optische und elektronische Eigenschaften der Tropon-Derivate in *n*-Hexan.

Verbindung	$\lambda_{\text{max,Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Lücke <sub>opt</sub> [eV]	$\Phi_f$ [L×mol <sup>-1</sup> ×cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$	E <sub>HOMO</sub> <sup>a</sup> [eV]	E <sub>LUMO</sub> <sup>a</sup> [eV]	Lücke <sub>DFT</sub> <sup>a</sup> [eV]
<b>115</b>	385	467	4561	2.84	<0.01	13600	-6.35	-3.36	3.00
<b>116</b>	544	561	557	2.19	0.38	12000	-5.93	-3.55	2.38
<b>117</b>	-	-	-	-	-	-	-5.61	-3.68	1.93

<sup>a</sup> Rechnungen wurden für die entsprechenden TMS-Derivate durchgeführt.

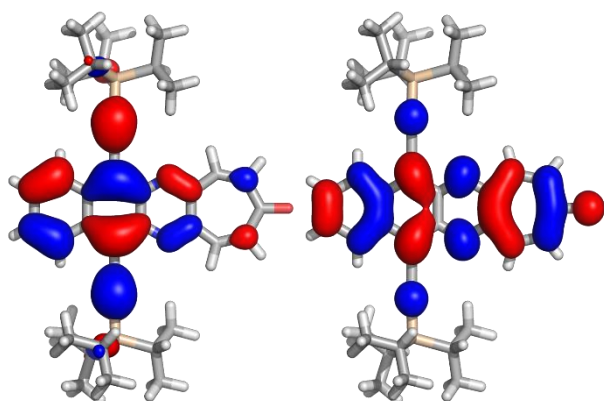
Von **116** konnte eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 47). Diese dient zum einen dem Strukturbeweis, zum anderen ist ein sehr regelmäßiges Ziegelmauermotiv erkennbar. Der Schichtabstand beträgt einheitlich 3.321 Å und alle räumlichen Überlappungsregionen sind identisch. Das Transferintegral beträgt für das HOMO somit 18.5 meV und für das LUMO 43.4 meV. Dieser Wert ist zwar nicht besonders hoch im

Vergleich zu TIPSTAP **1a**, jedoch sollte die symmetrische Packung für eine ausgeglichene zweidimensionale Leitung sorgen.



**Abbildung 47:** Kristallstruktur von **116** (links) und Packung im Ziegelmauermotiv (mittig). Im rechten Bild ist die laterale Verschiebung beim Überlapp zu erkennen. Zur besseren Übersicht sind die Ethinylseitengruppen in der Packung dünner gezeichnet oder ausgeblendet.

Die Verteilung der Grenzorbitale zeigt, dass das HOMO immer noch die Knotenfläche entlang der Acenebene besitzt und hauptsächlich auf den beiden Benzolringen und der Ethinylachse lokalisiert ist, das LUMO jedoch von einem beachtlichen Koeffizienten am Carbonylsauerstoffatom profitiert (Abbildung 48). Die exponierte Lage dieses Atoms hilft also das für ein so kleines Acengerüst gute Transferintegral zu realisieren.



**Abbildung 48:** Darstellung des HOMOs (links) und des LUMOs (rechts) für **116**. Beim HOMO ist eine Lokalisation auf die Ethinylachse und die Knotenebene entlang der Acenachse zu erkennen. Das LUMO zeigt eine gleichmäßige Verteilung durch einen deutlichen Koeffizienten am Carbonylsauerstoffatom.

### 3.5.3. Fazit

Versuche, durch Kondensation Siebenringe in Azaacene einzuführen, schlugen unter den etablierten Bedingungen fehl. Durch langsame Oxidation der Edukte, vermutlich durch  $^1\text{O}_2$ , konnten die interessanten Verbindungen **105-107** und **115-116** erhalten werden. Zum einen wurden Chinoxalin-Derivate mit Acetylsubstituenten erhalten, zum anderen wurden Chinoxalotropone erhalten, die eine auf der Acenachse liegende Carbonylfunktion tragen. Besonders die letzteren Verbindungen zeigen interessante Eigenschaften. **116** weist eine sehr symmetrische Kristallpackung auf, was wichtig für einen gleichmäßigen zweidimensionalen Ladungstransport ist. In Zukunft kann versucht werden die Verbindungen **115-117** durch optimierte Bedingungen gezielt herzustellen. Auch Takeshitas Dion **118** ist prädestiniert für die Funktionalisierung für eine gute Kristallpackung und Flüssigprozessierung. Die exponierte Lage der Carbonylfunktionen bietet zudem die Möglichkeit, durch Dimerisierung *via* McMurry-

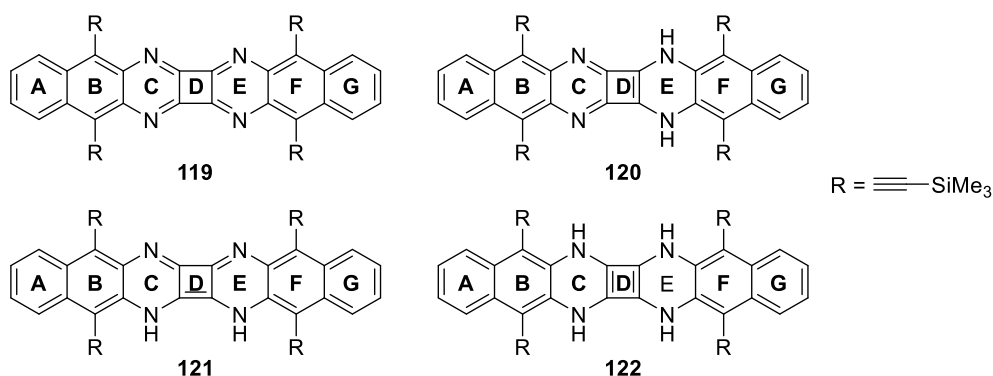
Reaktion sehr große konjugierte Systeme aufzubauen oder andere Postfunktionalisierungen vorzunehmen.<sup>191</sup>

### 3.6. Symmetrische Tetraazabiphenylene

Ein weiteres Strukturmotiv, das bisher kaum bei N-Heteroacenen untersucht wurde, stellen Biphenylene dar.<sup>192-195</sup> Ebenso wie der Dioxinring der Diazadioxacene stellt ein Cyclobutadienring eine Unterbrechung des aromatischen Systems dar. Daraus resultiert eine formale Antiaromatizität des Gesamtsystems.

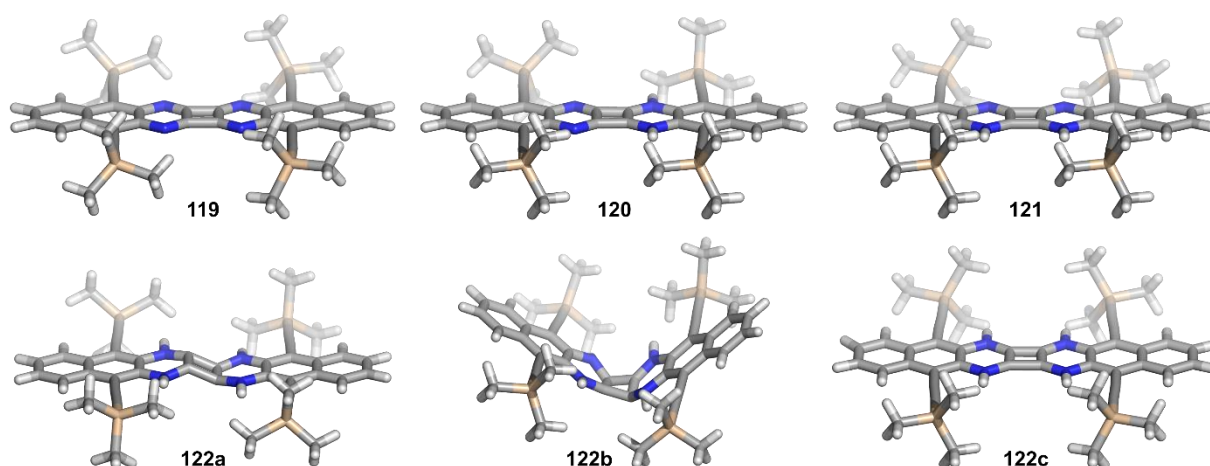
#### 3.6.1. Geometrien

Dieses Konzept wurde im Rahmen einer theoretischen Studie am Beispiel einer Tetraaza-Verbindung und ihrer Dihydro- und Tetrahydro-Derivate untersucht (Abbildung 49). Die oxidierte Verbindung **119** besteht aus zwei Benzochinoxalineinheiten, die an den stickstoffhaltigen Ringen über eine Cyclobutadienbrücke verbunden sind. Die mittleren Ringe B und F der Benzochinoxalineinheiten tragen insgesamt vier Ethynylsilyl-Seitengruppen, wobei die hier verwendeten Trimethylsilylsubstituenten die quantenchemischen Rechnungen im Vergleich zu TIPS-Gruppen stark vereinfachen, die elektrochemischen Eigenschaften aber kaum verändern. Auf der Dihydrostufe sind zwei verschiedene Tautomere denkbar: das unsymmetrische, aber zu den Dihydroazaacenen analoge **120** und das symmetrische, nicht-klassische **121**. Beide Varianten wurden untersucht und in ihrer Energie und Stabilität verglichen. Zwar gibt es nur eine offensichtliche Tetrahydro-Verbindung **122**, allerdings haben sich hier zwei verschiedene Geometrien als lokale Minima erwiesen (**122a,b**). Zum Vergleich wurde zusätzlich das planare, aber hypothetische Konformer **122c** betrachtet.



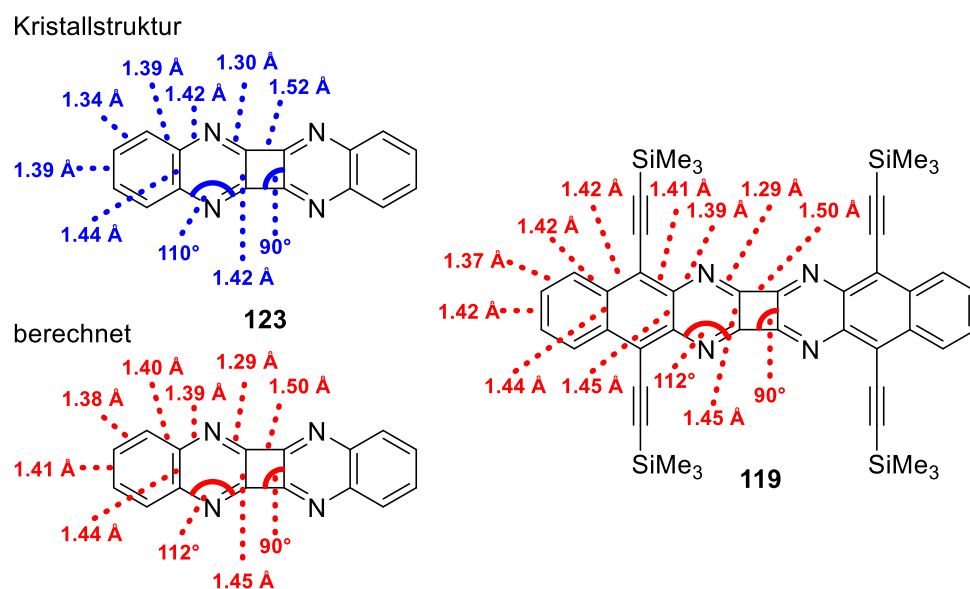
**Abbildung 49:** Strukturformeln der untersuchten symmetrischen Tetraazabiphenylene **119-122**. Die Beschriftung A-G benennt die Ringe nachfolgend. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

Zuerst wurden die Geometrien der Verbindungen auf B3LYP/6-311G\*-Niveau optimiert (Abbildung 50).



**Abbildung 50:** Berechnete Geometrien der Verbindungen **119-122c**. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

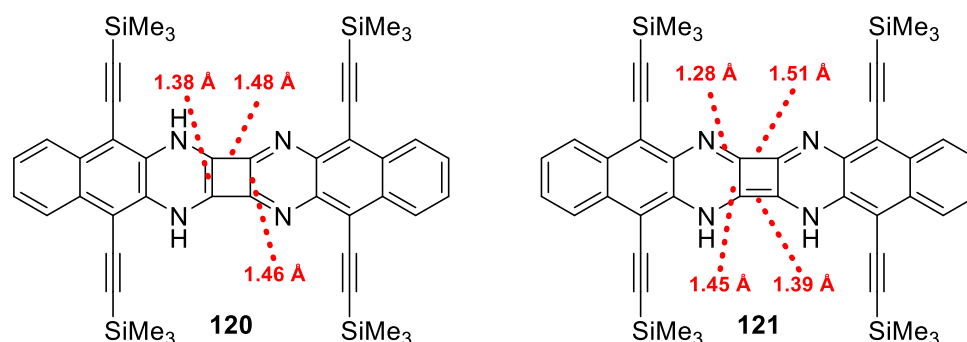
Die oxidierte Verbindung **119** zeigt eine planare Geometrie des aromatischen Kerns mit alternierenden Bindungslängen. Die „horizontalen“ Bindungen im mittleren Ring sind mit 1.50 Å nicht sehr verlängert, wenn man den antiaromatischen Charakter bedenkt. Im Vergleich mit Allmanns Kristallstruktur von **123**,<sup>197</sup> sind sie sogar ein wenig kürzer, während die „vertikalen“ Bindungen etwas länger sind (Abbildung 51). Insgesamt stimmen die Bindungslängen und -winkel aber gut überein. Zusätzlich wurde die Geometrie von **123** unter denselben Bedingungen wie für **119** optimiert. Hier decken sich die Bindungslängen und -winkel der Pyrazin- und Cyclobutadienringe perfekt. Allmanns Kristallstruktur stellt also eine gute Abschätzung für die reale Geometrie von **119** dar.



**Abbildung 51:** Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von **123** (oben links) mit den berechneten Geometrien von **123** (unten links) und **119** (rechts) auf B3LYP/6-311+G\*-Niveau. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.



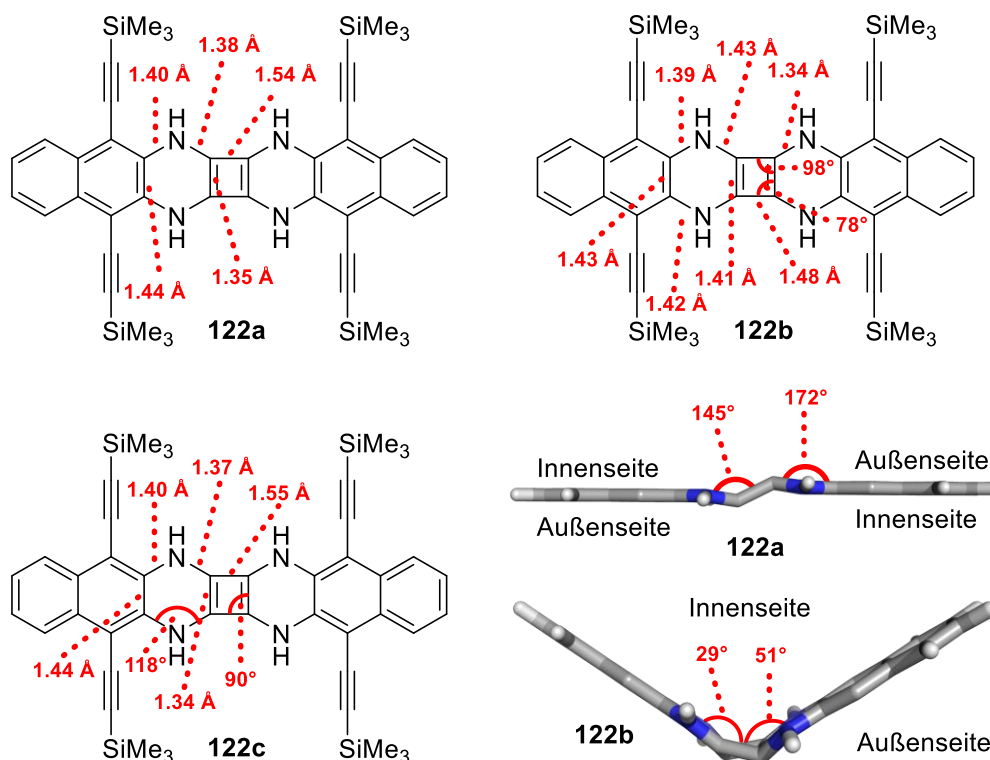
Auch die beiden Dihydro-Tautomere sind planar. In **120** führen der Pyrazinring auf der einen Seite und die formal lokalisierte Doppelbindung des Dihydropyrazinrings auf der anderen zu einer trapezförmigen Verzerrung des Vierrings mit gegenüberliegenden Bindungslängen von 1.46 Å und 1.38 Å (Abbildung 52). Im Fall von **121** zeigt der mittlere Ring wegen der formal lokalisierten Doppelbindung ebenfalls eine Trapezform. Die gegenüberliegenden Bindungslängen betragen hier 1.39 Å und 1.51 Å. Auch die stickstoffhaltigen Ringe besitzen eine formale Doppelbindung von 1.28 Å am  $sp^2$ -Stickstoffatom.



**Abbildung 52:** Verzerrung des Vierrings in **120** und **121**. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

Im Gegensatz zu den Dihydro-Verbindungen **120** und **121**, die jeweils nur eine stabile Grundzustandsgeometrie zeigen, sind die strukturellen Begebenheiten bei der Tetrahydro-Verbindung **122** komplizierter (Abbildung 53). Es konnten zwei verschiedene Geometrien gefunden werden, die im Grundzustand Minima darstellen: **122a** mit seinen parallel angeordneten Molekülhälften und das abgeknickte **122b**. Der Versatz der parallelen Molekülhälften bei **122a** beträgt 0.32 Å und der Winkel zwischen den beiden Hälften und dem Cyclobutadienring beträgt 31°, wobei die Dihydropyrazinringe nicht exakt koplanar zu den aromatischen Ringen sind, sondern etwas abgewinkelt. Die Bindungen im mittleren Ring, die die beiden Molekülhälften miteinander verbinden, entsprechen mit 1.54 Å Einfachbindungen. Aufgrund der Geometrie lassen sich hier eine innere und eine äußere Seite des Ringsystems definieren, wobei die innere Seite zur anderen parallelen Molekülhälfte zeigt. Beim abgeknickten Konformer **122b** werden die beiden Molekülhälften von einem verzerrten mittleren Ring verbunden, sodass sie einen Winkel von 66° bilden. So lassen sich auch hier eine Innen- und eine Außenseite festlegen. Wie bei **122a** stehen die Dihydropyrazinringe nicht exakt koplanar zu den aromatischen Ringen. Das planare, dritte Konformer **122c** ist im Gegensatz zu den beiden anderen kein Energieminimum, wurde aber zum Vergleich trotzdem berechnet. Entsprechend der Valenzstrichformel sind die beiden „horizontalen“ Bindungen des Vierrings gestreckt, während die beiden „vertikalen“ Bindungen mit 1.34 Å lokalisierten Doppelbindungen entsprechen. Frequenzanalysen haben gezeigt, dass **119-122b** tatsächlich Energieminima darstellen, bei **122c** wurden jedoch 14 imaginäre Schwingungen gefunden. Trotzdem wurde auch für dieses Konformer eine Nullpunktenergie (NPE) berechnet, da die

reinen elektrischen Potentiale (SCF-Energie, *Self-Consistent Field*-Energie) die relativen Energien nicht angemessen wiedergeben.



**Abbildung 53:** Bindungslängen und -winkel der Tetrahydro-Konformere **122a-122c** und die Veranschaulichung der Innen- und Außenseiten in **122a,b** (unten rechts), wobei hier die Ethinyl-Seitengruppen zur besseren Darstellung ausgeblendet wurden. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

### 3.6.2. Stabilitäten und Hydrierwärmen

Diese Reihe von Verbindungen zeigt interessante elektronische Eigenschaften. Das oxidierte **119** besitzt eine niedrige LUMO-Energie von -3.68 eV, was ungefähr auf dem Niveau von TIPSTAP **1a** oder PCBM ist (Tabelle 12). Damit erfüllt es eine Voraussetzung für eine potentielle Verwendung in n-Kanal-OFETs. Diese niedrige LUMO-Energie ist erstaunlich für ein Molekül, das formal nur Anthracen-Einheiten besitzt, und wird durch die symmetrische Struktur und die Verknüpfung durch den Cyclobutadienring ermöglicht. Analog zu den linearen Azaacenen ist die Hydrierung zu den Dihydro-Spezies exotherm. Dabei lässt sich eine Präferenz für die 1,4-*N,N'*-Dihydro-Konfiguration erkennen, die auch bei anderen Azaacene bekannt ist.<sup>173</sup> Dagegen läuft die weitere Reduktion zu den Tetrahydro-Konformeren **122a,b** endotherm ab, was ebenfalls schon bei den Azaacenen beobachtet wurde. Das parallele **122a** besitzt eine um nur 2.2 kcal·mol<sup>-1</sup> geringere Energie als das abgeknickte **122b**, während die Energie des hypothetischen **122c** nochmals mehr als 20 kcal·mol<sup>-1</sup> höher liegt. Es ist bemerkenswert, dass sich die HOMO-Energien von **120** und **121** bzw. **122a,b** kaum unterscheiden, die LUMO-Energien dagegen deutlich voneinander abweichen.

**Tabelle 12:** Ergebnisse der Energierechnungen (B3LYP/6-311+G\*). Die Bezeichnungen „(-H<sub>2</sub>)“ und „(-2H<sub>2</sub>)“ geben an, wie viele Wasserstoffmoleküle (-731.6 kcal/mol) von der relativen Energie abgezogen wurden, um die Werte vergleichbar mit der oxidierten Spezies **119** zu machen. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

Eigenschaft	119	120 (-H <sub>2</sub> )	121 (-H <sub>2</sub> )	122a (-2H <sub>2</sub> )	122b (-2H <sub>2</sub> )	122c (-2H <sub>2</sub> )
HOMO-Energie [eV]	-5.82	-5.12	-5.11	-4.31	-4.31	-3.56
LUMO-Energie [eV]	-3.68	-2.41	-2.29	-2.30	-2.07	-1.99
Energielücke [eV]	2.13	2.71	2.83	2.01	2.24	1.57
Relative SCF-Energie + NPE [kcal/mol]	0	-17.1	-9.8	16.0	18.2	40.7

### 3.6.3. NICS-Scans und NICS-X-Scans

In polycyclischen, konjugierten Molekülen können die Ringströme auf einzelnen Ringen lokalisiert sein oder sich über mehrere Ringe bzw. das ganze Molekül erstrecken.<sup>145</sup> In solch komplexen Molekülen wie **119-122** reicht die Untersuchung der NICS-Werte der einzelnen Ringe für das Gesamtbild nicht aus. Deshalb wurden NICS(1)<sub>πZZ</sub>-Werte durch Anwendung von NICS-Scans<sup>143</sup> und  $\sigma$ -only-Modell,<sup>140</sup> wie sie in der Software AROMA<sup>140,143,145,146</sup> implementiert sind, berechnet (Tabelle 13). Um herauszufinden, welche lokalen oder globalen Ringströme vorliegen, wurden von Kooperationspartnern R. Gershoni-Poranne und A. Stanger NICS-X-Scans<sup>145</sup> durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

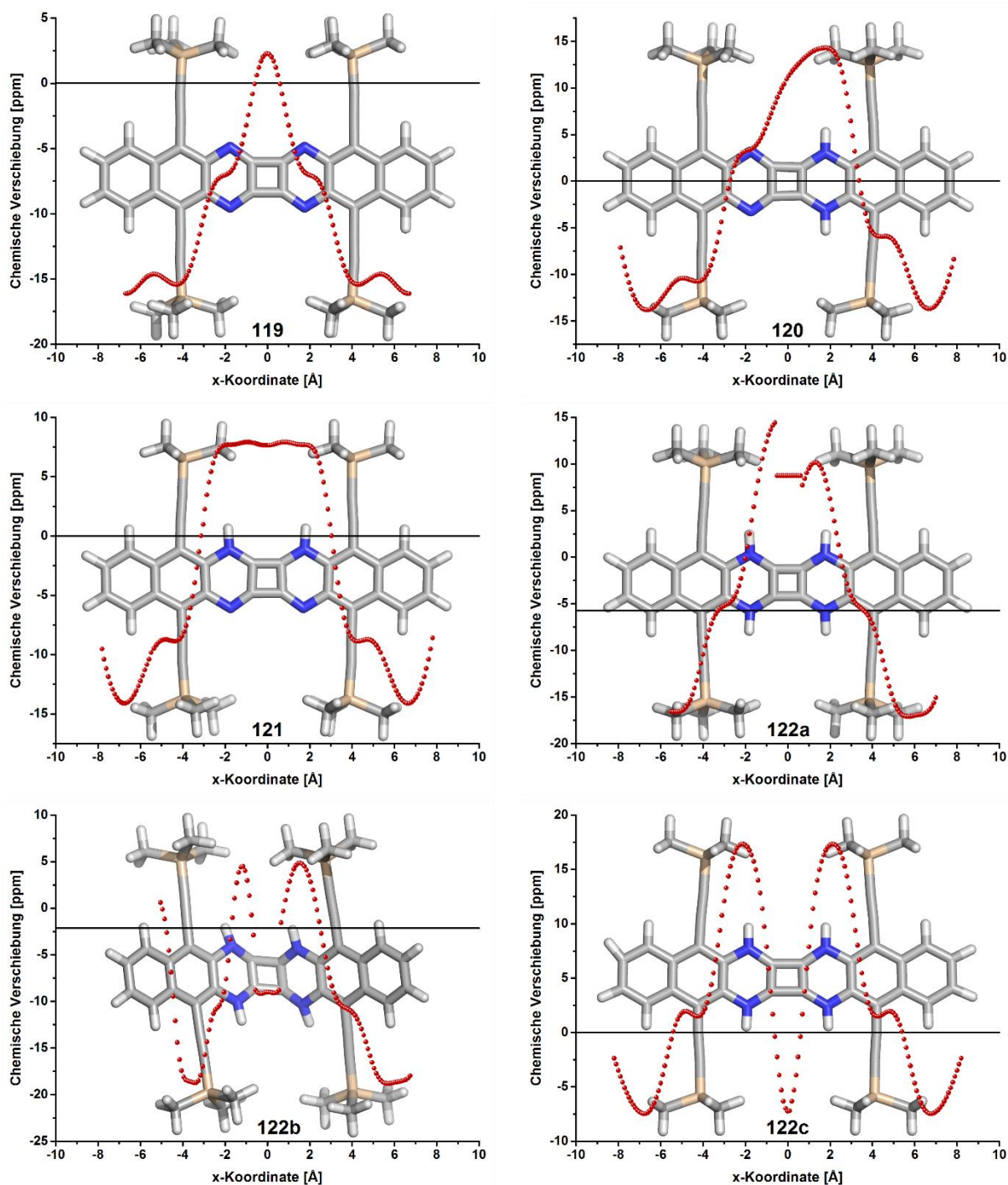
**Tabelle 13:** Ergebnisse der NICS-Scans für **119-122c** in ppm. +/- bezeichnet die Abweichung zwischen 3NICS<sub>π</sub> und NICS<sub>πZZ</sub> (siehe Kapitel 2.5). Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

Molekül	Ring A	+/-	Ring B	+/-	Ring C	+/-	Ring D	+/-	Ring E	+/-	Ring F	+/-	Ring G	+/-
<b>119</b>	-23.2	0.4	-23.7	2.9	-9.6	2.1	7.0	0.20	-9.5 <sup>a</sup>	2.1	-23.7 <sup>a</sup>	2.9	-23.2 <sup>a</sup>	0.4
<b>120</b>	-28.2	3.7	-23.1	2.7	4.6	4.4	6.0	16.43	28.7 <sup>b</sup>	3.5	-15.6	2.0	-28.8	3.8
<b>121</b>	-28.3	3.6	-17.9	0.2	16.1	1.7	12.31	0.2	16.1 <sup>a</sup>	1.7	-18.2 <sup>a</sup>	0.7	-28.3 <sup>a</sup>	3.6
<b>122a<sup>c</sup></b>	-24.1	4.6	-57.7	3.0	22.8	18.4	5.56	8.7	34.2	8.4	-0.4	0.6	-24.2	2.7
<b>122b<sup>d</sup></b>	-23.7	3.7	16.5	1.5	25.8	0.5	-7.16	1.2	27.8	1.2	14.2	2.2	-23.0	3.6
<b>122c<sup>e</sup></b>	-16.7	3.5	-3.1	2.2	30.4	2.0	-45.11	11.2						

<sup>a</sup> Die Ringe A/G, B/F und C/E sollten identisch sein. Für die Validierung der Methode wurden trotzdem alle Werte berechnet. <sup>b</sup> Ring E ist der Dihydropyrazinring. <sup>c</sup> Die Werte für die Ringe A-C wurden auf der Außenseite des Moleküls berechnet, die Ringe E-G auf der Innenseite (siehe Abbildung 53, unten rechts). Die unterschiedlichen Werte stellen ein Artefakt der Berechnung dar, da das Konformer inversionssymmetrisch ist. Die Werte für die Außenseite sollten realistischer sein, da sie nicht von der anderen Molekülhälfte und insbesondere vom mittleren Ring beeinflusst sind. <sup>d</sup> Der NICS-X-Scan wurde nur auf der Außenseite durchgeführt. <sup>e</sup> Aus Symmetriegründen wurde der NICS-X-Scan nur für die Ringe A-D durchgeführt.

Am Beispiel des hypothetischen **122c** lassen sich die Ergebnisse einleuchtend erklären. Die Planarität dieses Moleküls erlaubt maximale Wechselwirkungen des  $\pi$ -Systems und somit der

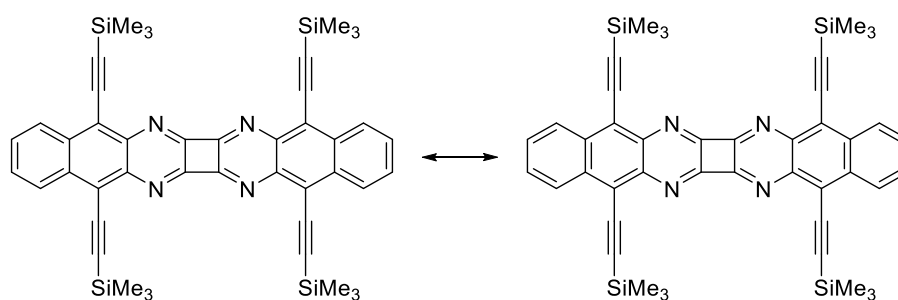
Ringströme. **122c** dient als gutes Modell für das Verhalten des induzierten Magnetfeld in **122a,b**. Wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden**. ersichtlich besteht die Verbindung aus zwei identischen Hälften, die durch den Vierring verbunden sind. In jeder Hälfte zeigen die äußersten Ringe A/G Diatropizität und die Ringe C/E Paratropizität, während die Ringe B/F nahezu keine Ströme aufweisen.



**Abbildung 54:** Ergebnisse der NICS-X-Scans von **119-122c**, beginnend mit Ring A auf der linken Seite. Für die Verbindungen **122a,b** sind nur die NICS(1.7)<sub>zz</sub>-Werte gezeigt, für die anderen die NICS(1.7)<sub>πzz</sub>-Werte. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

Diese Beobachtungen können durch die gleichzeitige Koexistenz mehrerer verschiedener Ringströme erklärt werden: ein globaler paratroper Ringstrom, zwei naphthalinartige Ströme (Ringe A+B bzw. F+G), zwei lokale diatrope Ströme (Ringe A/G) und zwei lokale paratrope Ströme in den Ringen C/E. Tatsächlich ist die Diatropizität der Ringe A/G mit ca. -8 ppm deutlich kleiner als die für Naphthalin (ca. -16 ppm)<sup>143</sup>. Dies deutet auf die Existenz eines paratropen Beitrags in diesen Ringen hin, der vom globalen paratropen Ringstrom stammt. Die Stärke dieses Stroms kann abgeschätzt werden, indem das Feld über den Ringen B/F betrachtet wird. Der NICS-Wert von etwas über 0 ppm bedeutet, dass sich der diatrope Naphthalinstrom und der globale paratrope Strom fast aufheben. Also induziert der globale paratrope Strom ein Feld von ca. +10 ppm. Mit dieser Abschätzung kann der Beitrag des lokalen benzolartigen Stroms der Ringe A/G zur chemischen Verschiebung auf ungefähr -8 ppm abgeleitet werden, während der lokale paratrope Strom der Ringe C/F für ca. +8 ppm der dortigen chemischen Verschiebung verantwortlich ist. Im Zentrum des Moleküls über dem Cyclobutadienring ist das induzierte Feld nahezu nicht existent. Zwar ist der berechnete NICS-Wert diatrop, was aber sehr wahrscheinlich von den beiden benachbarten paratropen Ringströmen herrührt. Dies wird dadurch gestützt, dass der NICS-Wert hier mit größerem Abstand stark abnimmt: Der NICS(1)<sub>πzz</sub>-Wert beträgt ca. -45 ppm, der NICS(1.7)<sub>πzz</sub>-Wert aber nur noch ca. -7.5 ppm. In Benzol, als Beispiel für einen Ring mit diatropem Strom, fällt der entsprechende Wert von -34 ppm auf ca. -17 ppm. Diese Betrachtung hilft beim Verständnis der anderen Verbindungen im Folgenden.

Verbindung **119** besteht ebenso aus zwei identischen Molekülhälften, die durch einen Cyclobutadienring verbunden sind. Wie erwartet ist das induzierte Feld über dem mittleren Ring paratrop, aber wesentlich weniger als für antiaromatische Ringe üblich. Dies deutet auf einen hohen Grad an Lokalisation hin, sodass die Resonanzstrukturen in Abbildung 55 die Elektronik am besten beschreiben. Folglich zeigen auch die stickstoffhaltigen Ringe Lokalisation, was die sehr kleinen berechneten Felder über ihnen erklärt. Übrig bleiben zwei Naphthalineinheiten (Ringe A+B und F+G), die Diatropizität aufweisen. Die Werte sind ähnlich groß wie für Naphthalin selbst, was diese These stützt.



**Abbildung 55:** Wichtige Resonanzstrukturen von **119**. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

Die Dihydro-Verbindung **120** kann als Kombination von **119** (linke Seite) und **122c** (rechte Seite) gesehen werden. Unterschiede dazu können über den Ringen C, D und E erkannt werden. Während die rechte Seite dieselbe Paratropizität wie **122c** zeigt, weicht die linke Seite von **119** ab, sodass Ring C eine verminderte Aromatizität zeigt. Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass Ring C an einem paratropen  $12\pi$ -Elektronen-Ringstrom mit den Ringen D und E teilnimmt. Aufgrund des lokalen diatropen Stroms ist die Paratropizität jedoch geringer als in den Ringen D und E.

Für das tautomere **121** kann ein anderes Verhalten beobachtet werden. Zusätzlich zu den Naphthalineinheiten, die auch schon in den Verbindungen **119**, **120** und **122c** beobachtet wurden, weist **121** einen paratropen  $16\pi$ -Elektronen-Ringstrom über die mittleren fünf Ringe B-F auf. Da die Ringe B/F sowohl an diesem paratropen Strom als auch an den naphthalinartigen Strömen teilnehmen, erfahren sie eine verminderte Diatropizität im Vergleich zu den Ringen A/G, die nur an den Naphthalinströmen beteiligt sind.

Bis auf die geometrische Verzerrung sind die Verbindungen **122a,b** identisch zu **122c**. Beide sind sehr interessant aufgrund ihrer Form und der Möglichkeit die NICS-Werte auf der Innen- oder Außenseite zu berechnen (Abbildung 53 unten rechts). Bei **122a** sind in beiden Fällen die Dihydropyrazinringe stark antiaromatisch, aber die Ringe B und F zeigen ein unterschiedliches Verhalten: Während der Wert für die Innenseite (Ring F) Nichtaromatizität nahelegt, zeigt der äußere Wert (Ring B) mit ca. -58 ppm sehr starke Diatropizität. Die Berechnung auf der Außenseite sollte realistischer sein, da die Geostatome für die Berechnung der NICS-Werte hier nicht durch die räumliche Nähe der anderen Molekülhälfte beeinflusst sind. Aus diesem Grund wurden für das abgeknickte Konformer **122b** nur die Außenseitenwerte berechnet. Da die Geometrie nicht planar ist, sind die Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen geringer, was zu einem ebenfalls geringen Grad an Konjugation führt. Dadurch zeigen beide Konformere ein qualitativ, aber nicht quantitativ ähnliches Verhalten wie **122c**. Um die Antiaromatizität, die sich im globalen paratropen Ringstrom äußert, zu vermindern, ist es denkbar, dass die Verbindung die planare Geometrie **122c** meidet und stattdessen eine der verzerrten Strukturen **122a,b** annimmt. Diese Verzerrungen verhindern außerdem die präzise Bestimmung der  $\text{NICS}_{\pi\text{zz}}$ -Werte, weshalb hier nur die  $\text{NICS}_{\text{zz}}$ -Werte verwendet wurden. Sie sind außerdem der Grund für das unstetige Profil der Graphen in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**: Wenn man sich vorstellt, dass die NICS-Sonde von links nach rechts über das Molekül geführt wird, steht das Geistatom  $1.7 \text{ \AA}$  senkrecht zum Sechsring über der Bindung, die den stickstoffhaltigen Ring und den Vierring verbindet. Aber da der Vierring nicht koplanar zum Sechsring ist, muss das Geistatom gedreht werden, um es senkrecht zum Vierring auszurichten. Dann steht es zwar immer noch  $1.7 \text{ \AA}$  über der Bindung, ist aber nicht mehr senkrecht zum Sechsring. Folglich gibt es zwei Geistatome über dieser Bindung, wobei beide eine andere magnetische Umgebung erfahren.

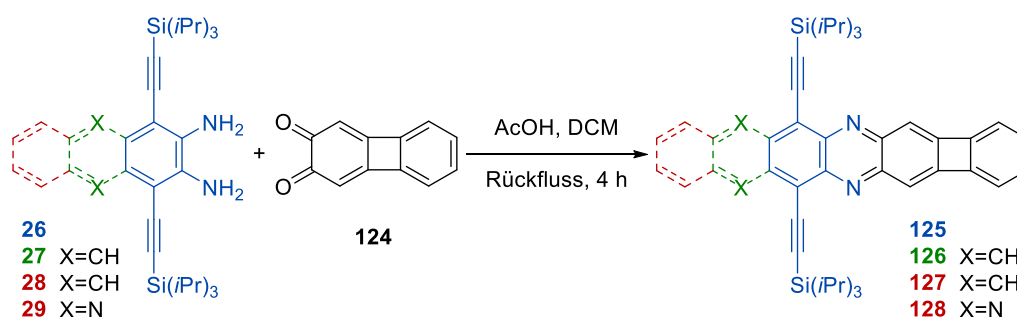
Dasselbe Problem ergibt sich, wenn das Geistatom weiter nach rechts zum anderen Sechsring wandert.

### 3.6.4. Fazit

Jedes einzelne der untersuchten Systeme besitzt andere aromatische Eigenschaften. Während **121** einen hohen Grad an Lokalisation zeigt, weisen die Tetrahydro-Konformere **122a-c** ein großes Maß an Delokalisation mit globalen, semiglobalen und lokalen Ringströmen auf. Diese Unterschiede werden sich sowohl auf die chemischen Eigenschaften der Verbindungen auswirken, zum Beispiel ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen oder Nucleophilen als auch ihre physikalischen Eigenschaften, wie ihre Eignung als Materialien in der organischen Elektronik, bestimmen. Das Konzept der Konjugationsunterbrechung durch den Einbau eines Cyclobutadienrings könnte bei der Synthese großer, aber dennoch stabiler Azaacene helfen. Diese interessanten Eigenschaften machen die Darstellung dieser Verbindungen in zukünftigen Arbeiten lohnenswert.

## 3.7. Unsymmetrische Biphenylene

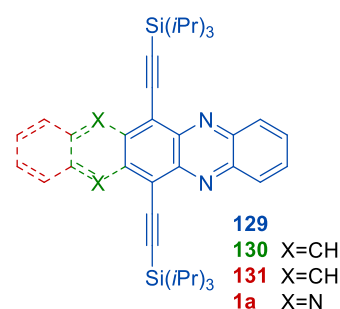
Die vielversprechenden Ergebnisse der obigen theoretischen Studie waren der Anlass für die Kondensation der im Arbeitskreis vorhandenen Diamine **26-28** mit dem einfach zugänglichen Biphenylen-*ortho*-chinon **124**. Die praktischen Arbeiten dazu wurden von P. Biegger durchgeführt.<sup>198</sup>



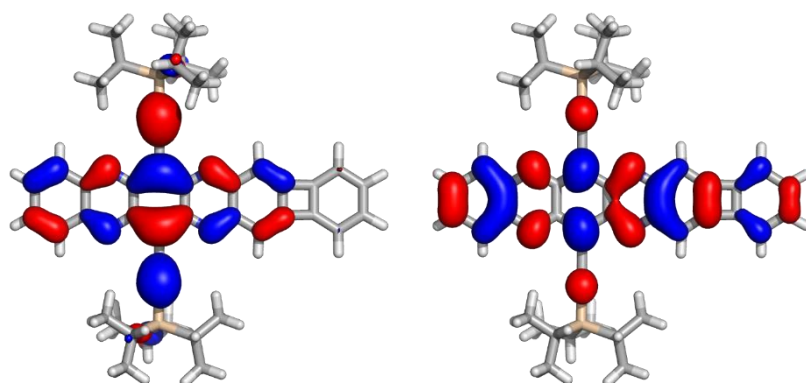
**Schema 31:** Synthese der unsymmetrischen Biphenylene **125-128**, durchgeführt von P. Biegger.<sup>198</sup>

### 3.7.1. Theoretische Betrachtung

In dieser Kooperation wurden von mir die quantenchemischen Berechnungen durchgeführt. Neben den Grenzorbitalenergien waren vor allem die Hydrierenergien im Vergleich zu den entsprechenden Werten der reinen Azaacene **129-131** und **1a** (Abbildung 56) von Interesse. In Tabelle 14 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt, während Tabelle 19 in Kapitel 7.1 die genauen Energiewerte auch für die Dihydro-Verbindungen zeigt. Es zeigte sich, dass sowohl die HOMO- als auch die LUMO-Niveaus etwas höher liegen als für die entsprechenden reinen Acenanaloga, wobei dieser Effekt für die LUMOs stärker, die Energielücke also größer ist. Dieses Ergebnis wird durch die relative Blauverschiebung der Absorptionsmaxima im Vergleich zu **129-131** und **1a** bestätigt.<sup>198</sup> Eine Erklärung hierfür kann die Gestalt der Grenzorbitale liefern (Abbildung 57). Während das LUMO bei **128** über alle Ringe verteilt ist, ist das HOMO nur auf dem Tetraazapentacenteil lokalisiert. Aus diesem Grund erfährt das LUMO die Destabilisierung durch den Cyclobutadienring in einem stärkeren Maße als das HOMO.



**Abbildung 56** Die reinen Acenanaloga **129-131** und **1a** zu den unsymmetrischen Biphenylenen.



**Abbildung 57:** Darstellung des HOMOs (links) und des LUMOs (rechts) von **128**.

Für eine praktische n-Kanal-Anwendung im Transistor ist insbesondere das Tetraazapentacene-Derivat **128** interessant, da das LUMO-Niveau hier mit  $-3.58$  eV ausreichend niedrig ist. Bei der Synthese der Verbindungen fiel außerdem auf, dass hier im Gegensatz zu den reinen Azaacenen ausschließlich die oxidierte Form nach der Kondensation isoliert werden konnte. Die Berechnung der Hydrierenergien zeigte, dass die Hydrierungen der Biphenylen-Verbindungen weitaus weniger exotherm als für die Azaacene sind, was wiederum bedeutet, dass die oxidierten Verbindungen hier stabiler sind.

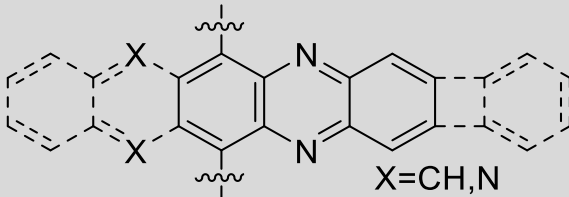


**Tabelle 14:** Ergebnisse der Energierechnungen zu den unsymmetrischen Biphenylenen **125-128** und ihren Acenanaloga **129-131** und **1a**. Die Hydrierenergien wurden als Differenz der Summen aus SCF-Energie und NPE der Produkte, Edukte und H<sub>2</sub> (-737.9 kcal×mol<sup>-1</sup>) auf dem B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau berechnet.

Verbindung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Lücke [eV]	Hydrierenergie [kcal×mol <sup>-1</sup> ]
<b>125</b>	-5.93	-2.86	3.08	-8.1
<b>129</b>	-6.00	-3.05	2.96	-13.5
<b>126</b>	-5.53	-3.10	2.43	-16.7
<b>130</b>	-5.57	-3.31	2.26	-21.4
<b>127</b>	-5.23	-3.25	1.98	-16.0
<b>131</b>	-5.27	-3.46	1.81	-23.2
<b>128</b>	-5.59	-3.58	2.00	-26.7
<b>1a</b>	-5.61	-3.79	1.82	-31.1

Für den Einfluss des antiaromatischen Charakters des Cyclobutadienrings wurden die NICS(1)<sub>πzz</sub>-Werte von **125-131** und **1a** berechnet (Tabelle 15). Wie erwartet wird die Diatropie über dem Ring, der zwischen dem Pyrazin- und dem Vierring liegt, im Vergleich zu den reinen Azaacenen stark verringert. Das gleiche gilt für den äußersten, einzelnen Benzolring (ca. -22 ppm statt -36 ppm für Benzol). Auch im Pyrazinring selbst ist dieser Effekt noch leicht zu erkennen. Der Cyclobutadienring dagegen zeigt einen moderaten paratropen Ringstrom, der ungefähr auf dem gleichen Niveau wie bei **119** (Tabelle 13) liegt.

**Tabelle 15:** NICS(1)<sub>πzz</sub>-Werte von **125-131** und **1a** (B3LYP/6-311+G\*) in ppm. Die Tabellenwerte gehören zu den jeweils darüberstehenden Sechsringen, sofern sie in der Verbindung vorhanden sind. Die Ethynylsilyl-Seitengruppen wurden zur besseren Darstellung ausgeblendet.

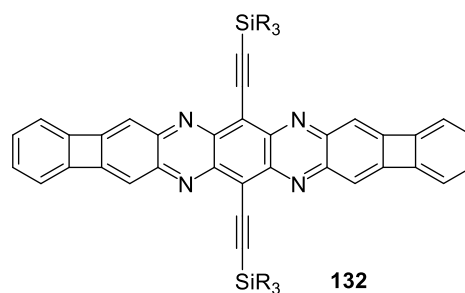
Verbindung						
<b>125</b>		-25.8	-27.0	-10.5	11.9	-21.7
<b>129</b>		-25.5	-35.3	-31.1		
<b>126</b>		-31.8	-30.3	-25.4	-9.3	10.1
<b>130</b>		-30.0	-32.0	-35.3	-28.2	
<b>127</b>	-29.0	-38.6	-30.5	-23.3	-8.5	8.3
<b>131</b>	-28.2	-38.9	-33.5	-33.9	-26.6	
<b>128</b>	-27.4	-33.9	-28.4	-23.1	-8.5	8.3
<b>1a</b>	-26.2	-34.1	-31.2	-34.1	-26.2	

### 3.7.2. Fazit

Diese Verbindungen zeigen, wie das aromatische System vergrößert werden kann, ohne die Energieniveaus wesentlich zu verändern. Ein größeres System wiederum führt potentiell zu einem größeren Transferintegral, was die Leistungsfähigkeit als Halbleitermaterial erhöht. Das Cyclobutadien-Motiv kann genutzt werden, um größere Azaacene-Derivate oder gar Bandpolymere darzustellen. Da sich die Energieniveaus kaum ändern, kann das Problem der Instabilität großer Acene und die leichte Hydrierbarkeit linearer Azaacene umgangen werden.

Eine logische Fortführung dieses Konzepts stellt die symmetrische Verbindung **132** (Abbildung 58) dar.

Ebenso wäre der Aufbau von Donor-Akzeptor-Systemen denkbar.<sup>199</sup> Des Weiteren hilft, dass das HOMO weniger weit verteilt ist als das LUMO, bei der gezielten Manipulation der HOMO-LUMO-Lücke, um durch Einführung elektronenarmer Substituenten an der äußeren Benzoleinheit nur das LUMO abzusenken, während die HOMO-Energie annähernd konstant bleibt.



**Abbildung 58:** Symmetrisches Bisbiphenyl **132** als interessante Fortführung des Konzepts.

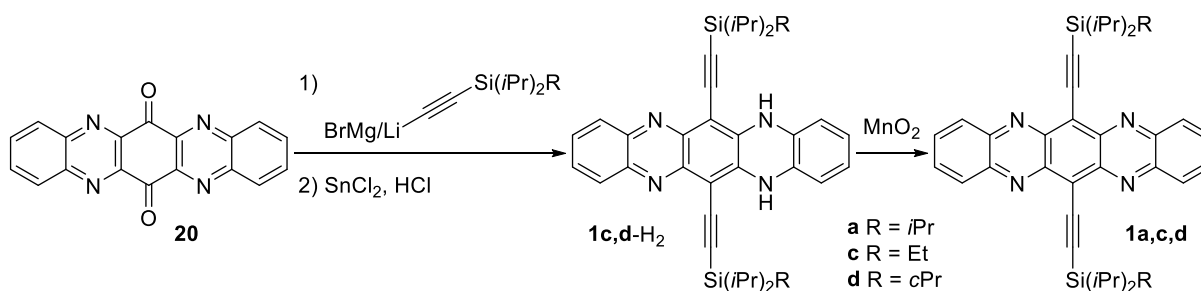
## 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1. Zusammenfassung

In Ergänzung zur anorganischen Halbleitertechnik bietet die Organische Elektronik interessante Eigenschaften für neue Anwendungsgebiete. Deshalb stellt sie ein aktuelles Forschungsgebiet sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie dar. Als eine sehr attraktive Klasse der organischen Halbleiter gelten die funktionalisierten N-Heteroacene.<sup>160,200,201</sup> Die löslichen, stabilen und elektronenarmen Verbindungen können als n-Kanalmaterialien in elektronischen Bauteilen eingesetzt werden.<sup>45,46</sup> Neben der Elektronik spielt die Packung der Moleküle im Festkörper eine große Rolle bei der Leistungsfähigkeit eines Materials.<sup>26</sup> Diese hat nämlich direkten Einfluss auf die Übertragungsrate der Ladungsträger zwischen benachbarten Molekülen.<sup>96,97</sup> Ziel dieser Arbeit war es neue Struktur motive in die Azaacene einzuführen und die experimentellen Daten mit quantenmechanischen Rechnungen zu verbinden. Zu diesen neuen Motiven zählen Diazadioxaacene, Siebenringe und Biphenylene. Außerdem sollte durch Modifizierung der Kristallstruktur des bekannten TIPSTAP **1a**<sup>12</sup> dessen Transferintegrale variiert und, soweit möglich, vergrößert werden. Durch systematische Untersuchung bereits bekannter (Aza-)Acene sollten auch deren Transferintegrale berechnet werden.

#### 4.1.1. Modifizierung der TAP-Kristallstruktur

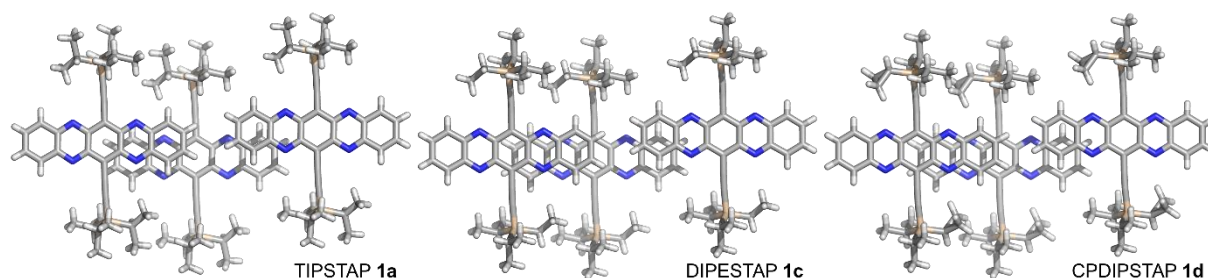
Die Analyse der Kristallstruktur von TIPSTAP **1a** ergab, dass jedes Molekül zu vier Nachbarn  $\pi$ -Wechselwirkungen zeigt, von denen jeweils zwei symmetrieäquivalent sind. Diese zwei Bereiche der räumlichen Überlappung unterscheiden sich stark in ihrer Größe, was sich auch im Transferintegral (LUMO: 184 meV gegen 62.2 meV) äußert. Eine ausgeglichene Verteilung würde den zweidimensionalen Ladungstransport verbessern. Deshalb wurden jeweils minimal kleinere bzw. größere Silylgruppen eingeführt und somit die Verbindungen DIPESTAP **1c** und CPDIPSTAP **1d** erhalten (Schema 32).



Schema 32: Struktur von TIPSTAP **1a** und Synthese der Derivate **1c,d**.

Beide Derivate besitzen eine ähnliche Packung wie **1a** (Abbildung 59) und zeichnen sich durch eine höhere Dichte aus. Während der große Überlappungsbereich beides Mal eine bessere

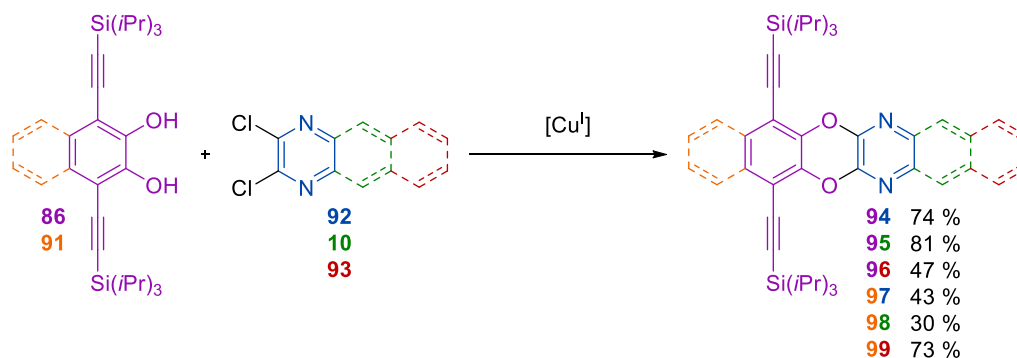
Übereinstimmung der Orbitalkoeffizienten und damit ein höheres Transferintegral zeigt, nimmt das für den Elektronentransport maßgebliche LUMO-Transferintegral des kleinen Überlappungsbereich bei **1d** deutlich ab, bei **1c** verschwindet es sogar fast vollständig. Die beiden Derivate **1c,d** stellen also wahrscheinlich ausgezeichnete eindimensionale Halbleiter dar, deren Leistungsfähigkeit im Bauteil stark von der Ausrichtung der Elektroden zur Kristallisationsrichtung abhängt. Das Ziel, ausgeglichene Transferintegrale zu erhalten, wurde nicht erreicht.



**Abbildung 59:** Darstellung der beiden Überlappungsbereiche für TIPSTAP **1a** (links), DIPESTAP **1c** (mittig) und CPDIPSTAP **1d** (rechts).

#### 4.1.2. Diazadioxaacene

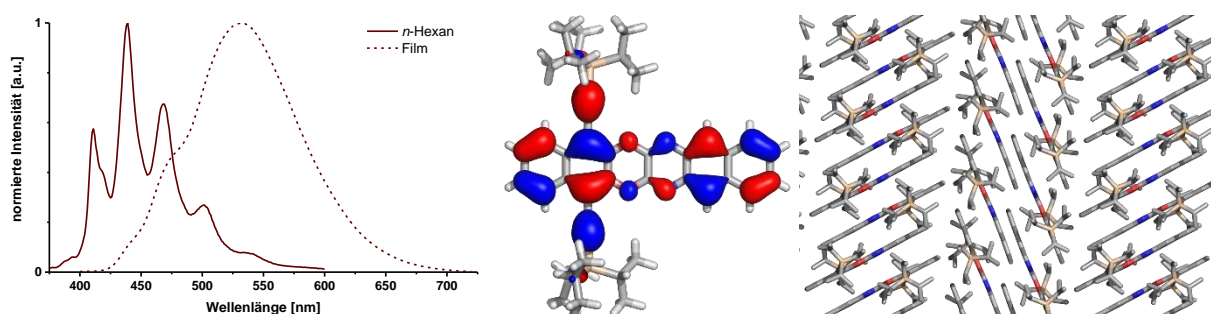
Es wurde eine Serie von Diazadioxaacenen durch Kupfer(I)-katalysierte Kupplung<sup>93,94</sup> aus den *ortho*-Diolen **86** und **91** und den Dichlorpyrazin-Derivaten **92**, **10** und **93** dargestellt (Schema 33).<sup>179</sup> Die Verbindungen sind die Sauerstoffanaloge der gut studierten *N,N'*-Dihydropyrazin-Derivate<sup>44,52,54,173</sup>.



**Schema 33:** Synthese der Diazadioxaacene durch Kupfer(I)-Katalyse.

Alle Verbindungen sind kristallin und zeigen eine annähernd planare Geometrie der Acenkörper. Da die Silylgruppe relativ weit am Rand des Acengerüsts steht, ist nur bei **98** ein Ziegelmauermotiv zu erkennen. Die anderen Verbindungen zeigen eindimensionale Stapel oder ein Fischgrätenmotiv, oftmals als inversionssymmetrische Dimere (Abbildung 60). **94-99** weisen die erwarteten Rotverschiebungen in Absorption und Emission beim Übergang zu größeren Systemen auf. Ebenso kann eine große bathochrome Verschiebung bei den Filmspektren beobachtet werden (von 439 nm auf 533 nm für **99**), was auf die starke Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper zurückgeführt werden kann. Elektronisch sind die

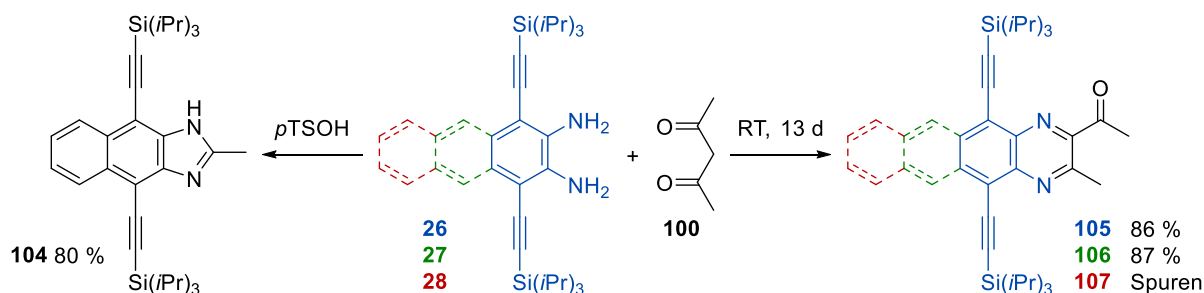
Verbindungen sehr interessant, weil sie durch die  $8\pi$ -Dioxinbrücke eine Lokalisierung der Grenzorbitale auf der ethynylierten oder der Pyrazin-Seite erfahren. Nur für das LUMO von **98** und das HOMO von **99** kann eine ausgeglichene Verteilung erhalten werden. Die Betrachtung der NICS-Werte für diese  $4n\pi$ -Systeme zeigt einen erwarteten starken paratropen Strom über dem Dioxinring. Dieser greift auch auf die benachbarten Pyrazin- und ethynylierte Benzolringe über. Dennoch sind alle Verbindungen stabil und lagerbar. Da *N,N'*-Dihydropyrazin bereits erfolgreich als p-Halbleiter eingesetzt wurden,<sup>44,48,59,172</sup> könnte auch **99** aufgrund seiner guten Packung und seines gleichmäßig verteilten HOMO ein guter Kandidat für den Lochtransport darstellen.



**Abbildung 60:** Normierte Emissionsspektren in *n*-Hexan (durchgezogene Linie) und als Film (gestrichelt) für **99** (links). Darstellung des gleichmäßig verteilten HOMO von **99** (mittig). Festkörperlagerung im Fischgrätenmotiv mit entgegengesetzt ausgerichteten Molekülen von **99** (rechts).

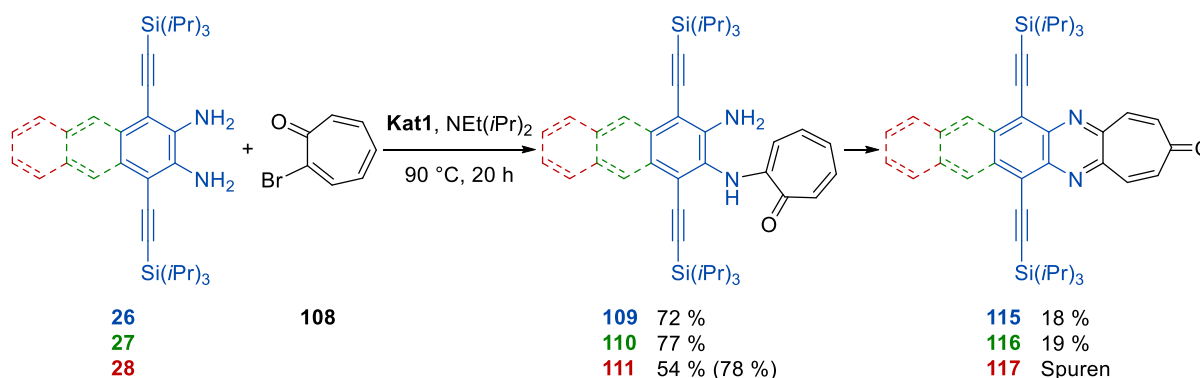
#### 4.1.3. Einführung von Siebenringen

Auch die Einführung von Siebenringen stellt ein interessantes Motiv für Acene dar. Die einfache Kondensation der *ortho*-Diamine **26-28** mit Acetylaceton **100** ergab unter neutralen Bedingungen und bei langer Reaktionszeit die Chinoxalin-Derivate **106-107** (Schema 34). Auffällig war die geringe Reaktivität des Anthracendiamins **28**. Die dabei auftretende Oxidation der C3-Position von **100** kann durch die Einwirkung von  $^1\text{O}_2$  erklärt werden.<sup>186</sup> Unter sauren Bedingungen wurde das Imidazol **104** durch Spaltung von **100** erhalten. Die Verbindungen zeigen bei Absorption und Emission die typischen Feinstrukturen für starre lineare Systeme. Durch den elektronenziehenden Effekt des Acetylsubstituenten liegen die berechneten LUMO-Energien relativ niedrig für die jeweilige Größe.



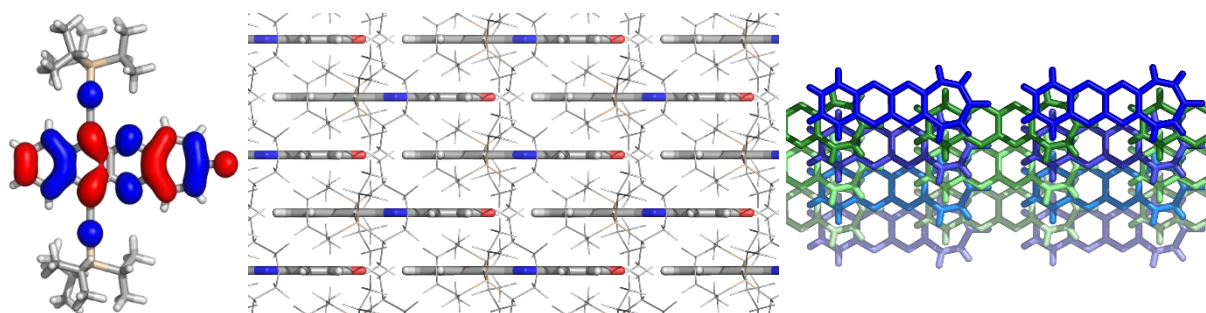
**Schema 34:** Reaktionsprodukte der Kondensation der *ortho*-Diamine **26-28** mit Acetylaceton **100**.

Durch eine zweistufige Synthese konnten die Tropon-Derivate **115** und **116** dargestellt werden (Schema 35). Die erste Stufe lieferte durch Palladium-katalysierte Aminierung die Zwischenprodukte **109-111** in guten Ausbeuten. Die anschließende Kondensation führte aber wiederum zu Oxidationsprodukten. Während **109** schon als Feststoff lagernd langsam in **115** überging, waren bei **116** schon die Zugabe von Säure und Molsieb nötig. Das Anthracendiamin-Derivat **111** war wiederum wenig reaktiv, sodass **117** nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion kann ebenfalls mit der Einwirkung von  $^1\text{O}_2$  erklärt werden.<sup>189,190</sup>



**Schema 35:** Zweistufige Synthese der Tropon-Derivate **115-117**.

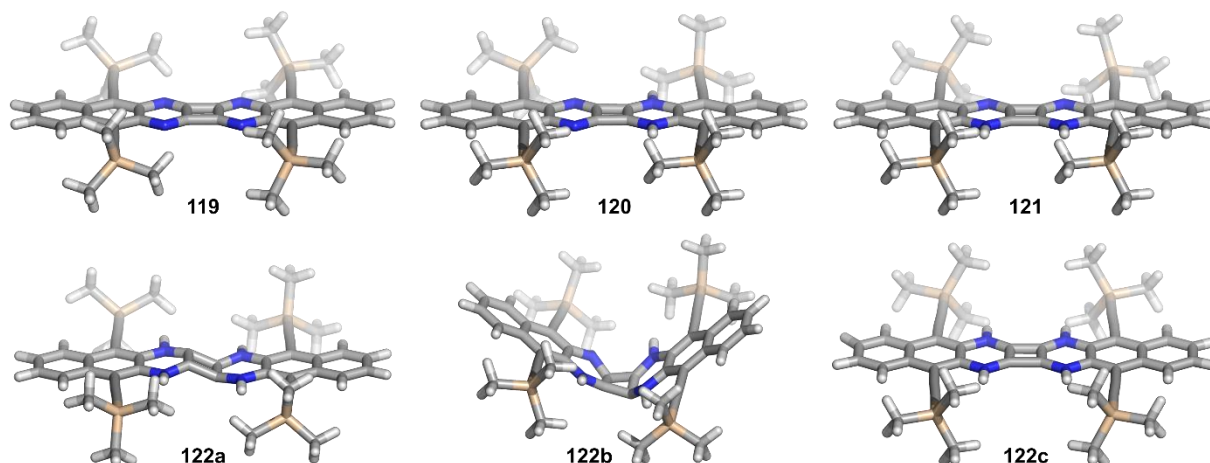
Quantenchemische Rechnungen ergaben für **116** eine niedrige LUMO-Energie von -3.55 eV. Während das HOMO hauptsächlich auf den Sechsringen und der Ethynylachse lokalisiert ist, ist das LUMO gleichmäßig über das konjugierte System verteilt und besitzt auch am exponierten Carbonyl-O-Atom einen deutlichen Koeffizienten (Abbildung 62). Die Verbindung zeigt eine sehr regelmäßige Packung im Festkörper, sodass jede der vier  $\pi$ -Wechselwirkungen eines Moleküls symmetrieäquivalent ist. In Verbindung mit der exponierten Lage des Siebenrings führt dies zu einem guten Transferintegral von 43 meV in zwei Richtungen. Deshalb besitzt **116** großes Potenzial als Elektronentransportmaterial.



**Abbildung 61:** Darstellung des LUMOs von **116** (links) und Packung im Ziegelmauermotiv (mittig). Im rechten Bild ist die laterale Verschiebung beim Überlapp zu erkennen. Zur besseren Übersicht sind die Ethinylseitengruppen in der Packung dünner gezeichnet oder ausgeblendet.

#### 4.1.4. Symmetrische Tetraazabiphenylene

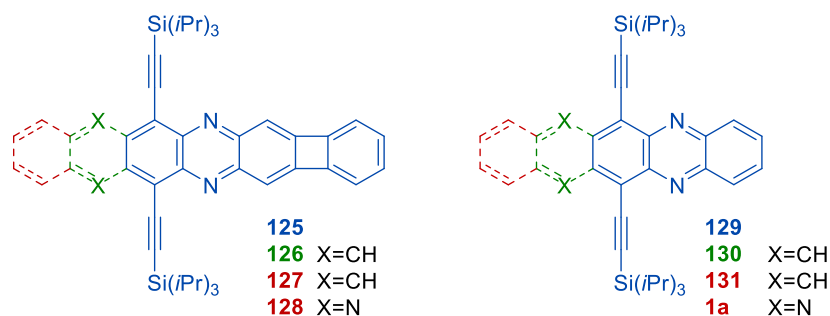
Große Acene zeigen eine Tendenz zur Dimerbildung über Cycloadditionen. Dies liegt daran, dass die Spaltung eines sehr großen  $\pi$ -Systems in zwei kleinere unter Entstehung eines neuen Clar-Sextetts kaum Energie kostet.<sup>60,202</sup> Große  $\pi$ -Systeme stellen einen attraktiven Ansatz für eine bessere Bauteilleistung dar, da ein größerer  $\pi$ -Überlapp das Transferintegral potentiell erhöht. Die steigende Reaktivität verhindert jedoch die Synthese noch größerer Systeme. Biphenylene bieten eine interessante Lösung für dieses Problem, da der  $4\pi$ -Cyclobutadienring das aromatische System unterbricht und damit in kleinere Systeme unterteilt. Zugleich aber bleibt das System konjugiert. Aus diesem Grund wurde eine theoretische Studie zum symmetrischen Tetraazaacen mit mittlerem Cyclobutadienring **119** und seinen möglichen Dihydro- und Tetrahydro-Derivaten **120-122** durchgeführt (Abbildung 62).<sup>196</sup> Auf der Dihydro-Stufe sind die beiden planaren Tautomere **120** und **121** denkbar. Auf der Tetrahydro-Stufe gibt es zwar nur ein Tautomer, allerdings wurden die beiden Konformere **122a,b** als Energieminima gefunden. Zusätzlich wurde noch das planare, aber nicht stabile **122c** berechnet. In **122a** sind die beiden aromatischen Molekülhälften parallel zueinander ausgerichtet, zeigen aber einen Versatz von 0.32 Å. Bei **122b** bilden die beiden aromatischen Hälften einen Winkel von 66°, was einen stark verzerrten mittleren Vierring zur Folge hat. Die Hydrierung von **119** zu **120** bzw. **121** ist beides Mal exotherm, es lässt sich aber eine Präferenz für das 1,4-*N,N'*-Dihydro-Motiv **120** erkennen, wie es auch für die reinen Azaacene bekannt ist. Die zweite Hydrierung ist dagegen für alle Konformere endotherm, was damit erklärt werden kann, dass in der Tetrahydro-Stufe drei formal antiaromatische Ringe benachbart auftreten. **119** zeigt eine attraktive LUMO-Energie von -3.68 eV, was für formale Benzochinoxalinsysteme enorm niedrig ist. Dies liegt in der symmetrischen Struktur begründet, die eine Lokalisierung der Grenzorbitale auf eine Molekülhälfte verhindert und damit eine Verteilung über das gesamte System erzwingt. Um die Frage nach der Aromatizität zu beantworten, wurden NICS-Scans<sup>140,143</sup> und NICS-X-Scans<sup>145</sup> durchgeführt. Die Rechnungen ergaben für alle Verbindungen komplexe Überlagerungen von lokalen und globalen paratropen und diatropen Ringströmen.



**Abbildung 62:** Berechnete Geometrien der Verbindungen **119-122c**. Mit Erlaubnis verändert aus Schaffroth *et al.*<sup>196</sup> © 2014, American Chemical Society.

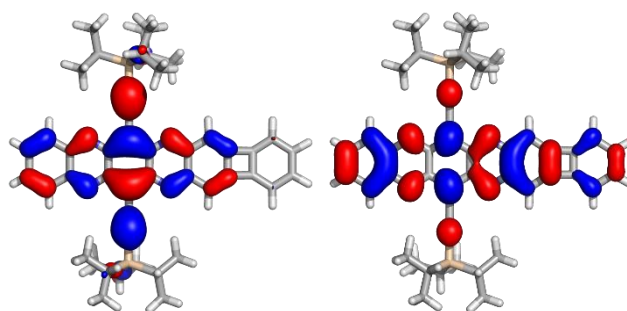
#### 4.1.5. Unsymmetrische Biphenylene

Das Konzept der Konjugationsunterbrechung durch den Einbau von Cyclobutadienringen wurde von P. Biegger in den Verbindungen **125-128** synthetisch ausgeführt.<sup>198</sup> In dieser Arbeit wurden die quantenchemischen Untersuchungen dazu angestellt und die Daten mit den entsprechenden reinen Azaacenen **129-131** und **1a** verglichen (Abbildung 63).



**Abbildung 63:** Strukturen der untersuchten unsymmetrischen Biphenylene **125-128** und die Azaacene **129-131** und **1a** als Vergleichsverbindungen.

Die Hydrierenergien der Biphenylene sind deutlich geringer als für die reinen Azaacene, was bedeutet, dass die oxidierten Verbindungen **125-128** in Relation zu **129-131** und **1a** stabiler sind. Dies wurde experimentell bestätigt, indem bei der Synthese statt der *N,N'*-Dihydro-Verbindungen direkt die oxidierten isoliert wurden. Die HOMO-Energien sind für beide Verbindungsklassen fast identisch, die LUMO-Energien der Biphenylene jedoch leicht höher, was auch die Energielücke vergrößert. Durch eine Blauverschiebung der Absorptionsmaxima konnte dieser Befund untermauert werden.



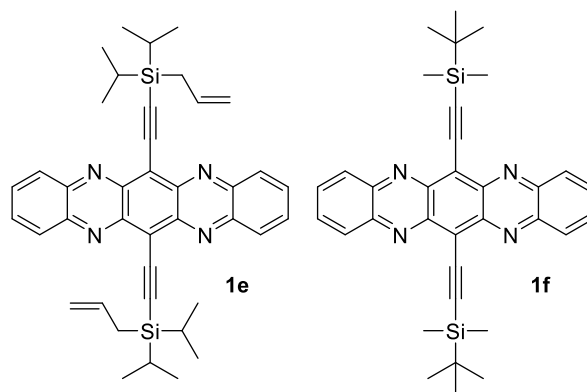
**Abbildung 64:** Darstellung des HOMOs (links) und des LUMOs (rechts) von **128**.



Eine Erklärung für die höheren LUMO-Energien lieferte die Betrachtung der Grenzorbitale. Während die HOMOs auf den Azaanteil lokalisiert sind, erstrecken sich die LUMOs auch auf die andere Seite des Vierrings (Abbildung 64). Sie erfahren durch den  $4\pi$ -Ring eine leichte Destabilisierung, die HOMOs dagegen bleiben davon unberührt. NICS-Scans ergaben die erwartete Verringerung der Diatropie für die beiden zum Vierring benachbarten Ringe, während der paratrophe Ringstrom über dem Cyclobutadienring moderat ausfiel.

## 4.2. Ausblick

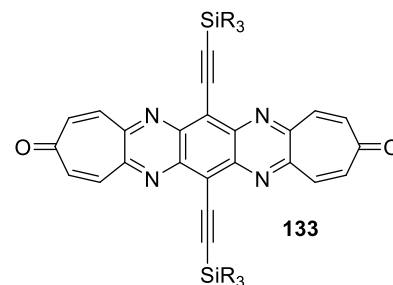
Die in dieser Arbeit begonnene Modifizierung der Festkörperpackung von ethynylierten Tetraazapentacenen auf der Suche nach möglichst großen und ausgeglichenen Transferintegralen kann weitergeführt werden. Die leichte Zugänglichkeit maßgeschneiderter Silylgruppen bietet die Möglichkeit eine große Bibliothek von Derivaten aufzubauen und damit die Packung zu optimieren. Als interessante Kandidaten



**Abbildung 65:** Strukturen der TAP-Derivate **1e,f**.

bieten sich Allyl-DIPSTAP **1e** und die TBDMSTAP **1f** an (Abbildung 65).<sup>25,169</sup> Besonders die nicht-kugelförmige TBDMS-Gruppe könnte bei der Kristallisation die nötige Flexibilität haben, um möglichst gleichmäßige Überlappungen zu erzeugen. Auch wenn die hier dargestellten **1c,d** nicht die gewünschten ausgeglichenen Transferintegrale zeigen konnten, ist in beiden Fällen das Transferintegral des großen Überlappungsbereichs größer als bei TIPSTAP **1a**, sodass sie in OTFT-Anwendungen mit sorgfältig ausgerichteter Kristallisationsrichtung eine gute Leistung zeigen könnten.

Als chemisch interessant haben sich die Versuche zum Einbau von Siebenringen in das Acengerüst erwiesen. Die Verbindung **116** mit seiner hochsymmetrischen Kristallstruktur kann sich als ausgezeichnet für den zweidimensionalen Ladungstransport erweisen. Die gezielte Erzeugung von  $^1\text{O}_2$  kann die Ausbeute bei der Synthese der Tropon-Derivate erhöhen und damit ein neues Feld der Acenchemie eröffnen. So bietet die Carbonyl-Funktion die

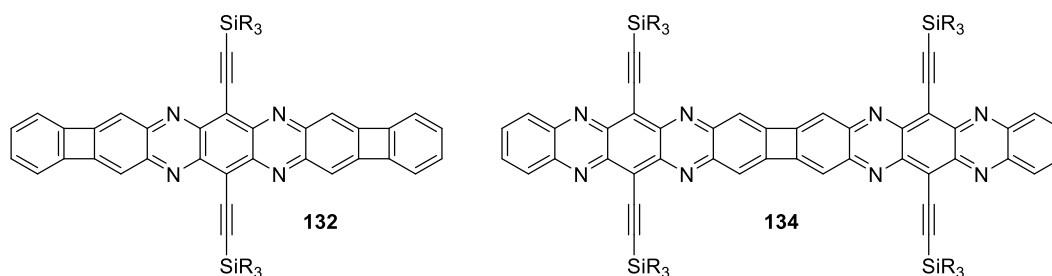


**Abbildung 66:** Mögliche Anwendung der  $^1\text{O}_2$ -Oxidation.

Möglichkeit zur Postfunktionalisierung. Denkbar wären eine Dimerisierung per McMurry-Kupplung<sup>191</sup> oder die Einführung weiterer elektronenziehender Gruppen durch Knoevenagel-Kondensation.<sup>203 204</sup> Die Anwendung des Konzepts der Ethynyl-Funktionalisierung auf

Takeshitas Dion **118**<sup>189</sup> führt zu Verbindung **133**, welche durch niedrige LUMO-Energien, einer attraktiven Kristallpackung und exponierte Troponringe eine interessante Verbindung für n-Kanal-Transistoren darstellt.

Die Unterbrechung des aromatischen Systems durch einen  $4\pi$ -Cyclobutadienring stellt ein faszinierendes Motiv für große Acene dar. Damit sind neue große, konjugierte Systeme wie **132** und **134** zugänglich, die sich anders als reine Azaacene nicht durch Reduktion zur Dihydro-Stufe oder Dimerisierung stabilisieren würden (Abbildung 67). Die Schwierigkeit hierbei ist die Synthese der entsprechenden Chinon-Vorstufen für die Kondensation. Der Schlüssel beim Einbau von formal antiaromatischen Motiven sind symmetrische Strukturen, die eine gleichmäßige Verteilung der Grenzorbitale erzwingen. Nur weit verteilte Grenzorbitale gewährleisten große Transferintegrale, was wiederum eine gute Leistung im Bauteil ermöglicht.



**Abbildung 67:** Mögliche große Strukturen auf Basis des Biphenylenmotivs.

## 5. Experimenteller Teil / Experimental Section

### 5.1. General Remarks

Most of the reactions required the exclusion of oxygen and moisture. They were carried out using a heat-gun dried flask and dry inert gas atmosphere. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze (Germany), abcr GmbH, Karlsruhe (Germany) or kindly donated by Prof. G. Helmchen and were used as received. Absolute dichloromethane, toluene, THF or acetonitrile were dried using drying columns (MB SPS-800). Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun.

For spectroscopic and analytical characterizations the following methods and devices were applied:

**Melting points (m.p.)** were determined in open glass capillaries with a melting point apparatus MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK) and are uncorrected.

**<sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy:** NMR spectra were recorded in CDCl<sub>3</sub> at room temperature on a Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) or Bruker Avance III 600 (600 MHz) spectrometer. The chemical shifts are reported in ppm and are referenced internally to the solvent signals. The following abbreviations were used in the listings of the NMR resonances: s (singlet), d (doublet), q (quartet), m (multiplet), br (broad signal). All NMR spectra were integrated and processed using the software TopSpin 3.1 (Bruker).

**<sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy:** NMR spectra were recorded in CDCl<sub>3</sub> at room temperature on a Bruker Avance III 300 (75 MHz), Bruker Avance III 400 (100 MHz), Bruker Avance III 500 (125 MHz) or Bruker Avance III 600 (150 MHz) spectrometer. The chemical shifts are reported in ppm and are referenced internally to the solvent signals.

**Mass Spectrometry (MS):** Mass spectra and high resolution mass spectra were recorded by the University of Heidelberg Mass Spectrometry Facility using the Bruker ApexQe FT-ICR instrument with ESI or DART as ionization method.

**UV-Vis and Fluorescence Spectroscopy:** Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-VIS V-660 or V-670. Emission spectra were recorded on a PTI Quantummaster 3000 or Jasco FP-6500. For solid state spectroscopy, solutions of approx.. 5 µg/mL in toluene were spin-coated on glass slide.

**Infrared (IR) Spectroscopy:** IR spectra were recorded on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer. All compounds were measured as neat materials.

**Quantum Yields:** Quantum yields were obtained by the absolute method using a Ulbricht sphere or by the comparative method using quinine sulfate in 0.1 M sulfuric acid ( $\Phi_{\text{ref}} = 0.54$ ) and fluorescein in 0.1 M sodium hydroxide solution ( $\Phi_{\text{ref}} = 0.79$ ) as reference.

**Elemental Analyses** were performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using the Vario Micro cube machine.

**Crystal structure analysis** was accomplished on Bruker Smart CCD or Bruker APEX diffractometers with Mo K $\alpha$  radiation source ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), under the direction of Dr. F. Rominger. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects; an empirical absorption correction was applied using SADABS<sup>205</sup> based on the Laue symmetry of the reciprocal space. All structures were solved by direct methods and refined against  $F^2$  with a full-matrix least-squares algorithm using the SHELXTL<sup>206</sup> software package.

**Analytical thin layer chromatography (TLC)** was performed on Macherey-Nagel Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> precoated sheets. Components were visualized by observation under UV irradiation (254 nm and 365 nm) or with aqueous KMnO<sub>4</sub> solution (1.5 g KMnO<sub>4</sub>, 25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 250 mL H<sub>2</sub>O).

**Flash column chromatography** was carried out on silica gel (0.032 mm-0.062 mm, Macherey-Nagel) using manual techniques or an automated system (Biotage, Isolera Four 2.0.6). The given solvent mixtures were used as eluents in variable compositions performing gradient methods.

**Analytical UPLC/MS** was carried out on a Waters UPLC-SQD2 Instrument equipped with an APCI ion source and a single quadrupole mass analyzer.

**Preparative HPLC** was carried out on a JASCO instrument coupled with a JASCO UV-2077 Plus detector and a silica gel Reprosil-Pur column ( $\varnothing=2 \text{ cm}$ ,  $l=25 \text{ cm}$ ,  $5 \mu\text{m}$  grain size).

**Cyclic voltammetry** was performed with a VERSASTAT3-200 potentiostat (Princeton Applied Research) using a gold or platinum working electrode, a 0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup> solution in dry and degassed 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.

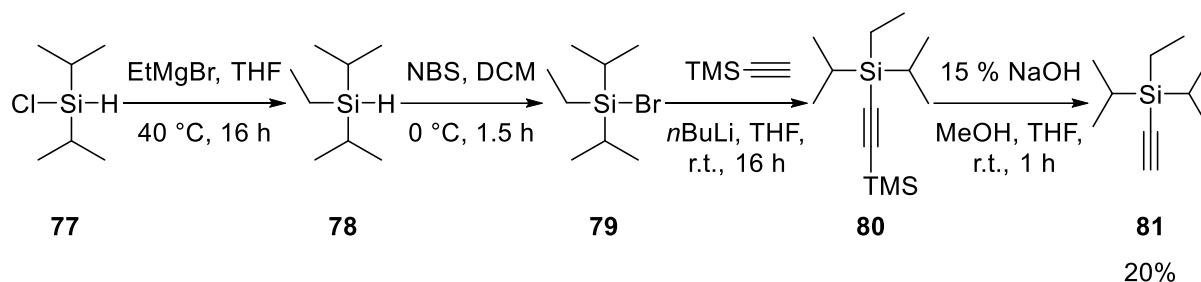
For documentation and theoretical examination the following applications were used:

**Formulas** were drawn with ChemDraw Ultra 14.0.

**Nomenclature and numbering** of all compounds described in the experimental section was determined according to IUPAC-rules using the program ACD/Labs 2014.

## 5.2. Synthesis of tetraazapentacenes

### 5.2.1. Synthesis of ethyl(ethynyl)di(propan-2-yl)silane **81**



Under an atmosphere of nitrogen,  $\text{EtMgBr}$  (3 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 12.0 mL, 36.0 mmol, 1.2 eq) was dissolved in dry THF (20 mL). After addition of **77** (4.52 g, 30.0 mL) at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , the solution was stirred at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min. It was heated to  $40\text{ }^\circ\text{C}$  and stirred for another 16 h. After addition of saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , the mixture was extracted with pentane (3x30 mL). The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered over  $\text{SiO}_2$ . Because of the volatile product, the solvent was carefully removed under reduced pressure, until only few mL of oil was left. Pentane was added and the solution was washed with  $\text{H}_2\text{O}$  (6x) to remove residual THF. The remaining pentane was removed under reduced pressure to yield a colorless oil of **78**.

The second step, especially the work-up, had to be done quickly to avoid hydrolysis of the formed bromid. Without further purification **78** was dissolved in DCM (50 mL) at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  and NBS (6.94 g, 39.0 mmol, 1.3 eq) was added in portions over 30 min. The solution was stirred at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h and cooled to  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  for another 1 h to precipitate succinimide. After filtration and removing the solvent under reduced pressure, pentane was added to precipitate residual succinimide. The mixture was filtered again the solvent was removed under reduced pressure to yield **79** as a brownish oil caused by remaining bromine.

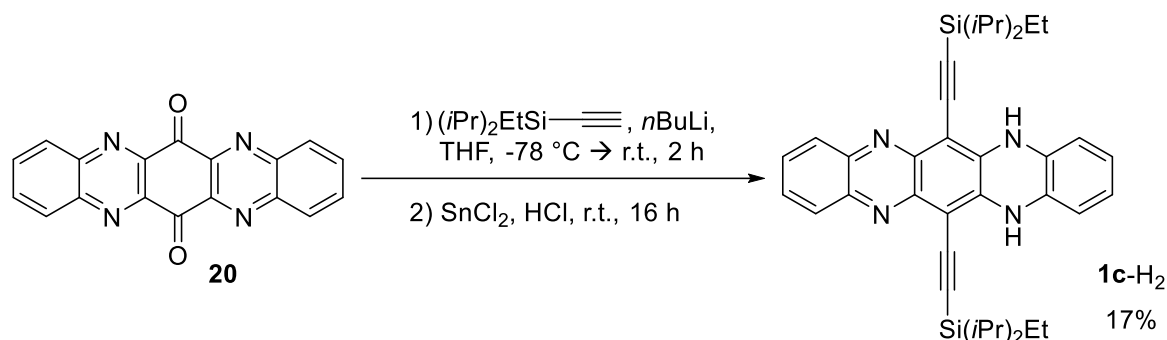
Directly after isolation of **79**, TMS-acetylene (4.42 g, 45.0 mmol, 1.5 eq) was dissolved in dry THF (45 mL) under an atmosphere of nitrogen at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .  $n\text{-BuLi}$  (2.5 M in hexane, 16.8 mL, 42.0 mmol, 1.4 eq) was added dropwise and the solution was stirred for 30 min at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . **78** was also added dropwise and the mixture was stirred for 16 h at r.t. After addition of saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , the mixture was extracted with pentane (3x30 mL). The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered over  $\text{SiO}_2$ . The solvent was removed under reduced pressure to yield **80** as a slightly yellow oil.

**80** was rapidly stirred in a mixture MeOH (10 mL) and THF (10 mL) at r.t. An aqueous solution of NaOH (15 %, 10 drops) was added and after 1 h the mixture was extracted with pentane (3x30 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered over  $\text{SiO}_2$ . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ø}=3\text{ cm}$ ,  $l=30\text{ cm}$ , PE). **81** was isolated as a colorless liquid (1.04 g, 6.15 mmol, 20 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.58 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 2H), 0.095-0.98 (m, 17H), 2.29 (s, 1H).

Analytical data are in accordance with data from the literature.<sup>165</sup>

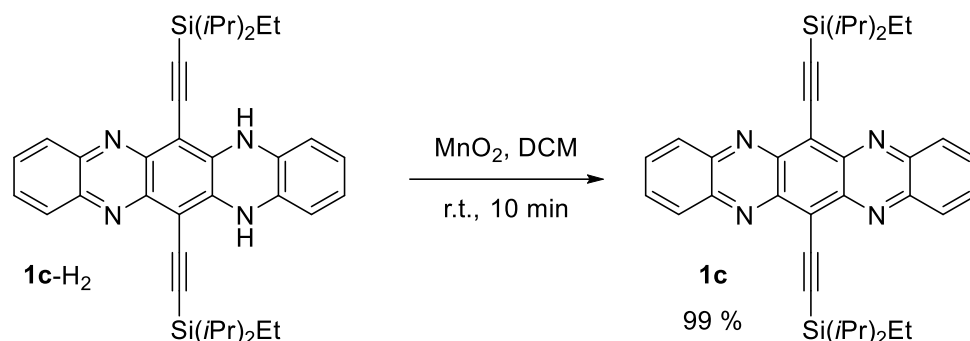
### 5.2.2. Synthesis of 6,13-bis({ethyl[di(propan-2-yl)]silyl}ethynyl)-5,14-dihydroquinoxalino[2,3-b]phenazine 1c-H<sub>2</sub>



Under an atmosphere of nitrogen, DIPES-acetylene **81** (673 mg, 4.00 mmol, 2.5 eq) was dissolved in dry THF (10 mL) at 0 °C. After addition of *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 1.56 mL, 3.84 mmol, 2.4 eq), the solution was stirred at 0 °C for 30 min. Quinone **20** (500 mg, 1.60 mmol) was dissolved in dry THF (20 mL) at -78 °C. The first solution was slowly added to second one *via* cannula. After stirring at -78 °C for 1 h and for another 1 h allowing to warm up to r.t., the mixture was poured on H<sub>2</sub>O (100 mL) and filtered. As soon as the filter cake was dry, it was rinsed with THF. The solvent was removed under reduced pressure, until the volume had dropped to about 30 mL. To the residue 4 mL of a saturated solution of SnCl<sub>2</sub> in HCl (10%) was added and the blue mixture was stirred at r.t. for 16 h. It was diluted with H<sub>2</sub>O (50 mL) and Et<sub>2</sub>O (50 mL), and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x50 mL). The extract was combined with the initial organic phase and washed with NaOH (1 M, 2x100 mL) and H<sub>2</sub>O (100 mL). After drying over MgSO<sub>4</sub> and filtering over SiO<sub>2</sub>, the solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=3 cm, l=30 cm, PE → PE/EA 25:1). **1c-H<sub>2</sub>** was isolated as a red solid (167 mg, 270 μmol, 17 %).

$R_f$  = 0.40 (PE/EA 9:1); m.p. 266 °C under decomposition;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.82 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 4H), 1.18-1.26 (m, 34H), 6.47-6.51 (m, 2H), 6.75-6.79 (m, 2H), 7.09 (s, br, 2H), 7.51-7.55 (m, 2H), 7.88-7.92 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 2.2, 8.5, 11.7, 18.3, 18.6, 96.7, 99.4, 104.7, 113.9, 123.4, 128.1, 128.3, 128.9, 139.7, 142.0, 143.6; IR:  $\nu$  = 3388, 3378, 2940, 2862, 2144, 1577, 1451, 1312, 1227, 1102, 1014, 989, 880, 747, 697, 599, 525, 476, 458, 442, 431, 414, 405, 402; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 521 nm;  $\epsilon(521 \text{ nm}) = 43600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 525 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  617.34903, found 617.35118.

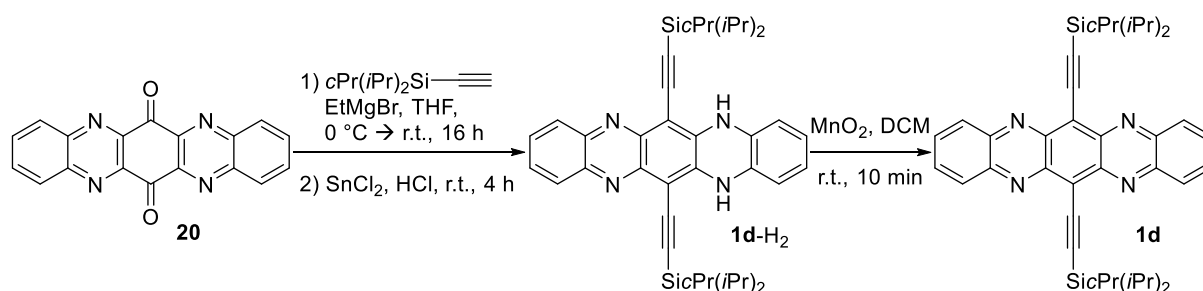
### 5.2.3. Synthesis of 6,13-bis({ethyl[di(propan-2-yl)]silyl}ethynyl)quinoxalino[2,3-b]phenazine 1c



**1c-H<sub>2</sub>** (20.0 mg, 32.4  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in DCM (2 mL). An excess of  $\text{MnO}_2$  (tip of a spatula) was added and the mixture was stirred at r.t. for 10 min. After flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ø}=3$  cm,  $l=20$  cm, PE/EA 300:1  $\rightarrow$  150:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ) and preparative HPLC ( $\text{SiO}_2$ , PE/EA 99:1  $\rightarrow$  98:2), **1c** was isolated as a green solid (19.7 mg, 32.0  $\mu\text{mol}$ , 99 %).

$R_f = 0.30$  (PE/EA 9:1); m.p. 274 °C under decomposition;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.95$  (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 4H), 1.30-1.40 (m, 34H), 7.82-7.85 (m, 4H), 8.21-8.25 (m, 4H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 2.3, 8.5, 12.0, 18.4, 18.7, 102.8, 112.6, 122.9, 130.6, 132.1, 142.8, 145.5$ ; IR:  $\nu = 2941, 2861, 2126, 1527, 1456, 1382, 1313, 1224, 1135, 1018, 998, 987, 879, 746, 697, 668, 597, 538, 479, 419, 408$ ; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 679 nm;  $\epsilon(679 \text{ nm}) = 15800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  615.33338, found 615.33631.

### 5.2.4. Synthesis of 6,13-bis({cyclopropyl[di(propan-2-yl)]silyl}ethynyl)quinoxalino[2,3-b]phenazine 1d



Under an atmosphere of nitrogen, CPDIPS-acetylene (1.44 g, 8.00 mmol, 5.0 eq) was dissolved in dry THF (29 mL) at 0 °C. After addition of  $\text{EtMgCl}$  (2 M in THF, 3.20 mL, 6.40 mmol, 2.4 eq), the solution was stirred at 0 °C for 1.5 h. Quinone **20** (500 mg, 1.60 mmol) was added and the mixture was stirred at r.t. for 16 h. After addition of saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , the mixture was extracted with EA (4 $\times$ 50 mL). The solvent was removed under reduced pressure, until the volume had dropped to about 30 mL. To the residue 4 mL of a saturated

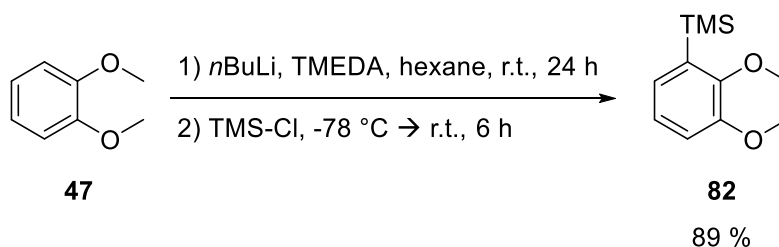
solution of  $\text{SnCl}_2$  in HCl (10%) was added and the blue mixture was stirred at r.t. for 4 h. It was diluted with  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) and EA (50 mL), and the aqueous phase was extracted with EA (4x50 mL). The extract was combined with the initial organic phase and washed with NaOH (1 M, 2x100 mL) and brine (100 mL). After drying over  $\text{MgSO}_4$  and filtering over  $\text{SiO}_2$ , the solvent was removed under reduced pressure, and the crude product was purified by filtering through a  $\text{SiO}_2$  plug ( $\varnothing=6$  cm,  $l=4$  cm, hexanes/DCM 1:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ). **1d-H<sub>2</sub>** was isolated as a red solid.

**1d-H<sub>2</sub>** was dissolved in DCM (5 mL). An excess of  $\text{MnO}_2$  (tip of a spatula) was added and the mixture was stirred at r.t. for 10 min. After flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\varnothing=3.5$  cm,  $l=15$  cm, hexanes/DCM 1:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ), **1d** was isolated as a green solid.

Yield was too low for characterization, except for crystal structure analysis.

### 5.3. Synthesis of dihydroxyarenes

#### 5.3.1. Synthesis of (2,3-dimethoxyphenyl)(trimethyl)silane **82**



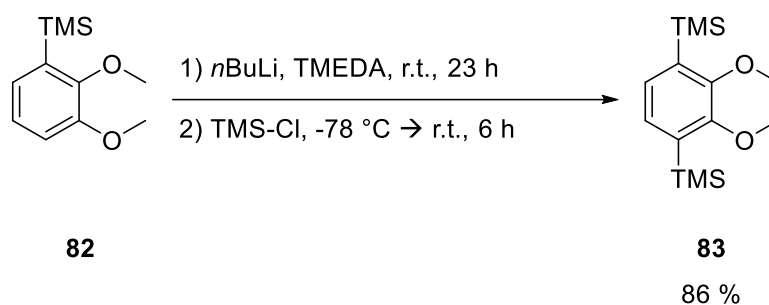
Under an atmosphere of nitrogen, **47** (10.0 g, 72.4  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in hexane (25 mL) and TMEDA (10 mL). At r.t.  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M in hexane, 49.8 mL, 79.6 mmol, 1.1 eq) was added dropwise. After stirring at r.t. for 24 h, the solution was cooled to  $-78$  °C. TMS-Cl (11.0 mL, 86.9 mmol, 1.2 eq) was added. After stirring for another hour at  $-78$  °C, the solution was allowed to warm to r.t. and stirred for 5 h.  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) was added and the mixture was extracted with hexane (3x50 mL) and washed with  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL). After drying over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and filtration, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\varnothing=7$  cm,  $l=15$  cm, PE  $\rightarrow$  PE/EA 50:1). Product **82** was isolated as a colorless liquid (13.6 g, 64.7 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.29 (s, 9H), 3.86 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.93-7.00 (m, 2H), 7.03-7.10 (m, 1H).

*Analytical data are in accordance with data from the literature.*<sup>175</sup>



### 5.3.2. Synthesis of (2,3-dimethoxybenzene-1,4-diyl)bis(trimethylsilane) **83**

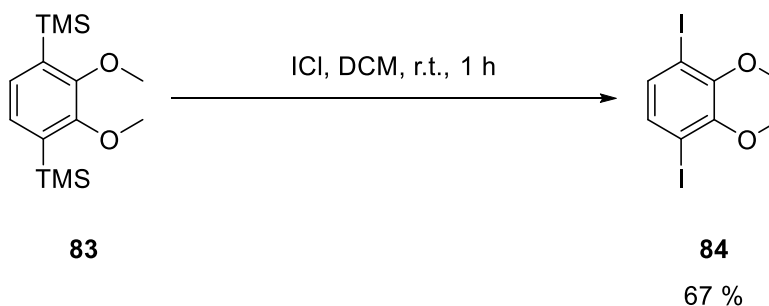


Under an atmosphere of nitrogen, **47** (13.6 g, 64.7  $\mu$ mol) was dissolved in TMEDA (12 mL). At 0 °C *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 48.5 mL, 77.6 mmol, 1.2 eq) was added dropwise. After stirring at r.t. for 23 h, the solution was cooled to -78 °C. TMS-Cl (11.5 mL, 90.6 mmol, 1.4 eq) was added. After stirring for another hour at -78 °C, the solution was allowed to warm to r.t. and stirred for 5 h. H<sub>2</sub>O (50 mL) was added and the mixture was extracted with hexane (3×50 mL) and washed with H<sub>2</sub>O (50 mL). After drying over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtration, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=7 cm, l=15 cm, PE). Product **83** was isolated as a colorless solid (15.8 g, 55.9 mmol, 86 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.29 (s, 9H), 3.84 (s, 6H), 7.12 (s, 2H).

Analytical data are in accordance with data from the literature.<sup>175</sup>

### 5.3.3. Synthesis of 1,4-diiodo-2,3-dimethoxybenzene **84**

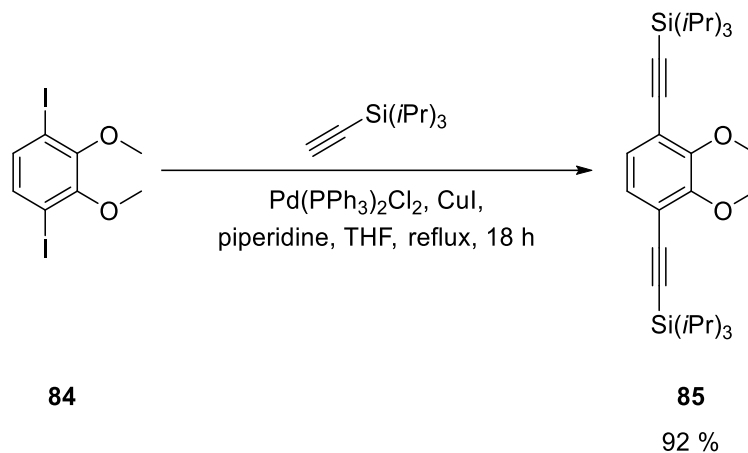


**83** (15.8 g, 55.9 mmol) was dissolved in DCM (80 mL) and cooled to 0 °C. A solution of ICl in DCM (1 M, 117 mL, 2.1 eq) was added slowly. After warming to r.t., the solution was stirred for 1 h. The reaction was quenched with aqueous solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and extracted with DCM (3×50 mL). The organic phase was washed with H<sub>2</sub>O, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=8 cm, l=15 cm, PE → PE/DCM 10:1). Product **84** was isolated as a colorless solid (14.6 g, 37.4 mmol, 67 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 3.87 (s, 6H), 7.24 (s, 2H).

Analytical data are in accordance with data from the literature.<sup>175</sup>

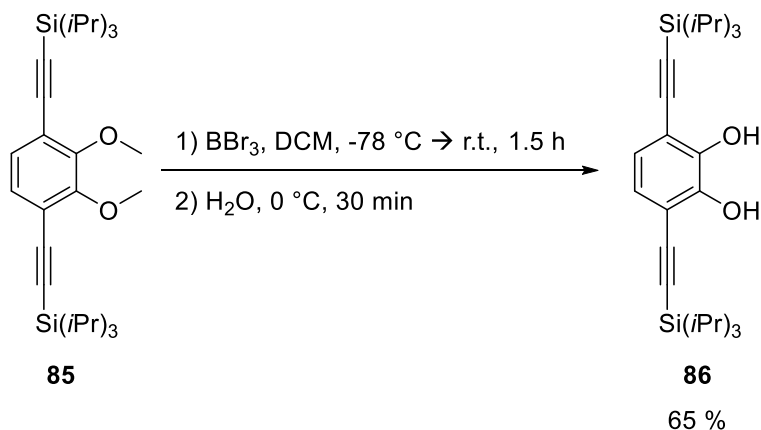
### 5.3.4. Synthesis of [(2,3-dimethoxybenzene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis[tri(propan-2-yl)silane] **85**



Under an atmosphere of argon, **84** (4.00 g, 10.3 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (36.1 mg, 515 μmol, 5 mol%), CuI (98.1 mg, 515 μmol, 5 mol%) and piperidine (5.09 mL, 51.5 mmol, 5 eq) were dissolved in abs. THF (50 mL) and degassed (3x freeze-thaw method). After addition of TIPS-acetylene (5.64 g, 30.9 mmol, 3 eq), the mixture was refluxed for 18 h. After cooling to r.t., the mixture was filtered through Celite and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=4 cm, l=25 cm, PE/DCM 10:1). Product **85** was isolated as a colorless oil (4.73 g, 9.74 mmol, 92 %).

R<sub>f</sub> = 0.64 (PE/EA 20:1); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.10-1.17 (m, 42H), 3.95 (s, 6H), 7.08 (s, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 11.4, 18.7, 61.1, 97.1, 102.4, 119.2, 128.3, 154.7; IR: ν = 2941, 2890, 2863, 2155, 1459, 1401, 1230, 1066, 1030, 995, 922, 881, 818, 779, 676, 656, 589, 479, 457, 446; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: [M+H]<sup>+</sup> 499.34221, found 499.34227.

### 5.3.5. Synthesis of 3,6-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}benzene-1,2-diol **86**

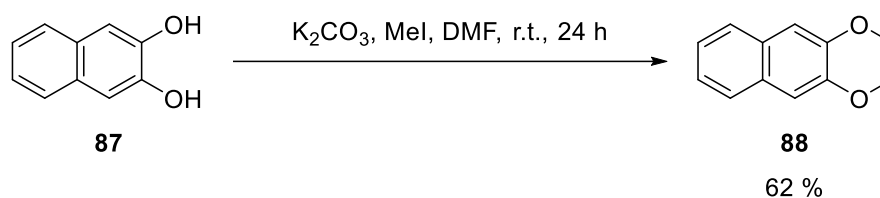


Under an atmosphere of nitrogen, **85** (4.72 g, 9.46 mmol), was dissolved in abs. DCM (40 mL) at -78 °C. BBr<sub>3</sub> (3.56 g, 14.2 mmol, 1.5 eq) was added slowly. The solution was stirred under

warming to r.t. for 1.5 h. Then ice water was added, and the mixture was stirred for 30 min. After extraction with DCM, the organic phase was washed with water twice, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. Flash chromatography (PE/EA 100:1) gave **86** as a colorless solid (2.88 g, 6.12 mmol, 65 %).

$R_f = 0.58$  (PE/EA 9:1); m.p. 122 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1.12\text{-}1.16$  (m, 42H), 5.74 (s, 2H), 6.87 (s, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 11.2, 18.7, 99.7, 100.7, 111.1, 123.0, 144.8$ ; IR:  $\nu = 3502, 2942, 2863, 2146, 1614, 1452, 1303, 1230, 1205, 997, 945, 882, 803, 785, 678, 640, 626, 578, 531, 499, 460, 446, 404$ ; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{NaO}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  493.29285, found 493.29274.

### 5.3.6. Synthesis of 2,3-dimethoxynaphthalene **88**

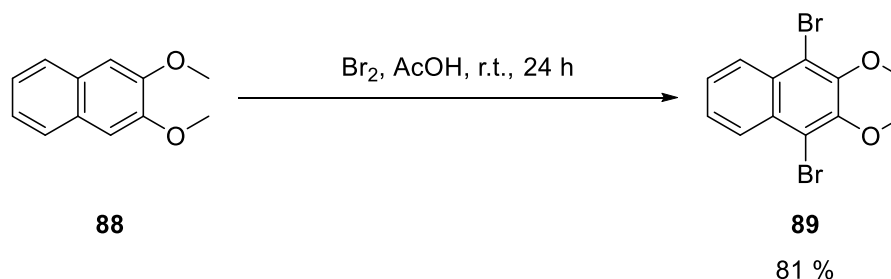


**87** (10.0 g, 62.4 mmol) and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (43.1 g, 312 mmol, 5 eq) were suspended in DMF (40 mL). After cooling to 0 °C, MeI (26.5 g, 187 mmol, 3 eq) was added. The mixture was stirred at 0 °C for 1 h and under warming to r.t. for another 23 h. After pouring into water, a red precipitate was collected, washed thoroughly with water, and dried under vacuum. Product **88** was isolated as a colorless solid (7.25 g, 38.5 mmol, 62 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 4.01$  (s, 6H), 7.13 (s, 2H), 7.32-7.35 (m, 2H), 7.68-7.71 (m, 2H).

Analytical data are in accordance with data from the literature.<sup>207</sup>

### 5.3.7. Synthesis of 1,4-dibromo-2,3-dimethoxynaphthalene **89**



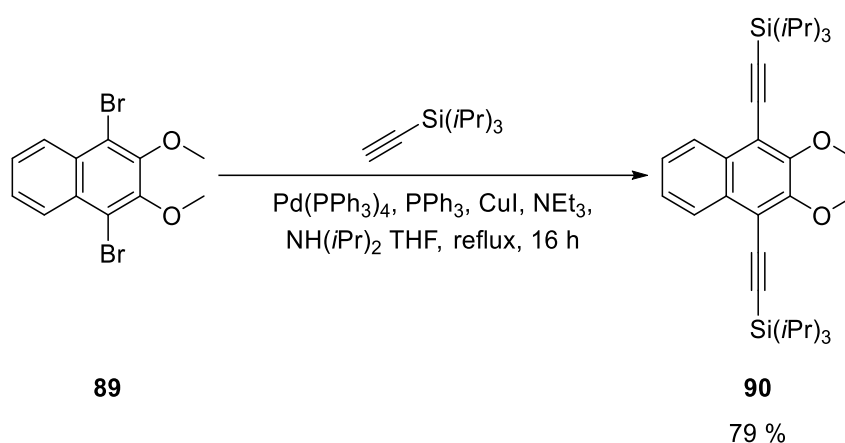
**88** (1.00 g, 5.31 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (7 mL). After slow addition of a solution of  $\text{Br}_2$  (1.69 g, 0.54 mL, 10.6 mmol, 2 eq) in glacial acetic acid (3 mL), the solution was stirred in the dark at r.t. for 24 h. Then a saturated solution of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  was added, and the mixture was extracted with DCM. The organic phase was washed with a saturated solution of

NaHCO<sub>3</sub> and twice with water, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. Flash chromatography (PE/EA 100:1) gave **89** as a colorless solid (1.48 g, 4.28 mmol, 81 %).

R<sub>f</sub> = 0.57 (PE/EA 9:1); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 4.01 (s, 6H), 7.52-7.61 (m, 2H), 8.20-8.28 (m, 2H).

Analytical data are in accordance with data from the literature.<sup>208</sup>

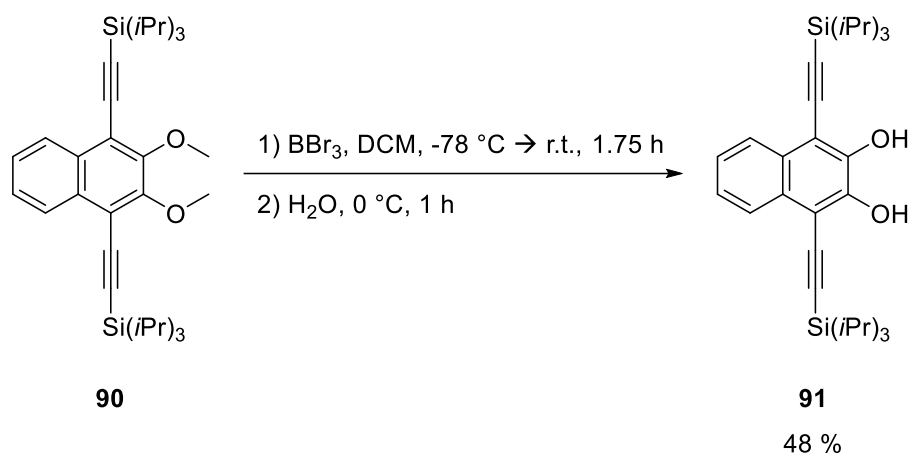
### 5.3.8. Synthesis of [(2,3-dimethoxynaphthalene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis[tri(propan-2-yl)silane] **90**



Under an atmosphere of nitrogen, **89** (4.39 g, 12.7 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (294 mg, 254 μmol, 2 mol%), PPh<sub>3</sub> (133 mg, 508 μmol, 4 mol%), and CuI (96.7 mg, 508 μmol, 4 mol%) were dissolved in dry NEt<sub>3</sub> (65 mL) and NH(*i*Pr)<sub>2</sub> (25 mL). The mixture was degassed three times (Freeze-thaw method). After slow addition of TIPS-acetylene (6.95 g, 8.55 mL, 38.1 mmol, 3 eq) the solution was stirred under reflux for 16 h. The mixture was filtered through Celite, extracted with DCM, washed with water twice and with saturated solution of NH<sub>4</sub>Cl. The organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. Flash chromatography (PE/EA 500:1 → 100:1) gave **90** as a colorless solid (5.48 g, 9.98 mmol, 79 %).

R<sub>f</sub> = 0.82 (PE/EA 9:1); m.p. 39 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.19-1.23 (m, 42H), 4.05 (s, 6H), 7.48-7.53 (m, 2H), 8.25-8.30 (m, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 11.5, 18.8, 61.5, 100.3, 102.8, 115.0, 125.9, 126.4, 131.1, 155.2; IR: ν = 2941, 2890, 2864, 2144, 1457, 1376, 1246, 1043, 1016, 995, 956, 881, 766, 712, 677, 574, 504, 458; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: [M+H]<sup>+</sup> 549.35786, found 549.35791.

### 5.3.9. Synthesis of 1,4-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]naphthalene-2,3-diol **91**

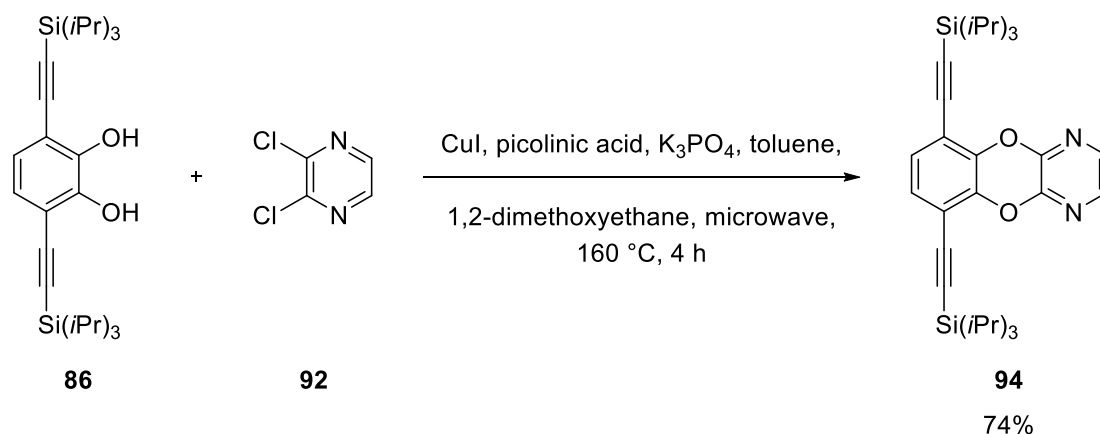


Under an atmosphere of nitrogen, **90** (549 mg, 1.00 mmol) was dissolved in dry DCM (5 mL) at  $-78$  °C. After slow addition of  $\text{BBr}_3$  (501 mg, 190  $\mu\text{L}$ , 2.00 mmol, 2 eq), the solution was stirred at  $-78$  °C for 45 min, and afterwards under warming to r.t. for 1 h. Then ice water was added, and the mixture was stirred for 1 h. After extraction with DCM, the organic phase was washed with water twice, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. Flash chromatography (PE/EA 200:1) gave **91** as a colorless solid (251 mg, 482  $\mu\text{mol}$ , 48 %).

$R_f = 0.53$  (PE/EA 9:1); m.p.  $137$  °C under decomposition;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25$  °C):  $\delta = 1.18\text{-}1.23$  (m, 42H), 6.17 (s, 2H), 7.43-7.47 (m, 2H), 8.07-8.11 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25$  °C):  $\delta = 11.3, 18.8, 98.8, 104.9, 105.4, 125.2, 125.6, 128.4, 146.5$ ; IR:  $\nu = 3504, 3458, 2941, 2863, 2148, 1513, 1460, 1442, 1381, 1287, 1254, 1221, 1194, 1153, 1019, 996, 943, 881, 860, 761, 670, 573, 507, 467, 435, 415, 405$ ; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  521.32656, found 521.32662.

## 5.4. Synthesis of diazadioxacenes

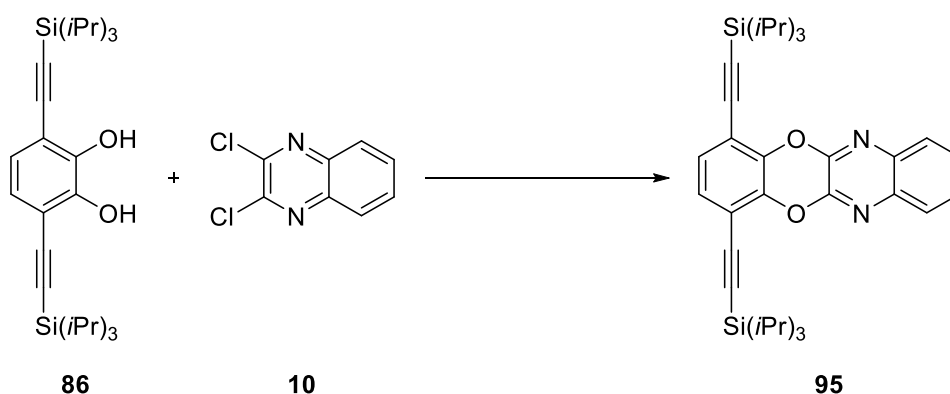
### 5.4.1. Synthesis of 6,9-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl][1,4]benzodioxino[2,3-b]pyrazine **94**



Under an atmosphere of argon, **86** (150 mg, 319  $\mu\text{mol}$ ), **92** (47.5 mg, 319  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), CuI (6.08 mg, 31.9  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), picolinic acid (7.85 mg, 63.8  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (272 mg, 1.28 mmol, 4 eq) were dissolved in a mixture of dry 1,2-dimethoxyethane (2 mL) and dry toluene (2 mL) in a 10 mL microwave tube. In the microwave reactor the mixture was stirred at 160 °C for 4 h. After dilution with diethyl ether and washing with water, the organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 250:1) to obtain **94** as a colorless solid (130 mg, 237  $\mu\text{mol}$ , 74 %).

$R_f = 0.55$  (PE/EA 9:1); m.p. 155 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1.13\text{-}1.20$  (m, 42H), 7.04 (s, 2H), 7.83 (s, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 11.3, 18.7, 99.5, 100.3, 113.0, 128.3, 137.8, 142.4, 146.0$ ; IR:  $\nu = 2942, 2890, 2864, 2157, 1581, 1462, 1410, 1388, 1303, 1189, 1162, 1037, 1001, 881, 816, 783, 695, 675, 660, 627, 585, 506, 470, 460, 417, 405$ ; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 299 nm;  $\epsilon(299 \text{ nm}) = 80000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 351 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  547.31706, found 547.31779.

#### 5.4.2. Synthesis of 1,4-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl][1,4]benzodioxino[2,3-b]quinoxaline **95**



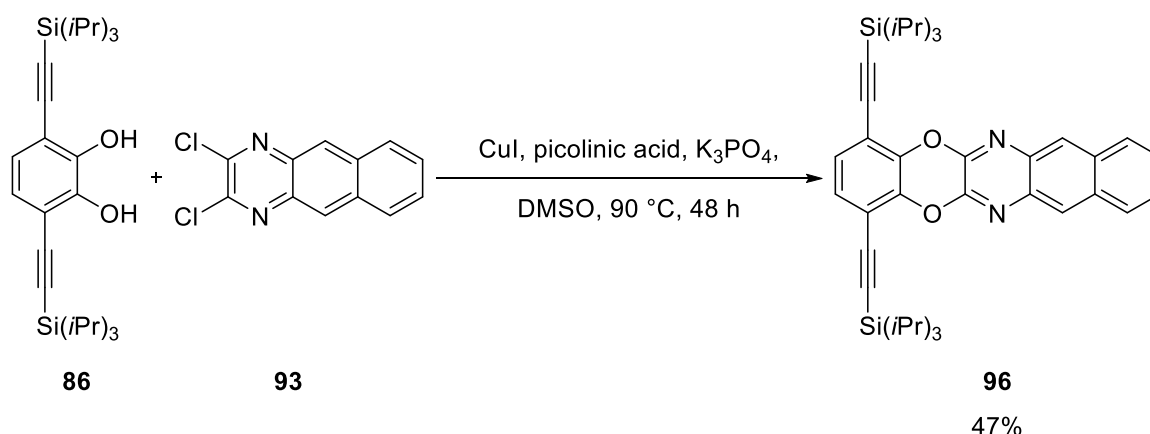
i) Under an atmosphere of argon, **86** (50.0 mg, 106  $\mu\text{mol}$ ), **10** (21.1 mg, 106  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (104 mg, 318  $\mu\text{mol}$ , 3 eq) were dissolved in dry THF (2 mL) in a 10 mL microwave tube. In the microwave reactor the mixture was stirred at 150 °C for 2 h. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 200:1) to obtain **95** as a colorless solid (13.0 mg, 21.8  $\mu\text{mol}$ , 21 %).

ii) Under an atmosphere of argon, **86** (50.0 mg, 106  $\mu\text{mol}$ ), **10** (21.1 mg, 106  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), Pd(RuPhos)( $\text{H}_2\text{NEtPh}$ )Cl (3.86 mg, 5.30  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%), RuPhos (2.47 mg, 5.30  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (104 mg, 318  $\mu\text{mol}$ , 3 eq) were dissolved in dry THF (2 mL) in a 10 mL microwave tube. In the microwave reactor the mixture was stirred at 150 °C for 2 h. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 200:1) to obtain **95** as a colorless solid (23.5 mg, 39.4  $\mu\text{mol}$ , 37 %).

iii) Under an atmosphere of nitrogen, **86** (50.0 mg, 106  $\mu\text{mol}$ ), **10** (21.1 mg, 106  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), CuI (2.02 mg, 10.6  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), picolinic acid (2.61 mg, 21.2  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (90.0 mg, 424  $\mu\text{mol}$ , 4 eq) were dissolved in dry toluene (1 mL) and dry 1,2-dimethoxyethane. The mixture was stirred at 90 °C for 48 h. After dilution with diethyl ether and washing with water, the organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 300:1) to obtain **95** as a colorless solid (51.2 mg, 85.8  $\mu\text{mol}$ , 81 %).

$R_f$  = 0.64 (PE/EA 9:1); m.p. 146 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.14-1.22 (m, 42H), 7.10 (s, 2H), 7.54-7.62 (m, 2H), 7.79-7.86 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 11.3, 18.7, 99.5, 100.6, 113.1, 127.6, 128.3, 128.8, 139.5, 141.9, 144.1; IR:  $\nu$  = 2942, 2890, 2864, 2157, 1420, 1372, 1330, 1231, 1167, 1141, 1052, 1019, 995, 881, 794, 759, 748, 675, 658, 616, 580, 447; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 364 nm;  $\epsilon(364 \text{ nm})$  = 13000  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 366 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  597.33271, found 597.33395.

#### 5.4.3. Synthesis of 1,4-Bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}[1,4]benzodioxino[2,3-b]benzo[g]quinoxaline **96**

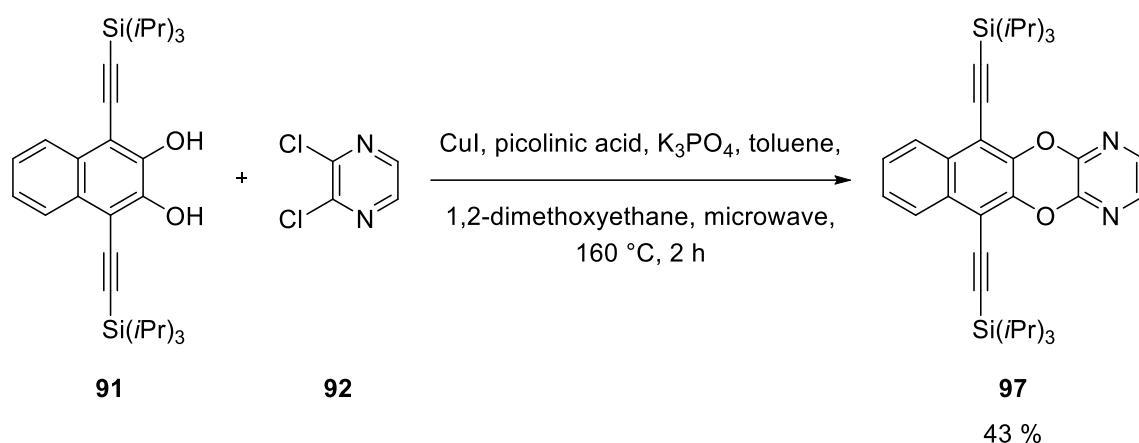


Under an atmosphere of nitrogen, **86** (150 mg, 319  $\mu\text{mol}$ ), **93** (79.5 mg, 319  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), CuI (6.08 mg, 31.9  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), picolinic acid (7.85 mg, 63.8  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (272 mg, 1.28 mmol, 4 eq) were dissolved in dry DMSO (4 mL). The mixture was stirred at 90 °C for 48 h. After dilution with diethyl ether and washing with water, the organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 500:1) to obtain **96** as a yellow solid (96.1 mg, 149  $\mu\text{mol}$ , 47 %).

$R_f$  = 0.69 (PE/EA 9:1); m.p. 280 °C under decomposition;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.19-1.23 (m, 42H), 7.13 (s, 2H), 7.50-7.55 (m, 2H), 7.98-8.03 (m, 2H), 8.34 (s, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 11.4, 18.7, 99.4, 100.8, 113.2, 125.7, 126.5, 128.1, 128.3, 133.3, 136.8, 141.6, 144.1; IR:  $\nu$  = 2942, 2890, 2864, 2154, 1433, 1395, 1362, 1279,

1169, 1053, 1017, 876, 768, 744, 675, 660, 627, 596, 470, 433; UV-Vis  $\lambda_{\max}$  (hexane): 387 nm;  $\epsilon(387 \text{ nm}) = 15800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\max}$  (hexane): 408 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  647.34836, found 647.35257; elemental analysis: calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$  C 74.25, H 7.79, N 4.33, found: C 74.07, H 7.67, N 4.14.

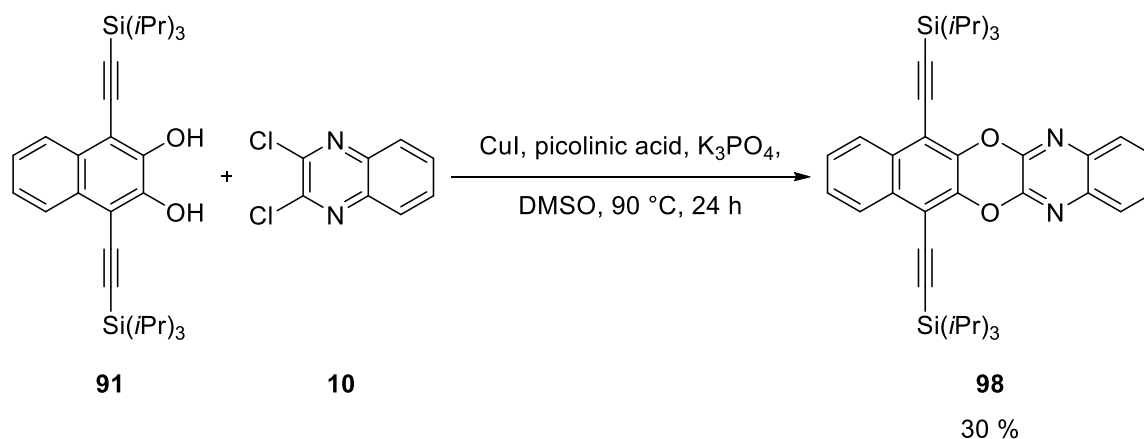
#### 5.4.4. Synthesis of 6,11-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]naphtho[2',3':5,6][1,4]dioxino[2,3-b]pyrazine **97**



Under an atmosphere of argon, **91** (100 mg, 192  $\mu\text{mol}$ ), **92** (28.6 mg, 192  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), CuI (3.66 mg, 19.2  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), picolinic acid (4.73 mg, 38.4  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (163 mg, 768  $\mu\text{mol}$ , 4 eq) were dissolved in a mixture of dry 1,2-dimethoxyethane (2 mL) and dry toluene (2 mL) in a 10 mL microwave tube. In the microwave reactor the mixture was stirred at 160  $^\circ\text{C}$  for 2 h. After dilution with diethyl ether and washing with water, the organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 250:1) to obtain **97** as a colorless solid (130 mg, 237  $\mu\text{mol}$ , 43 %).

$R_f = 0.57$  (PE/EA 9:1); m.p. 176  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.19\text{-}1.30$  (m, 42H), 7.51-7.55 (m, 2H), 7.90 (s, 2H), 8.22-8.27 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11.4, 18.8, 97.7, 105.9, 108.5, 126.1, 127.2, 130.6, 137.8, 142.4, 144.5$ ; IR:  $\nu = 2941, 2890, 2863, 2162, 2140, 1598, 1460, 1430, 1403, 1367, 1351, 1337, 1304, 1248, 1191, 1166, 1032, 1016, 993, 960, 881, 850, 761, 746, 676, 664, 652, 605, 581, 496, 470, 460, 418$ ; UV-Vis  $\lambda_{\max}$  (hexane): 355 nm;  $\epsilon(355 \text{ nm}) = 32200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\max}$  (hexane): 369 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  597.33271, found 597.33393.

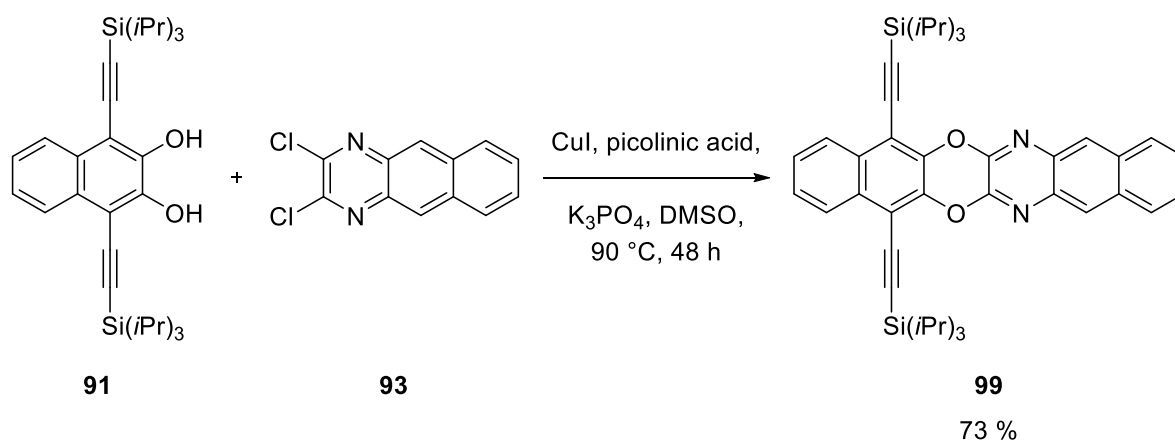


**5.4.5. Synthesis of 7,12-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]naphtho[2',3':5,6][1,4]dioxino[2,3-b]quinoxaline **98****

Under an atmosphere of nitrogen, **91** (156 mg, 300  $\mu\text{mol}$ ), **10** (59.7 mg, 300  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), CuI (5.71 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), picolinic acid (7.39 mg, 60.0  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (255 mg, 1.20 mmol, 4 eq) were dissolved in dry DMSO (4 mL). The mixture was stirred at 90  $^\circ\text{C}$  for 24 h. After dilution with diethyl ether and washing with water, the organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 500:1) to obtain **98** as a yellow solid (57.6 mg, 89.0  $\mu\text{mol}$ , 30 %).

$R_f = 0.65$  (PE/EA 9:1); m.p. 225  $^\circ\text{C}$  under decomposition;  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.24\text{-}1.32$  (m, 42H), 7.53-7.58 (m, 2H), 7.59-7.63 (m, 2H), 7.86-7.90 (m, 2H), 8.26-8.31 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11.4, 18.8, 97.7, 106.2, 108.6, 126.2, 127.2, 127.7, 128.8, 130.6, 139.5, 141.9, 143.6$ ; IR:  $\nu = 2941, 2891, 2864, 2155, 2137, 1415, 1395, 1371, 1338, 1329, 1254, 1232, 1039, 985, 882, 766, 758, 713, 675, 659, 605, 447$ ; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 369 nm;  $\epsilon(369 \text{ nm}) = 29300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 670 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  647.34836, found 647.34969.

### 5.4.6. Synthesis of 5,16-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]benzo[*g*]naphtho[2',3':5,6][1,4]dioxino[2,3-*b*]quinoxaline **99**

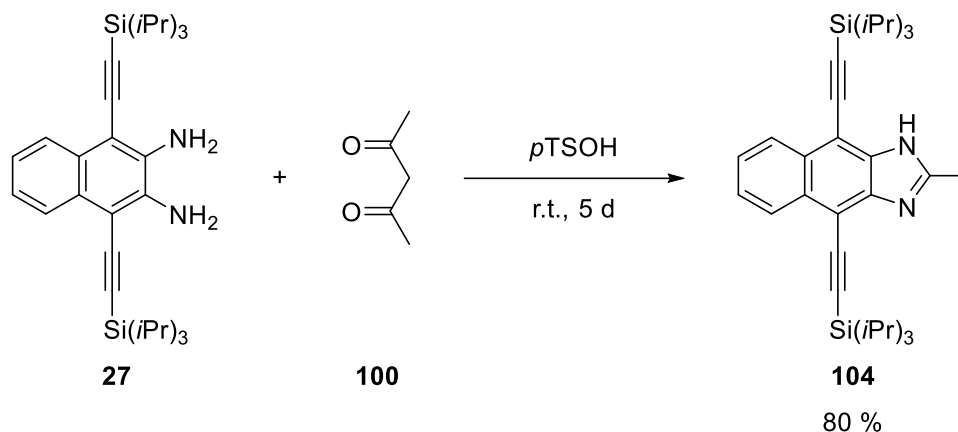


Under an atmosphere of nitrogen, **91** (156 mg, 300  $\mu\text{mol}$ ), **93** (74.7 mg, 300  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), CuI (5.71 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$  10 mol%), picolinic acid (7.39 mg, 60.0  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (255 mg, 1.20 mmol, 4 eq) were dissolved in dry DMSO (4 mL). The mixture was stirred at 90 °C for 48 h. After dilution with diethyl ether and washing with water, the organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The mixture was purified by flash chromatography (PE/EA 500:1) to obtain **98** as a yellow solid (152 mg, 218  $\mu\text{mol}$ , 73 %).

$R_f = 0.71$  (PE/EA 9:1); m.p. 274 °C under decomposition;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1.25\text{-}1.32$  (m, 42H), 7.48-7.54 (m, 2H), 7.55-7.61 (m, 2H), 7.99-8.05 (m, 2H), 8.28-8.34 (m, 2H), 8.40 (s, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 11.5, 18.9, 97.7, 106.4, 108.7, 125.8, 126.2, 126.5, 127.3, 128.2, 130.6, 133.3, 136.8, 141.6, 143.7$ ; IR:  $\nu = 2941, 2890, 2864, 2164, 2137, 1425, 1396, 1361, 1346, 1280, 1168, 1139, 1106, 1037, 989, 877, 761, 740, 672, 660, 583, 499, 489, 471, 461, 432, 420, 408$ ; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 389 nm;  $\epsilon(389 \text{ nm}) = 24700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 411 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  697.36401, found 697.36422.

## 5.5. Attempts for seven-membered rings

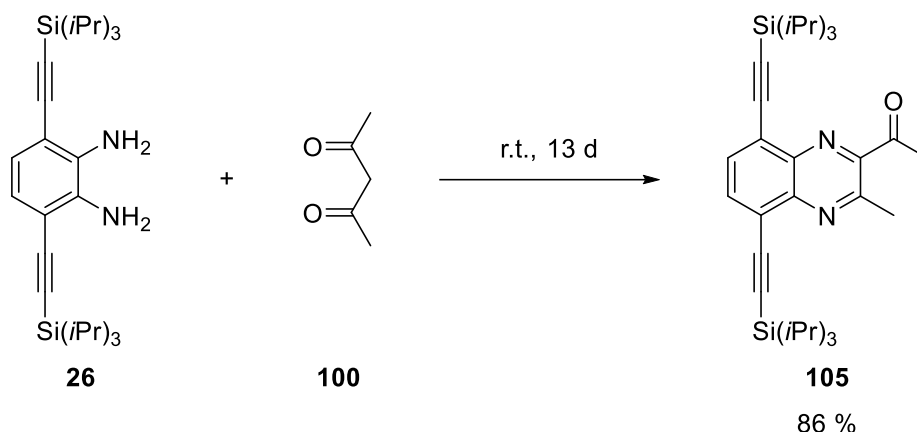
### 5.5.1. Synthesis of 2-methyl-4,9-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}-1H-naphtho[2,3-d]imidazole **104**



**27** (100.0 mg, 192  $\mu$ mol) and *p*TSA (33.1 mg, 192  $\mu$ mol, 1.0 eq) were dissolved in acetylacetone **100** (1 mL, 980 mg, 9.79 mmol, 51.0 eq). The solution was stirred at r.t. for 5 d. The mixture was diluted with Et<sub>2</sub>O (30 mL), filtered through cotton batting, washed with saturated aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 mL) and H<sub>2</sub>O (30 mL). After drying over MgSO<sub>4</sub> and filtering through SiO<sub>2</sub> the solvent was removed under reduced pressure. Flash chromatography (SiO<sub>2</sub>,  $\varnothing$ =1.5 cm, l=20 cm, PE/EA 100:1  $\rightarrow$  5:1) gave **110** as a pale yellow solid (82.9 mg, 153  $\mu$ mol, 80 %).

R<sub>f</sub> = 0.06 (PE/EA 9:1); m.p. 210 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 1.05-1.15 (m, 42H), 2.64 (s, 3H), 7.54-7.59 (m, 2H), 8.50 (s, br, 2H), 11.02 (s, br, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -40 °C):  $\delta$  = 11.3, 15.8, 18.9, 101.0 (br), 102.9, 125.4, 126.4 (br), 130.8, 156.8 (2 peaks are missing because of fast tautomerization); IR:  $\nu$  = 2942, 2863, 2130, 1537, 1460, 1355, 1245, 1198, 1072, 1017, 995, 881, 757, 741, 673, 623, 574, 508, 474, 459, 416; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 392 nm;  $\epsilon$ (392nm) = 90700 L $\times$ mol<sup>-1</sup> $\times$ cm<sup>-1</sup>; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 397 nm; HR-MS (DART-FT-ICR): m/z calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: [M+H]<sup>+</sup> 543.35853, found 543.35725.

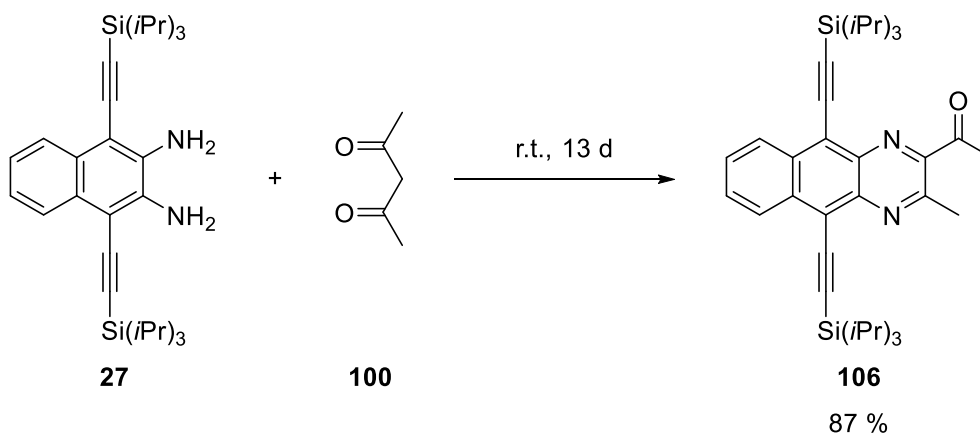
### 5.5.2. Synthesis of 1-(3-methyl-5,8-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}quinoxalin-2-yl)ethanone **109**



**26** (30.0 mg, 64.0  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in acetylacetone **100** (1 mL, 980 mg, 9.79 mmol, 153 eq). The solution was stirred at r.t. for 13 d. After removal of the solvent and purification by flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\varnothing=1.5$  cm,  $l=30$  cm, PE/EA 500:1  $\rightarrow$  100:1), the **105** was isolated as a yellowish solid (30.0 mg, 54.8  $\mu\text{mol}$ , 86 %)

$R_f = 0.66$  (PE/EA 9:1); m.p. 57  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.18\text{-}1.22$  (m, 42H), 2.86 (s, 3 H), 2.99 (s, 3 H), 7.84 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1H), 7.90 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11.4, 11.5, 18.7, 24.5, 27.7, 100.4, 100.6, 102.8, 105.9, 123.4, 124.4, 133.5, 134.9, 140.1, 143.4, 146.6, 154.0, 201.3$ ; IR:  $\nu = 2942, 2864, 2359, 2149, 1702, 1462, 1359, 1262, 1092, 1016, 997, 881, 843, 794, 676, 662, 642, 589, 515, 412$ ; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 379 nm;  $\epsilon(379 \text{ nm}) = 15300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 437 nm; HR-MS (DART-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{OSi}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  547.35344, found 547.35209.

### 5.5.3. Synthesis of 1-(3-methyl-5,10-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}benzo[g]quinoxalin-2-yl)ethanone **106**

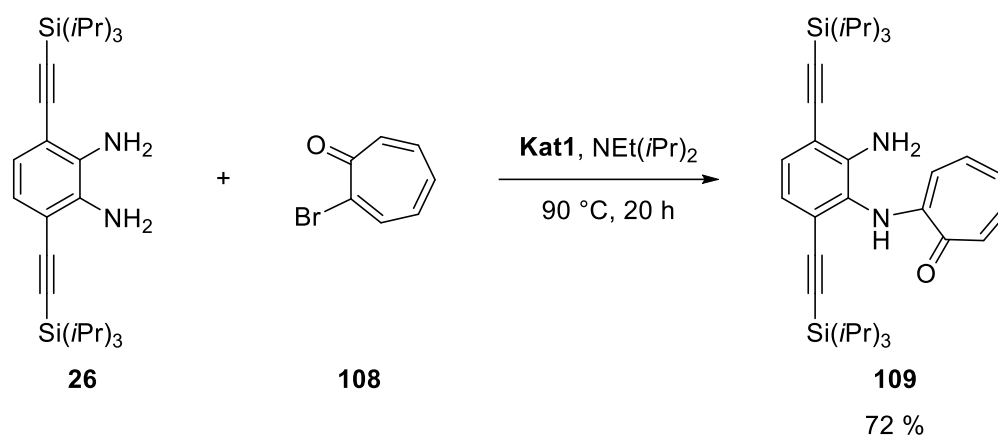


**27** (50.0 mg, 96.3  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in acetylacetone **100** (1 mL, 980 mg, 9.79 mmol, 102 eq). The solution was stirred at r.t. for 13 d. After removal of the solvent and purification

by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=1.5 cm, l=30 cm, PE/EA 500:1 → 100:1), the **106** was isolated as a yellowish solid (48.9 mg, 84.0 µmol, 87 %)

R<sub>f</sub> = 0.55 (PE/EA 9:1); m.p. 132 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.23-1.30 (m, 42H), 2.92 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 7.67-7.75 (m, 2H), 8.69-8.75 (m, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 10.4, 10.5, 17.8, 23.9, 26.7, 100.8, 106.2, 106.6, 118.90, 120.7, 126.6, 126.7, 126.9, 127.7, 133.4, 134.4, 137.0, 139.4, 146.3, 153.1, 200.3; IR: ν = 2942, 2864, 2138, 1697, 1460, 1386, 1203, 1075, 997, 882, 750, 674, 858, 489, 461; UV-Vis λ<sub>max</sub> (hexane): 495 nm; ε(495 nm) = 11300 L×mol<sup>-1</sup>×cm<sup>-1</sup>; Fluorescence λ<sub>max</sub> (hexane): 515 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for C<sub>37</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub>: [M+H]<sup>+</sup> 597.36909, found 597.37084.

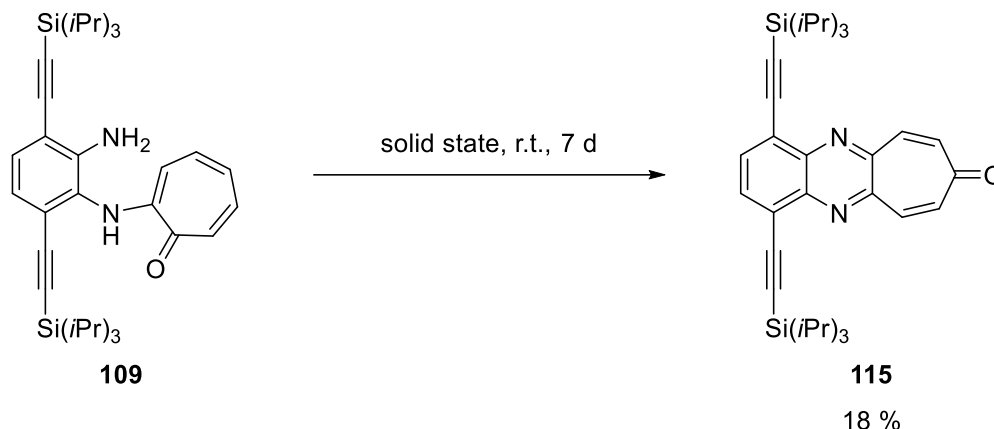
#### 5.5.4. Synthesis of (7E)-7-[(2-amino-3,6-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}phenyl)imino]cyclohepta-1,3,5-trien-1-ol **109**



Under an atmosphere of nitrogen, **26** (200 mg, 427 µmol, 1 eq), **108** (79.0 mg, 427 µmol,) and **Kat1** (17.5 mg, 21.4 µmol, 5 mol%) were dissolved in dry NEt(*i*Pr)<sub>2</sub> (2 mL). The solution was stirred at 90 °C for 20 h. After addition of H<sub>2</sub>O (10 mL), the mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3×10 mL). The organic phases were washed with H<sub>2</sub>O (30 mL), saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (30 mL) and H<sub>2</sub>O (30 mL) again. After filtration over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed under reduced pressure. Flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=1.5 cm, l=25 cm, PE/EA 200:1 → 10:1) gave **109** as a yellow solid (176 mg, 307 µmol, 72 %).

R<sub>f</sub> = 0.10 (PE/EA 9:1); m.p. 119 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.92-0.95 (m, 21H), 1.12-1.15 (m, 21H), 4.41 (s, br, 2H), 6.39-6.44 (m, 1H), 6.72-6.79 (m, 1H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.1 Hz, 1H), 7.08-7.16 (m, 1H), 7.25-7.28 (m, 2H), 7.28-7.32 (m, 2H), 8.26 (s, br, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 11.1, 11.3, 18.5, 18.7, 98.1, 98.8, 109.3, 111.7, 121.8, 123.4, 123.7, 124.6, 130.9, 131.0, 136.2, 137.2, 145.5, 153.7, 176.8; IR: ν = 3448, 3302, 3192, 2941, 2863, 2139, 1602, 1546, 1494, 1460, 1436, 1378, 1232, 994, 919, 879, 807, 784, 711, 661, 577, 412; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub>: [M+H]<sup>+</sup> 573.36909, found 573.37330.

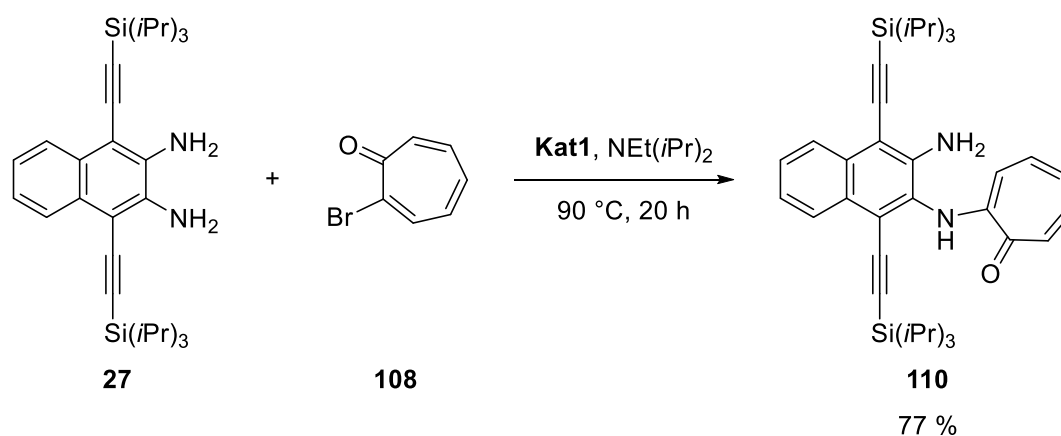
### 5.5.5. Synthesis of 1,4-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]-8H-cyclohepta[b]quinoxalin-8-one **115**



**109** (176 mg, 307  $\mu\text{mol}$ ) was stored with exposure to air at r.t. on the bench. After 7 d, flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\varnothing=1.5$  cm,  $l=25$  cm, PE/EA 100:1  $\rightarrow$  10:1) gave **115** as a yellow solid (30.8 mg, 53.8  $\mu\text{mol}$ , 18 %).

$R_f = 0.35$  (PE/EA 9:1); m.p. 59  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.21\text{-}1.24$  (m, 42H), 7.05-7.07 (m, 2H), 7.83-7.88 (m, 2H), 7.96 (s, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11.4, 18.8, 101.8, 102.5, 124.1, 135.1, 137.3, 141.2, 142.3, 148.7, 187.4$ ; IR:  $\nu = 2941, 2863, 2359, 2152, 1638, 1606, 1463, 1123, 1011, 995, 880, 817, 769, 675, 660, 638, 585, 469$ ; UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 404 nm;  $\epsilon(404 \text{ nm}) = 13600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  (hexane): 454 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{OSi}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  569.33779, found 569.33904.

### 5.5.6. Synthesis of (7E)-7-[(3-amino-1,4-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl)naphthalen-2-yl]imino]cyclohepta-1,3,5-trien-1-ol **110**

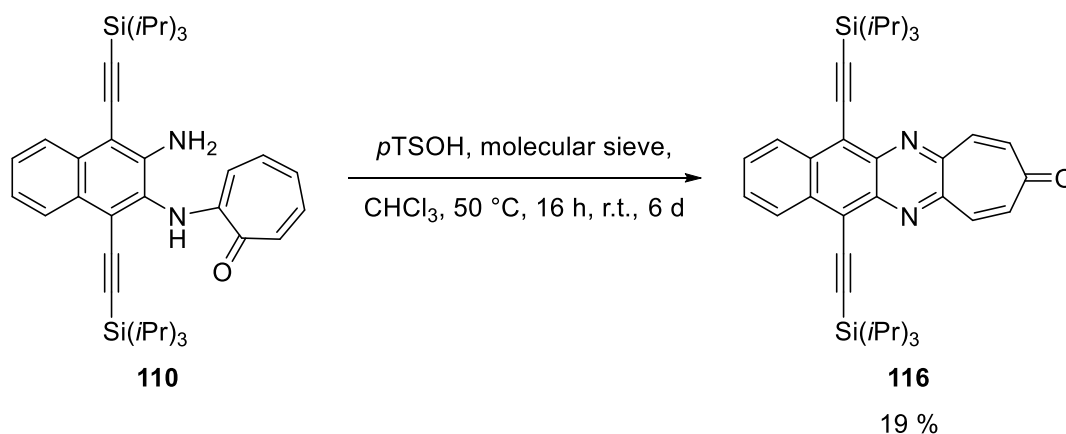


Under an atmosphere of nitrogen, **27** (100 mg, 192  $\mu\text{mol}$ , 1.25 eq), **108** (28.5 mg, 154  $\mu\text{mol}$ ) and **Kat1** (6.29 mg, 7.70  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) were dissolved in dry  $\text{NEt}(i\text{Pr})_2$  (1 mL). The solution was stirred at 90  $^\circ\text{C}$  for 20 h. After addition of  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL), the mixture was extracted with

Et<sub>2</sub>O (3×10 mL). The organic phases were washed with H<sub>2</sub>O (30 mL), saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (30 mL) and H<sub>2</sub>O (30 mL) again. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed under reduced pressure. Flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=1.5 cm, l=25 cm, PE/EA 100:1 → 10:1) gave **110** as a yellow oil (74.1 mg, 119 µmol, 77 %).

R<sub>f</sub> = 0.08 (PE/EA 9:1); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.98-1.02 (m, 21H), 1.18-1.22 (m, 21H), 4.75 (s, br, 2H), 6.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.4 Hz, 1H), 6.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.2 Hz, 1H), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.2 Hz, 1H), 7.28-7.35 (m, 2H), 7.37-7.41 (m, 1H), 7.53-7.57 (m, 1H), 8.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, 1H), 8.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, 1H), 8.48 (s, br, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 11.2, 11.4, 18.6, 18.9, 100.6, 101.5, 102.1, 103.8, 104.5, 111.8, 120.9, 124.1, 124.7, 124.9, 126.7, 127.3, 127.5, 128.0, 131.3, 133.3, 136.1, 137.3, 144.7, 153.7, 177.2; IR: ν = 3448, 3292, 3199, 3168, 2941, 2863, 2124, 1605, 1590, 1543, 1497, 1463, 1430, 1363, 1252, 1014, 881, 845, 745, 675, 645, 591, 507, 414; HR-MS (ESI-FT-ICR): m/z calcd. for C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>NO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: [M+Na]<sup>+</sup> 645.36724, found 645.36814.

### 5.5.7. Synthesis of 5,13-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}-9H-benzo[g]cyclohepta[b]quinoxalin-9-one **116**

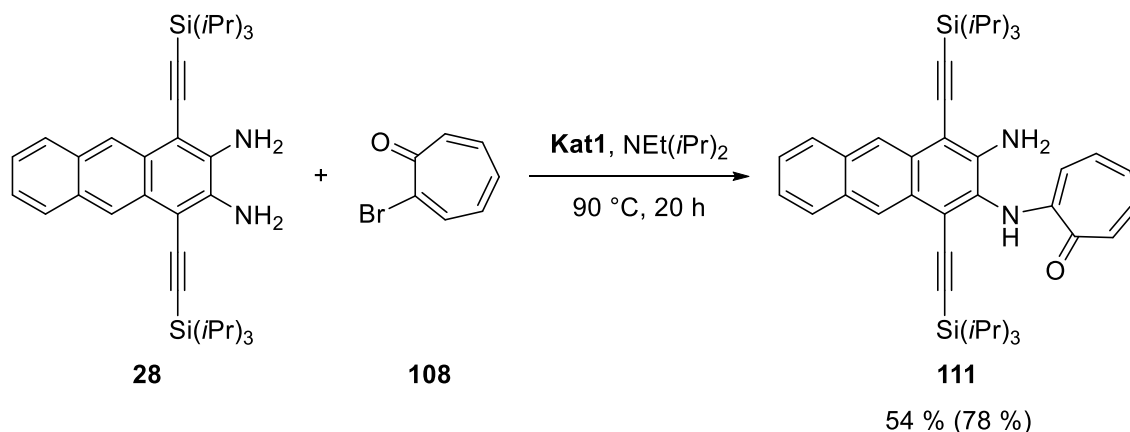


**110** (74.1 mg, 119 µmol) and pTSAH (2.05 mg, 11.9 µmol, 10 mol%) were dissolved in dry CHCl<sub>3</sub> (5 mL). The solution was stirred over molecular sieve at 50 °C for 16 h, then at r.t. for 6 d. The mixture was diluted with Et<sub>2</sub>O (30 mL), filtered through cotton batting, washed with saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (30 mL) and H<sub>2</sub>O (30 mL). After drying over MgSO<sub>4</sub> and filtering through SiO<sub>2</sub> the solvent was removed under reduced pressure. Flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, Ø=1.5 cm, l=30 cm, PE/EA 500:1 → 10:1) gave **110** as a red solid (13.8 mg, 22.3 µmol, 19 %).

R<sub>f</sub> = 0.40 (PE/EA 9:1); m.p. 253 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.28-1.32 (m, 42H), 6.99-7.04 (m, 2H), 7.71-7.76 (m, 2H), 7.84-7.89 (m, 2H), 8.72-8.77 (m, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 11.5, 18.9, 101.8, 108.9, 121.2, 127.7, 128.9, 135.6, 136.6, 139.6, 141.3, 149.0, 187.5; IR: ν = 2942, 2864, 2133, 1638, 1600, 1462, 1386, 1193, 1116,

1039, 992, 881, 865, 771, 845, 671, 597, 503, 418; UV-Vis  $\lambda_{\max}$  (hexane): 544 nm;  $\epsilon(544 \text{ nm}) = 12000 \text{ L}\times\text{mol}^{-1}\times\text{cm}^{-1}$ ; Fluorescence  $\lambda_{\max}$  (hexane): 561 nm; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{OSi}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  619.35344, found 619.35425.

### 5.5.8. Synthesis of (7E)-7-[(3-amino-1,4-bis{[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}anthracen-2-yl)imino]cyclohepta-1,3,5-trien-1-ol **111**



Under an atmosphere of nitrogen, **28** (200 mg, 351  $\mu\text{mol}$ , 1 eq), **108** (64.9 mg, 351  $\mu\text{mol}$ ,) and **Kat1** (14.4 mg, 17.6  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) were dissolved in dry  $\text{NEt}(i\text{Pr})_2$  (2 mL). The solution was stirred at 90  $^\circ\text{C}$  for 20 h. After addition of  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL), the mixture was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 $\times$ 10 mL). The organic phases were washed with  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL), saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (30 mL) and  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) again. After filtration over  $\text{MgSO}_4$ , the solvent was removed under reduced pressure. Flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\varnothing=1.5 \text{ cm}$ ,  $l=20 \text{ cm}$ , PE/EA 200:1  $\rightarrow$  10:1) gave **111** as a red solid (127 mg, 189  $\mu\text{mol}$ , 54 % (78 % corrected)). Remaining **28** (61.7 mg, 109  $\mu\text{mol}$ , 31 %) was re-isolated.

$R_f = 0.11$  (PE/EA 9:1); m.p. 216  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.05\text{-}1.07$  (m, 21H), 1.24-1.27 (m, 21H), 4.83 (s, br, 2H), 6.53 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0 \text{ Hz}$ , 1H), 6.75-6.82 (m, 1H), 7.07-7.13 (m, 2H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.39-7.45 (m, 1H), 7.45-7.51 (m, 1H), 6.77 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2 \text{ Hz}$ , 1H), 8.55 (s, br, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.85 (s, 1H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11.3, 11.5, 18.6, 18.9, 99.9, 100.8, 102.0, 104.1, 105.5, 112.0, 120.9, 122.6, 124.9, 125.0, 126.2, 126.3, 126.5, 127.8, 128.5, 129.1, 130.4, 130.8, 131.5, 133.1, 136.0, 137.3, 144.5, 153.6, 177.3$ ; IR:  $\nu = 3449, 3282, 3176, 2941, 2862, 2127, 1602, 1549, 1493, 1461, 1428, 1406, 1380, 1334, 1257, 1207, 1142, 993, 878, 771, 700, 673, 578, 511, 463, 413$ ; HR-MS (ESI-FT-ICR):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{OSi}_2$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  673.40039, found 673.40194.



## 5.6. Computational Methods

Calculations using the B-P86 functional were carried out by TURBOMOLE-6.3.1.<sup>150</sup> For the B3LYP functional, Gaussian 09 was used.<sup>151,152</sup> Optimized geometries were checked for stationary points by frequency analysis. The AROMA package was applied to gain the inputs and interpret the outputs for the NICS-(X)-Scans.<sup>140,143,145,146</sup> Transfer integrals were calculated with the J\_from\_g03 tool by J. Kirkpatrick based on crystal structures.<sup>209</sup> All calculations were carried out on the UBIPHIX cluster of the Institute of Organic Chemistry Heidelberg. Hydrierenergien und relative Stabilitäten wurden durch Addition der SCF-Energie und der Nullpunktsenergie erhalten.



## 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) H. Klauk *Organic electronics: materials, manufacturing and applications*; Wiley-VCH, **2006**.
- (3) "Pressemitteilung: Der Nobelpreis in Chemie 2000". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 10 Apr 2015, ([http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/press-ge.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/press-ge.html)).
- (4) RDECOM (<http://www.flickr.com/photos/rdecom/4146880795/>) [CC BY 1.0 ], , abgerufen: 20.04.2015, 23:00.
- (5) S. Schmid, Laufende Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- (6) B. Kang, W. H. Lee, K. Cho *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 2302-2315.
- (7) Z. Shuai, L. Wang, C. Song In *SpringerBriefs in molecular science*; Springer, Heidelberg ; New York, **2012**, p 1 online resource (ix, 90 p.).
- (8) Z. Bao, J. Locklin *Organic Field-Effect Transistors*; CRC Press, **2007**.
- (9) 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.
- (10) H. B. Michaelson *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 4729-4733.
- (11) M. Winkler, K. N. Houk *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1805-1815.
- (12) 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.
- (13) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9482-9483.
- (14) S. Gabriel, E. Leupold *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1272-1286.
- (15) C. Moureu, C. Dufraisse, P. M. Dean *C. R. l'Academie. Sci.* **1926**, 182, 1440-1443.
- (16) E. J. Bowen, F. Steadman *J. Chem Soc.* **1934**, 1098-1101.
- (17) E. Clar, F. John *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1929**, 62, 3021-3029.
- (18) E. Clar, F. John *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1930**, 63, 2967-2977.
- (19) O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3061-3063.
- (20) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 5259-5263.
- (21) H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, N. Ono *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6212-6220.
- (22) A. R. Reddy, M. Bendikov *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181.
- (23) O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 2451-2459.
- (24) S. S. Zade, N. Zamoshchik, A. R. Reddy, G. Fridman-Marueli, D. Sheberla, M. Bendikov *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10803-10816.

- (25) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15-18.
- (26) J. E. Anthony *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
- (27) R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter *Acta Crystallographica* **1962**, *15*, 289-290.
- (28) G. Giri, E. Verploegen, S. C. B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D. H. Kim, S. Y. Lee, H. A. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, Z. Bao *Nature* **2011**, *480*, 504-508.
- (29) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.
- (30) C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009-2011.
- (31) D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380-8385.
- (32) B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013-7017.
- (33) C. R. Swartz, S. R. Parkin, J. E. Bullock, J. E. Anthony, A. C. Mayer, G. G. Malliaras *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163-3166.
- (34) M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3733-3740.
- (35) O. Hinsberg, J. Pollak *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 784-787.
- (36) O. Hinsberg *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1901**, *319*, 257-286.
- (37) O. Hinsberg *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 4051-4054.
- (38) O. Hinsberg, E. Schwantes *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 4039-4050.
- (39) F. Kummer, H. Zimmermann *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1967**, *71*, 1119-1126.
- (40) E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3734-3739.
- (41) O. Fischer, E. Hepp *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2789-2793.
- (42) O. Fischer, E. Hepp *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 293-301.
- (43) G. M. Badger, R. Pettit *J. Chem Soc.* **1951**, 3211-3215.
- (44) Q. Miao, T.-Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284-10287.
- (45) Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535-1539.
- (46) C. Wang, Z. Liang, Y. Liu, X. Wang, N. Zhao, Q. Miao, W. Hu, J. Xu *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15201-15204.
- (47) D. Liu, X. Xu, Y. Su, Z. He, J. Xu, Q. Miao *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6222-6227.
- (48) Z. He, D. Liu, R. Mao, Q. Tang, Q. Miao *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1050-1053.
- (49) A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J.-L. Bredas, S. R. Marder, U. H. F. Bunz *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 91.
- (50) C. Seillan, H. Brisset, O. Siri *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4013-4016.
- (51) P. Biegger, S. Stolz, S. N. Intorp, Y. Zhang, J. U. Engelhart, F. Rominger, K. I. Hardcastle, U. Lemmer, X. Qian, M. Hamburger, U. H. F. Bunz *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 582-589.

- (52) O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3557-3560.
- (53) B. D. Lindner, J. U. Engelhart, M. Märken, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, K. I. Hardcastle, M. Enders, U. H. F. Bunz *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4627-4633.
- (54) 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.
- (55) J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10832-10839.
- (56) J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1008-1011.
- (57) J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, D. Schrempp, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz *Chem. Eur. J.* **2015**, *n/a*, *n/a*.
- (58) J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15089-15092.
- (59) F. Paulus, B. D. Lindner, H. Reiß, F. Rominger, A. Leineweber, Y. Vaynzof, H. Siringhaus, U. H. F. Bunz *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1604-1609.
- (60) J. U. Engelhart, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15166-15169.
- (61) F. Kehrmann, C. Bener *Helv. Chim. Acta* **1925**, *8*, 16-20.
- (62) R. Wolf, C. S. Marvel *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1969**, *7*, 2481-2491.
- (63) H. H. Lee, W. A. Denny *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1071-1074.
- (64) D. E. Ames, R. J. Ward *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 534-538.
- (65) G. Li, G. Long, W. Chen, F. Hu, Y. Chen, Q. Zhang *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 852-856.
- (66) Y. Nicolas, F. Castet, M. Devynck, P. Tardy, L. Hirsch, C. Labrugère, H. Allouchi, T. Toupance *Organic Electronics* **2012**, *13*, 1392-1400.
- (67) Y. Nicolas, F. Allama, M. Lepeltier, J. Massin, F. Castet, L. Ducasse, L. Hirsch, Z. Boubegtiten, G. Jonusauskas, C. Olivier, T. Toupance *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3678-3688.
- (68) P. Seidel *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 182-189.
- (69) C. Bolm *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5221-5223.
- (70) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928.
- (71) D. S. Surry, S. L. Buchwald *Chemical Science* **2011**, *2*, 27-50.
- (72) J. Louie, J. F. Hartwig *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- (73) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350.
- (74) D. S. Surry, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338-6361.
- (75) M. R. Biscoe, B. P. Fors, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6686-6687.
- (76) F. Ullmann *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 853-854.

- (77) S. V. Ley, A. W. Thomas *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400-5449.
- (78) R. Frlan, D. Kikelj *Synthesis* **2006**, *2006*, 2271-2285.
- (79) J. Scott Sawyer *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5045-5065.
- (80) G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054-3131.
- (81) J. Lindley *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433-1456.
- (82) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337-2364.
- (83) P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941-2944.
- (84) D. M. T. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933-2936.
- (85) D. A. Evans, J. L. Katz, T. R. West *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2937-2940.
- (86) F. Theil *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2345-2347.
- (87) J. Zhu *Synlett* **1997**, *1997*, 133-144.
- (88) C. H. Burgos, T. E. Barder, X. Huang, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4321-4326.
- (89) G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224-3225.
- (90) S. Harkal, K. Kumar, D. Michalik, A. Zapf, R. Jackstell, F. Rataboul, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3237-3240.
- (91) T. Hu, T. Schulz, C. Torborg, X. Chen, J. Wang, M. Beller, J. Huang *Chem. Commun.* **2009**, 7330-7332.
- (92) J.-F. Marcoux, S. Doye, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10539-10540.
- (93) D. Maiti, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17423-17429.
- (94) D. Maiti, S. L. Buchwald *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1791-1794.
- (95) R. Marcus *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599-610.
- (96) E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho, S. Salman, J.-L. Brédas *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9882-9886.
- (97) B. Baumeier, J. Kirkpatrick, D. Andrienko *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11103-11113.
- (98) W.-Q. Deng, W. A. Goddard *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8614-8621.
- (99) V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952.
- (100) J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 5804-5809.
- (101) K. Senthilkumar, F. C. Grozema, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, F. D. Lewis, Y. A. Berlin, M. A. Ratner, L. D. A. Siebbeles *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14894-14903.
- (102) P. O. Löwdin *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 365-375.
- (103) J. Ridley, M. Zerner *Theor. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111-134.

- (104) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
- (105) A. Mateo-Alonso *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6311-6324.
- (106) K. N. Houk, J. Gonzalez, Y. Li *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 81-90.
- (107) H. Jiao, P. v. R. Schleyer *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 655-662.
- (108) R. Herges In *The Chemical Bond*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2014**, p 383-420.
- (109) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- (110) G. B. McGaughey, M. Gagné, A. K. Rappé *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 15458-15463.
- (111) M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893.
- (112) S. E. Wheeler, K. N. Houk *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854-10855.
- (113) D. Cremer *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7427-7454.
- (114) Z.-H. Li, D. Moran, K.-N. Fan, P. v. R. Schleyer *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3711-3716.
- (115) W. Wu, B. Ma, J. I-Chia Wu, P. v. R. Schleyer, Y. Mo *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9730-9736.
- (116) A. Stanger *Chem. Commun.* **2009**, 1939-1947.
- (117) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- (118) J. Kruszewski, T. M. Krygowski *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839-3842.
- (119) T. M. Krygowski *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70-78.
- (120) T. M. Krygowski, M. Cyrański *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1713-1722.
- (121) T. M. Krygowski, M. K. Cyrański *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385-1420.
- (122) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 685-692.
- (123) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 692-696.
- (124) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 759-773.
- (125) M. J. S. Dewar, C. De Llano *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 789-795.
- (126) L. J. Schaad, B. A. Hess *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1465-1476.
- (127) P. v. R. Schleyer, F. Pühlhofer *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873-2876.
- (128) E. Matito, M. Duran, M. Solà *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014109.
- (129) G. Merino, T. Heine, G. Seifert *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4367-4371.
- (130) T. Heine, R. Islas, G. Merino *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 302-309.
- (131) R. Islas, T. Heine, G. Merino *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 215-228.
- (132) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- (133) M. Bühl, C. van Wüllen *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 63-68.

- (134) F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Sola *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4513-4521.
- (135) R. Islas, G. Martínez-Guajardo, J. O. C. Jiménez-Halla, M. Solà, G. Merino *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1131-1135.
- (136) H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863-866.
- (137) S. Klod, E. Kleinpeter *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1893-1898.
- (138) P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669-12670.
- (139) P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465-2468.
- (140) A. Stanger *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2281-2288.
- (141) J. P. Foster, F. Weinhold *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218.
- (142) J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1173-1184.
- (143) A. Stanger *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883-893.
- (144) P. Bultinck *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 347-365.
- (145) R. Gershoni-Poranne, A. Stanger *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5673-5688.
- (146) Rahalkar, A.; Stanger, A. "Aroma" ([http://schulich.technion.ac.il/Amnon\\_Stanger.htm](http://schulich.technion.ac.il/Amnon_Stanger.htm)), abgerufen: 20.04.2015, 23:00.
- (147) B. D. Lindner *Elektronenarme N-Heteroacene: Ein Weg zu neuen Elektronentransportmaterialien*, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- (148) M. M. Porz *Nichkonjugierte acenhaltige Polymere durch Ringöffnende Metathesepolymerisation*, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**.
- (149) J. U. Engelhart *Neue Wege zu großen N-Heteroacenen: Synthese, Struktur und Reaktivität*, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- (150) TURBOMOLE V6.3.1 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- (151) Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.



- (152) Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- (153) A. D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- (154) J. P. Perdew *Phys Rev B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- (155) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- (156) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys Rev B* **1988**, *37*, 785-789.
- (157) A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (158) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
- (159) H.-Y. Chen, I. Chao *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2003-2007.
- (160) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810-3821.
- (161) J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551-554.
- (162) R. Kar, J.-W. Song, K. Hirao *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 958-964.
- (163) J. Kirkpatrick *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 51-56.
- (164) V. Ruhle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier, D. Andrienko *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3335-3345.
- (165) J. Chen, S. Subramanian, S. R. Parkin, M. Siegler, K. Gallup, C. Haughn, D. C. Martin, J. E. Anthony *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1961.
- (166) Y. Li, Y. Wu, P. Liu, Z. Prostran, S. Gardner, B. S. Ong *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 418-423.
- (167) G. R. Llorente, M.-B. Dufourg-Madec, D. J. Crouch, R. G. Pritchard, S. Ogier, S. G. Yeates *Chem. Commun.* **2009**, 3059-3061.
- (168) B. D. Lindner, F. Paulus, A. L. Appleton, M. Schaffroth, J. U. Engelhart, K. M. Schelkle, O. Tverskoy, F. Rominger, M. Hamburger, U. H. F. Bunz *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9609-9612.
- (169) J. E. Anthony, G. Caldwell, R. S. Clough, J. C. Novack, M. M. Payne, D. H. Redinger, D. E. Vogel *WO2009155106A1*, **2009**.
- (170) R. S. Clough, D. H. Redinger, J. C. Novack *WO2009151978A1*, **2009**.

- (171) J. E. Anthony, M. M. Payne, Personal Communication, **2014**.
- (172) Q. Tang, D. Zhang, S. Wang, N. Ke, J. Xu, J. C. Yu, Q. Miao *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1400-1405.
- (173) J. I. Wu, C. S. Wannere, Y. Mo, P. v. R. Schleyer, U. H. F. Bunz *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4343-4349.
- (174) 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.
- (175) Z. Zhu, T. M. Swager *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3471-3474.
- (176) E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4444-4446.
- (177) T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729-1731.
- (178) V. Vasilenko *Synthesis of Linear Oxazaacenes via C-O-Coupling Reactions*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.
- (179) M. Schaffroth, B. D. Lindner, V. Vasilenko, F. Rominger, U. H. F. Bunz *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3142-3150.
- (180) E. Lippert *Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 962-975.
- (181) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470.
- (182) J. R. Lakowicz *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3 ed.; Springer Science+Business Media: New York, **2006**.
- (183) M. S. Mayo, X. Yu, X. Zhou, X. Feng, Y. Yamamoto, M. Bao *Org. Lett.* **2014**, *16*, 764-767.
- (184) J.-C. Castillo, M. Presset, R. Abonia, Y. Coquerel, J. Rodriguez *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2338-2345.
- (185) B. S. P. Anil Kumar, B. Madhav, K. Harsha Vardhan Reddy, Y. V. D. Nageswar *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2862-2865.
- (186) H. H. Wasserman, J. E. Pickett *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2155-2162.
- (187) Y. Ito, K. Amimoto, T. Kawato *Dyes Pigm.* **2011**, *89*, 319-323.
- (188) T. Nozoe, Y. Kitahara, K. Takase, M. Sasaki *Proceedings of the Japan Academy* **1956**, *32*, 349-352.
- (189) H. Takeshita, A. Mori, T. Nagao, T. Nagamura *Chem. Lett.* **1988**, 175-178.
- (190) S. Itô, Y. Shoji, H. Takeshita, M. Hirama, K. Takahashi *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 1075-1078.
- (191) J. E. McMurry, M. P. Fleming *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709.
- (192) M. P. Cava, D. R. Napier, R. J. Pohl *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2076-2080.
- (193) S. Hünig, H. Pütter *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2532-2544.
- (194) K. Vollhardt, V. Engelhardt, J. Garcia, A. Hubaud, K. Lyssenko, S. Spyroudis, T. Timofeeva, P. Tongwa *Synlett* **2010**, *2011*, 280-284.
- (195) R. R. Parkhurst, T. M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15351-15356.

- 
- (196) M. Schaffroth, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, U. H. F. Bunz *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11644-11650.
- (197) R. Allmann *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 57.
- (198) P. Biegger, M. Schaffroth, C. Patze, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz *Chem. Eur. J.* **2015**, n/a-n/a.
- (199) C. Duan, F. Huang, Y. Cao *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10416-10434.
- (200) U. H. F. Bunz *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780-6789.
- (201) U. H. F. Bunz *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 953-968.
- (202) B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060-2063.
- (203) E. Knoevenagel *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2596-2619.
- (204) M. Oda, M. Funamizu, Y. Kitahara *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2386-2387.
- (205) Program SADABS 2012/1 for absorption correction: G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, Wisconsin **2012**.
- (206) Program SHELXL 2014-3 for structure refinement) Sheldrick, G.M. (**2008**). *Acta Cryst. A* *64*, 112-122.
- (207) Y.-C. Hsu, S. Datta, C.-M. Ting, R.-S. Liu *Org. Lett.* **2008**, *10*, 521-524.
- (208) Y.-L. Zhao, L. Liu, W. Zhang, C.-H. Sue, Q. Li, O. Š. Miljanić, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13356-13380.
- (209) Code: <https://code.google.com/p/j-from-g03/>, abgerufen: 20.04.2015, 23:00.
- (210) M. Märken *Synthese neuer Azaacene: Stabilität und Reaktivität*, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- (211) B. D. Lindner, B. A. Coombs, M. Schaffroth, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, F. Rominger, M. Hamburger, U. H. F. Bunz *Org. Lett.* **2013**, *15*, 666-669.
- (212) 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.



## 7. Anhang

### 7.1. Ergänzende Tabellen zu bestimmten Rechnungen

**Tabelle 16:** Grenzorbinaleenergien und SCF-Energie des TMS-Derivats von TIPSPEN 2a. Die Daten sind in den Abbildung 16 dargestellt.

Energierrechnung	Geometrieoptimierung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Lücke [eV]	SCF [kcal×mol <sup>-1</sup> ]
BP86/def2-TZVP	BP86/def2-TZVP	-4.52	-3.59	0.93	-1139454.17
B3LYP/6-31G	BP86/def2-TZVP	-4.58	-2.69	1.89	-1138888.34
B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G	-4.59	-2.66	1.93	-1138890.17
B3LYP/6-31G*	BP86/def2-TZVP	-4.58	-2.73	1.85	-1139103.00
B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G*	-4.61	-2.71	1.90	-1139103.46
B3LYP/6-31G**	BP86/def2-TZVP	-4.59	-2.74	1.85	-1139132.78
B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	-4.62	-2.71	1.90	-1139133.31
B3LYP/6-31+G	BP86/def2-TZVP	-4.83	-2.94	1.89	-1138914.39
B3LYP/6-31+G	B3LYP/6-31+G	-4.84	-2.92	1.92	-1138916.29
B3LYP/6-31+G*	BP86/def2-TZVP	-4.86	-3.02	1.84	-1139128.35
B3LYP/6-31+G*	B3LYP/6-31+G*	-4.88	-3.00	1.89	-1139128.73
B3LYP/6-31+G**	BP86/def2-TZVP	-4.87	-3.03	1.84	-1139157.54
B3LYP/6-31+G**	B3LYP/6-31+G**	-4.89	-3.00	1.89	-1139157.98
B3LYP/6-31++G	BP86/def2-TZVP	-4.83	-2.95	1.89	-1138915.21
B3LYP/6-31++G	B3LYP/6-31++G	-4.84	-2.92	1.92	-1138917.13
B3LYP/6-31++G*	BP86/def2-TZVP	-4.86	-3.02	1.84	-1139129.01
B3LYP/6-31++G*	B3LYP/6-31++G*	-4.88	-3.00	1.89	-1139129.38
B3LYP/6-31++G**	BP86/def2-TZVP	-4.87	-3.03	1.84	-1139158.24
B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**	-4.89	-3.00	1.89	-1139158.68
B3LYP/6-311G	BP86/def2-TZVP	-4.83	-2.95	1.89	-1139082.35
B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311G	-4.85	-2.90	1.95	-1139084.26
B3LYP/6-311G*	BP86/def2-TZVP	-4.86	-3.02	1.83	-1139289.27
B3LYP/6-311G*	B3LYP/6-311G*	-4.88	-2.97	1.90	-1139290.34
B3LYP/6-311G**	BP86/def2-TZVP	-4.86	-3.03	1.84	-1139319.55
B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-311G**	-4.88	-2.98	1.90	-1139320.63
B3LYP/6-311+G	BP86/def2-TZVP	-4.89	-3.00	1.89	-1139089.99
B3LYP/6-311+G	B3LYP/6-311+G	-4.91	-2.96	1.94	-1139091.81
B3LYP/6-311+G*	BP86/def2-TZVP	-4.92	-3.09	1.83	-1139296.27
B3LYP/6-311+G*	B3LYP/6-311+G*	-4.94	-3.04	1.90	-1139297.27
B3LYP/6-311+G**	BP86/def2-TZVP	-4.94	-3.10	1.83	-1139326.00
B3LYP/6-311+G**	B3LYP/6-311+G**	-4.95	-3.05	1.90	-1139326.99
B3LYP/6-311++G	BP86/def2-TZVP	-4.89	-3.00	1.89	-1139090.70
B3LYP/6-311++G	B3LYP/6-311++G	-4.91	-2.96	1.94	-1139092.52
B3LYP/6-311++G*	BP86/def2-TZVP	-4.92	-3.09	1.83	-1139296.76
B3LYP/6-311++G*	B3LYP/6-311++G*	-4.94	-3.04	1.90	-1139297.75
B3LYP/6-311++G**	BP86/def2-TZVP	-4.94	-3.10	1.83	-1139326.33
B3LYP/6-311++G**	B3LYP/6-311++G**	-4.95	-3.05	1.90	-1139327.33

**Tabelle 17:** Grenzorbinaleenergien und SCF-Energie des TMS-Derivats von TIPSTAP **1a**. Die Daten sind in den Abbildung 17 dargestellt.

Energierrechnung	Geometrieoptimierung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Lücke [eV]	SCF [kcal×mol <sup>-1</sup> ]
BP86/def2-TZVP	BP86/def2-TZVP	-5.11	-4.28	0.83	-1179709.05
B3LYP/6-31G	BP86/def2-TZVP	-5.28	-3.46	1.82	-1179066.78
B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G	-5.31	-3.45	1.85	-1179069.21
B3LYP/6-31G*	BP86/def2-TZVP	-5.25	-3.46	1.79	-1179325.22
B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G*	-5.29	-3.43	1.86	-1179325.72
B3LYP/6-31G**	BP86/def2-TZVP	-5.25	-3.46	1.79	-1179350.98
B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-31G**	-5.29	-3.43	1.86	-1179351.55
B3LYP/6-31+G	BP86/def2-TZVP	-5.52	-3.73	1.80	-1179096.45
B3LYP/6-31+G	B3LYP/6-31+G	-5.56	-3.72	1.83	-1179099.02
B3LYP/6-31+G*	BP86/def2-TZVP	-5.53	-3.76	1.77	-1179352.89
B3LYP/6-31+G*	B3LYP/6-31+G*	-5.56	-3.73	1.83	-1179353.32
B3LYP/6-31+G**	BP86/def2-TZVP	-5.53	-3.77	1.77	-1179378.06
B3LYP/6-31+G**	B3LYP/6-31+G**	-5.57	-3.73	1.83	-1179378.53
B3LYP/6-31++G	BP86/def2-TZVP	-5.53	-3.73	1.80	-1179097.15
B3LYP/6-31++G	B3LYP/6-31++G	-5.56	-3.72	1.83	-1179099.63
B3LYP/6-31++G*	BP86/def2-TZVP	-5.53	-3.76	1.77	-1179353.45
B3LYP/6-31++G*	B3LYP/6-31++G*	-5.56	-3.73	1.83	-1179353.87
B3LYP/6-31++G**	BP86/def2-TZVP	-5.54	-3.77	1.77	-1179378.62
B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**	-5.57	-3.73	1.83	-1179379.09
B3LYP/6-311G	BP86/def2-TZVP	-5.53	-3.72	1.81	-1179276.37
B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311G	-5.58	-3.71	1.87	-1179278.92
B3LYP/6-311G*	BP86/def2-TZVP	-5.52	-3.74	1.78	-1179524.94
B3LYP/6-311G*	B3LYP/6-311G*	-5.56	-3.69	1.87	-1179526.15
B3LYP/6-311G**	BP86/def2-TZVP	-5.53	-3.75	1.78	-1179550.63
B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-311G**	-5.56	-3.70	1.87	-1179551.82
B3LYP/6-311+G	BP86/def2-TZVP	-5.59	-3.78	1.80	-1179287.18
B3LYP/6-311+G	B3LYP/6-311+G	-5.63	-3.77	1.86	-1179289.64
B3LYP/6-311+G*	BP86/def2-TZVP	-5.59	-3.83	1.76	-1179534.15
B3LYP/6-311+G*	B3LYP/6-311+G*	-5.62	-3.78	1.85	-1179535.29
B3LYP/6-311+G**	BP86/def2-TZVP	-5.60	-3.84	1.76	-1179559.47
B3LYP/6-311+G**	B3LYP/6-311+G**	-5.63	-3.79	1.85	-1179560.60
B3LYP/6-311++G	BP86/def2-TZVP	-5.58	-3.78	1.80	-1179287.86
B3LYP/6-311++G	B3LYP/6-311++G	-5.58	-3.71	1.87	-1179278.92
B3LYP/6-311++G*	BP86/def2-TZVP	-5.59	-3.83	1.76	-1179534.55
B3LYP/6-311++G*	B3LYP/6-311++G*	-5.62	-3.78	1.85	-1179535.69
B3LYP/6-311++G**	BP86/def2-TZVP	-5.60	-3.84	1.76	-1179559.74
B3LYP/6-311++G**	B3LYP/6-311++G**	-5.63	-3.79	1.85	-1179560.87

**Tabelle 18:** Daten für die Auftragung der gerechneten LUMO-Energie gegen das experimentelle Reduktionspotential (Abbildung 19).

Verbindung <sup>a</sup>	E <sub>red</sub> vs Fc/Fc <sup>+</sup> [V]	E <sub>LUMO,DFT</sub> [eV]	Basissatz	Seitengruppe für Rechnung <sup>b</sup>	Quelle
HexN <sub>4</sub>	-0.55	-4.01	6-311++G**	TIPS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>149</sup>
HexN <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	-0.53	-4.16	6-311++G**	TIPS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>149</sup>
HexN <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.48	-4.2	6-311++G**	TIPS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>149</sup>
HexN <sub>6</sub>	-0.38	-4.25	6-311++G**	TIPS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>149</sup>
TIPSTAP	-0.79	-3.79	6-311++G**	TIPS	Miao <i>et al.</i> <sup>12</sup>
TetN <sub>2</sub>	-1.19	-3.3	6-311++G**	TMS	Appleton <i>et al.</i> <sup>49</sup>
TetN <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-0.82	-3.7	6-311++G**	TMS	Appleton <i>et al.</i> <sup>49</sup>
PentN <sub>2</sub>	-1.05	-3.45	6-311++G**	TMS	Appleton <i>et al.</i> <sup>49</sup>
PentN <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-0.79	-3.82	6-311++G**	TMS	Appleton <i>et al.</i> <sup>49</sup>
PentN <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	-0.79	-3.82	6-311++G**	TMS	Appleton <i>et al.</i> <sup>49</sup>
PentN <sub>4</sub>	-0.69	-3.9	6-311++G**	TMS	Tverskoy <i>et al.</i> <sup>52</sup>
PentN <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-0.27	-4.36	6-311++G**	TMS	Tverskoy <i>et al.</i> <sup>52</sup>
TIPSTAP-F <sub>4</sub>	-0.65	-4.16	6-311++G**	TMS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>55</sup>
PentN <sub>2</sub> iso	-0.97	-3.49	6-311++G**	TMS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>58</sup>
HexN <sub>2</sub>	-0.78	-3.6	6-311++G**	TMS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>58</sup>
HeptN <sub>2</sub>	-0.79	-3.73	6-311++G**	TMS	Engelhart <i>et al.</i> <sup>60</sup>
TIPS <sub>4</sub> TAP	-0.99	-3.83	6-311++G**	TMS	Märken <sup>210</sup>
PhenTryp	-1.72	-2.93	6-311++G**	TMS	Biegger <i>et al.</i> <sup>51</sup>
TetN <sub>2</sub> Tryp	-1.34	-3.2	6-311++G**	TMS	Biegger <i>et al.</i> <sup>51</sup>
PentN <sub>2</sub> Tryp	-1.19	-3.36	6-311++G**	TMS	Biegger <i>et al.</i> <sup>51</sup>
Phen	-1.68	-3.08	6-311++G**	TMS	Biegger <i>et al.</i> <sup>51</sup>
PhenBiphen	-1.66	-2.86	6-311++G**	TMS	Biegger <i>et al.</i> <sup>198</sup>
TetN <sub>2</sub> Biphen	-1.28	-3.1	6-311++G**	TMS	Biegger <i>et al.</i> <sup>198</sup>
PentN <sub>2</sub> Biphen	-1.17	-3.25	6-311++G**	TMS	Biegger <i>et al.</i> <sup>198</sup>
BenSeD	-1.58	-3.09	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>211</sup>
NaphSeD	-1.26	-3.41	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>211</sup>
AntSeD	-1.12	-3.58	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>211</sup>
PhenSeD	-0.77	-3.92	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>211</sup>
AntTD	-1.18	-3.49	6-311+G**	TMS	Appleton <i>et al.</i> <sup>212</sup>
PhenTD	-0.83	-3.85	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>168</sup>
PhenTD-F <sub>4</sub>	-0.57	-4.23	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>168</sup>
PhenTD-Cl <sub>4</sub>	-0.62	-4.2	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>168</sup>
AntTD	-1.15	-3.4	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>168</sup>
TetN <sub>4</sub> TD	-0.43	-4.31	6-311+G**	TMS	Lindner <i>et al.</i> <sup>168</sup>

<sup>a</sup> Ben=Benzo, Naph=Naphtho, Ant=Antraceno, Phen=Phenazin(o), Tet=Tetracen, Pent=Pentacen, Hex=Hexacen, Hept=Heptacen, Tryp=Triptycen, Biphen=Biphenylen, SeD=Selenadiazol, TD=Thiadiazol, Nx=x-aza. <sup>b</sup> Alle Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Der Einfluss der verschiedenen Silylsubstituenten auf die LUMO-Energie ist vernachlässigbar.

**Tabelle 19:** Ergebnisse der Energierechnungen zu den unsymmetrischen Biphenylenen **125-128**, den entsprechenden Dihydro-Verbindungen **125-H<sub>2</sub>-128-H<sub>2</sub>** und ihren Acenanaloga **129-131** und **1a** bzw. **129-H<sub>2</sub>-131-H<sub>2</sub>** und **1a-H<sub>2</sub>**.

Verbindung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Lücke [eV]	SCF-Energie [kcal×mol <sup>-1</sup> ]	NPE [kcal×mol <sup>-1</sup> ]	SCF-Energie + NPE [kcal×mol <sup>-1</sup> ]
<b>125</b>	-5.93	-2.86	3.08	-1406731.05	497.50	-1406233.55
<b>125-H<sub>2</sub></b>	-4.56	-1.66	2.90	-1407491.20	511.72	-1406979.48
<b>129</b>	-6.00	-3.05	2.96	-1262600.36	461.41	-1262138.96
<b>129-H<sub>2</sub></b>	-4.82	-1.61	3.21	-1263368.61	475.85	-1262892.76
<b>126</b>	-5.53	-3.10	2.43	-1503097.64	526.29	-1502571.35
<b>126-H<sub>2</sub></b>	-4.65	-1.86	2.79	-1503863.74	541.03	-1503322.71
<b>130</b>	-5.57	-3.31	2.26	-1358964.84	490.35	-1358474.49
<b>130-H<sub>2</sub></b>	-4.92	-1.81	3.11	-1359740.78	505.20	-1359235.58
<b>127</b>	-5.23	-3.25	1.98	-1599462.41	555.41	-1598907.00
<b>127-H<sub>2</sub></b>	-4.75	-2.06	2.68	-1600231.80	570.22	-1599661.58
<b>131</b>	-5.27	-3.46	1.81	-1455329.13	519.32	-1454809.81
<b>131-H<sub>2</sub></b>	-5.03	-2.04	2.99	-1456108.74	534.40	-1455574.34
<b>128</b>	-5.59	-3.58	2.00	-1619579.31	540.31	-1619039.01
<b>128-H<sub>2</sub></b>	-4.98	-2.50	2.48	-1620353.54	555.29	-1619798.25
<b>1a</b>	-5.61	-3.79	1.82	-1475445.70	504.03	-1474941.67
<b>1a-H<sub>2</sub></b>	-5.28	-2.50	2.78	-1476230.25	519.61	-1475710.64

## 7.2. Kartesische Koordinaten für theoretische Verbindungen

Verbindung <b>2a</b>				C	0.046	-3.765	3.511
C	0.032	2.556	-5.620	C	-0.009	-2.443	-1.474
C	0.042	3.780	-4.882	C	0.002	2.444	1.474
C	0.041	3.766	-3.511	C	-0.010	3.495	2.111
C	0.029	2.530	-2.789	C	-0.023	-3.496	-2.111
C	0.020	1.287	-3.539	Si	-0.023	-5.074	-3.073
C	0.022	1.350	-4.969	C	-0.026	-4.537	-4.913
C	0.026	2.480	-1.395	C	1.581	-5.980	-2.543
C	0.016	1.262	-0.685	C	-1.624	-5.993	-2.554
C	0.011	0.017	-1.436	C	0.319	-5.640	-5.931
C	0.012	0.077	-2.845	C	-1.337	-3.826	-5.292
C	0.012	1.232	0.743	C	1.681	-7.459	-2.957
C	0.017	-0.017	1.435	C	2.837	-5.198	-2.970
C	0.016	-1.261	0.685	C	-2.016	-7.190	-3.437
C	0.006	-1.232	-0.743	C	-1.597	-6.387	-1.067
C	0.025	-0.076	2.844	Si	-0.014	5.074	3.073
C	0.034	-1.286	3.538	C	0.007	4.537	4.914
C	0.034	-2.529	2.788	C	1.577	5.994	2.528
C	0.025	-2.480	1.394	C	-1.628	5.977	2.570
C	0.043	-1.349	4.968	C	0.348	5.644	5.928
C	0.053	-2.555	5.620	C	-1.292	3.811	5.305
C	0.054	-3.779	4.882	C	1.666	7.474	2.940



C	2.844	5.224	2.943	H	-2.598	6.778	0.780
C	-2.024	7.171	3.457				
C	-1.618	6.373	1.083				
H	0.032	2.590	-6.711				
H	0.050	4.729	-5.420				
H	0.048	4.700	-2.946				
H	0.014	0.414	-5.531				
H	0.035	3.412	-0.826				
H	0.008	-0.861	-3.403				
H	0.028	0.861	3.402				
H	0.028	-3.411	0.825				
H	0.043	-0.413	5.530				
H	0.060	-2.588	6.710				
H	0.063	-4.728	5.420				
H	0.047	-4.699	2.945				
H	0.783	-3.784	-4.957				
H	1.536	-5.948	-1.439				
H	-2.407	-5.222	-2.675				
H	0.336	-5.227	-6.953				
H	1.305	-6.087	-5.743				
H	-0.420	-6.454	-5.925				
H	-1.580	-3.009	-4.597				
H	-1.270	-3.397	-6.305				
H	-2.189	-4.523	-5.293				
H	2.615	-7.902	-2.573				
H	0.849	-8.059	-2.565				
H	1.693	-7.583	-4.050				
H	2.802	-4.151	-2.636				
H	3.745	-5.655	-2.543				
H	2.960	-5.197	-4.064				
H	-2.972	-7.621	-3.095				
H	-2.143	-6.908	-4.491				
H	-1.268	-7.996	-3.399				
H	-0.837	-7.158	-0.865				
H	-1.381	-5.525	-0.419				
H	-2.570	-6.801	-0.755				
H	0.825	3.794	4.950				
H	1.521	5.961	1.424				
H	-2.403	5.200	2.697				
H	0.381	5.231	6.949				
H	1.326	6.104	5.730				
H	-0.401	6.449	5.930				
H	-1.532	2.991	4.613				
H	-1.211	3.382	6.318				
H	-2.153	4.498	5.314				
H	2.592	7.926	2.546				
H	0.825	8.066	2.556				
H	1.687	7.599	4.033				
H	3.743	5.690	2.507				
H	2.977	5.225	4.036				
H	2.815	4.177	2.611				
H	-2.986	7.593	3.124				
H	-2.140	6.886	4.512				
H	-1.284	7.983	3.414				
H	-0.868	7.152	0.875				
H	-1.399	5.514	0.432				
				<b>Verbindung 1a</b>			
				C	-0.7043	-5.9400	-0.1166
				C	0.7298	-5.9371	-0.1199
				C	1.4300	-4.7675	-0.1171
				C	0.7346	-3.5145	-0.1104
				C	-0.7183	-3.5176	-0.1074
				C	-1.4090	-4.7732	-0.1106
				C	0.7293	-1.2209	-0.1008
				C	-0.7231	-1.2241	-0.0993
				C	1.4511	0.0037	-0.0930
				C	0.7229	1.2246	-0.0941
				C	-0.7294	1.2214	-0.0946
				C	-1.4512	-0.0032	-0.0919
				C	0.7182	3.5181	-0.0915
				C	-0.7347	3.5151	-0.0935
				C	1.4088	4.7737	-0.0893
				C	0.7042	5.9405	-0.0893
				C	-0.7300	5.9376	-0.0916
				C	-1.4301	4.7680	-0.0938
				C	-2.8631	-0.0069	-0.0736
				C	2.8630	0.0073	-0.0756
				C	4.0795	0.0095	-0.0503
				C	-4.0796	-0.0092	-0.0474
				Si	-5.9287	-0.0028	0.0195
				C	-6.4464	-1.8390	-0.1514
				C	-6.3569	0.7517	1.7296
				C	-6.4768	1.0913	-1.4569
				C	-7.9176	-2.1511	0.1757
				C	-6.0524	-2.4132	-1.5249
				C	-7.8222	1.1817	1.9241
				C	-5.8945	-0.1572	2.8841
				C	-7.9713	1.0288	-1.8204
				C	-6.0111	2.5492	-1.2829
				Si	5.9287	0.0028	0.0153
				C	6.4463	1.8397	-0.1475
				C	6.3581	-0.7597	1.7215
				C	6.4757	-1.0845	-1.4666
				C	7.9177	2.1504	0.1801
				C	6.0512	2.4204	-1.5180
				C	7.8236	-1.1906	1.9129
				C	5.8966	0.1438	2.8805
				C	7.9700	-1.0202	-1.8309
				C	6.0101	-2.5431	-1.2991
				H	-1.2276	-6.8906	-0.1191
				H	1.2571	-6.8855	-0.1248
				H	2.5139	-4.7429	-0.1194
				H	-2.4929	-4.7520	-0.1084
				H	2.4928	4.7525	-0.0880
				H	1.2275	6.8911	-0.0878
				H	-1.2572	6.8860	-0.0917
				H	-2.5140	4.7434	-0.0954
				H	-5.8299	-2.3514	0.6005
				H	-5.7425	1.6620	1.7704

H	-5.9188	0.6760	-2.3078	C	0.7089	-1.1567	-0.0241
H	-8.1091	-3.2275	0.0925	C	-0.7311	-1.1704	-0.0012
H	-8.1898	-1.8549	1.1918	C	-1.4553	0.0127	0.0228
H	-8.6104	-1.6515	-0.5072	N	1.3580	-2.3697	-0.0512
H	-4.9922	-2.2601	-1.7432	C	0.7150	-3.6064	-0.0613
H	-6.2439	-3.4922	-1.5649	C	-0.6912	-3.6200	-0.0388
H	-6.6286	-1.9575	-2.3367	N	-1.3572	-2.3956	-0.0080
H	-7.9595	1.6356	2.9127	C	1.4176	-4.8095	-0.0921
H	-8.1403	1.9209	1.1850	C	0.7309	-6.0231	-0.1008
H	-8.5157	0.3381	1.8628	C	-0.6619	-6.0364	-0.0785
H	-4.8394	-0.4294	2.7957	C	-1.3711	-4.8363	-0.0478
H	-6.0244	0.3458	3.8495	C	-2.8704	-0.0397	0.0299
H	-6.4733	-1.0857	2.9274	C	2.8265	0.0111	-0.0570
H	-8.1768	1.6472	-2.7022	C	4.0396	-0.0975	-0.0916
H	-8.2998	0.0138	-2.0571	C	-4.0830	-0.1597	0.0267
H	-8.6118	1.4003	-1.0155	Si	5.8886	-0.0540	-0.1530
H	-6.5371	3.0480	-0.4621	C	6.5468	-0.6088	1.5661
H	-4.9390	2.6143	-1.0787	C	6.2904	1.7486	-0.6649
H	-6.2106	3.1306	-2.1908	C	6.4349	-1.2880	-1.5219
H	5.8303	2.3487	0.6072	C	8.0023	-0.1842	1.8443
H	5.7438	-1.6702	1.7585	C	5.6443	-0.1963	2.7440
H	5.9171	-0.6652	-2.3151	C	5.8340	2.7815	0.3817
H	8.1091	3.2271	0.1017	C	7.7433	2.0106	-1.1008
H	8.1906	1.8494	1.1945	C	7.9225	-1.6852	-1.4595
H	8.6100	1.6539	-0.5057	C	5.5635	-2.5568	-1.5634
H	4.9909	2.2683	-1.7362	Si	-5.9316	-0.1559	-0.0167
H	6.2427	3.4995	-1.5531	C	-6.4276	1.0721	-1.3998
H	6.6269	1.9684	-2.3323	C	-6.5310	0.2444	1.7584
H	7.9615	-1.6492	2.8993	C	-6.5119	-1.9207	-0.4894
H	8.1411	-1.9263	1.1701	C	-7.9419	1.1248	-1.6748
H	8.5170	-0.3467	1.8551	C	-5.8506	2.4889	-1.2271
H	6.0271	-0.3637	3.8435	C	-6.0277	1.5893	2.3123
H	6.4753	1.0720	2.9278	C	-8.0533	0.1090	1.9472
H	4.8414	0.4164	2.7942	C	-6.0375	-2.3505	-1.8894
H	8.1748	-1.6345	-2.7157	C	-6.1182	-2.9765	0.5596
H	8.2982	-0.0041	-2.0631	H	-1.3291	6.9300	0.1355
H	8.6110	-1.3955	-1.0282	H	1.1558	6.9537	0.1060
H	6.5368	-3.0457	-0.4811	H	2.4270	4.8161	0.0528
H	4.9382	-2.6092	-1.0945	H	-2.5601	4.7682	0.1126
H	6.2090	-3.1203	-2.2098	H	2.3693	-2.3409	-0.0657
N	-1.4200	2.3801	-0.0946	H	-2.3686	-2.3861	0.0072
N	1.4083	2.3863	-0.0917	H	2.5032	-4.7925	-0.1105
N	1.4198	-2.3796	-0.1067	H	1.2878	-6.9531	-0.1250
N	-1.4084	-2.3858	-0.1019	H	-1.2013	-6.9769	-0.0850
				H	-2.4569	-4.8408	-0.0310
Verbindung 1a-H <sub>2</sub>				H	6.5319	-1.7084	1.5184
C	-0.7877	5.9897	0.1124	H	5.6558	1.8913	-1.5519
C	0.6321	6.0032	0.0956	H	6.2732	-0.7506	-2.4675
C	1.3426	4.8289	0.0662	H	8.6969	-0.4880	1.0577
C	0.6615	3.5823	0.0525	H	8.3592	-0.6293	2.7804
C	-0.7716	3.5688	0.0698	H	8.0873	0.9004	1.9570
C	-1.4761	4.8019	0.0997	H	4.6144	-0.5349	2.6149
C	0.6902	1.2929	0.0122	H	6.0215	-0.6199	3.6824
C	-0.7574	1.2791	0.0321	H	5.6139	0.8899	2.8703
C	1.4111	0.0399	-0.0222	H	4.7826	2.6549	0.6507
				H	5.9540	3.7999	-0.0067

H	6.4278	2.7200	1.2993	C	3.7183	-2.2620	-0.7633
H	8.0553	1.3620	-1.9236	C	4.2656	-2.7828	-1.9719
H	7.8560	3.0444	-1.4478	C	3.5704	-2.5985	-3.2138
H	8.4536	1.8711	-0.2809	C	2.3321	-1.8931	-3.2408
H	8.5970	-0.8259	-1.4658	C	5.4998	-3.4905	-1.9801
H	8.1891	-2.3115	-2.3186	C	6.0207	-3.9896	-3.1447
H	8.1434	-2.2696	-0.5609	C	5.3343	-3.8083	-4.3700
H	4.5102	-2.3225	-1.7337	C	4.1435	-3.1319	-4.4017
H	5.8871	-3.2248	-2.3700	C	-4.4141	2.4484	-0.4592
H	5.6357	-3.1272	-0.6300	C	-1.6518	1.7174	4.4734
H	-5.9486	0.6437	-2.2918	C	1.6356	-1.7034	-4.4625
H	-6.0565	-0.5423	2.3624	C	4.3957	-2.4387	0.4711
H	-7.6102	-1.8785	-0.5133	C	4.9990	-2.6060	1.5134
H	-8.3750	0.1359	-1.8527	C	1.0621	-1.5565	-5.5246
H	-8.1521	1.7333	-2.5620	C	-5.0146	2.6104	-1.5038
H	-8.4898	1.5775	-0.8430	C	-1.0726	1.5700	5.5323
H	-4.7746	2.4761	-1.0372	Si	5.8327	-2.8114	3.1457
H	-6.0207	3.0838	-2.1321	C	7.6699	-2.4429	2.9341
H	-6.3279	3.0231	-0.4005	C	5.5862	-4.5899	3.7218
H	-4.9489	1.7099	2.1868	C	5.0514	-1.6056	4.3629
H	-6.2477	1.6708	3.3831	Si	0.1180	-1.2754	-7.0838
H	-6.5148	2.4368	1.8219	C	0.0868	-2.8841	-8.0672
H	-8.4369	-0.8583	1.6093	C	0.9862	0.0761	-8.0714
H	-8.3225	0.2110	3.0049	C	-1.6300	-0.7444	-6.6273
H	-8.6009	0.8851	1.4045	Si	-5.8361	2.7906	-3.1452
H	-6.4025	-1.6860	-2.6767	C	-7.4019	3.8193	-2.9305
H	-6.3919	-3.3600	-2.1285	C	-6.2617	1.0700	-3.7847
H	-4.9447	-2.3647	-1.9585	C	-4.6370	3.6543	-4.3142
H	-6.5379	-2.7662	1.5468	Si	-0.1034	1.2883	7.0758
H	-6.4696	-3.9718	0.2637	C	-1.0664	1.9954	8.5347
H	-5.0309	-3.0400	0.6786	C	1.5570	2.1613	6.8982
N	1.3684	2.4312	0.0230	C	0.1432	-0.5677	7.2880
N	-1.4567	2.4043	0.0587	H	-6.9807	4.5399	3.1415
				H	-5.7731	4.2193	5.2989
				H	-3.6340	3.0024	5.3491
				H	-6.0390	3.6408	1.0524
				H	6.0218	-3.6270	-1.0410
				H	6.9636	-4.5265	-3.1299
				H	5.7550	-4.2076	-5.2870
				H	3.6155	-2.9912	-5.3368
				H	8.1396	-3.1275	2.2221
				H	7.8354	-1.4251	2.5702
				H	8.2010	-2.5434	3.8862
				H	6.0672	-4.7580	4.6909
				H	6.0132	-5.3049	3.0130
				H	4.5255	-4.8308	3.8328
				H	5.4964	-1.7067	5.3581
				H	5.1880	-0.5697	4.0410
				H	3.9762	-1.7787	4.4581
				H	1.0950	-3.2143	-8.3332
				H	-0.3850	-3.6915	-7.5005
				H	-0.4757	-2.7621	-8.9985
				H	0.4582	0.2763	-9.0095
				H	2.0120	-0.2064	-8.3239
				H	1.0320	1.0139	-7.5110
				H	-2.2260	-0.5396	-7.5225
<b>Verbindung 119</b>							
C	-6.0382	4.0025	3.1563				
C	-5.3522	3.8204	4.3818				
C	-4.1615	3.1438	4.4138				
C	-3.5882	2.6108	3.2256				
C	-4.2834	2.7953	1.9838				
C	-5.5174	3.5035	1.9916				
C	-2.3498	1.9060	3.2526				
C	-1.8099	1.3908	2.0586				
C	-2.5129	1.5779	0.8022				
C	-3.7366	2.2739	0.7753				
N	-0.6001	0.7108	2.1399				
C	-0.1986	0.2839	0.9933				
C	-0.9020	0.4720	-0.2648				
N	-2.0229	1.0905	-0.4040				
C	0.8842	-0.4599	0.2767				
C	0.1809	-0.2715	-0.9815				
N	2.0047	-1.0788	0.4161				
C	2.4948	-1.5659	-0.7904				
C	1.7922	-1.3783	-2.0468				
N	0.5825	-0.6979	-2.1282				

H	-2.1455	-1.5201	-6.0546	C	6.7508	-4.5393	2.7821
H	-1.6225	0.1619	-6.0160	C	3.7683	-5.2456	2.3278
H	-7.1774	4.8178	-2.5450	C	5.7767	-5.4193	-0.0248
H	-7.9206	3.9449	-3.8863	Si	2.4384	6.6197	-1.1023
H	-8.1025	3.3466	-2.2364	C	2.9311	7.7655	0.3092
H	-6.7416	1.1237	-4.7674	C	3.2798	7.1375	-2.7059
H	-6.9466	0.5493	-3.1099	C	0.5662	6.5932	-1.3132
H	-5.3659	0.4516	-3.8858	Si	-5.4731	4.4643	-1.5530
H	-5.0749	3.7703	-5.3109	C	-7.3336	4.6234	-1.8212
H	-4.3703	4.6508	-3.9515	C	-4.9304	5.5616	-0.1177
H	-3.7097	3.0852	-4.4223	C	-4.5498	4.9481	-3.1253
H	-2.0408	1.5113	8.6460	Si	-2.5870	-6.6611	1.0807
H	-0.5185	1.8505	9.4713	C	-4.0019	-7.8318	0.6495
H	-1.2417	3.0688	8.4195	C	-1.0523	-7.0983	0.0743
H	2.1770	2.0112	7.7881	C	-2.2004	-6.7626	2.9244
H	1.4311	3.2387	6.7603	H	-8.8084	-1.1438	-0.7797
H	2.1144	1.7824	6.0373	H	-8.1994	-3.4958	-0.2231
H	0.7294	-0.7859	8.1866	H	-5.8427	-4.0973	0.1753
H	-0.8121	-1.0916	7.3804	H	-7.0541	0.5803	-0.9324
H	0.6721	-0.9975	6.4332	H	7.1191	-0.5647	0.9319
				H	8.8767	1.1589	0.7720
				H	8.2698	3.5081	0.2118
				H	5.9106	4.1121	-0.1832
				H	6.9966	-5.5676	3.0658
				H	7.6541	-4.0904	2.3595
				H	6.5084	-3.9931	3.6976
				H	3.9363	-6.2886	2.6144
				H	2.9228	-5.2324	1.6339
				H	3.4667	-4.7030	3.2280
				H	6.6623	-4.9863	-0.4980
				H	5.9943	-6.4719	0.1827
				H	4.9649	-5.3889	-0.7567
				H	2.6234	8.7954	0.1015
				H	2.4643	7.4651	1.2512
				H	4.0134	7.7705	0.4654
				H	2.9814	8.1506	-2.9938
				H	3.0173	6.4692	-3.5305
				H	4.3691	7.1297	-2.6105
				H	0.0593	6.2750	-0.3978
				H	0.1891	7.5896	-1.5644
				H	0.2580	5.9171	-2.1158
				H	-7.6083	5.6547	-2.0654
				H	-7.6763	3.9880	-2.6428
				H	-7.8942	4.3364	-0.9270
				H	-5.1403	6.6163	-0.3245
				H	-3.8575	5.4665	0.0712
				H	-5.4502	5.2952	0.8067
				H	-4.8451	4.3201	-3.9705
				H	-4.7522	5.9890	-3.3987
				H	-3.4688	4.8408	-3.0000
				H	-3.7368	-8.8702	0.8734
				H	-4.9063	-7.5938	1.2167
				H	-4.2561	-7.7777	-0.4128
				H	-0.7103	-8.1149	0.2943
				H	-0.2280	-6.4141	0.2944
				H	-1.2486	-7.0392	-0.9998
<b>Verbindung 120</b>							
C	-7.7704	-1.4081	-0.6044				
C	-7.4263	-2.7369	-0.2898				
C	-6.1111	-3.0759	-0.0667				
C	-5.0834	-2.1058	-0.1476				
C	-5.4317	-0.7605	-0.4665				
C	-6.7929	-0.4429	-0.6903				
C	-3.7041	-2.4459	0.0834				
C	-2.7127	-1.4707	-0.0037				
C	-3.0668	-0.1025	-0.3291				
C	-4.3990	0.2383	-0.5539				
N	-1.3758	-1.8747	0.2353				
C	-0.5681	-0.8914	0.1238				
C	-0.9249	0.4878	-0.2050				
N	-2.1016	0.9297	-0.4328				
C	0.8422	-0.4645	0.1971				
C	0.5061	0.8353	-0.1130				
C	4.4612	-0.2165	0.5553				
C	5.5027	0.7805	0.4659				
C	5.1562	2.1217	0.1464				
C	3.7700	2.4585	-0.0815				
C	6.8578	0.4585	0.6878				
C	7.8392	1.4248	0.5979				
C	7.4969	2.7497	0.2820				
C	6.1778	3.0902	0.0605				
C	-4.7383	1.5814	-0.8718				
C	-3.3484	-3.7846	0.4018				
C	3.3799	3.7849	-0.4030				
C	4.7629	-1.5673	0.8705				
C	4.9657	-2.7383	1.1373				
C	2.9901	4.9047	-0.6813				
C	-5.0703	2.7187	-1.1458				
C	-3.0849	-4.9408	0.6714				
Si	5.3203	-4.5050	1.5573				

H	-3.0708	-6.4980	3.5313	Si	-4.0229	-5.9240	-0.0729
H	-1.8934	-7.7746	3.2083	C	-5.7543	-6.6587	-0.2178
H	-1.3910	-6.0803	3.1984	C	-2.9649	-6.4463	-1.5425
H	2.3888	-1.7933	0.6535	C	-3.2169	-6.4621	1.5437
N	2.1254	-0.8462	0.4235	H	-8.8618	1.1276	-0.1293
C	3.1358	0.1286	0.3337	H	-8.8150	-1.3634	-0.1363
C	2.7852	1.4856	0.0103	H	-6.6555	-2.5548	-0.1093
N	1.4365	1.8193	-0.2124	H	-6.7526	2.4018	-0.0960
H	1.2080	2.7763	-0.4393	H	6.6734	-2.5909	0.0958

## Verbindung 121

C	-7.9118	0.6029	-0.1175	H	8.8389	-1.4110	0.1279
C	-7.8857	-0.8034	-0.1214	H	8.8993	1.0796	0.1256
C	-6.6808	-1.4718	-0.1064	H	6.7962	2.3652	0.0919
C	-5.4560	-0.7660	-0.0870	H	5.6565	-7.7711	0.5891
C	-5.4851	0.6574	-0.0833	H	6.4855	-6.3957	-0.1424
C	-6.7337	1.3179	-0.0988	H	6.0086	-6.3367	1.5555
C	-4.1862	-1.4515	-0.0706	H	2.5701	-7.5210	1.3478
C	-2.9891	-0.7408	-0.0521	H	1.7433	-5.9824	1.0733
C	-3.0359	0.7009	-0.0495	H	2.9709	-6.1093	2.3314
C	-4.2437	1.3872	-0.0639	H	4.2971	-6.2295	-2.4002
N	-1.7781	-1.4733	-0.0362	H	3.4509	-7.6108	-1.6961
C	-0.7416	-0.7277	-0.0201	H	2.5935	-6.0897	-1.9667
C	-0.6772	0.7217	-0.0168	H	4.9705	7.5688	1.6549
N	-1.8318	1.4284	-0.0315	H	4.4862	6.1063	2.5184
C	0.7690	-0.7320	0.0017	H	6.0277	6.1555	1.6647
C	0.7129	0.7177	0.0023	H	5.0134	7.5718	-1.5176
C	4.2097	-1.4746	0.0554	H	4.5530	6.1108	-2.3966
C	5.4832	-0.7958	0.0747	H	6.0707	6.1587	-1.5012
C	5.5203	0.6274	0.0740	H	1.7874	6.0021	0.9084
C	4.2829	1.3636	0.0550	H	2.2375	7.4632	0.0313
C	6.7042	-1.5080	0.0947	H	1.8112	6.0038	-0.8604
C	7.9126	-0.8460	0.1127	H	-6.0194	7.5388	-0.0677
C	7.9465	0.5601	0.1115	H	-6.4802	6.0908	-0.9655
C	6.7722	1.2813	0.0926	H	-6.5106	6.0818	0.7988
C	-4.2258	2.8069	-0.0588	H	-3.2995	7.5649	1.5695
C	-4.1499	-2.8713	-0.0727	H	-2.2613	6.1393	1.5635
C	4.2684	2.7832	0.0551	H	-3.8027	6.1020	2.4199
C	4.1665	-2.8941	0.0578	H	-3.7185	6.1255	-2.4924
C	4.1666	-4.1097	0.0620	H	-3.2452	7.5802	-1.6113
C	4.1927	3.9995	0.0546	H	-2.2073	6.1548	-1.5832
C	-4.1605	4.0239	-0.0531	H	-5.7180	-7.7529	-0.2159
C	-4.1536	-4.0869	-0.0745	H	-6.3930	-6.3497	0.6147
Si	4.0305	-5.9464	0.0724	H	-6.2458	-6.3475	-1.1440
C	5.6989	-6.6774	0.5634	H	-2.8415	-7.5339	-1.5724
C	2.7071	-6.4350	1.3214	H	-1.9687	-5.9988	-1.4918
C	3.5493	-6.5211	-1.6574	H	-3.4149	-6.1377	-2.4902
Si	4.1386	5.8441	0.0555	H	-3.8123	-6.1581	2.4091
C	4.9829	6.4747	1.6167	H	-3.1039	-7.5505	1.5847
C	5.0249	6.4777	-1.4811	H	-2.2234	-6.0199	1.6570
C	2.3267	6.3723	0.0314	N	1.8014	-1.4835	0.0166
Si	-4.1657	5.8699	-0.0444	C	3.0163	-0.7577	0.0358
C	-5.9589	6.4458	-0.0723	C	3.0712	0.6837	0.0367
C	-3.3028	6.4712	1.5203	N	1.8713	1.4180	0.0193
C	-3.2498	6.4861	-1.5727	H	1.9337	2.4266	0.0210
				H	-1.8888	2.4372	-0.0297

<b>Verbindung 122a</b>				H	1.5317	-6.2935	3.5986
C	-6.4499	0.7876	-4.6693	H	2.5555	-7.4742	0.3196
C	-6.4266	-0.6131	-4.7273	H	3.0542	-5.9508	-0.4174
C	-5.4622	-1.3184	-4.0317	H	1.5281	-6.0498	0.4674
C	-4.4906	-0.6508	-3.2605	H	5.7891	-6.1190	1.1489
C	-4.5143	0.7683	-3.2017	H	5.7935	-6.2566	2.9069
C	-5.5087	1.4646	-3.9164	H	5.2850	-7.6270	1.9179
C	-3.4757	-1.3716	-2.5205	H	5.0302	7.6143	2.5494
C	-2.5316	-0.6904	-1.7631	H	5.5856	6.1847	3.4226
C	-2.5556	0.7490	-1.7035	H	5.5834	6.1926	1.6592
C	-3.5230	1.4587	-2.4032	H	2.3052	7.5032	0.9403
C	0.7671	-0.6672	0.1173	H	1.3262	6.0379	0.9683
C	0.7447	0.6804	0.1730	H	2.8536	6.0634	0.0806
C	3.5230	-1.4587	2.4031	H	1.3259	6.0218	4.1090
C	4.5143	-0.7683	3.2016	H	2.8484	6.0824	4.9953
C	4.4906	0.6508	3.2604	H	2.2809	7.5073	4.1205
C	3.4757	1.3716	2.5204	H	-2.5549	7.4742	-0.3198
C	5.5087	-1.4646	3.9163	H	-3.0537	5.9509	0.4173
C	6.4500	-0.7875	4.6691	H	-1.5277	6.0496	-0.4677
C	6.4266	0.6131	4.7272	H	-2.5360	7.7423	-3.4887
C	5.4622	1.3184	4.0316	H	-3.0568	6.3764	-4.4790
C	-3.5196	2.8738	-2.3097	H	-1.5318	6.2937	-3.5989
C	-3.4251	-2.7886	-2.5444	H	-5.7936	6.2565	-2.9064
C	3.4251	2.7886	2.5443	H	-5.7887	6.1192	-1.1483
C	3.5196	-2.8738	2.3096	H	-5.2848	7.6271	-1.9178
C	3.4798	-4.0865	2.1938	H	-2.2808	-7.5074	-4.1202
C	3.3447	4.0047	2.5291	H	-2.8486	-6.0828	-4.9952
C	-3.4797	4.0865	-2.1938	H	-1.3261	-6.0217	-4.1089
C	-3.3447	-4.0047	-2.5291	H	-2.3056	-7.5032	-0.9401
Si	3.4653	-5.9242	2.0532	H	-2.8538	-6.0632	-0.0805
C	2.5642	-6.6491	3.5414	H	-1.3263	-6.0380	-0.9682
C	2.5684	-6.3885	0.4592	H	-5.5835	-6.1925	-1.6591
C	5.2469	-6.5361	2.0019	H	-5.5858	-6.1845	-3.4225
Si	3.2686	5.8463	2.5410	H	-5.0305	-7.6142	-2.5493
C	5.0288	6.5195	2.5430	H	1.7298	-2.4057	0.7985
C	2.3546	6.4107	0.9896	N	1.5980	-1.4134	0.9316
C	2.3459	6.4150	4.0829	C	2.5556	-0.7490	1.7034
Si	-3.4652	5.9242	-2.0532	C	2.5316	0.6904	1.7631
C	-2.5680	6.3885	-0.4593	N	1.5513	1.3840	1.0475
C	-2.5643	6.6491	-3.5416	H	1.6502	2.3877	0.9968
C	-5.2468	6.5361	-2.0015	N	-1.5981	1.4134	-0.9316
Si	-3.2688	-5.8463	-2.5410	H	-1.7298	2.4057	-0.7986
C	-2.3460	-6.4152	-4.0827	N	-1.5514	-1.3840	-1.0475
C	-2.3548	-6.4107	-0.9895	H	-1.6501	-2.3877	-0.9969
C	-5.0289	-6.5194	-2.5429	C	-0.7447	-0.6805	-0.1731
H	-7.2062	1.3426	-5.2150	C	-0.7671	0.6672	-0.1173
H	-7.1646	-1.1460	-5.3181	<b>Verbindung 122b</b>			
H	-5.4431	-2.4016	-4.0735	C	2.6318	-6.4187	-2.0132
H	-5.5257	2.5476	-3.8684	C	1.5431	-5.7471	-1.4982
H	5.5257	-2.5476	3.8683	C	1.7090	-4.5600	-0.7538
H	7.2062	-1.3426	5.2149	C	3.0202	-4.0521	-0.5340
H	7.1647	1.1460	5.3180	C	4.1177	-4.7632	-1.0713
H	5.4431	2.4016	4.0734	C	3.9286	-5.9205	-1.7962
H	2.5355	-7.7423	3.4883	C	0.5852	-3.8489	-0.1945
H	3.0566	-6.3766	4.4789				

C	3.1975	-2.8351	0.2164	H	-7.8898	-0.6013	2.3746
C	2.0956	-2.1380	0.7241	C	-4.7865	-3.9431	-0.0328
C	0.7858	-2.6849	0.5263	H	-5.8343	-4.2423	-0.1372
H	-1.2439	-2.2249	0.7306	H	-4.6085	-3.7416	1.0275
C	-0.1187	-0.9321	1.8625	H	-4.6580	-3.0031	-0.5772
C	1.1630	-0.4233	2.1733	C	-3.9599	-5.6033	-2.5137
H	2.4871	-7.3294	-2.5851	H	-3.8284	-4.6955	-3.1087
H	0.5402	-6.1259	-1.6606	H	-3.2817	-6.3608	-2.9164
H	5.1182	-4.3801	-0.9066	H	-4.9830	-5.9587	-2.6734
H	4.7861	-6.4484	-2.2014	C	-3.8424	-6.8715	0.3107
H	3.1810	-0.8272	1.8076	H	-3.1694	-7.6582	-0.0415
C	-0.8958	0.3024	2.1315	H	-3.6300	-6.7091	1.3709
C	-1.7716	2.0140	0.6443	H	-4.8656	-7.2530	0.2326
C	-0.4546	2.5593	0.4946	C	4.8654	4.2146	-1.9633
C	0.3968	0.8106	1.8703	H	4.8925	3.1435	-1.7444
C	-2.8527	2.7103	0.0929	H	4.3609	4.3390	-2.9255
C	-0.2252	3.7198	-0.2232	H	5.8995	4.5524	-2.0863
C	-1.3266	4.4308	-0.8257	C	3.9289	7.0152	-1.0293
C	-2.6458	3.9253	-0.6534	H	3.4071	7.1859	-1.9750
C	-3.7216	4.6366	-1.2327	H	3.4093	7.5896	-0.2576
H	-4.7281	4.2554	-1.1040	H	4.9364	7.4316	-1.1296
C	-3.5041	5.7919	-1.9528	C	4.8753	4.9219	1.0495
C	-2.1994	6.2879	-2.1226	H	4.3688	5.4492	1.8626
C	-1.1315	5.6160	-1.5662	H	4.9206	3.8634	1.3220
H	-2.8983	0.7070	1.6899	H	5.9047	5.2919	1.0069
H	1.5654	2.1019	0.7811	C	8.0628	-0.6455	-0.5922
H	-4.3453	6.3202	-2.3904	H	7.4740	0.1134	-1.1149
H	-2.0324	7.1973	-2.6904	H	9.0642	-0.2342	-0.4288
H	-0.1229	5.9936	-1.6914	H	8.1641	-1.5015	-1.2651
N	2.2547	-0.9462	1.4204	C	7.0613	0.3673	2.1553
N	-0.3208	-1.9938	1.0748	H	6.5806	0.1069	3.1026
N	0.6295	1.8699	1.0880	H	8.0335	0.8109	2.3930
N	-1.9581	0.8241	1.3373	H	6.4556	1.1436	1.6788
C	4.4918	-2.3092	0.4535	C	8.2945	-2.4586	1.9035
C	5.5858	-1.8295	0.6962	H	8.4114	-3.3495	1.2801
C	-0.7431	-4.3239	-0.3659	H	9.2968	-2.0827	2.1332
C	-1.8972	-4.6914	-0.4911	H	7.8358	-2.7751	2.8443
C	-4.1563	2.1874	0.2810				
C	-5.2621	1.7144	0.4794				
C	1.1090	4.1926	-0.3504				
C	2.2655	4.5625	-0.4420				
Si	7.2596	-1.1411	1.0398	Verbindung 122c			
Si	-3.6346	-5.2861	-0.6855	C	-0.8179	6.0465	0.0000
Si	-6.9594	1.0515	0.7526	C	-0.8179	7.6271	0.0000
Si	3.9982	5.1826	-0.5985	C	0.5247	6.0790	0.0000
C	-8.1002	2.4875	1.1891	C	0.5247	7.5947	0.0000
H	-7.7649	3.0041	2.0925	N	-1.5279	4.8771	0.0000
H	-8.1400	3.2267	0.3841	N	1.2904	4.9452	0.0000
H	-9.1225	2.1383	1.3668	N	-1.5279	8.7966	0.0000
C	-7.5489	0.2050	-0.8257	N	1.2904	8.7285	0.0000
H	-7.5581	0.8965	-1.6728	H	-2.5357	4.8245	0.0000
H	-6.9017	-0.6344	-1.0948	H	2.2996	4.9414	0.0000
H	-8.5649	-0.1853	-0.7064	H	-2.5357	8.8492	0.0000
C	-6.8958	-0.1908	2.1702	H	2.2996	8.7323	0.0000
H	-6.2363	-1.0320	1.9380	C	-0.8105	3.6746	0.0000
H	-6.5342	0.2695	3.0940	C	0.6320	3.7095	0.0000
				C	-0.8105	9.9990	0.0000
				C	0.6320	9.9641	0.0000

C	-1.4835	2.4548	0.0000	H	-6.2231	0.2412	0.8815
C	1.3631	2.5237	0.0000	H	6.2042	0.5417	-0.8815
C	-1.4835	11.2188	0.0000	H	-6.2231	13.4324	-0.8815
C	1.3631	11.1500	0.0000	H	6.2042	13.1320	0.8815
C	-0.7376	1.2097	0.0000	H	-7.6514	3.5162	-1.5726
C	0.6783	1.2439	0.0000	H	7.4726	3.8819	1.5726
C	-0.7376	12.4640	0.0000	H	-7.6514	10.1574	1.5726
C	0.6783	12.4297	0.0000	H	7.4726	9.7918	-1.5726
C	-1.3761	-0.0396	0.0000	H	-7.6514	3.5162	1.5726
C	1.3764	0.0270	0.0000	H	7.4726	3.8819	-1.5726
C	-1.3761	13.7132	0.0000	H	-7.6514	10.1574	-1.5726
C	1.3764	13.6467	0.0000	H	7.4726	9.7918	1.5726
C	-0.6743	-1.2376	0.0000	H	-6.1851	4.4993	-1.5760
C	0.7334	-1.2035	0.0000	H	5.9605	4.7929	1.5760
C	-0.6743	14.9112	0.0000	H	-6.1851	9.1744	1.5760
C	0.7334	14.8772	0.0000	H	5.9605	8.8807	-1.5760
H	-2.4613	-0.0591	0.0000	H	-6.2230	2.9740	2.4569
H	2.4612	0.0599	0.0000	H	6.0720	3.2713	-2.4569
H	-2.4613	13.7328	0.0000	H	-6.2230	10.6997	-2.4569
H	2.4612	13.6138	0.0000	H	6.0720	10.4024	2.4569
H	-1.1027	-2.2348	0.0000	H	-6.2230	2.9740	-2.4569
H	1.2094	-2.1789	0.0000	H	6.0720	3.2713	2.4569
H	-1.1027	15.9085	0.0000	H	-6.2230	10.6997	2.4569
H	1.5731	15.5648	0.0000	H	6.0720	10.4024	-2.4569
C	-2.8973	2.4684	0.0000	H	-6.1851	4.4993	1.5760
C	2.7746	2.6055	0.0000	H	5.9605	4.7929	-1.5760
C	-2.8973	11.2053	0.0000	H	-6.1851	9.1744	-1.5760
C	2.7746	11.0682	0.0000	H	5.9605	8.8807	1.5760
C	-4.1157	2.5421	0.0000				
C	3.9881	2.7380	0.0000				
C	-4.1157	11.1316	0.0000				
C	3.9881	10.9356	0.0000				
Si	-5.9570	2.5660	0.0000	H	0.4478	-8.4676	-0.8562
Si	5.8260	2.8508	0.0000	H	2.0017	-8.0937	-1.6048
Si	-5.9570	11.1077	0.0000	H	0.5131	-7.9144	-2.5250
Si	5.8260	10.8228	0.0000	H	-1.2894	-6.4314	-0.4804
C	-6.5733	0.7855	0.0000	H	-0.7596	-4.7951	-0.8942
C	6.5276	1.1022	0.0000	H	-1.0476	-5.9875	-2.1662
C	-6.5733	12.8882	0.0000	H	4.0727	-5.5514	2.5348
C	6.5276	12.5715	0.0000	H	4.3016	-4.4103	1.2102
C	-6.5580	3.4716	-1.5423	H	5.4266	-5.7569	1.4274
C	6.3825	3.7844	1.5423	H	3.4827	-8.0622	1.9523
C	-6.5580	10.2021	1.5423	H	3.2030	-8.5291	0.2748
C	6.3825	9.8892	-1.5423	H	4.8208	-8.0872	0.8116
C	-6.5580	3.4716	1.5423	H	-0.5385	-8.0270	1.3719
C	6.3825	3.7844	-1.5423	H	1.0712	-8.6256	1.7700
C	-6.5580	10.2021	-1.5423	H	-0.0811	-8.2669	3.0531
C	6.3825	9.8892	1.5423	H	-1.1897	-5.5308	1.9446
H	-7.6672	0.7481	0.0000	H	-0.0257	-4.5251	2.7991
H	7.6221	1.1178	0.0000	H	-0.7574	-5.9165	3.6091
H	-7.6672	12.9255	0.0000	H	1.5699	-6.4367	2.9356
H	7.6221	12.5559	0.0000	H	3.8494	-6.1957	-0.4610
H	-6.2231	0.2412	-0.8815	H	1.3770	-5.6981	-1.8086
H	6.2042	0.5417	0.8815	H	2.7852	5.9322	-1.6963
H	-6.2231	13.4324	0.8815	H	3.4647	4.8023	-0.5281
H	6.2042	13.1320	-0.8815	H	4.3659	6.2525	-0.9888
				H	2.1458	8.3595	-0.8955

## Verbindung 125



H	2.2946	8.7932	0.8076	N	-0.8127	1.3663	-0.6096
H	3.7367	8.5097	-0.1624	C	-2.6640	-1.6002	-1.9272
H	0.0770	8.4635	2.6518	C	-1.6497	-0.8116	-1.2559
H	1.7909	8.1717	2.9549	C	-1.7391	0.6439	-1.2240
H	0.6094	7.8932	4.2291	C	-2.8440	1.3314	-1.8624
H	-1.5836	6.3418	2.7199	C	-3.6691	-0.9094	-2.5033
H	-0.8856	4.7297	2.8994	C	-3.7585	0.5488	-2.4711
H	-0.8622	5.8633	4.2522	C	-5.8877	-1.7310	-3.9118
H	-1.4846	7.9815	0.7790	C	-4.9393	-0.9496	-3.2846
H	-0.1238	8.6826	-0.0955	C	-5.0263	0.4679	-3.2531
H	-1.5855	8.2167	-0.9607	C	-6.0648	1.1544	-3.8477
H	-2.1295	5.4642	0.3951	C	-7.0350	0.3606	-4.4891
H	-1.1786	4.4866	-0.7179	C	-6.9493	-1.0341	-4.5202
H	-2.1961	5.8009	-1.3327				
H	0.1629	6.5112	-1.3539				
H	3.3347	6.5295	1.2674				
H	1.3817	5.7439	3.2345				
H	3.1933	-1.0829	1.7203				
H	3.0401	1.3757	1.7773				
H	-2.5613	-2.6792	-1.9283				
H	-2.8744	2.4137	-1.8152				
H	-5.8384	-2.8138	-3.9460				
H	-6.1483	2.2356	-3.8338				
H	-7.8763	0.8440	-4.9751				
H	-7.7265	-1.5947	-5.0294				
C	0.9583	-7.7759	-1.5326				
C	-0.6497	-5.8511	-1.1533				
C	4.3714	-5.4648	1.4841				
C	3.7579	-7.8407	0.9164				
C	0.2901	-7.9271	2.0792				
C	-0.3573	-5.5550	2.6543				
C	0.7822	-6.4693	2.1679				
C	3.5107	-6.3594	0.5725				
C	0.8187	-6.3100	-1.0844				
C	3.3651	5.8623	-0.7695				
C	2.7130	8.1624	0.0196				
C	0.7841	7.7949	3.1513				
C	-0.7545	5.7820	3.1642				
C	-0.9086	7.9244	-0.1494				
C	-1.5262	5.5017	-0.5171				
C	-0.3628	6.5029	-0.3874				
C	2.7092	6.6620	0.3720				
C	0.6115	6.3300	2.7113				
Si	0.9885	5.9644	0.8656				
Si	1.6605	-5.8466	0.5754				
C	1.1127	4.1213	0.7732				
C	1.6100	-3.9978	0.6028				
C	1.1498	2.9071	0.7123				
C	1.5019	-2.7866	0.5845				
C	1.4016	-1.3702	0.5955				
C	2.3585	-0.5928	1.2324				
C	2.2712	0.8088	1.2649				
C	1.2239	1.4899	0.6609				
N	-0.6403	-1.4417	-0.6714				
C	0.2997	-0.7060	-0.0471				
C	0.2115	0.7244	-0.0151				
				Verbindung 125-H <sub>2</sub>			
				C	-7.5394	-3.4108	-1.7424
				C	-7.9889	-2.1043	-1.8501
				C	-7.1137	-0.9940	-1.6937
				C	-5.8040	-1.2972	-1.4307
				C	-5.3419	-2.6403	-1.3200
				C	-6.1772	-3.7157	-1.4693
				C	-4.4077	-0.7998	-1.1642
				C	-3.9486	-2.1339	-1.0542
				C	-3.5670	0.2764	-1.0110
				C	-2.2090	-0.0151	-0.7496
				C	-1.7536	-1.3384	-0.6401
				C	-2.6344	-2.4340	-0.7868
				N	-1.2667	1.0159	-0.6232
				C	-0.0032	0.8031	-0.0818
				C	0.4539	-0.5258	0.0298
				N	-0.3855	-1.5442	-0.4100
				C	0.8193	1.8679	0.3195
				C	2.1164	1.5892	0.8211
				C	2.5618	0.2944	0.9295
				C	1.7336	-0.7904	0.5432
				C	2.1809	-2.1343	0.6472
				C	0.3425	3.2007	0.2070
				C	2.5303	-3.2996	0.7183
				C	-0.1013	4.3305	0.0973
				Si	3.1749	-5.0350	0.7598
				Si	-0.7020	6.0750	-0.0187
				C	-2.1833	6.0785	-1.2427
				C	-1.3539	6.5976	1.7157
				C	0.7647	7.1631	-0.5891
				C	1.9549	7.0990	0.3865
				C	1.2388	6.8494	-2.0199
				C	-2.0029	5.1953	-2.4908
				C	-2.6340	7.4944	-1.6511
				C	-1.3908	8.1242	1.9267
				C	-0.6397	5.9136	2.8962
				C	3.7773	-5.3526	-1.0334
				C	4.6459	-5.0460	1.9928
				C	1.7612	-6.1764	1.3846
				C	0.3496	-5.7103	0.9845
				C	1.9507	-7.6625	1.0209

C	5.0877	-6.4557	2.4323	<b>Verbindung 126</b>			
C	4.3850	-4.1754	3.2366	C	-4.6329	-3.4524	-4.9022
C	2.6305	-5.3387	-2.0612	C	-3.9911	-2.4283	-4.2345
C	4.6803	-6.5820	-1.2405	C	-4.2108	-1.0614	-4.5542
H	-8.2455	-4.2251	-1.8700	C	-5.0807	-0.6699	-5.5526
H	-9.0380	-1.9217	-2.0598	C	-5.7364	-1.7110	-6.2347
H	-7.4859	0.0212	-1.7827	C	-5.5197	-3.0569	-5.9202
H	-5.8454	-4.7456	-1.3898	C	-3.2512	-0.6366	-3.4976
H	-3.8952	1.3085	-1.0886	C	-3.0250	-2.0469	-3.1675
H	-2.2587	-3.4484	-0.6940	C	-2.6366	0.3790	-2.8603
H	-1.6065	1.9670	-0.6028	C	-1.7140	0.0072	-1.8028
H	-0.0709	-2.4888	-0.2396	C	-1.4892	-1.4051	-1.4708
H	2.7486	2.4174	1.1177	C	-2.1830	-2.4532	-2.1973
H	3.5527	0.0817	1.3123	N	-1.0844	0.9628	-1.1485
H	-3.0007	5.6362	-0.6533	C	-0.2247	0.6146	-0.1585
H	-2.3953	6.2433	1.7246	C	-0.0077	-0.7684	0.1695
H	0.3845	8.1950	-0.5826	N	-0.6555	-1.7484	-0.5091
H	2.7649	7.7564	0.0497	C	0.4603	1.6350	0.5502
H	1.6877	7.4089	1.3996	C	1.3540	1.2792	1.5933
H	2.3640	6.0862	0.4498	C	1.5689	-0.1067	1.9243
H	2.0858	7.4893	-2.2936	C	0.8895	-1.1263	1.2085
H	0.4574	7.0142	-2.7653	C	1.0985	-2.4948	1.5152
H	1.5730	5.8117	-2.1152	C	0.2476	2.9937	0.2049
H	-2.9422	5.1275	-3.0521	C	1.3022	-3.6619	1.7953
H	-1.6921	4.1783	-2.2398	C	0.0916	4.1674	-0.0772
H	-1.2523	5.5996	-3.1748	Si	1.5721	-5.4564	2.1353
H	-3.5211	7.4481	-2.2933	Si	-0.1859	5.9368	-0.5387
H	-2.8933	8.1192	-0.7928	C	-0.6936	6.7896	1.1040
H	-1.8583	8.0198	-2.2172	C	1.5011	6.6167	-1.1614
H	-1.8601	8.3683	2.8866	C	-1.4984	5.9573	-1.9392
H	-1.9552	8.6499	1.1520	C	-2.5523	4.8407	-1.8164
H	-0.3853	8.5558	1.9457	C	-2.1888	7.3212	-2.1360
H	-1.1228	6.1809	3.8433	C	-2.0349	6.2749	1.6577
H	-0.6539	4.8252	2.8103	C	-0.6565	8.3280	1.1006
H	0.4080	6.2191	2.9736	C	1.4014	7.9413	-1.9423
H	4.3947	-4.4645	-1.2334	C	2.2849	5.5833	-1.9923
H	5.4823	-4.5904	1.4428	C	2.0587	2.2728	2.3366
H	1.8242	-6.0993	2.4801	C	2.9200	1.9286	3.3423
H	-0.4126	-6.3590	1.4315	C	3.1315	0.5629	3.6686
H	0.1491	-4.6898	1.3193	C	2.4759	-0.4210	2.9800
H	0.2033	-5.7437	-0.0999	C	1.1670	-5.7896	3.9873
H	1.1914	-8.2786	1.5160	C	0.3096	-6.4238	1.0587
H	2.9266	-8.0531	1.3183	C	3.3961	-5.8669	1.7187
H	1.8433	-7.8305	-0.0548	C	3.7285	-5.7108	0.2237
H	5.9826	-6.3971	3.0621	C	4.3913	-5.0539	2.5672
H	5.3267	-7.1145	1.5942	C	0.5987	-7.9347	0.9851
H	4.3139	-6.9492	3.0288	C	0.0893	-5.8403	-0.3489
H	5.2636	-4.1678	3.8921	C	1.4459	-4.6051	4.9310
H	4.1531	-3.1410	2.9765	C	1.8162	-7.0748	4.5377
H	3.5479	-4.5587	3.8305	H	-6.0539	-3.8171	-6.4808
H	3.0259	-5.3657	-3.0832	H	-6.4326	-1.4659	-7.0302
H	2.0130	-4.4405	-1.9769	H	-5.2616	0.3678	-5.8105
H	1.9742	-6.2078	-1.9516	H	-4.4778	-4.5009	-4.6726
H	5.0279	-6.6275	-2.2791	H	-2.7771	1.4322	-3.0739
H	5.5704	-6.5545	-0.6074	H	-1.9890	-3.4838	-1.9241
H	4.1588	-7.5219	-1.0387				

H	0.0902	6.4520	1.7989	C	-4.1487	-2.1671	-1.0162
H	2.0814	6.8121	-0.2474	C	-3.7675	0.2417	-0.8881
H	-0.9160	5.7501	-2.8495	C	-2.4319	-0.0630	-0.5328
H	-3.2067	4.8366	-2.6970	C	-1.9877	-1.3906	-0.4278
H	-2.0975	3.8524	-1.7263	C	-2.8573	-2.4802	-0.6727
H	-3.1948	4.9849	-0.9423	N	-1.5146	0.9563	-0.2754
H	-2.8366	7.2992	-3.0201	C	-0.1932	0.7473	0.0741
H	-1.4835	8.1443	-2.2736	C	0.2586	-0.6028	0.1824
H	-2.8258	7.5731	-1.2831	N	-0.6560	-1.6088	-0.0723
H	-2.2113	6.6620	2.6681	C	0.6767	1.8054	0.3128
H	-2.0661	5.1837	1.7147	C	2.0501	1.5457	0.6819
H	-2.8791	6.5986	1.0411	C	2.5014	0.2002	0.7871
H	-0.8822	8.7181	2.1001	C	1.5759	-0.8806	0.5290
H	0.3243	8.7187	0.8187	C	1.9830	-2.2364	0.6109
H	-1.3938	8.7592	0.4173	C	0.1804	3.1271	0.1838
H	2.4014	8.3187	-2.1858	C	2.2865	-3.4165	0.6640
H	0.8847	8.7301	-1.3904	C	-0.3040	4.2392	0.0547
H	0.8755	7.8056	-2.8925	Si	2.8785	-5.1706	0.6465
H	3.2633	5.9838	-2.2831	Si	-1.0073	5.9409	-0.1080
H	2.4526	4.6540	-1.4448	C	-2.5300	5.7899	-1.2703
H	1.7579	5.3255	-2.9175	C	-1.6389	6.5060	1.6214
H	1.8945	3.3138	2.0862	C	0.3681	7.0961	-0.7676
H	3.4448	2.7011	3.8949	C	1.5948	7.1261	0.1636
H	3.8163	0.3005	4.4685	C	0.8086	6.7805	-2.2084
H	2.6347	-1.4636	3.2274	C	-2.3136	4.9343	-2.5316
H	0.0787	-5.9477	3.9923	C	-3.1505	7.1495	-1.6431
H	-0.6371	-6.2992	1.6049	C	-1.7173	8.0378	1.7786
H	3.5250	-6.9274	1.9790	C	-0.8808	5.8876	2.8107
H	4.7821	-5.9490	0.0360	C	3.4515	-5.4490	-1.1635
H	3.1311	-6.3721	-0.4081	C	4.3582	-5.2663	1.8654
H	3.5612	-4.6858	-0.1209	C	1.4404	-6.2931	1.2497
H	5.4231	-5.3425	2.3350	C	0.0373	-5.7719	0.8898
H	4.2486	-5.2009	3.6405	C	1.5813	-7.7692	0.8285
H	4.3028	-3.9819	2.3657	C	4.7738	-6.7028	2.2390
H	-0.1902	-8.4532	0.4277	C	4.1221	-4.4474	3.1486
H	0.6534	-8.4026	1.9717	C	2.2919	-5.3781	-2.1741
H	1.5419	-8.1441	0.4705	C	4.3235	-6.6913	-1.4190
H	-0.7401	-6.3567	-0.8481	H	-8.3845	-4.2167	-2.1760
H	-0.1452	-4.7742	-0.3180	H	-9.1567	-1.9059	-2.3592
H	0.9697	-5.9635	-0.9859	H	-7.6230	0.0225	-1.9264
H	1.0949	-4.8315	5.9448	H	-6.0247	-4.7599	-1.5477
H	0.9438	-3.6926	4.6024	H	-4.0862	1.2768	-0.9632
H	2.5147	-4.3826	5.0060	H	-2.4899	-3.4979	-0.5841
H	1.4692	-7.2751	5.5580	H	-1.8205	1.9167	-0.3438
H	1.5826	-7.9601	3.9403	H	-0.3213	-2.5591	0.0018
H	2.9063	-6.9917	4.5830	H	-3.2652	5.2593	-0.6457
				H	-2.6691	6.1224	1.6657
Verbindung <b>126</b> -H <sub>2</sub>				H	-0.0722	8.1038	-0.7677
C	-7.6865	-3.4092	-1.9798	H	2.3429	7.8366	-0.2066
C	-8.1246	-2.0979	-2.0838	H	1.3443	7.4230	1.1848
C	-7.2602	-0.9962	-1.8396	H	2.0781	6.1458	0.2154
C	-5.9715	-1.3118	-1.4966	H	1.6138	7.4558	-2.5205
C	-5.5213	-2.6589	-1.3899	H	-0.0045	6.8963	-2.9284
C	-6.3475	-3.7270	-1.6233	H	1.1896	5.7588	-2.3006
C	-4.5972	-0.8262	-1.1220	H	-3.2668	4.7547	-3.0425
				H	-1.8699	3.9617	-2.3045

H	-1.6554	5.4261	-3.2522	H	-1.8277	-5.1025	-3.8875
H	-4.0518	7.0116	-2.2513	H	1.8746	-4.9193	3.2985
H	-3.4429	7.7325	-0.7661	H	3.2955	-4.8256	5.3078
H	-2.4603	7.7630	-2.2310	H	4.1670	-2.6442	6.1377
H	-2.1863	8.3024	2.7333	H	3.6204	-0.5517	4.9597
H	-2.3006	8.5210	0.9903	H	0.7279	-3.7446	1.4461
H	-0.7239	8.4965	1.7750	H	2.4698	0.6041	3.0985
H	-1.3522	6.1759	3.7576	H	5.3110	3.9429	1.7080
H	-0.8632	4.7968	2.7657	H	4.5021	2.5736	2.4636
H	0.1587	6.2261	2.8545	H	5.8781	3.3442	3.2635
H	4.0862	-4.5694	-1.3458	H	5.1876	6.2943	2.8591
H	5.2004	-4.8043	1.3295	H	4.2064	6.5244	4.3063
H	1.5207	-6.2594	2.3462	H	5.6798	5.5621	4.3794
H	-0.7372	-6.4191	1.3177	H	1.4710	7.3784	4.1395
H	-0.1304	-4.7633	1.2757	H	2.1667	6.2134	5.2680
H	-0.1239	-5.7510	-0.1930	H	0.4476	6.5830	5.3291
H	0.8070	-8.3803	1.3064	H	-0.3375	6.4615	2.3609
H	2.5468	-8.1999	1.1039	H	-0.6192	4.7204	2.2640
H	1.4623	-7.8937	-0.2518	H	-1.1739	5.6334	3.6692
H	5.6763	-6.6902	2.8606	H	1.6984	7.8214	1.6471
H	4.9889	-7.3298	1.3707	H	3.3908	7.7064	2.1292
H	3.9959	-7.2048	2.8231	H	2.9697	8.0748	0.4592
H	5.0057	-4.4828	3.7964	H	0.6648	6.0144	0.0579
H	3.9037	-3.3987	2.9389	H	1.6646	4.6859	-0.5182
H	3.2840	-4.8440	3.7322	H	1.9756	6.3382	-1.0752
H	2.6728	-5.3796	-3.2018	H	3.6678	5.7109	0.6013
H	1.6949	-4.4703	-2.0515	H	3.7391	4.0312	4.3474
H	1.6190	-6.2366	-2.0835	H	0.8562	4.3706	4.2614
H	4.6551	-6.7150	-2.4636	H	-2.6463	-0.4144	-3.9716
H	5.2231	-6.7010	-0.7988	H	-0.7949	4.0513	-2.3058
H	3.7840	-7.6249	-1.2358	H	-4.4221	1.4201	-6.8427
C	3.8450	-0.0418	1.1420	H	-2.5888	5.8420	-5.1984
C	2.9596	2.5925	0.9398	H	-4.0506	5.6996	-7.2140
C	4.7172	1.0016	1.3883	H	-4.9361	3.5643	-8.0077
C	4.2708	2.3290	1.2876	C	-3.6018	-6.2731	-3.6256
H	4.9540	3.1495	1.4824	C	-3.3597	-3.7880	-3.1936
H	2.6120	3.6167	0.8625	C	0.9042	-6.6233	-0.9511
H	4.1885	-1.0674	1.2187	C	-0.7759	-8.2531	-1.9067
H	5.7469	0.7926	1.6601	C	-4.1448	-5.2709	0.1044
<b>Verbindung 127</b>				C	-2.2203	-6.4987	1.1773
H	0.6814	-6.8934	0.0856	C	-2.9439	-6.2006	-0.1487
H	1.2857	-5.6000	-0.9490	C	-0.3250	-6.7797	-1.8652
H	1.7164	-7.2802	-1.2844	C	-2.6509	-5.1545	-3.1597
H	-1.1075	-8.6043	-0.9247	C	2.2546	-3.9688	3.6609
H	-1.5961	-8.4276	-2.6079	C	3.0424	-3.9149	4.7746
H	0.0528	-8.9014	-2.2140	C	3.5422	-2.6637	5.2506
H	-3.8223	-4.2791	0.4355	C	3.2400	-1.5027	4.5989
H	-4.7637	-5.1353	-0.7854	C	1.1098	-2.7969	1.8086
H	-4.7915	-5.6814	0.8889	C	1.9116	-2.7766	2.9459
H	-1.7872	-5.5904	1.6077	C	2.4174	-1.5114	3.4269
H	-1.4142	-7.2273	1.0620	C	2.0920	-0.3464	2.7391
H	-2.9205	-6.9043	1.9169	C	4.9772	3.5349	2.6684
H	-3.3357	-7.1525	-0.5352	C	4.8085	5.7968	3.7571
H	0.0006	-6.5106	-2.8806	C	1.2925	6.4266	4.6481
				C	-0.3577	5.5352	2.9438
				C	2.6851	7.4712	1.3290

C	1.6881	5.7319	-0.2076	C	1.6904	1.4229	0.5670
C	2.6618	5.9743	0.9610	C	2.1481	0.0620	0.6713
C	4.0374	4.5103	3.4029	C	1.2135	-1.0192	0.4154
C	0.9810	5.2855	3.6635	C	1.6186	-2.3748	0.4953
Si	2.3916	4.8020	2.4558	C	-0.1925	2.9949	0.0734
Si	-1.7588	-5.5474	-1.5043	C	1.9216	-3.5553	0.5476
C	1.8636	3.1596	1.7883	C	-0.6820	4.1050	-0.0554
C	-1.0206	-3.9677	-0.8980	Si	2.5103	-5.3104	0.5278
C	1.4442	2.1007	1.3576	Si	-1.3973	5.8018	-0.2168
C	-0.5776	-2.8960	-0.5266	C	-2.9344	5.6346	-1.3577
C	-0.0534	-1.6665	-0.0570	C	-2.0115	6.3723	1.5172
C	0.7756	-1.6253	1.1067	C	-0.0368	6.9622	-0.8981
C	1.2862	-0.3567	1.5870	C	1.2010	7.0000	0.0181
C	0.9670	0.8506	0.8919	C	0.3879	6.6449	-2.3432
N	-1.1468	-0.5176	-1.8434	C	-2.7266	4.7837	-2.6236
C	-0.3571	-0.4676	-0.7367	C	-3.5772	6.9870	-1.7184
C	0.1583	0.7940	-0.2633	C	-2.0906	7.9046	1.6693
N	-0.1325	1.9485	-0.9208	C	-1.2400	5.7598	2.7009
C	-2.2726	0.5507	-3.6501	C	3.0771	-5.5898	-1.2838
C	-1.4262	0.6040	-2.4708	C	3.9932	-5.4094	1.7424
C	-0.8950	1.8911	-1.9906	C	1.0716	-6.4298	1.1357
C	-1.2060	3.1253	-2.6908	C	-0.3316	-5.9058	0.7801
C	-2.5264	1.7276	-4.2538	C	1.2081	-7.9063	0.7144
C	-1.9949	3.0105	-3.7763	C	4.4076	-6.8469	2.1136
C	-4.0198	2.3579	-6.4757	C	3.7621	-4.5914	3.0272
C	-3.2089	2.4495	-5.3611	C	1.9145	-5.5154	-2.2908
C	-2.6944	3.6912	-4.8993	C	3.9452	-6.8341	-1.5430
C	-2.9719	4.8853	-5.5359	H	-8.7557	-4.3546	-2.2289
C	-3.7969	4.7948	-6.6711	H	-9.5297	-2.0441	-2.4098
C	-4.3040	3.5720	-7.1257	H	-7.9945	-0.1149	-1.9883
H	-3.7232	-3.5739	-4.2064	H	-6.3923	-4.8965	-1.6143
H	-2.6962	-2.9746	-2.8925	H	-4.4542	1.1419	-1.0478
H	-4.2298	-3.7616	-2.5315	H	-2.8534	-3.6337	-0.6730
H	-4.0220	-6.0382	-4.6105	H	-2.1853	1.7808	-0.4430
H	-3.1041	-7.2425	-3.7132	H	-0.6834	-2.6918	-0.1010
H	-4.4468	-6.3998	-2.9415	H	-3.6537	5.0941	-0.7230
Verbindung <b>127</b> -H <sub>2</sub>				H	-3.0406	5.9874	1.5738
C	-8.0565	-3.5468	-2.0377	H	-0.4817	7.9678	-0.8954
C	-8.4959	-2.2353	-2.1404	H	1.9414	7.7128	-0.3628
C	-7.6308	-1.1334	-1.9027	H	0.9613	7.2980	1.0415
C	-6.3398	-1.4484	-1.5669	H	1.6885	6.0217	0.0657
C	-5.8886	-2.7950	-1.4616	H	1.1866	7.3226	-2.6664
C	-6.7160	-3.8639	-1.6891	H	-0.4341	6.7558	-3.0539
C	-4.9641	-0.9611	-1.2012	H	0.7721	5.6246	-2.4376
C	-4.5140	-2.3034	-1.0966	H	-3.6853	4.5913	-3.1195
C	-4.1348	0.1069	-0.9736	H	-2.2655	3.8173	-2.4055
C	-2.7961	-0.1977	-0.6256	H	-2.0872	5.2857	-3.3540
C	-2.3509	-1.5249	-0.5219	H	-4.4872	6.8392	-2.3112
C	-3.2218	-2.6163	-0.7607	H	-3.8612	7.5657	-0.8358
N	-1.8781	0.8203	-0.3750	H	-2.9045	7.6092	-2.3174
C	-0.5564	0.6175	-0.0313	H	-2.5513	8.1722	2.6271
C	-0.1011	-0.7395	0.0761	H	-2.6816	8.3841	0.8843
N	-1.0184	-1.7410	-0.1746	H	-1.0979	8.3645	1.6549
C	0.3087	1.6758	0.2018	H	-1.7022	6.0509	3.6515
				H	-1.2206	4.6689	2.6599
				H	-0.2007	6.1005	2.7329

H	3.7135	-4.7116	-1.4678	H	3.8036	-0.4881	4.6390
H	4.8346	-4.9484	1.2045	H	5.0646	3.2126	3.1632
H	1.1554	-6.3959	2.2319	H	3.6748	2.2471	3.6571
H	-1.1061	-6.5516	1.2100	H	4.8027	2.8758	4.8714
H	-0.4960	-4.8971	1.1671	H	5.1700	5.7442	3.8417
H	-0.4958	-5.8842	-0.3023	H	3.8193	6.4878	4.6989
H	0.4349	-8.5159	1.1961	H	4.8321	5.2947	5.5073
H	2.1741	-8.3385	0.9855	H	1.6310	7.7962	3.2646
H	1.0839	-8.0310	-0.3653	H	1.5637	6.8055	4.7236
H	5.3117	-6.8361	2.7330	H	0.0853	7.4723	4.0403
H	4.6198	-7.4734	1.2442	H	0.4580	6.8264	1.0385
H	3.6305	-7.3482	2.6993	H	-0.2042	5.1876	1.0831
H	4.6476	-4.6284	3.6722	H	-0.9858	6.4879	1.9867
H	3.5439	-3.5423	2.8196	H	2.8812	7.6288	1.0991
H	2.9255	-4.9879	3.6131	H	4.1700	7.3335	2.2657
H	2.2921	-5.5172	-3.3197	H	4.5349	7.4060	0.5439
H	1.3203	-4.6061	-2.1657	H	2.1310	5.6976	-0.5395
H	1.2397	-6.3723	-2.1987	H	2.9697	4.1522	-0.4762
H	4.2731	-6.8580	-2.5888	H	3.8171	5.5981	-1.0430
H	4.8469	-6.8463	-0.9261	H	4.5251	5.0419	1.2639
H	3.4042	-7.7665	-1.3584	H	2.7030	4.2165	4.8522
C	3.4725	-0.1809	1.0149	H	0.2864	5.0470	3.5310
C	2.5830	2.4581	0.8169	H	-2.9876	-0.3912	-3.6847
C	4.3817	0.8623	1.2676	H	-1.2450	4.0919	-1.9451
C	3.9243	2.2189	1.1674	H	-5.0267	1.4676	-6.3586
C	4.8455	3.2735	1.4258	H	-3.3049	5.9060	-4.6375
C	6.1477	3.0046	1.7641	H	-4.8824	5.7719	-6.5643
H	2.2351	3.4832	0.7412	H	-5.7134	3.6292	-7.3953
H	3.8179	-1.2068	1.0903	C	-3.4008	-6.4682	-3.6115
C	6.6004	1.6626	1.8625	C	-3.0685	-3.9690	-3.4031
C	5.7400	0.6216	1.6209	C	0.9752	-6.6316	-0.5763
H	7.6332	1.4643	2.1311	C	-0.4089	-8.2173	-1.9841
H	6.0857	-0.4054	1.6967	C	-4.0660	-5.3252	-0.0256
H	4.4987	4.3002	1.3505	C	-2.2387	-6.5966	1.1602
H	6.8390	3.8185	1.9583	C	-2.8694	-6.2781	-0.2076
<b>Verbindung 128</b>				C	-0.0646	-6.7420	-1.7064
H	0.6145	-7.0789	0.3540	C	-2.4160	-5.3512	-3.2160
H	1.2392	-5.5947	-0.3586	C	2.4701	-3.9327	3.3277
H	1.8949	-7.1624	-0.8506	C	3.3359	-3.8778	4.3811
H	-0.9228	-8.6812	-1.1358	C	3.8268	-2.6233	4.8657
H	-1.0471	-8.3437	-2.8625	C	3.4428	-1.4482	4.2878
H	0.5020	-8.8005	-2.1626	N	1.1945	-2.7855	1.6652
H	-3.7451	-4.3523	0.3583	C	2.0393	-2.7261	2.6906
H	-4.6084	-5.1476	-0.9573	C	2.5361	-1.4565	3.1807
H	-4.7830	-5.7395	0.6930	N	2.1644	-0.3088	2.6205
H	-1.7723	-5.7115	1.6034	C	4.2890	3.1073	3.9302
H	-1.4751	-7.3753	1.0968	C	4.3596	5.5494	4.5513
H	-3.0029	-6.9491	1.8630	C	1.0530	7.0256	3.7829
H	-3.2537	-7.2205	-0.6246	C	-0.0137	6.0797	1.6854
H	0.4103	-6.3407	-2.6142	C	3.7973	7.0578	1.2764
H	-1.5678	-5.4010	-3.9146	C	3.0907	5.2244	-0.3113
H	2.0858	-4.8712	2.9440	C	3.5565	5.5438	1.1211
H	3.6623	-4.7931	4.8641	C	3.4576	4.3964	4.0723
H	4.5144	-2.6160	5.7052	C	0.8507	5.7675	2.9206
				Si	2.4412	4.7827	2.4887
				Si	-1.6077	-5.6179	-1.4899

C	1.8169	3.1641	1.8524	C	-0.7506	4.1066	-0.0905
C	-0.9932	-3.9858	-0.8879	Si	2.6048	-5.2703	0.4543
C	1.3892	2.1009	1.4441	Si	-1.3408	5.8544	-0.2024
C	-0.5788	-2.9153	-0.4846	C	-2.4861	5.9674	-1.7412
C	-0.0936	-1.6757	-0.0090	C	-2.3991	6.2464	1.3587
C	0.8127	-1.6304	1.0935	C	0.2171	6.9615	-0.2993
C	1.3107	-0.3595	1.5832	C	1.1380	6.7587	0.9198
C	0.9009	0.8626	0.9689	C	1.0210	6.7809	-1.5999
N	-1.3500	-0.5035	-1.6633	C	-1.9758	5.2197	-2.9865
C	-0.4907	-0.4609	-0.6101	C	-2.8823	7.4112	-2.1037
C	0.0036	0.8060	-0.1207	C	-2.4602	7.7514	1.6851
N	-0.3883	1.9696	-0.7052	C	-2.0089	5.4436	2.6133
C	-2.6404	0.5780	-3.3463	C	2.5313	-5.8808	-1.3631
C	-1.7224	0.6268	-2.2223	C	4.4227	-5.1547	1.0588
C	-1.2207	1.9185	-1.7214	C	1.5280	-6.2534	1.7065
C	-1.6369	3.1631	-2.3429	C	0.0557	-5.8057	1.7615
C	-2.9883	1.7646	-3.8800	C	1.6076	-7.7843	1.5436
C	-2.4888	3.0526	-3.3803	C	4.9933	-6.4897	1.5754
C	-4.6473	2.4087	-5.9761	C	4.6264	-4.0538	2.1167
C	-3.7734	2.4958	-4.9096	C	1.0971	-5.9901	-1.9114
C	-3.2900	3.7419	-4.4265	C	3.3294	-7.1610	-1.6712
C	-3.6632	4.9459	-4.9922	H	-8.7617	-4.4482	-2.1160
C	-4.5524	4.8600	-6.0775	H	-9.5681	-2.1470	-2.2689
C	-5.0285	3.6323	-6.5536	H	-8.0472	-0.2005	-1.8797
H	-3.3929	-3.8377	-4.4429	H	-6.3779	-4.9637	-1.5632
H	-2.3852	-3.1546	-3.1545	H	-4.5022	1.0971	-1.0243
H	-3.9552	-3.8496	-2.7733	H	-2.8333	-3.6622	-0.7076
H	-3.7551	-6.3260	-4.6393	H	-2.2221	1.7617	-0.4767
H	-2.9573	-7.4660	-3.5600	H	-0.6589	-2.6921	-0.1790
H	-4.2857	-6.4732	-2.9676	H	-3.4027	5.4530	-1.4133
Verbindung <b>128</b> -H <sub>2</sub>				H	-3.4165	5.9328	1.0808
C	-8.0676	-3.6329	-1.9396	H	-0.1493	7.9982	-0.2754
C	-8.5256	-2.3259	-2.0264	H	2.0061	7.4257	0.8590
C	-7.6693	-1.2147	-1.8069	H	0.6355	6.9706	1.8669
C	-6.3661	-1.5154	-1.5050	H	1.5134	5.7325	0.9668
C	-5.8963	-2.8562	-1.4159	H	1.9074	7.4261	-1.5943
C	-6.7160	-3.9349	-1.6262	H	0.4417	7.0383	-2.4898
C	-4.9884	-1.0115	-1.1726	H	1.3714	5.7511	-1.7157
C	-4.5190	-2.3502	-1.0838	H	-2.7483	5.1960	-3.7643
C	-4.1686	0.0659	-0.9624	H	-1.6967	4.1872	-2.7634
C	-2.8174	-0.2250	-0.6493	H	-1.0984	5.7035	-3.4231
C	-2.3537	-1.5464	-0.5619	H	-3.5821	7.4215	-2.9473
C	-3.2164	-2.6493	-0.7822	H	-3.3698	7.9340	-1.2768
N	-1.9055	0.8023	-0.4175	H	-2.0139	8.0069	-2.4026
C	-0.5776	0.6162	-0.1093	H	-3.1552	7.9399	2.5115
C	-0.1019	-0.7382	-0.0201	H	-2.7947	8.3581	0.8395
N	-1.0105	-1.7459	-0.2497	H	-1.4844	8.1371	1.9948
C	0.2743	1.6896	0.1076	H	-2.7088	5.6469	3.4325
C	1.6629	1.4461	0.4327	H	-2.0123	4.3668	2.4310
C	2.1416	0.0820	0.5235	H	-1.0092	5.7049	2.9716
C	1.2238	-1.0108	0.2849	H	3.0200	-5.0595	-1.9075
C	1.6568	-2.3569	0.3539	H	4.9995	-4.8659	0.1683
C	-0.2358	3.0065	0.0095	H	1.9715	-6.0063	2.6824
C	1.9611	-3.5362	0.3950	H	-0.4809	-6.3420	2.5528
				H	-0.0394	-4.7367	1.9653
				H	-0.4672	-6.0161	0.8227

H	1.0750	-8.2846	2.3607	C	-7.9885	1.8453	-0.9947
H	2.6327	-8.1618	1.5490	C	-5.6396	2.7536	-0.9721
H	1.1401	-8.1157	0.6114	Si	5.9441	0.0082	-0.0321
H	6.0562	-6.3821	1.8198	C	6.4882	-1.5847	-0.9461
H	4.9093	-7.3035	0.8511	C	6.4307	0.1534	1.8164
H	4.4893	-6.8112	2.4923	C	6.5772	1.5480	-0.9783
H	5.6807	-3.9999	2.4136	C	8.0138	-1.7369	-1.0907
H	4.3273	-3.0693	1.7532	C	5.8560	-2.8773	-0.3992
H	4.0504	-4.2573	3.0265	C	5.8573	-0.9575	2.7143
H	1.1075	-6.2039	-2.9865	C	7.9442	0.3169	2.0484
H	0.5323	-5.0639	-1.7720	C	6.1849	1.5330	-2.4673
H	0.5368	-6.7987	-1.4315	C	6.1333	2.8667	-0.3193
H	3.2948	-7.3838	-2.7441	H	-2.4791	-4.8028	0.0374
H	4.3837	-7.0695	-1.3983	H	-1.2242	-6.9453	0.1527
H	2.9275	-8.0352	-1.1513	H	1.2595	-6.9464	0.1801
N	3.4040	-0.1861	0.8213	H	2.5186	-4.8051	0.0927
N	2.4702	2.4750	0.6414	H	-6.4470	1.2627	1.8562
C	4.2342	0.8597	1.0362	H	-5.7622	-1.5982	-1.9440
C	3.7612	2.2087	0.9442	H	-6.3672	1.1864	-2.2393
C	4.6665	3.2777	1.1760	H	-8.6249	0.1151	1.2793
C	5.9790	3.0165	1.4849	H	-8.1886	-0.0831	2.9744
C	6.4475	1.6801	1.5767	H	-7.9518	-1.4123	1.8472
C	5.5970	0.6241	1.3579	H	-4.4596	-0.0571	2.5817
H	7.4885	1.4960	1.8223	H	-5.8005	-0.2377	3.7201
H	5.9342	-0.4046	1.4230	H	-5.4167	-1.5338	2.5894
H	4.2874	4.2911	1.1009	H	-4.7503	-2.7916	-0.0025
H	6.6680	3.8363	1.6615	H	-5.9444	-3.7950	-0.8322
<b>Verbindung 129</b>				H	-6.3547	-3.0351	0.7012
C	-0.6795	1.1316	-0.2245	H	-8.1818	-1.0456	-2.0497
C	0.7312	1.1309	-0.2075	H	-7.9436	-2.7859	-1.9541
C	-1.4133	-0.0389	-0.1749	H	-8.4744	-1.8974	-0.5317
C	-0.6997	-1.2946	-0.1087	H	-8.6561	0.9997	-1.1751
C	0.7459	-1.2953	-0.0922	H	-8.2894	2.6463	-1.6798
C	1.4622	-0.0404	-0.1408	H	-8.1830	2.2074	0.0197
N	-1.3901	-2.4358	-0.0622	H	-4.5862	2.5758	-1.1977
C	-0.6999	-3.5810	-0.0007	H	-5.9849	3.5752	-1.6105
C	0.7417	-3.5817	0.0153	H	-5.6985	3.1080	0.0631
N	1.4342	-2.4370	-0.0305	H	6.0787	-1.4385	-1.9558
C	-1.3952	-4.8261	0.0505	H	5.9494	1.0915	2.1277
C	-0.6949	-5.9988	0.1139	H	7.6746	1.5050	-0.9251
C	0.7320	-5.9995	0.1296	H	8.4894	-0.8486	-1.5171
C	1.4347	-4.8274	0.0818	H	8.2567	-2.5798	-1.7481
C	2.8811	-0.0193	-0.1155	H	8.4953	-1.9367	-0.1288
C	-2.8324	-0.0152	-0.1807	H	4.7701	-2.7953	-0.3074
C	-4.0475	0.0375	-0.1752	H	6.0714	-3.7205	-1.0663
C	4.0963	0.0269	-0.0900	H	6.2550	-3.1399	0.5848
Si	-5.8981	0.0000	-0.1513	H	4.7811	-1.0870	2.5743
C	-6.4509	0.1763	1.6809	H	6.0271	-0.7237	3.7719
C	-6.3391	-1.6572	-1.0090	H	6.0271	-0.7237	3.7719
C	-6.5010	1.4960	-1.1925	H	6.3343	-1.9227	2.5212
C	-7.8832	-0.3254	1.9498	H	8.3732	1.1424	1.4731
C	-5.4732	-0.4463	2.6946	H	8.1539	0.5172	3.1056
C	-5.8136	-2.8825	-0.2382	H	8.4953	-0.5894	1.7810
C	-7.8150	-1.8469	-1.4029	H	6.5684	0.6541	-2.9927
				H	6.5809	2.4161	-2.9821
				H	5.0979	1.5437	-2.5950
				H	6.4819	2.9570	0.7130



H	6.5264	3.7290	-0.8703
H	5.0426	2.9599	-0.3070
H	-1.2043	2.0788	-0.2744
H	1.2580	2.0775	-0.2450

Verbindung 129-H<sub>2</sub>

C	0.6482	-1.7025	0.1545
C	-0.7261	-1.6950	0.1624
C	1.3762	-0.4940	0.0198
C	0.6775	0.7166	-0.1191
C	-0.7330	0.7246	-0.1086
C	-1.4427	-0.4786	0.0372
N	1.3384	1.9264	-0.3013
C	0.6904	3.1584	-0.1376
C	-0.7174	3.1666	-0.1249
N	-1.3829	1.9423	-0.2773
C	1.3864	4.3559	-0.0147
C	0.6973	5.5670	0.1071
C	-0.6916	5.5751	0.1197
C	-1.3969	4.3722	0.0105
C	-2.8630	-0.4577	0.0375
C	2.7965	-0.4860	0.0054
C	4.0142	-0.4425	-0.0146
C	-4.0805	-0.4025	0.0269
Si	5.8632	-0.4107	-0.0967
C	6.5423	-1.0979	1.5637
C	6.2842	1.4253	-0.4666
C	6.3674	-1.5403	-1.5660
C	8.0102	-0.7202	1.8423
C	5.6680	-0.7623	2.7865
C	5.9114	2.3718	0.6895
C	7.7192	1.7013	-0.9509
C	7.8575	-1.9322	-1.5808
C	5.4973	-2.8077	-1.6623
Si	-5.9294	-0.4385	-0.0147
C	-6.4784	0.7962	-1.3748
C	-6.5362	-0.0785	1.7674
C	-6.4487	-2.2123	-0.5158
C	-8.0018	0.8357	-1.5973
C	-5.9157	2.2197	-1.2199
C	-6.1002	1.2868	2.3274
C	-8.0469	-0.2953	1.9740
C	-5.9613	-2.6012	-1.9235
C	-6.0059	-3.2681	0.5141
H	2.4725	4.3437	-0.0213
H	1.2540	6.4935	0.1939
H	-1.2359	6.5081	0.2163
H	-2.4831	4.3730	0.0225
H	6.5052	-2.1898	1.4331
H	5.6139	1.6607	-1.3069
H	6.1707	-0.9390	-2.4657
H	8.6838	-0.9837	1.0237
H	8.3750	-1.2346	2.7389
H	8.1201	0.3526	2.0261
H	4.6286	-1.0665	2.6470

H	6.0484	-1.2708	3.6803
H	5.6682	0.3102	3.0042
H	4.8878	2.2163	1.0426
H	5.9985	3.4196	0.3788
H	6.5740	2.2404	1.5500
H	7.9732	1.1258	-1.8444
H	7.8395	2.7604	-1.2071
H	8.4661	1.4724	-0.1851
H	8.5299	-1.0722	-1.5405
H	8.0979	-2.4888	-2.4939
H	8.1064	-2.5849	-0.7383
H	4.4350	-2.5729	-1.7502
H	5.7818	-3.4051	-2.5363
H	5.6209	-3.4501	-0.7834
H	-6.0272	0.3776	-2.2854
H	-6.0143	-0.8426	2.3608
H	-7.5480	-2.2088	-0.5356
H	-8.4308	-0.1583	-1.7540
H	-8.2492	1.4364	-2.4801
H	-8.5238	1.2878	-0.7489
H	-4.8281	2.2177	-1.1062
H	-6.1478	2.8258	-2.1031
H	-6.3401	2.7379	-0.3556
H	-5.0268	1.4576	2.2076
H	-6.3236	1.3545	3.3983
H	-6.6262	2.1132	1.8407
H	-8.3808	-1.2823	1.6416
H	-8.3074	-0.2079	3.0352
H	-8.6438	0.4491	1.4389
H	-6.3471	-1.9353	-2.7000
H	-6.2861	-3.6164	-2.1786
H	-4.8690	-2.5838	-1.9879
H	-6.4165	-3.0831	1.5104
H	-6.3350	-4.2684	0.2098
H	-4.9161	-3.3005	0.6089
H	-2.3880	1.9322	-0.1784
H	2.3453	1.9042	-0.2249
H	-1.2825	-2.6189	0.2646
H	1.1959	-2.6322	0.2512

## Verbindung 130

C	-0.6936	3.7511	0.0318
C	0.7297	3.7530	0.0466
C	-1.3818	2.5725	-0.0151
C	-0.7005	1.3156	-0.0514
C	0.7450	1.3175	-0.0354
C	1.4218	2.5763	0.0150
C	-1.4146	0.0978	-0.1007
C	-0.6967	-1.1355	-0.1305
C	0.7500	-1.1336	-0.1156
C	1.4634	0.1017	-0.0681
N	-1.3847	-2.2901	-0.1710
C	-0.6943	-3.4265	-0.1974
C	0.7545	-3.4248	-0.1840
N	1.4416	-2.2866	-0.1437

C	-1.3856	-4.6789	-0.2400	H	6.0033	0.9606	2.2091
C	-0.6825	-5.8480	-0.2673	H	7.7460	1.4091	-0.8521
C	0.7489	-5.8464	-0.2544	H	8.4460	-0.9566	-1.5025
C	1.4491	-4.6758	-0.2141	H	8.1120	-2.6557	-1.8274
C	2.8803	0.0850	-0.0524	H	8.3747	-2.1156	-0.1748
C	-2.8315	0.0776	-0.1160	H	4.6051	-2.7303	-0.4172
C	-4.0487	0.0846	-0.1225	H	5.8563	-3.6974	-1.2093
C	4.0977	0.0899	-0.0373	H	6.0559	-3.2083	0.4696
Si	-5.8951	-0.0362	-0.1052	H	4.7663	-1.1981	2.5617
C	-6.4755	0.3226	1.6916	H	6.0325	-0.9341	3.7641
C	-6.2591	-1.7988	-0.7661	H	6.2909	-2.0799	2.4538
C	-6.5637	1.2987	-1.3157	H	8.4224	0.9629	1.5368
C	-7.8932	-0.1965	2.0017	H	8.1944	0.2651	3.1384
C	-5.4899	-0.1494	2.7767	H	8.4887	-0.7850	1.7580
C	-5.7088	-2.9048	0.1533	H	6.5744	0.7138	-2.9398
C	-7.7225	-2.0793	-1.1520	H	6.6855	2.4701	-2.8556
C	-8.0613	1.6172	-1.1421	H	5.1598	1.6654	-2.4875
C	-5.7471	2.6033	-1.2696	H	6.6471	2.8562	0.8621
Si	5.9429	-0.0212	0.0010	H	6.7459	3.6918	-0.6866
C	6.3993	-1.5993	-0.9836	H	5.2142	2.9996	-0.1569
C	6.4503	0.0229	1.8493	H	-1.2320	4.6928	0.0589
C	6.6525	1.5190	-0.8899	H	1.2649	4.6962	0.0846
C	7.9141	-1.8359	-1.1271				
C	5.6846	-2.8754	-0.5040	Verbindung <b>130</b> -H <sub>2</sub>			
C	5.8471	-1.1105	2.6980	C	0.6874	-4.3214	0.0438
C	7.9702	0.1245	2.0746	C	-0.7174	-4.3267	0.0371
C	6.2458	1.5893	-2.3733	C	1.3741	-3.1229	0.0434
C	6.2963	2.8340	-0.1731	C	0.6874	-1.8898	0.0369
H	-2.4649	2.5685	-0.0241	C	-0.7357	-1.8950	0.0328
H	2.5049	2.5746	0.0276	C	-1.4128	-3.1332	0.0319
H	-2.4696	-4.6578	-0.2491	C	1.3908	-0.6279	0.0323
H	-1.2079	-6.7970	-0.2995	C	0.6810	0.5680	0.0341
H	1.2770	-6.7942	-0.2771	C	-0.7478	0.5628	0.0354
H	2.5330	-4.6531	-0.2035	C	-1.4486	-0.6385	0.0288
H	-6.5114	1.4211	1.7451	N	1.3226	1.7930	0.0291
H	-5.6687	-1.8330	-1.6937	C	0.6619	3.0218	0.0410
H	-6.4299	0.8644	-2.3173	C	-0.7455	3.0169	0.0465
H	-8.6406	0.1394	1.2792	N	-1.3978	1.7834	0.0384
H	-8.2204	0.1473	2.9899	C	1.3466	4.2341	0.0473
H	-7.9235	-1.2897	2.0208	C	0.6451	5.4418	0.0594
H	-4.4867	0.2537	2.6258	C	-0.7456	5.4370	0.0652
H	-5.8326	0.1665	3.7692	C	-1.4386	4.2243	0.0590
H	-5.4016	-1.2398	2.7985	C	-2.8661	-0.5933	0.0133
H	-4.6512	-2.7547	0.3839	C	2.8079	-0.5731	0.0152
H	-5.8075	-3.8866	-0.3255	C	4.0235	-0.4756	-0.0057
H	-6.2558	-2.9576	1.1000	C	-4.0818	-0.4963	-0.0066
H	-8.0962	-1.3777	-1.9023	Si	5.8693	-0.3656	-0.0933
H	-7.8189	-3.0848	-1.5781	C	6.5851	-1.0339	1.5594
H	-8.3949	-2.0321	-0.2908	C	6.2149	1.4890	-0.4512
H	-8.6997	0.7332	-1.2085	C	6.4160	-1.4629	-1.5725
H	-8.3965	2.3161	-1.9171	C	8.0365	-0.5954	1.8367
H	-8.2605	2.0953	-0.1779	C	5.7016	-0.7459	2.7879
H	-4.6914	2.4342	-1.4911	C	5.8204	2.4109	0.7175
H	-6.1294	3.3255	-2.0004	C	7.6339	1.8222	-0.9464
H	-5.8064	3.0835	-0.2863	C	7.9217	-1.7885	-1.5972
H	6.0082	-1.3807	-1.9875				

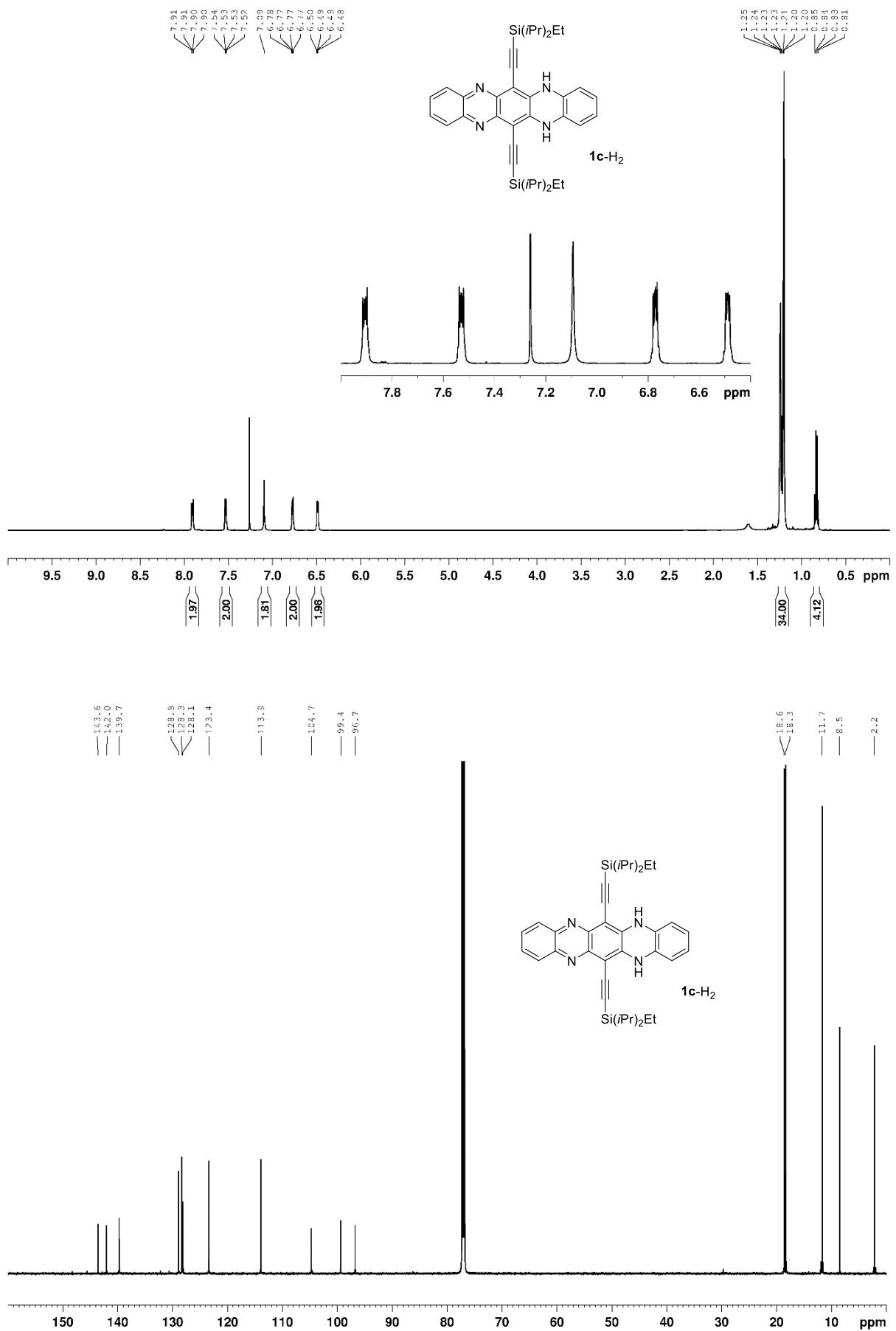
C	5.6023	-2.7667	-1.6720	H	-6.5917	-3.0029	1.5360
Si	-5.9295	-0.4297	-0.0427	H	-6.5808	-4.2196	0.2619
C	-6.4231	0.8169	-1.4144	H	-5.1049	-3.3376	0.6507
C	-6.5082	-0.0012	1.7346	H	1.2351	-5.2584	0.0494
C	-6.5582	-2.1770	-0.5097	H	-1.2583	-5.2676	0.0369
C	-7.9424	1.0446	-1.5223	H	-2.4077	1.7641	0.0443
C	-5.6744	2.1600	-1.3642	H	2.3326	1.7803	0.0233
C	-6.0437	1.3765	2.2385				
C	-8.0198	-0.1845	1.9652				
C	-6.0930	-2.6297	-1.9059	<b>Verbindung 131</b>			
C	-6.1896	-3.2360	0.5464	C	5.9214	1.6217	-1.1762
H	2.4583	-3.1170	0.0495	C	6.1554	0.2190	-1.0176
H	-2.4970	-3.1350	0.0271	C	5.1294	-0.6256	-0.7107
H	2.4327	4.2319	0.0438	C	3.7954	-0.1293	-0.5400
H	1.1917	6.3784	0.0643	C	3.5585	1.2900	-0.7003
H	-1.2987	6.3696	0.0745	C	4.6683	2.1381	-1.0230
H	-2.5247	4.2145	0.0628	C	2.7295	-0.9624	-0.2278
H	6.5949	-2.1254	1.4211	C	1.4178	-0.4741	-0.0589
H	5.5280	1.7071	-1.2825	C	1.1800	0.9498	-0.2204
H	6.1880	-0.8657	-2.4674	C	2.2712	1.7838	-0.5386
H	8.7195	-0.8251	1.0155	C	0.3409	-1.3473	0.2619
H	8.4247	-1.0989	2.7296	C	-0.9669	-0.8168	0.4186
H	8.1013	0.4799	2.0270	C	-1.2042	0.6049	0.2586
H	4.6761	-1.0943	2.6498	C	-0.1310	1.4789	-0.0593
H	6.1074	-1.2437	3.6764	N	-1.9806	-1.6556	0.7168
H	5.6558	0.3240	3.0139	C	-3.1944	-1.1404	0.8588
H	4.8081	2.2138	1.0825	C	-3.4320	0.2839	0.7000
H	5.8638	3.4640	0.4153	N	-2.4433	1.1180	0.4066
H	6.4974	2.2974	1.5692	C	-4.2999	-1.9959	1.1748
H	7.8967	1.2713	-1.8528	C	-5.5500	-1.4724	1.3221
H	7.7155	2.8891	-1.1852	C	-5.7845	-0.0667	1.1658
H	8.3967	1.6051	-0.1931	C	-4.7642	0.7860	0.8653
H	8.5553	-0.8997	-1.5568	C	-0.3813	2.8636	-0.2133
H	8.1812	-2.3296	-2.5143	C	0.5545	-2.7373	0.4228
H	8.2047	-2.4332	-0.7594	C	0.7648	-3.9299	0.5508
H	4.5309	-2.5781	-1.7588	C	-0.5742	4.0581	-0.3512
H	5.9106	-3.3482	-2.5486	Si	0.9450	-5.7612	0.7424
H	5.7561	-3.4067	-0.7959	C	1.1184	-6.5079	-1.0203
H	-6.1028	0.3154	-2.3383	C	-0.6140	-6.2891	1.7256
H	-5.9921	-0.7528	2.3486	C	2.5386	-6.0714	1.7715
H	-7.6554	-2.1044	-0.5345	C	0.7952	-8.0134	-1.0913
H	-8.5058	0.1094	-1.5908	C	0.3347	-5.7466	-2.1055
H	-8.1839	1.6326	-2.4152	C	-1.9211	-6.0260	0.9551
H	-8.3299	1.5986	-0.6622	C	-0.5903	-7.7165	2.3011
H	-4.5904	2.0183	-1.3603	C	3.0667	-7.5172	1.7006
H	-5.9177	2.7722	-2.2405	C	3.6706	-5.0880	1.4220
H	-5.9402	2.7469	-0.4804	Si	-0.9913	5.8474	-0.5560
H	-4.9667	1.5191	2.1138	C	-2.4566	6.1897	0.6291
H	-6.2653	1.4935	3.3055	C	-1.3101	6.1197	-2.4270
H	-6.5522	2.1931	1.7172	C	0.5273	6.8814	-0.0130
H	-8.3736	-1.1749	1.6656	C	-2.9133	7.6601	0.6573
H	-8.2657	-0.0621	3.0264	C	-3.6560	5.2429	0.4447
H	-8.6107	0.5534	1.4153	C	-2.4431	5.2551	-3.0077
H	-6.4376	-1.9621	-2.7002	C	-1.4958	7.5976	-2.8175
H	-6.4782	-3.6296	-2.1364	C	0.8836	6.6821	1.4717
H	-5.0016	-2.6796	-1.9694	C	1.7610	6.6312	-0.8989

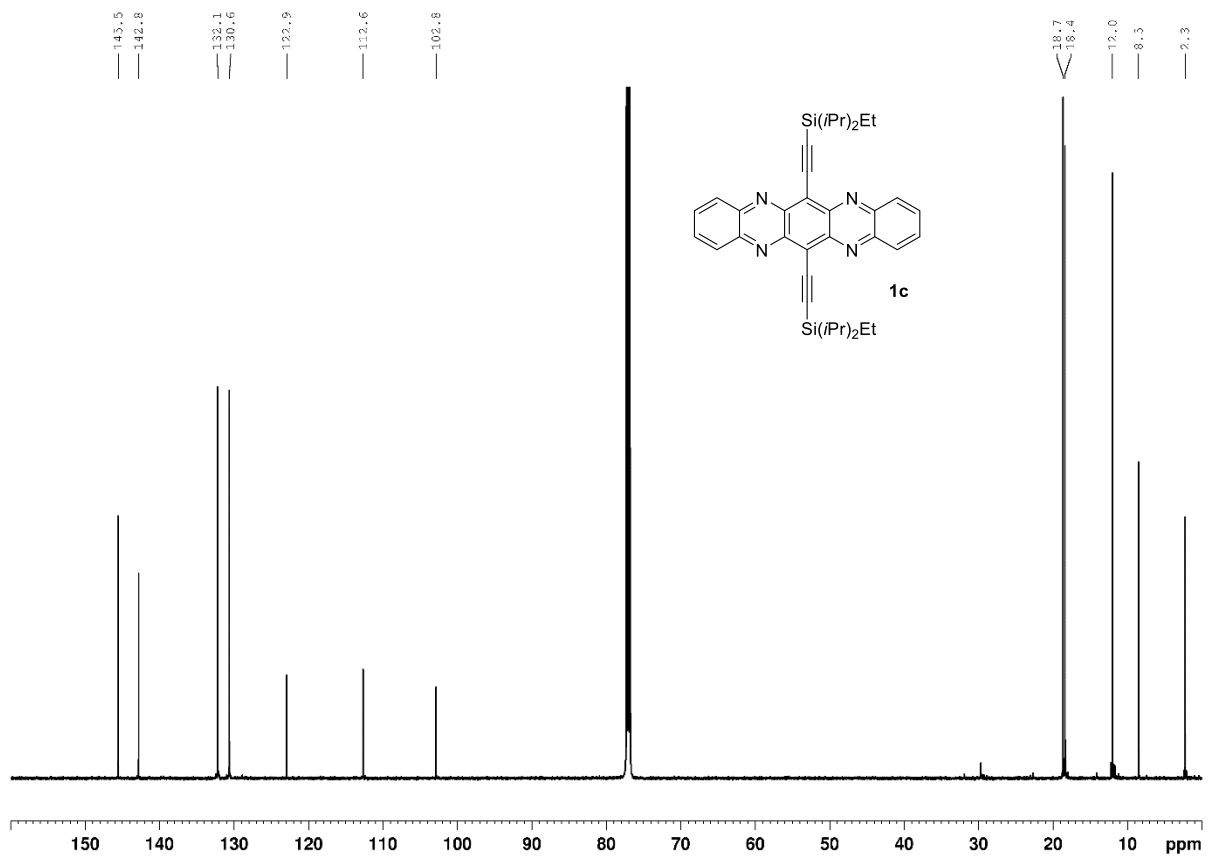
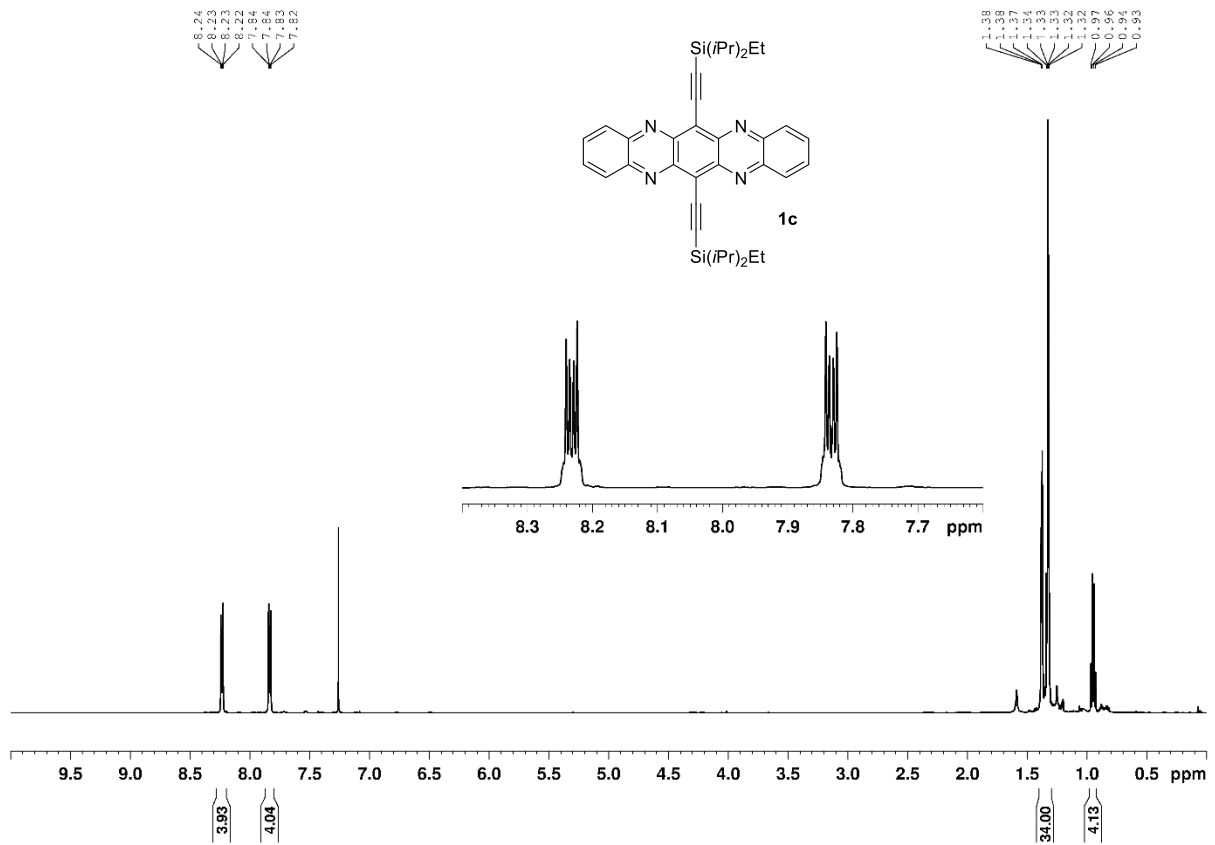
H	6.7536	2.2740	-1.4205	C	-0.7599	-5.8491	-2.3001
H	7.1612	-0.1685	-1.1442	C	-1.4366	-4.7395	-1.8620
H	5.3063	-1.6900	-0.5898	C	-0.7345	-3.5845	-1.4124
H	4.4905	3.2025	-1.1429	C	0.7009	-3.6005	-1.4252
H	2.9038	-2.0258	-0.1101	C	1.3691	-4.7708	-1.8866
H	2.0904	2.8458	-0.6596	C	-1.3961	-2.4309	-0.9560
H	-4.1013	-3.0556	1.2888	C	-0.7029	-1.3079	-0.5183
H	-6.3860	-2.1216	1.5613	C	0.7362	-1.3229	-0.5333
H	-6.7925	0.3153	1.2904	C	1.3959	-2.4612	-0.9827
H	-4.9209	1.8517	0.7429	C	-1.3907	-0.1212	-0.0469
H	2.1874	-6.3924	-1.2542	C	-0.6685	0.9798	0.3877
H	-0.6034	-5.5965	2.5802	C	0.7678	0.9660	0.3705
H	2.2451	-5.8751	2.8131	C	1.4581	-0.1490	-0.0800
H	1.3532	-8.6066	-0.3633	N	-1.2929	2.1231	0.8460
H	1.0342	-8.4109	-2.0846	C	-0.6215	3.2618	1.2878
H	-0.2687	-8.2023	-0.9222	C	0.7854	3.2488	1.2702
H	0.5873	-4.6848	-2.1280	N	1.4244	2.0977	0.8118
H	0.5491	-6.1635	-3.0967	C	-1.2953	4.3944	1.7396
H	-0.7462	-5.8198	-1.9524	C	-0.5823	5.5127	2.1736
H	-1.9822	-4.9959	0.5954	C	0.8095	5.4998	2.1561
H	-2.7897	-6.2038	1.6007	C	1.4909	4.3688	1.7046
H	-2.0265	-6.6911	0.0920	C	2.8750	-0.1067	-0.0931
H	0.2681	-7.8863	2.9561	C	-2.8062	-0.0506	-0.0200
H	-1.4905	-7.9021	2.8987	C	-4.0187	0.0746	0.0246
H	-0.5648	-8.4791	1.5176	C	4.0916	-0.0163	-0.0920
H	2.3188	-8.2626	1.9808	Si	-5.8650	0.2080	0.0413
H	3.9202	-7.6469	2.3761	C	-6.4093	0.5029	1.8596
H	3.4189	-7.7666	0.6948	C	-6.4709	-1.4262	-0.7596
H	3.3670	-4.0483	1.5599	C	-6.3168	1.7183	-1.0599
H	4.5477	-5.2660	2.0553	C	-7.9016	0.2190	2.1243
H	3.9993	-5.2029	0.3828	C	-5.5422	-0.2303	2.9006
H	-2.0286	5.9636	1.6161	C	-6.1681	-2.6668	0.1003
H	-0.3765	5.7734	-2.8931	C	-7.9368	-1.4318	-1.2289
H	0.2356	7.9334	-0.1444	C	-7.7612	2.2259	-0.8860
H	-2.0865	8.3570	0.8243	C	-5.3320	2.8895	-0.8896
H	-3.6399	7.8231	1.4617	Si	5.9385	0.0676	-0.1487
H	-3.4043	7.9520	-0.2761	C	6.4554	-0.4987	-1.9052
H	-3.3511	4.1936	0.4433	C	6.5930	-0.9680	1.3245
H	-4.3795	5.3802	1.2573	C	6.4466	1.8994	0.0966
H	-4.1875	5.4372	-0.4914	C	7.9584	-0.3344	-2.1968
H	-2.3293	4.1987	-2.7515	C	5.9775	-1.9102	-2.2881
H	-2.4627	5.3294	-4.1014	C	6.1068	-2.4281	1.3466
H	-3.4244	5.5788	-2.6490	C	8.1202	-0.8980	1.5103
H	-0.6722	8.2318	-2.4769	C	5.9231	2.8195	-1.0213
H	-1.5563	7.7046	-3.9068	C	6.0508	2.4504	1.4783
H	-2.4201	8.0125	-2.4054	H	1.1826	-6.7500	-2.6618
H	0.0605	6.9499	2.1395	H	-1.3078	-6.7222	-2.6400
H	1.7425	7.3030	1.7522	H	-2.5227	-4.7270	-1.8517
H	1.1524	5.6423	1.6830	H	2.4553	-4.7824	-1.8959
H	1.5716	6.8479	-1.9536	H	-2.4811	-2.4176	-0.9453
H	2.6012	7.2608	-0.5838	H	2.4810	-2.4722	-0.9918
H	2.0951	5.5907	-0.8323	H	-2.3036	2.1188	0.8502
				H	2.4345	2.0743	0.7921
Verbindung <b>131</b> -H <sub>2</sub>				H	-2.3813	4.3989	1.7501
C	0.6603	-5.8650	-2.3125	H	-1.1191	6.3877	2.5229
				H	1.3710	6.3646	2.4919

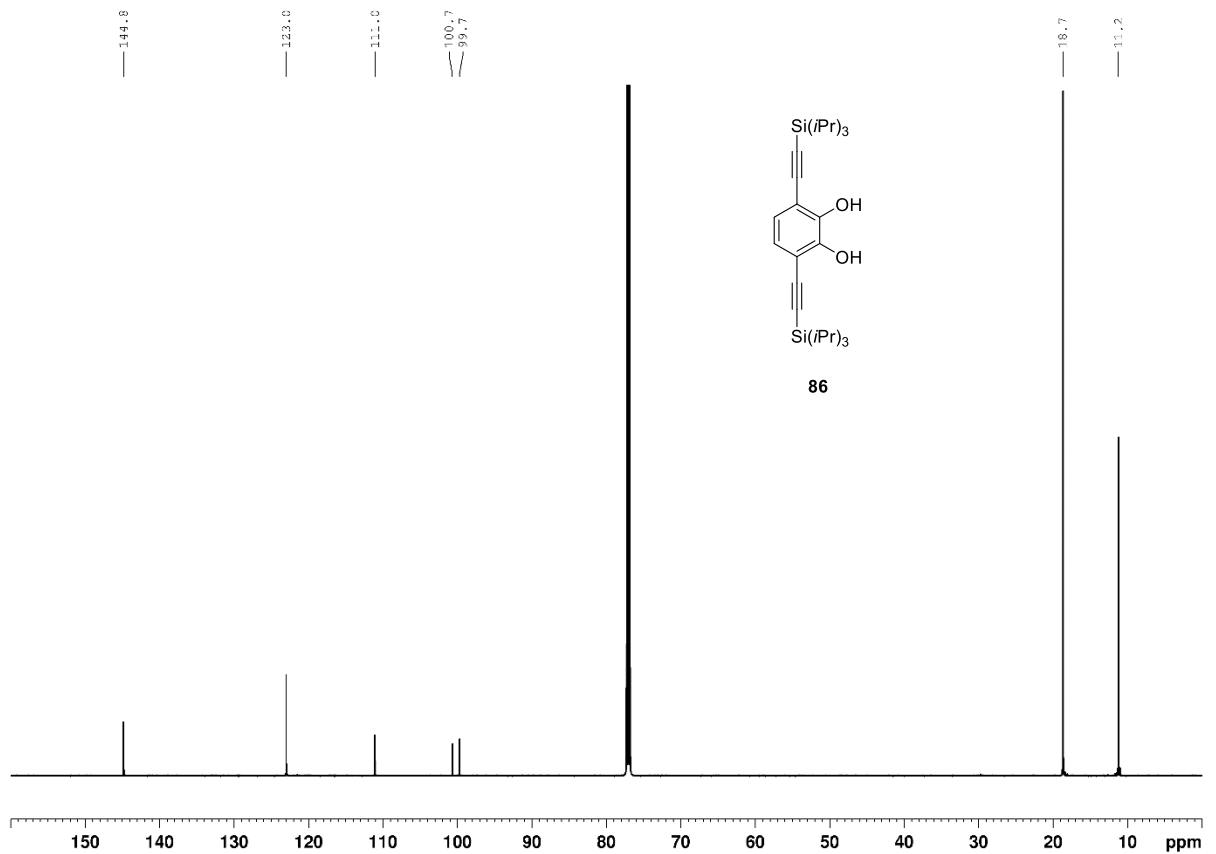
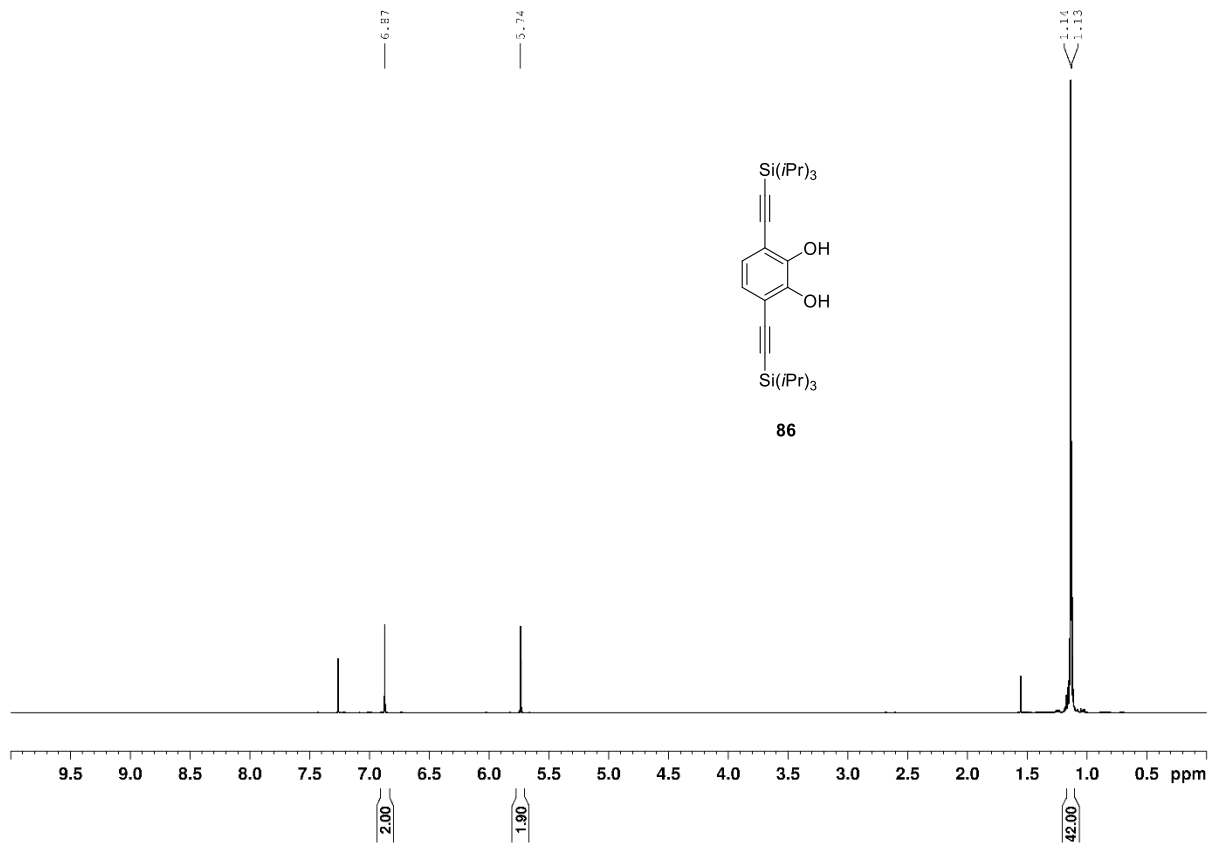
---

H	2.5768	4.3538	1.6884	H	5.9177	0.2039	-2.5575
H	-6.2518	1.5816	2.0127	H	6.1364	-0.4730	2.1936
H	-5.8452	-1.4980	-1.6615	H	7.5446	1.9109	0.0431
H	-6.2137	1.3535	-2.0922	H	8.3221	0.6742	-1.9805
H	-8.5683	0.7471	1.4387	H	8.1710	-0.5343	-3.2533
H	-8.1748	0.5250	3.1407	H	8.5646	-1.0334	-1.6132
H	-8.1269	-0.8485	2.0451	H	4.9069	-2.0432	-2.1133
H	-4.4797	-0.0058	2.7873	H	6.1610	-2.1044	-3.3511
H	-5.8387	0.0563	3.9164	H	6.5059	-2.6859	-1.7266
H	-5.6533	-1.3162	2.8285	H	5.0221	-2.5022	1.2345
H	-5.1214	-2.7105	0.4126	H	6.3719	-2.9077	2.2958
H	-6.3829	-3.5859	-0.4571	H	6.5651	-3.0225	0.5512
H	-6.7834	-2.6928	1.0047	H	8.4961	0.1287	1.5500
H	-8.1484	-0.6303	-1.9414	H	8.4182	-1.3863	2.4454
H	-8.1733	-2.3771	-1.7310	H	8.6516	-1.4098	0.7026
H	-8.6386	-1.3293	-0.3963	H	6.2817	2.5219	-2.0101
H	-8.5106	1.4437	-1.0262	H	6.2473	3.8538	-0.8580
H	-7.9795	3.0167	-1.6128	H	4.8290	2.8246	-1.0621
H	-7.9179	2.6578	0.1074	H	6.5051	1.8917	2.3006
H	-4.3049	2.5980	-1.1186	H	6.3631	3.4956	1.5858
H	-5.5963	3.7196	-1.5548	H	4.9661	2.4205	1.6296
H	-5.3490	3.2861	0.1324				

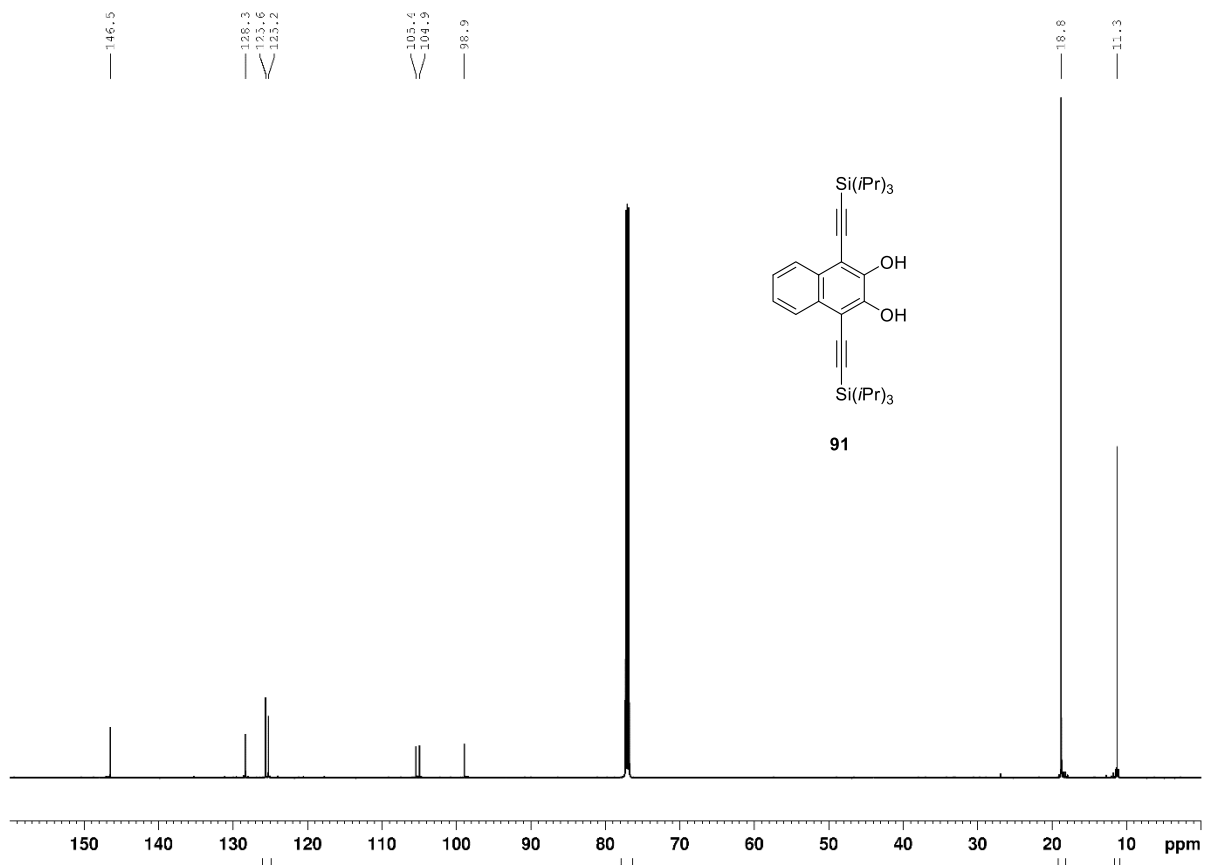
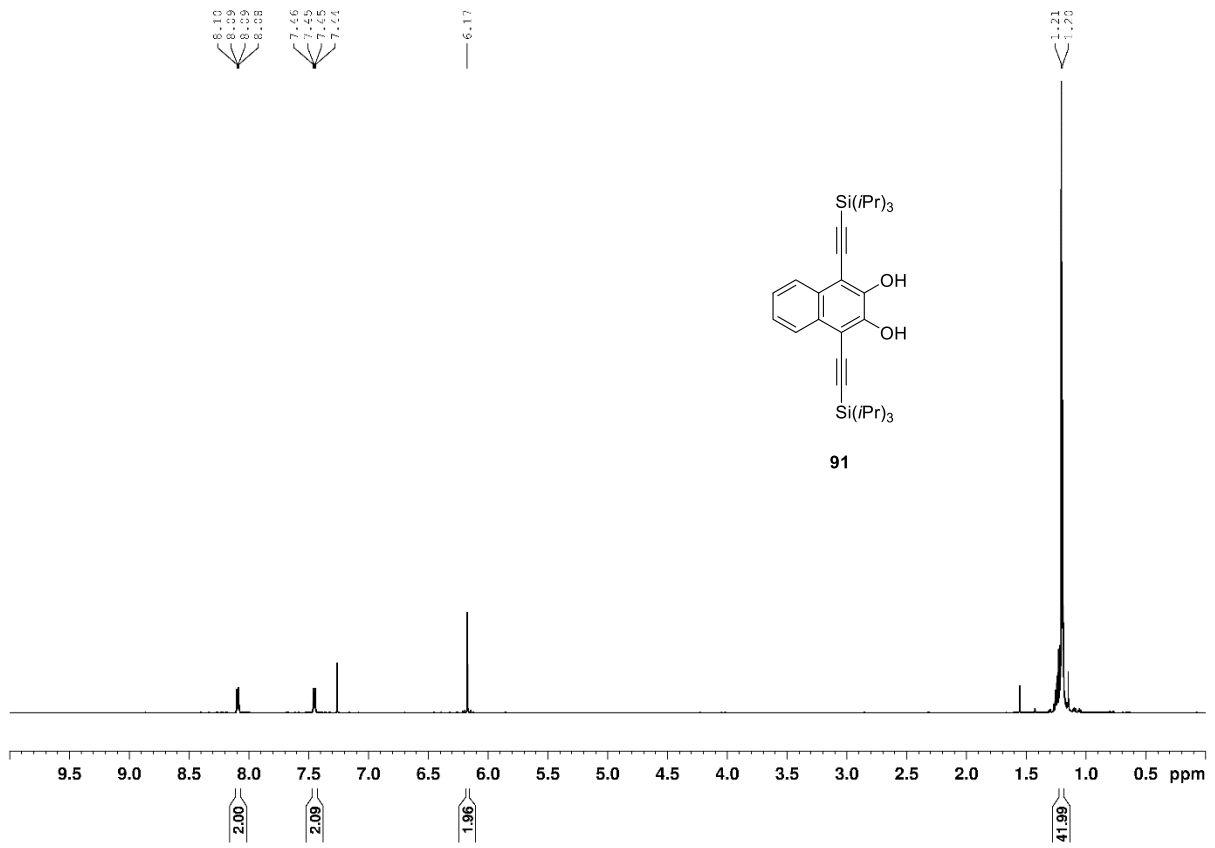
## 7.3. NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

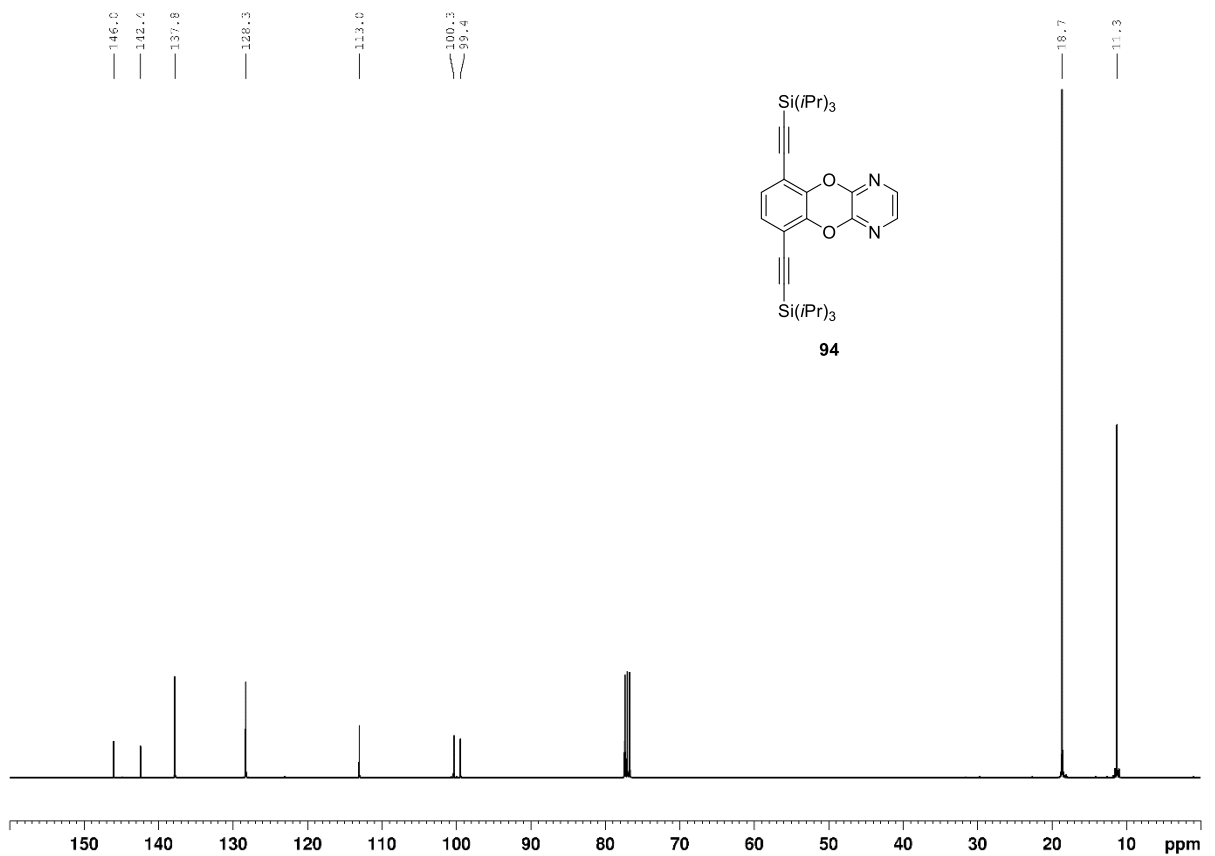
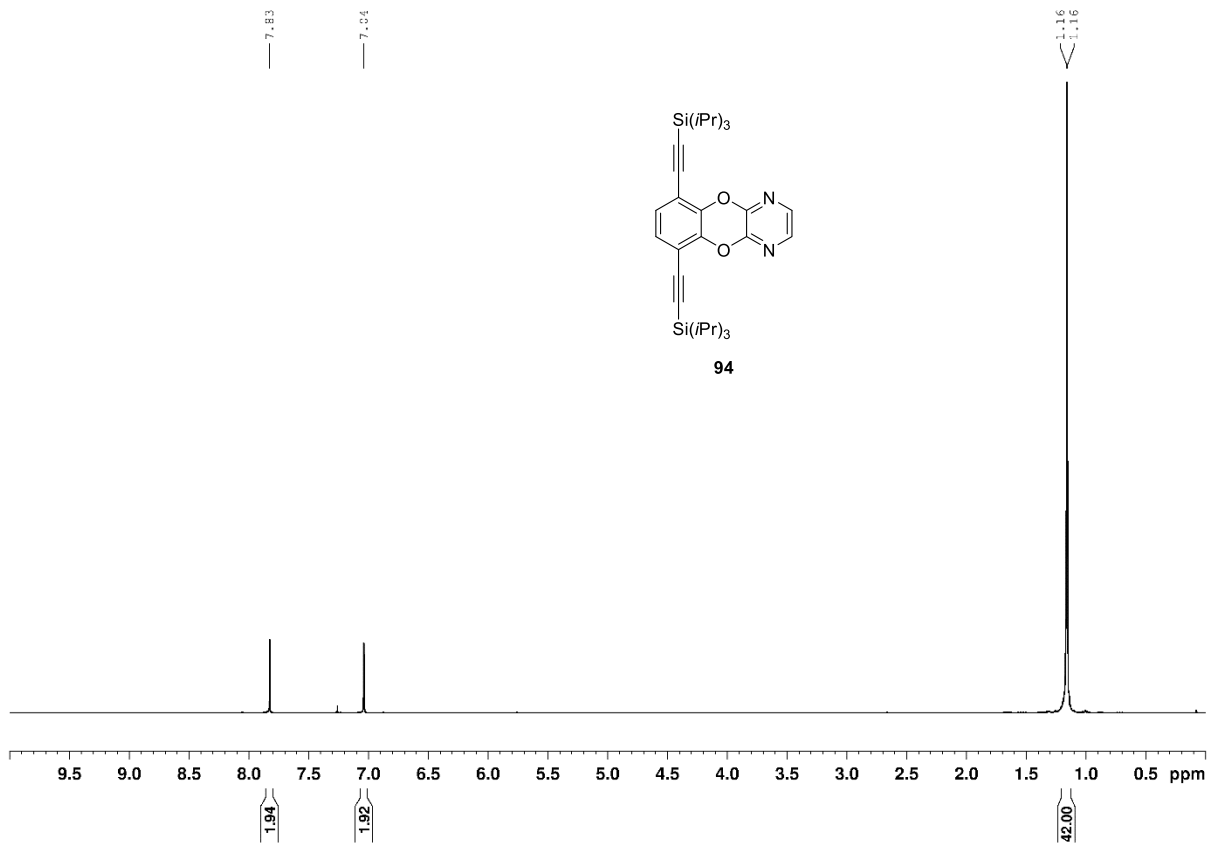


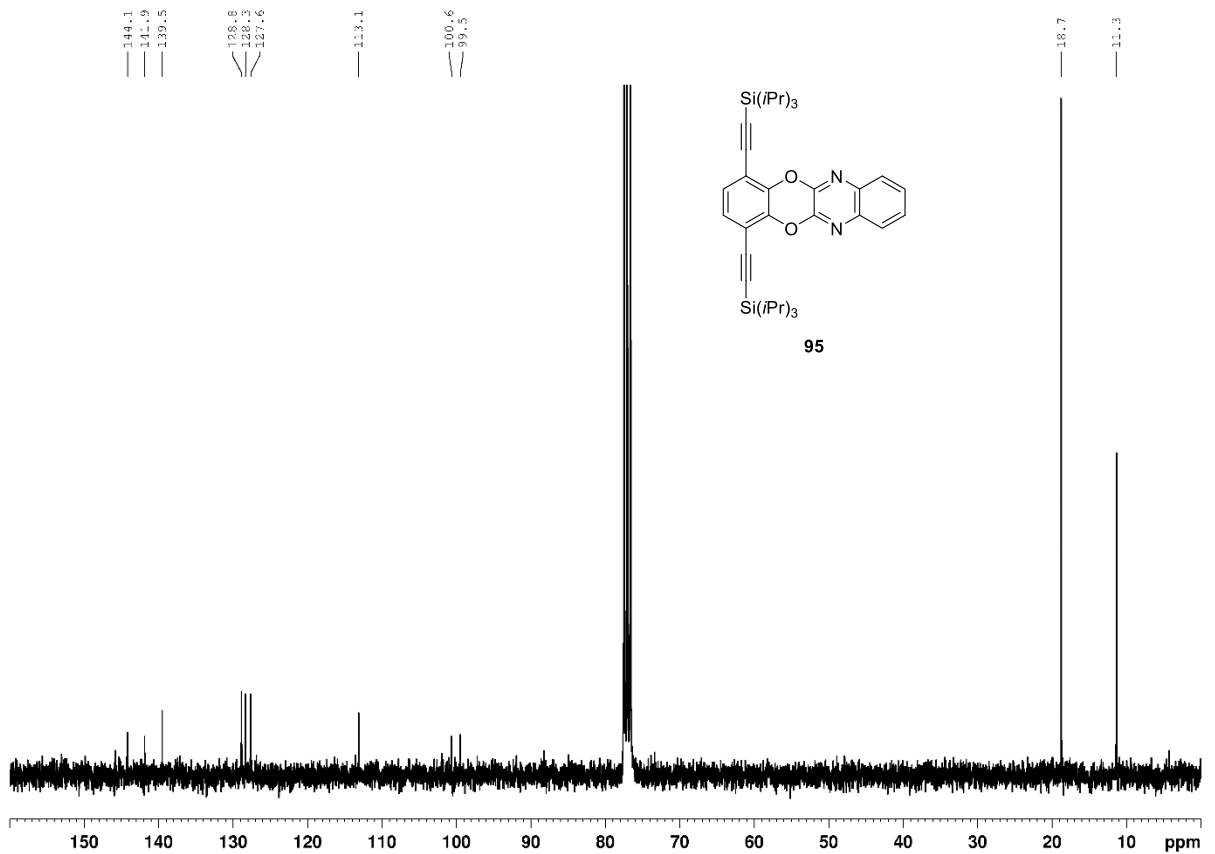
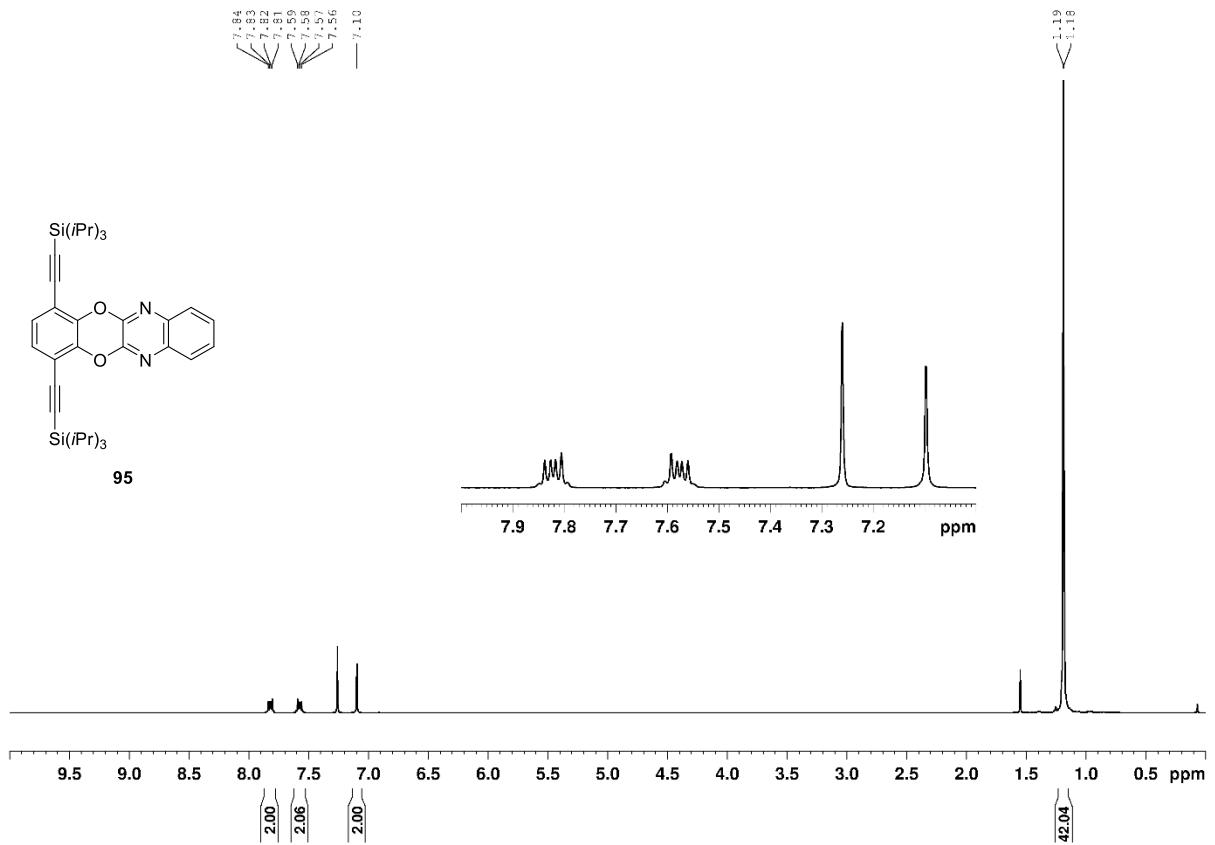


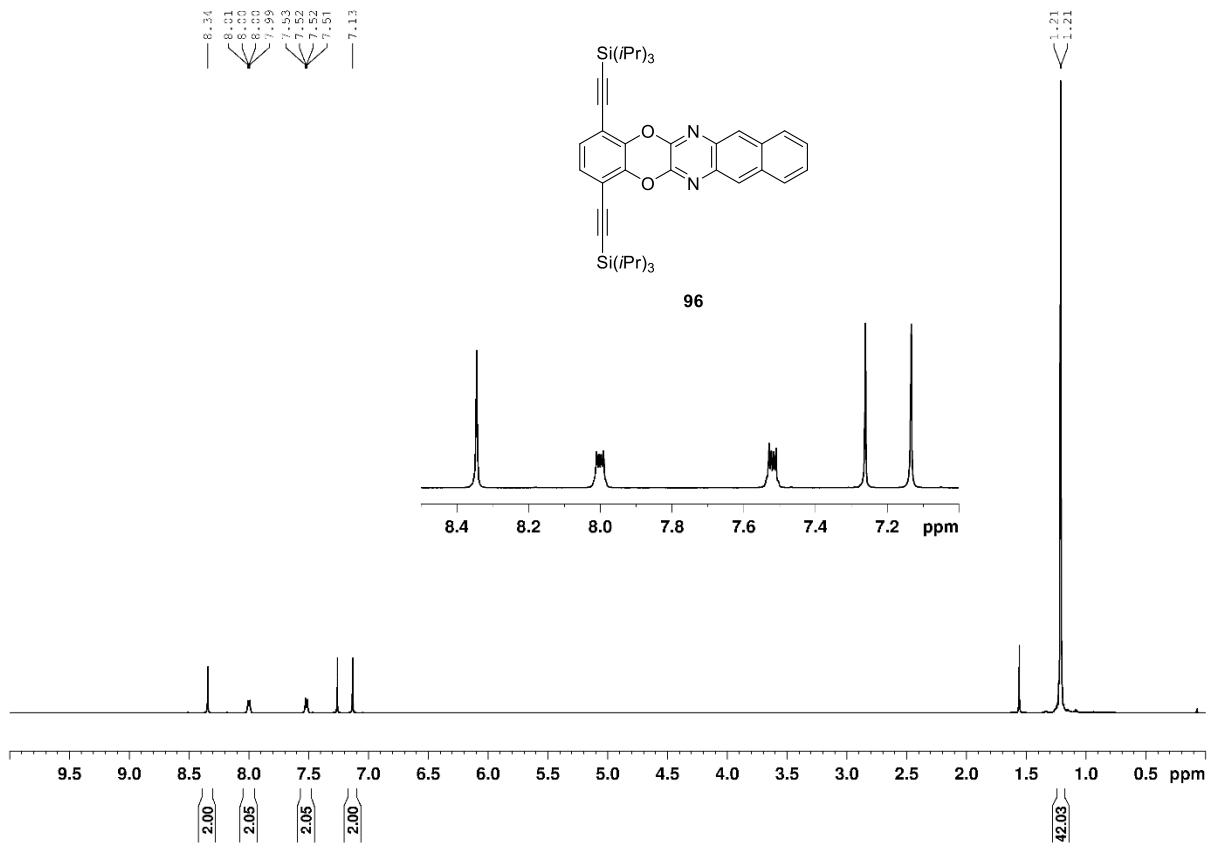


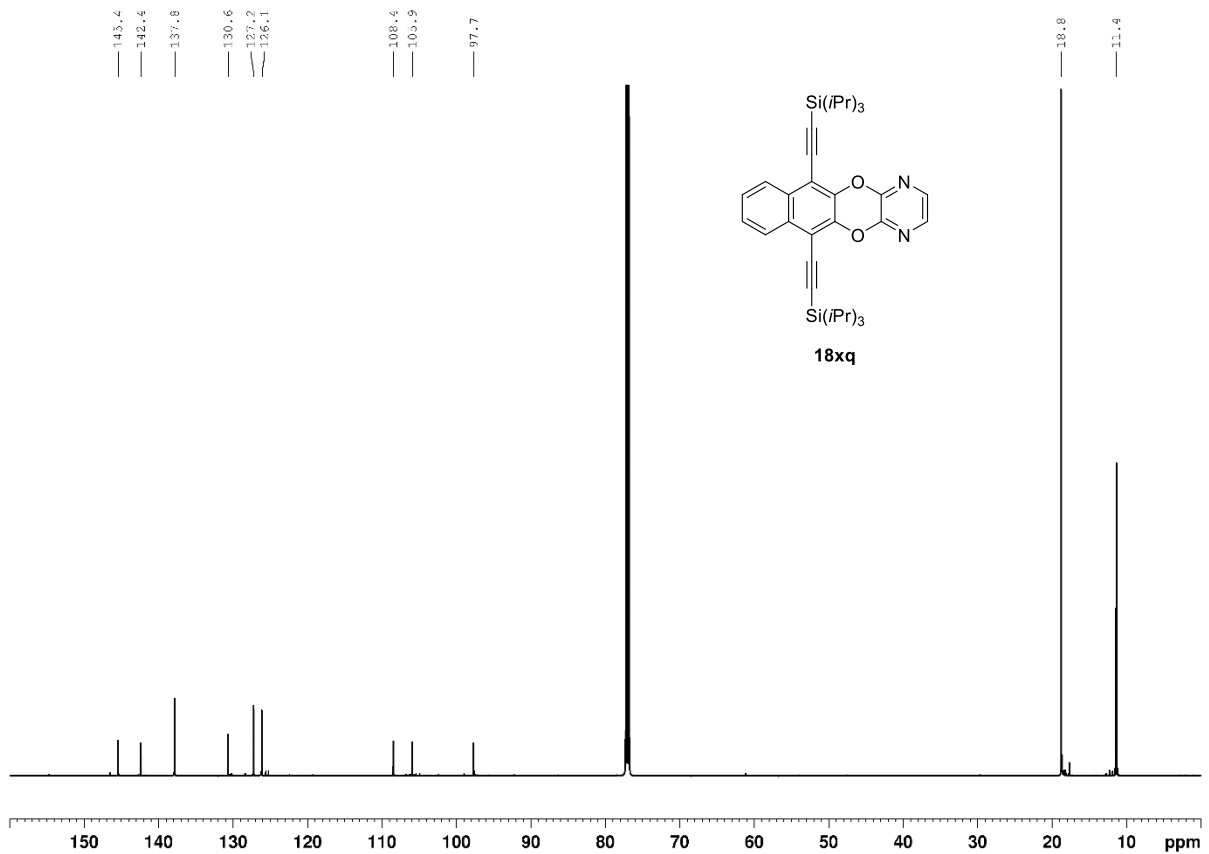
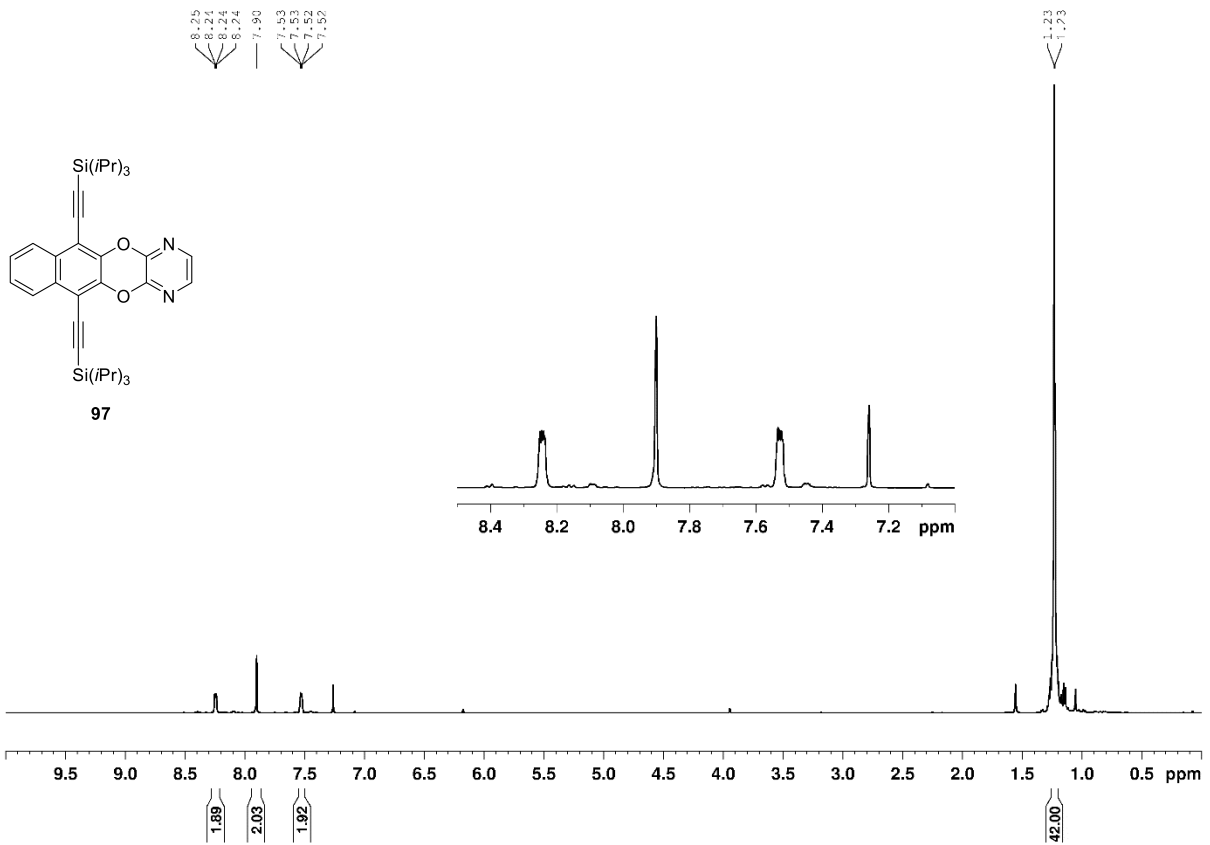


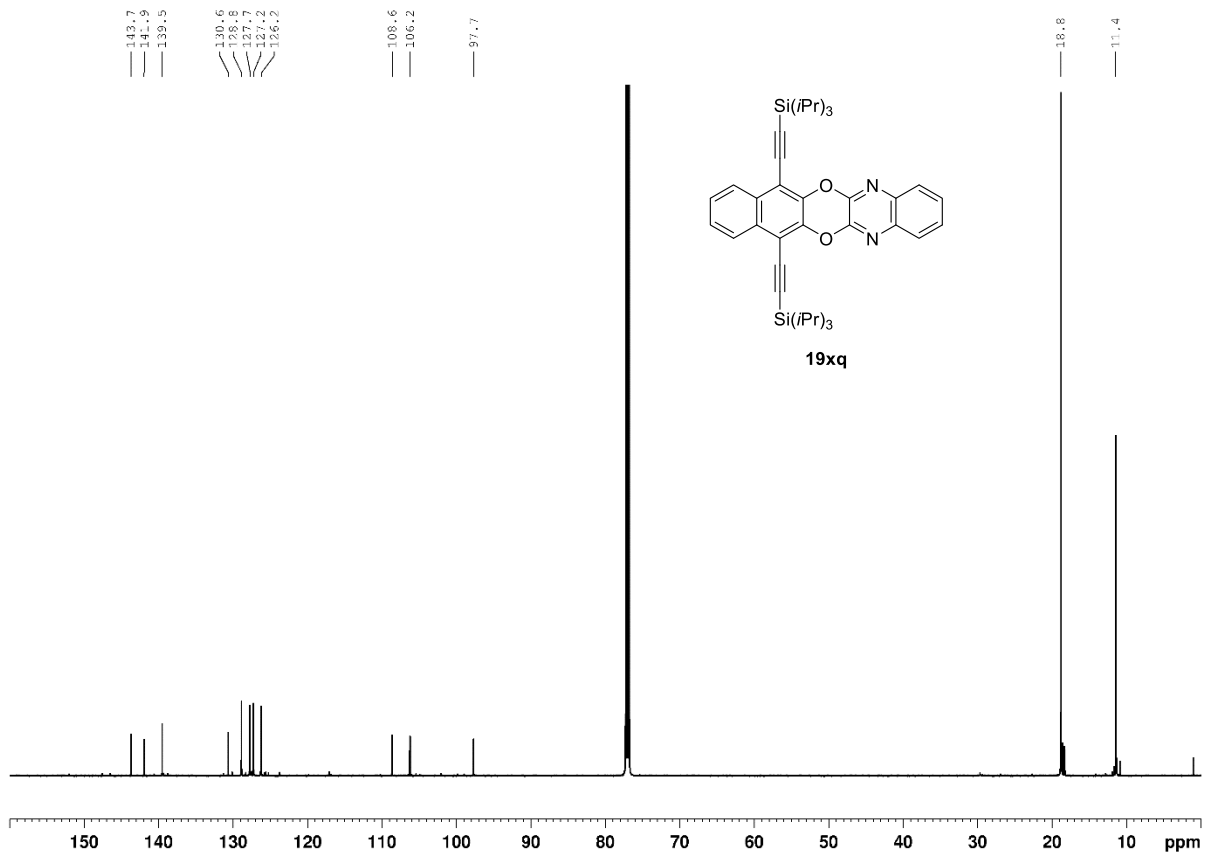
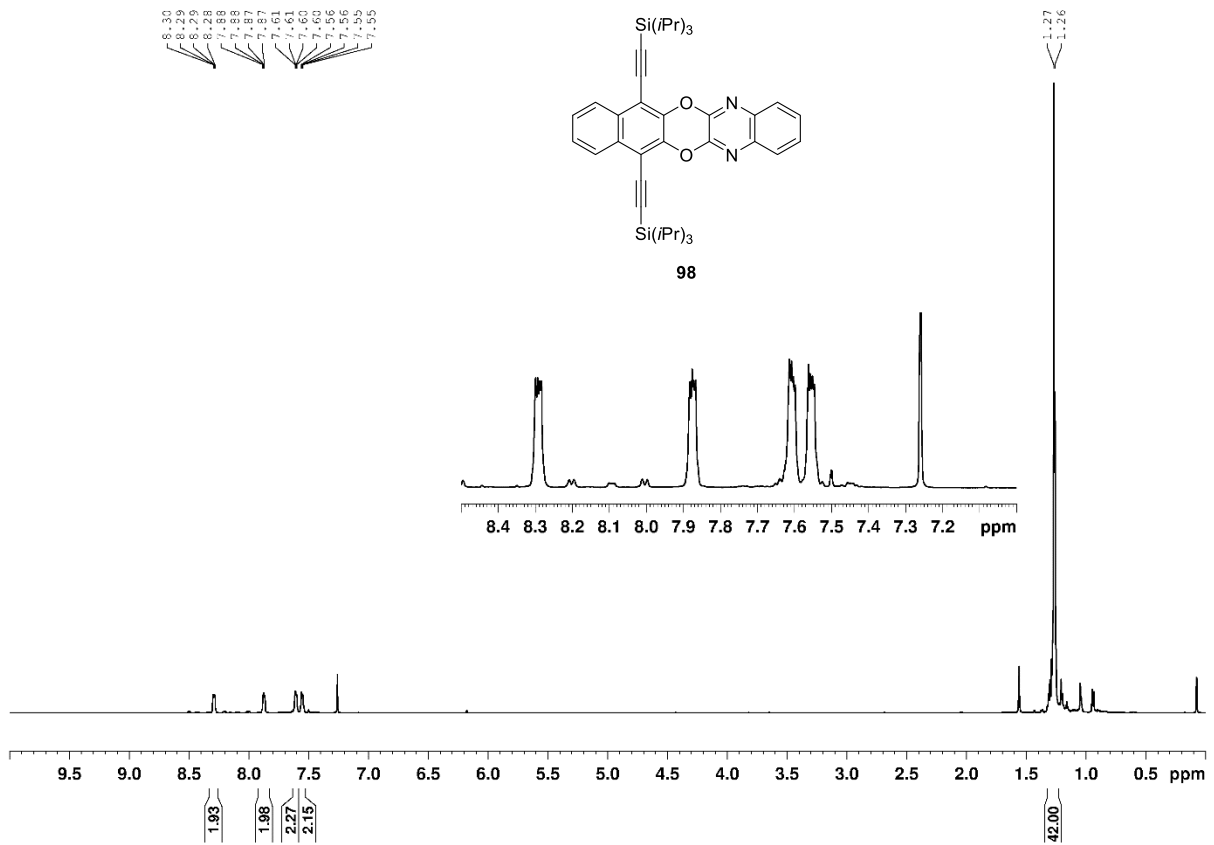


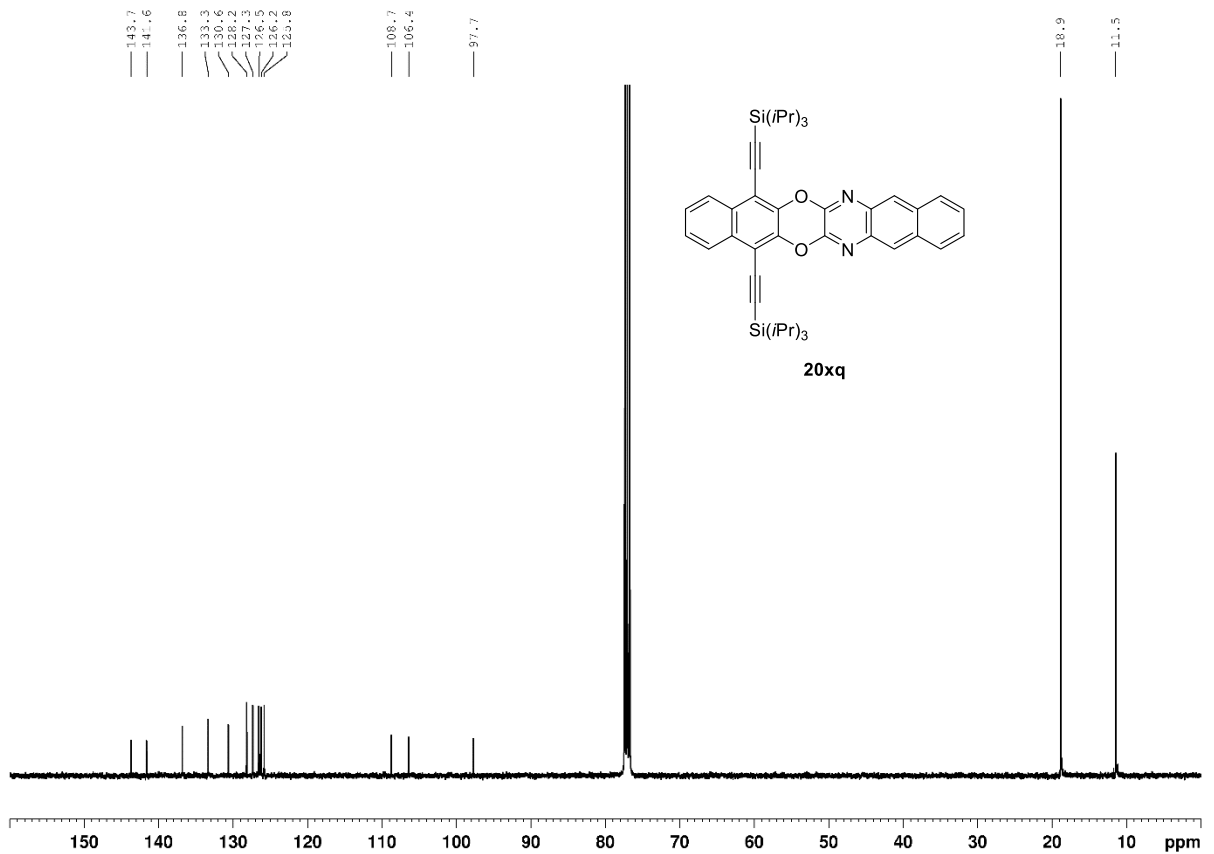
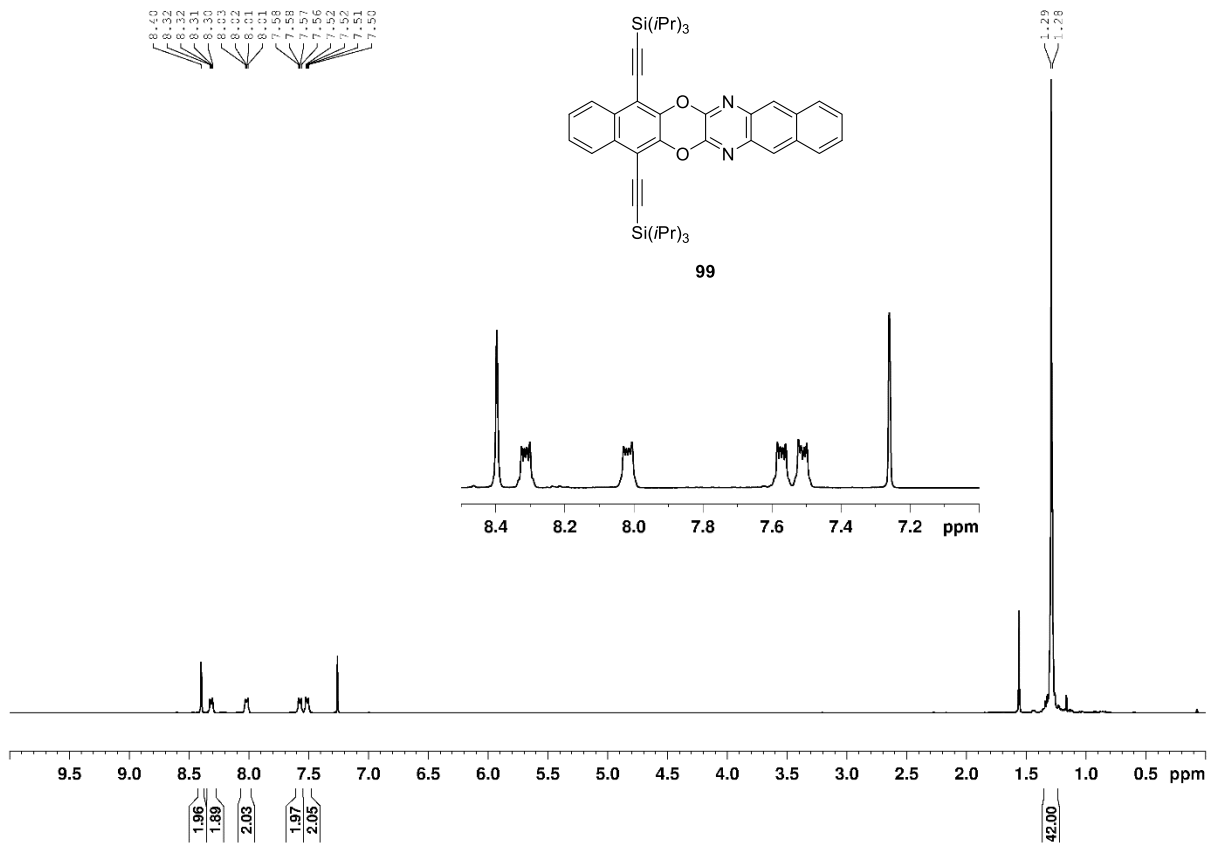


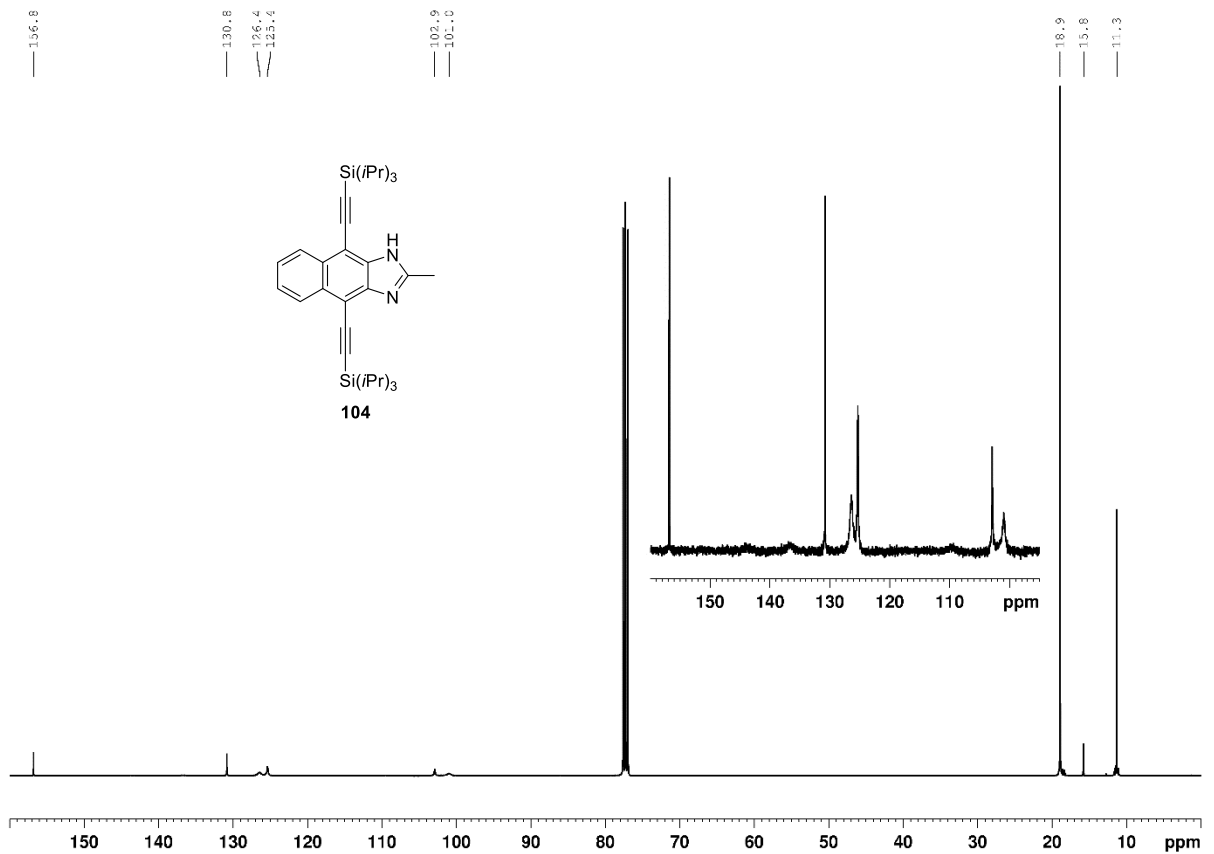
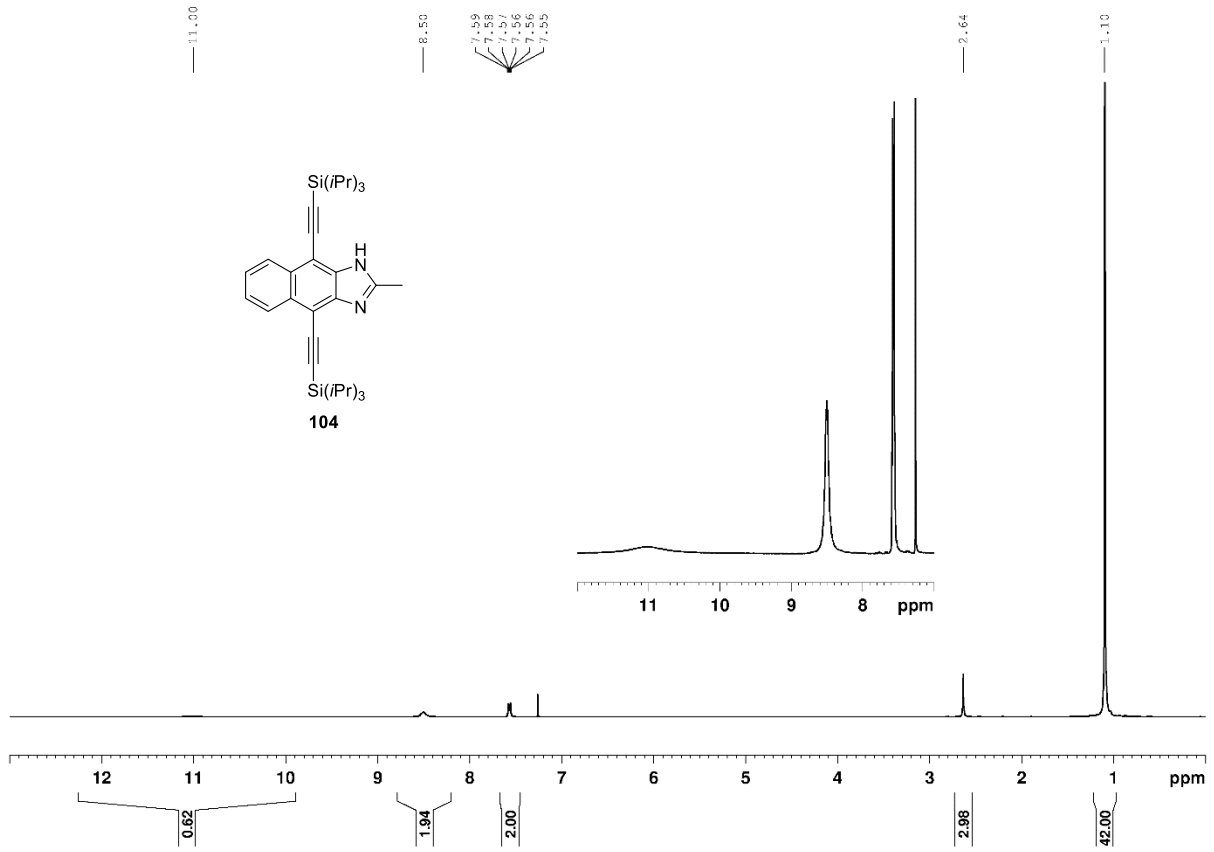




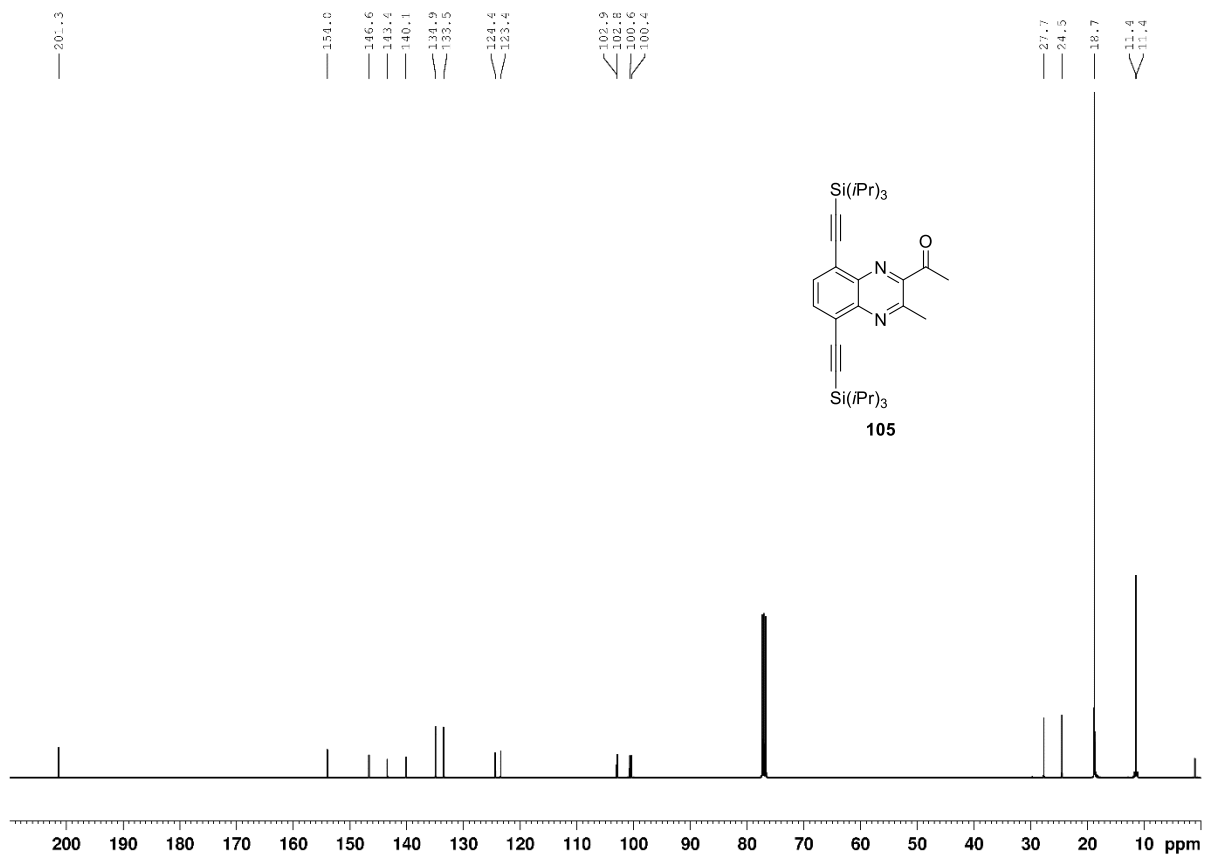
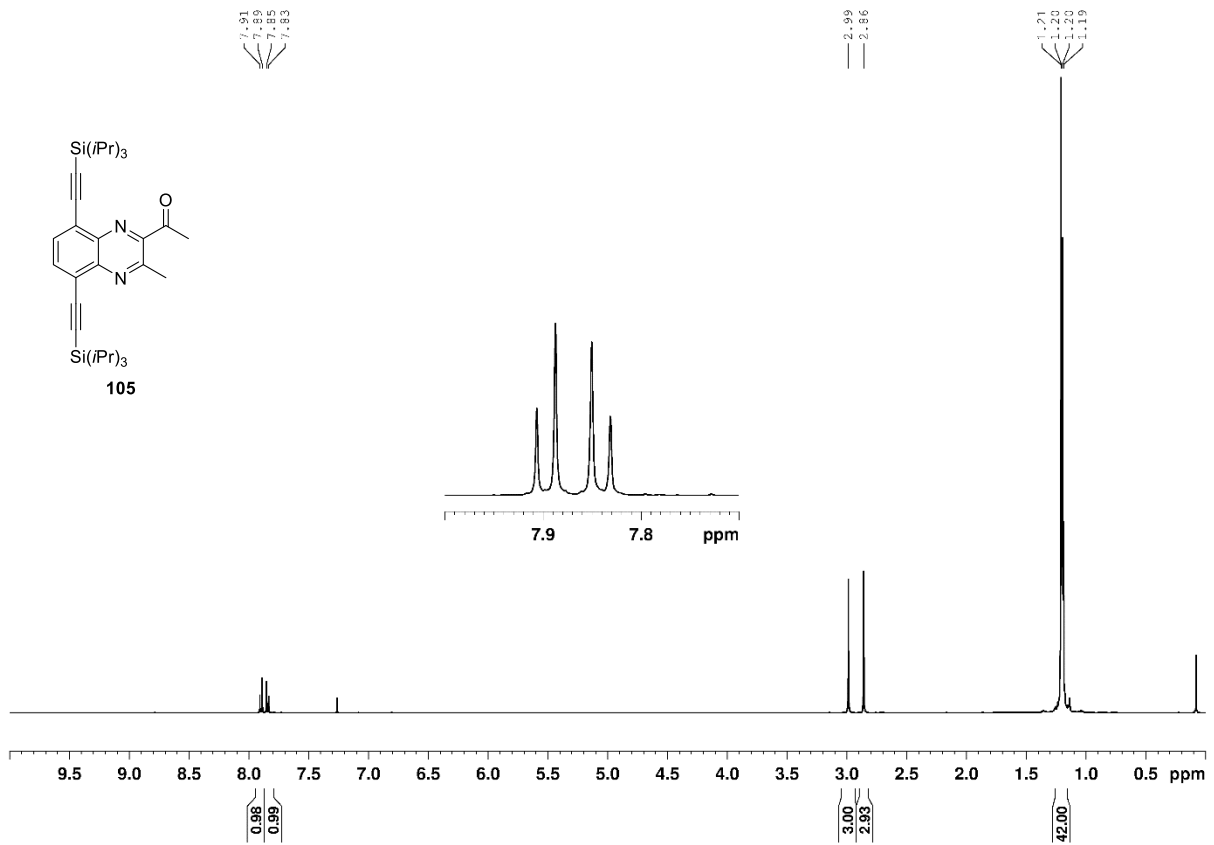


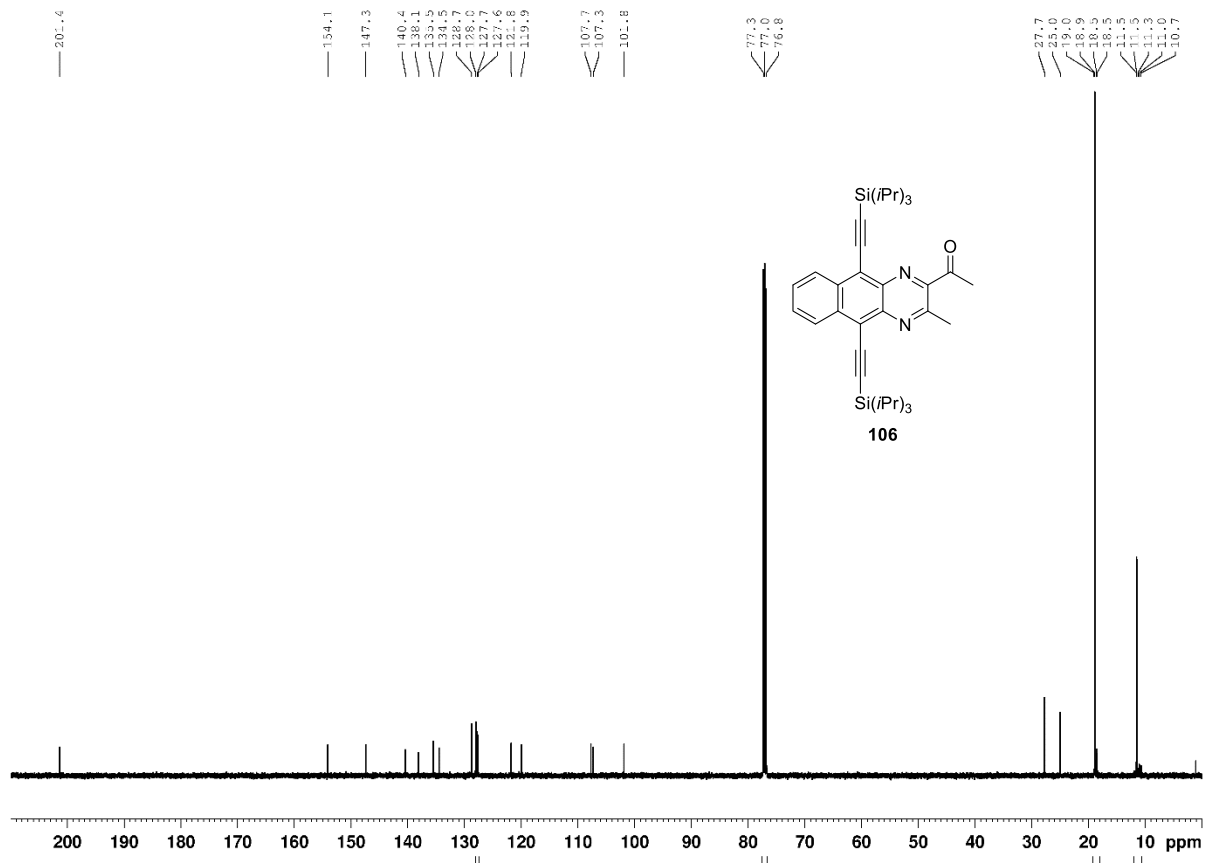
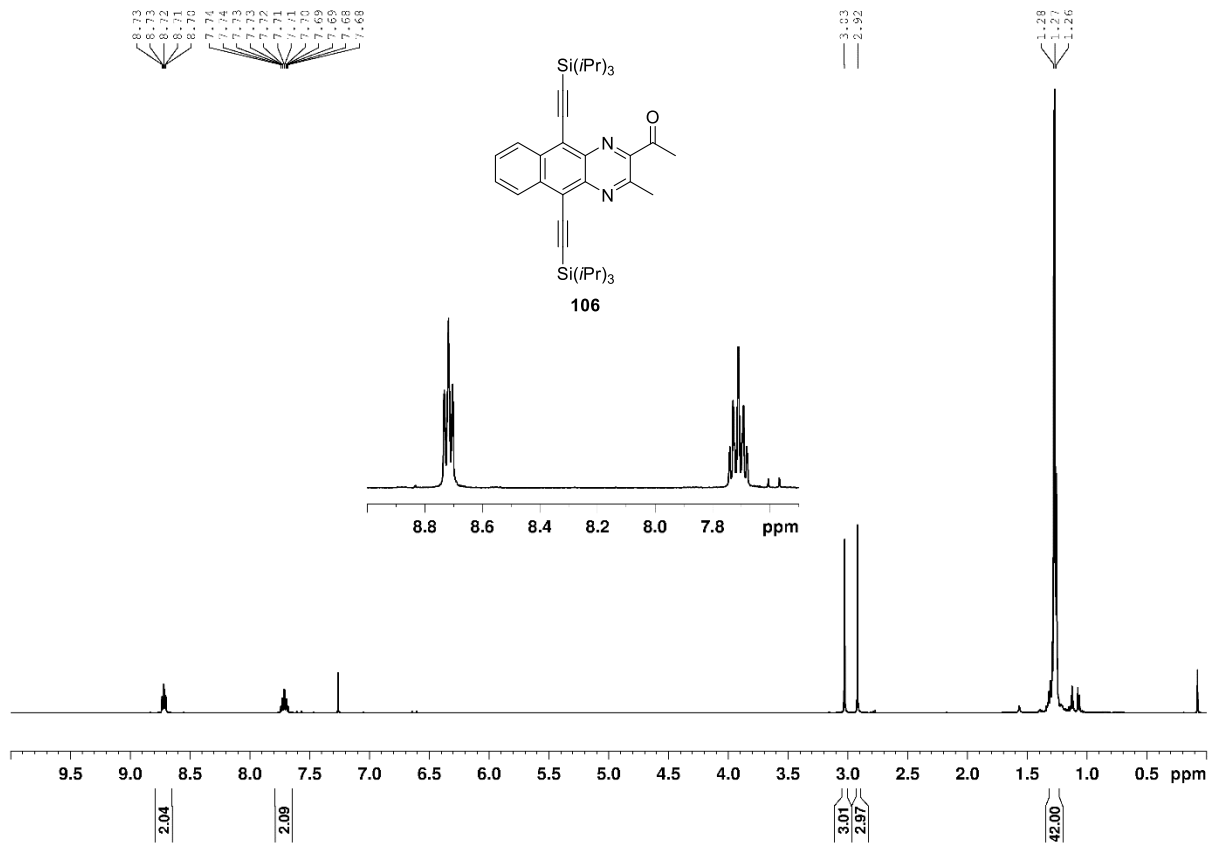


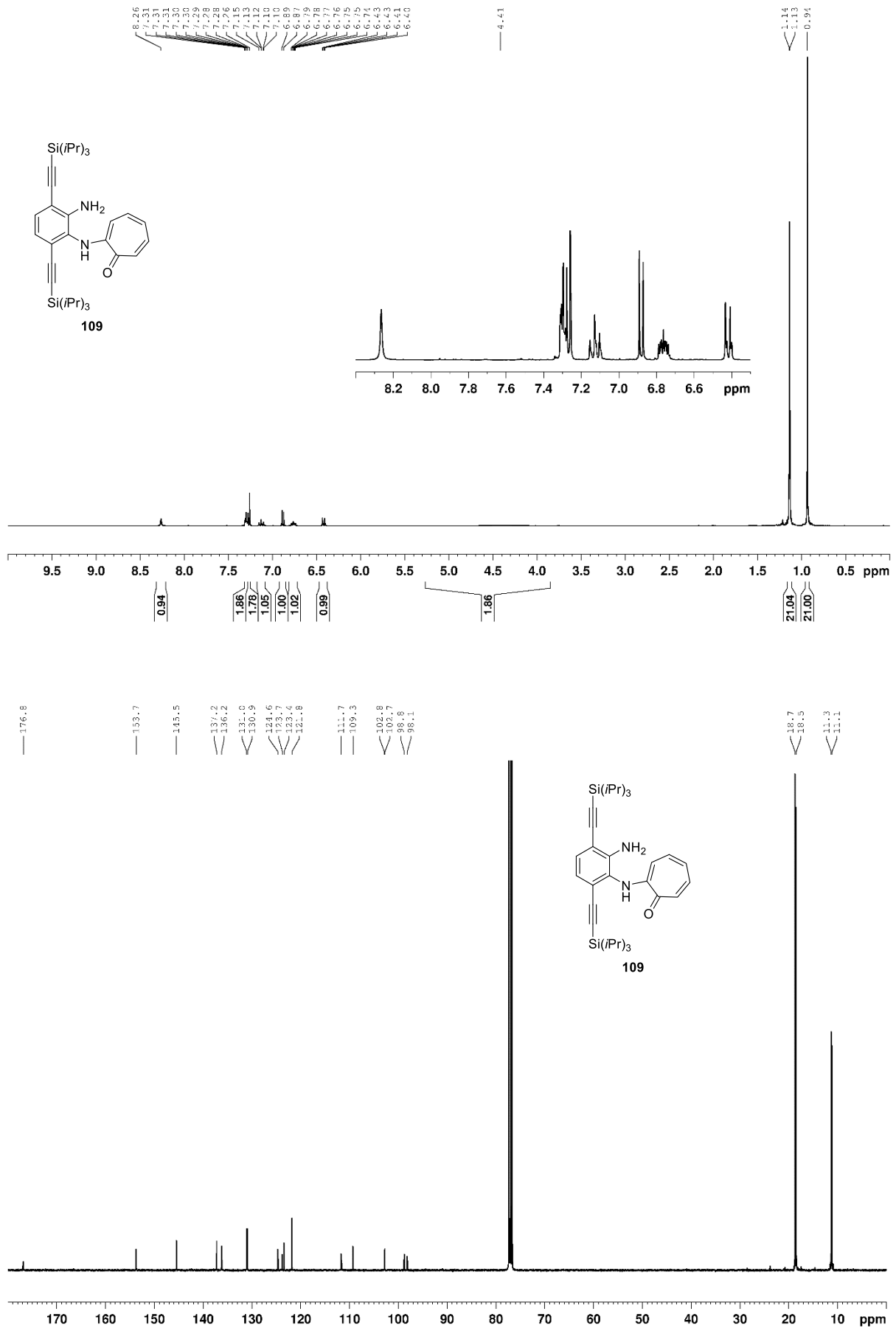


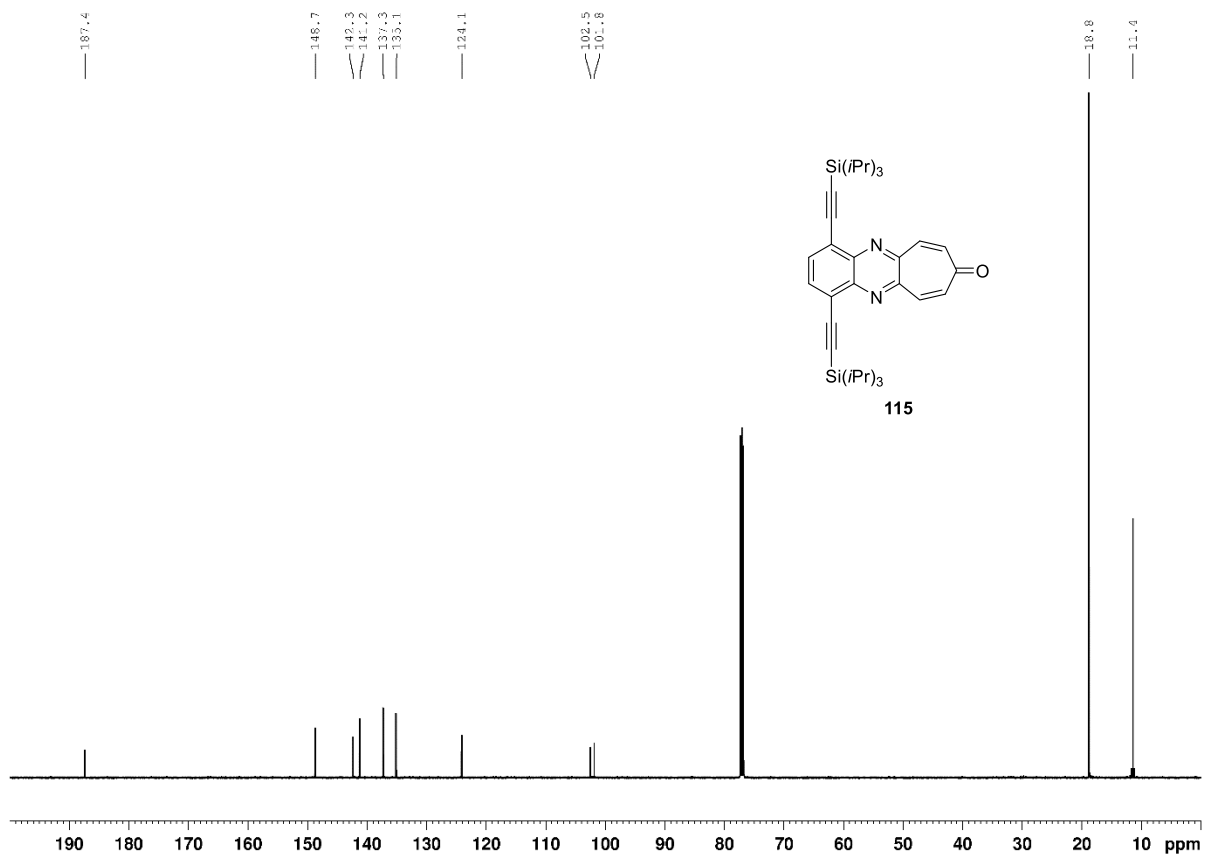
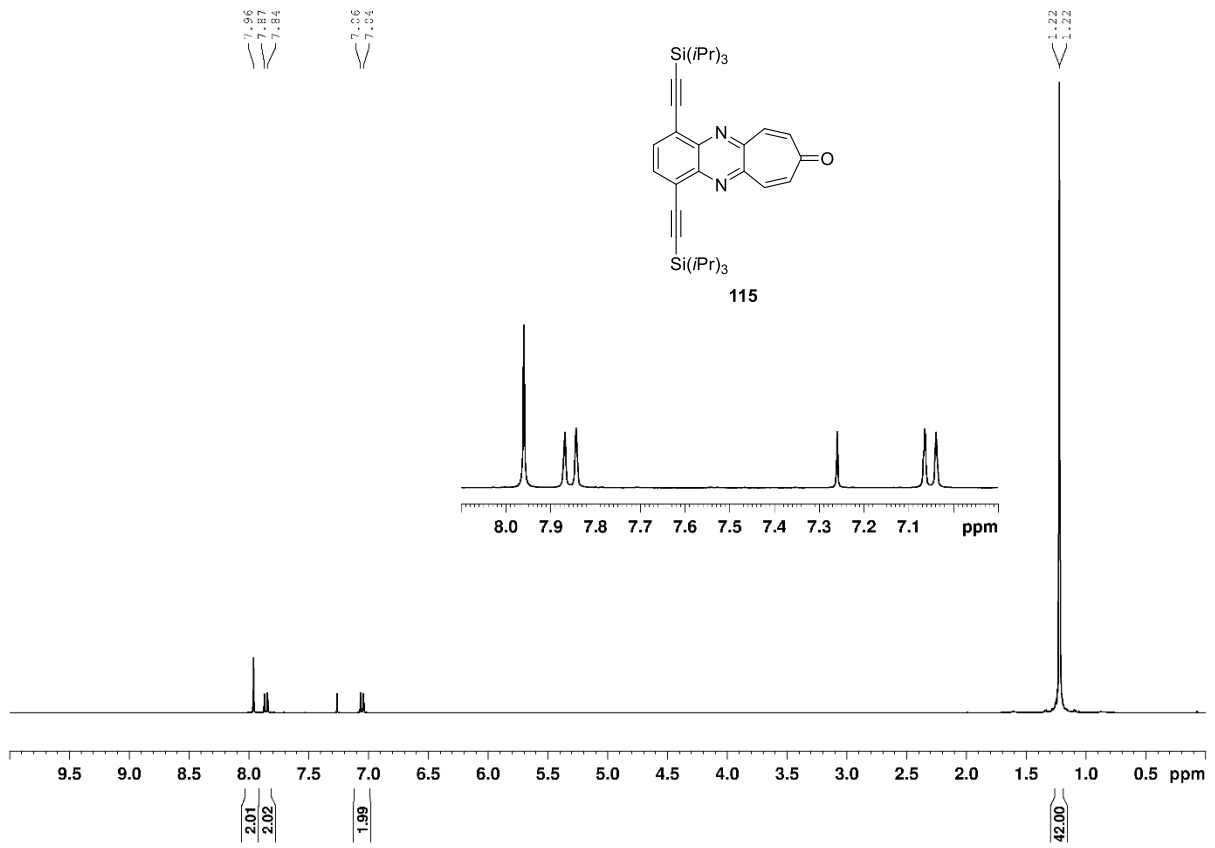


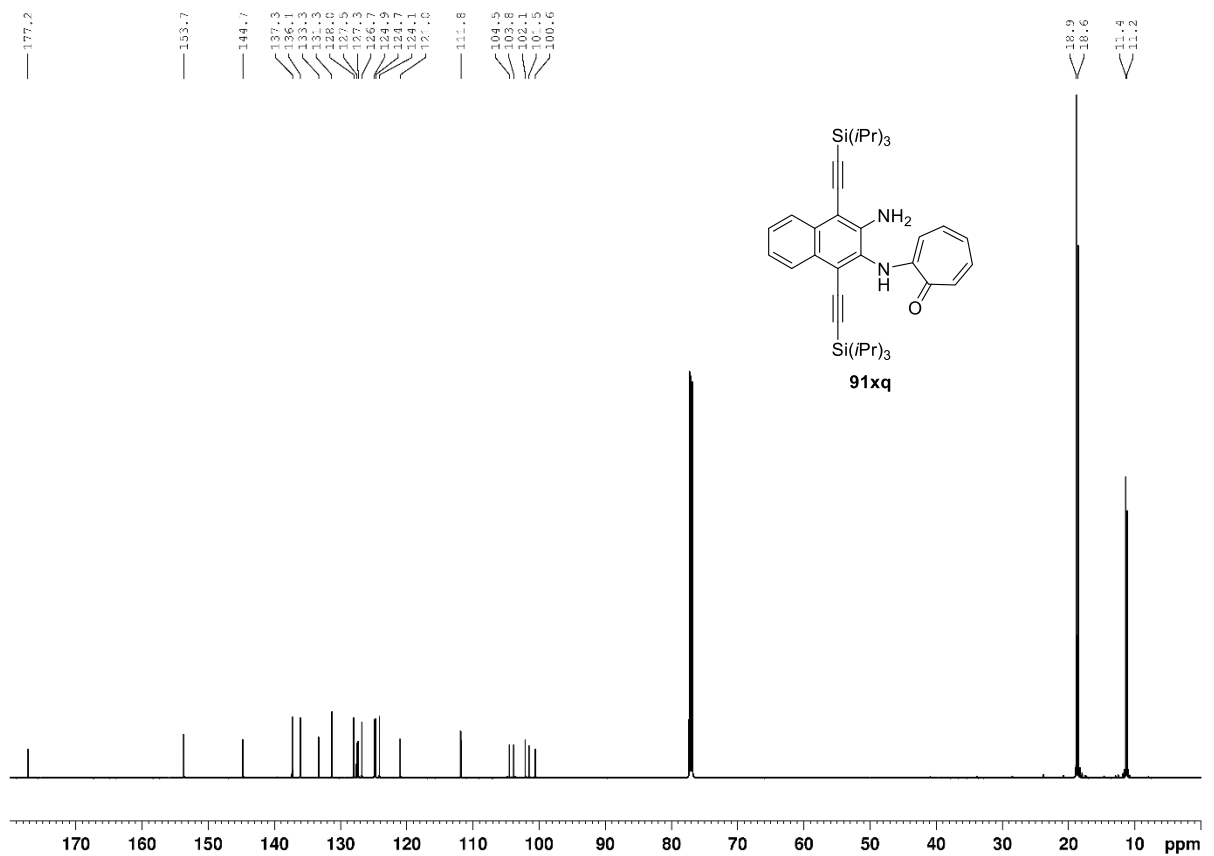
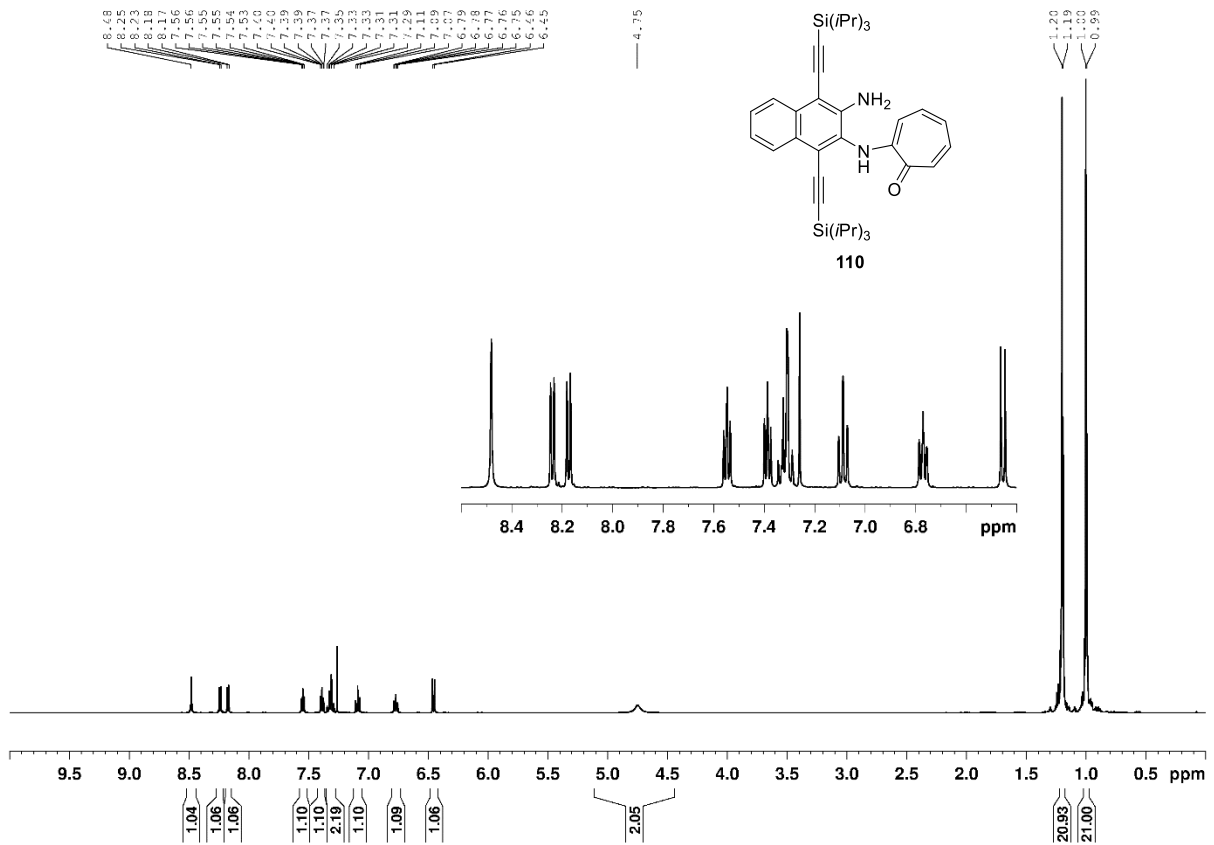


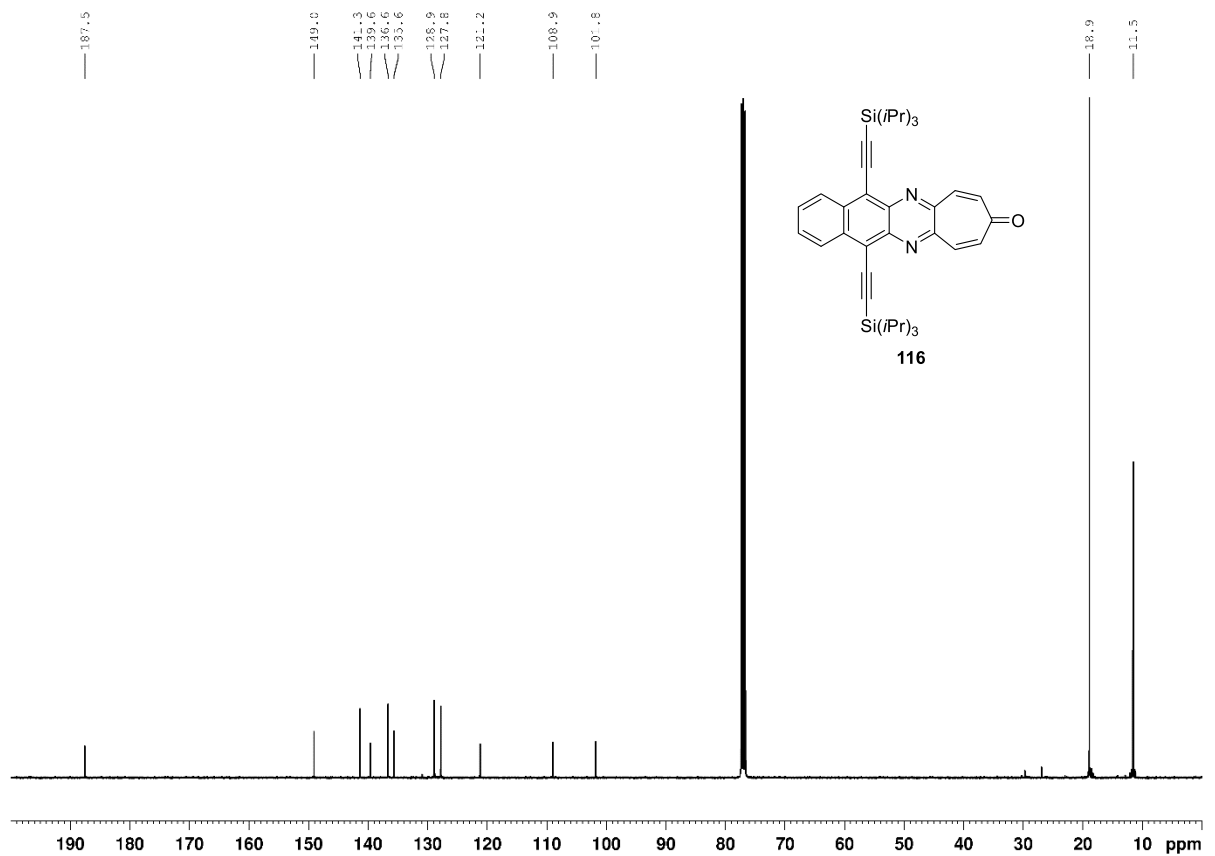
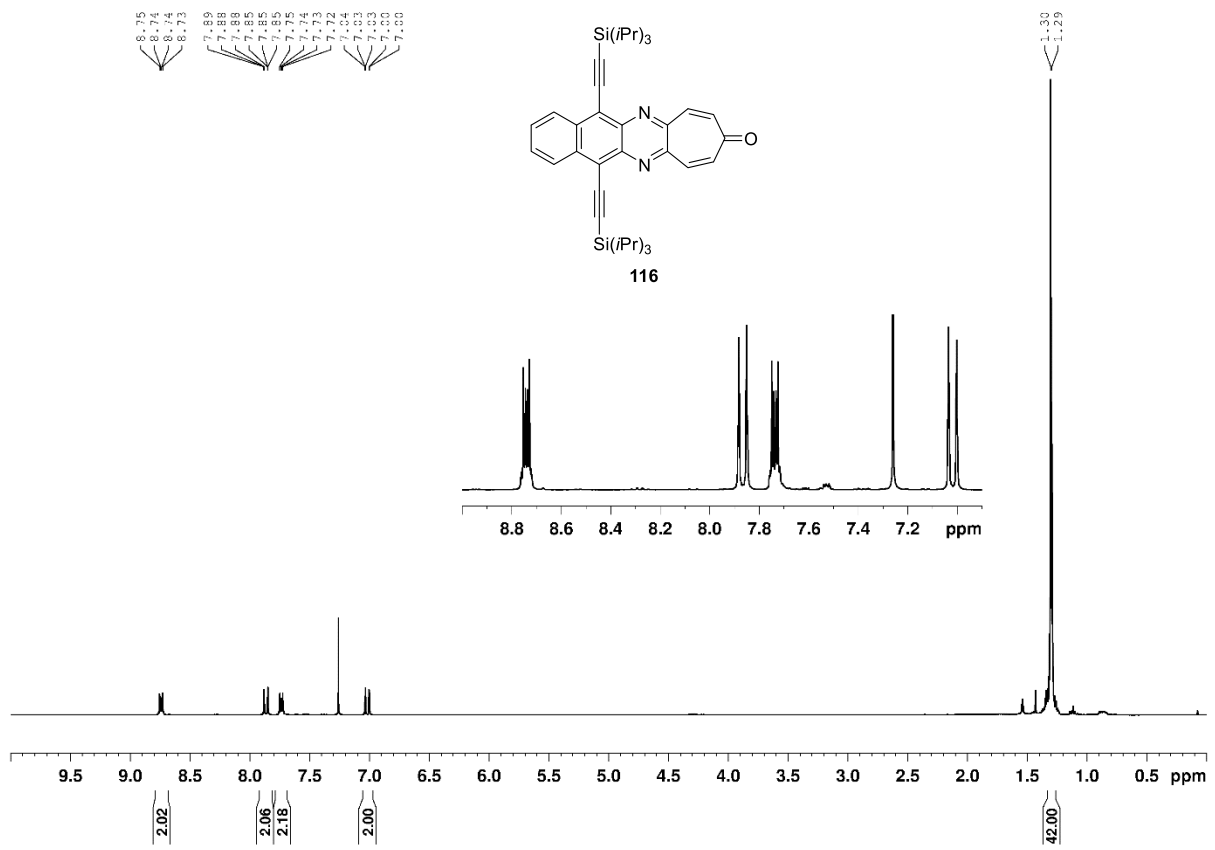


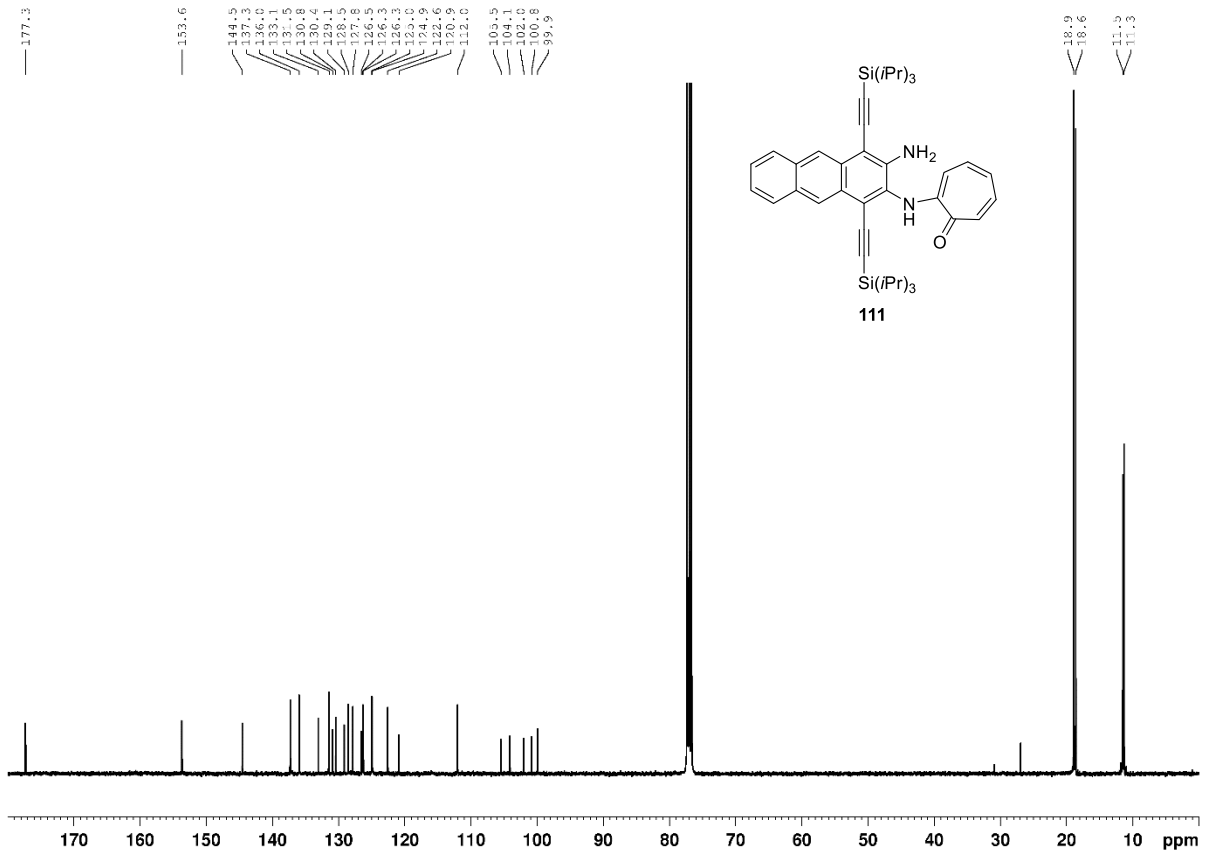
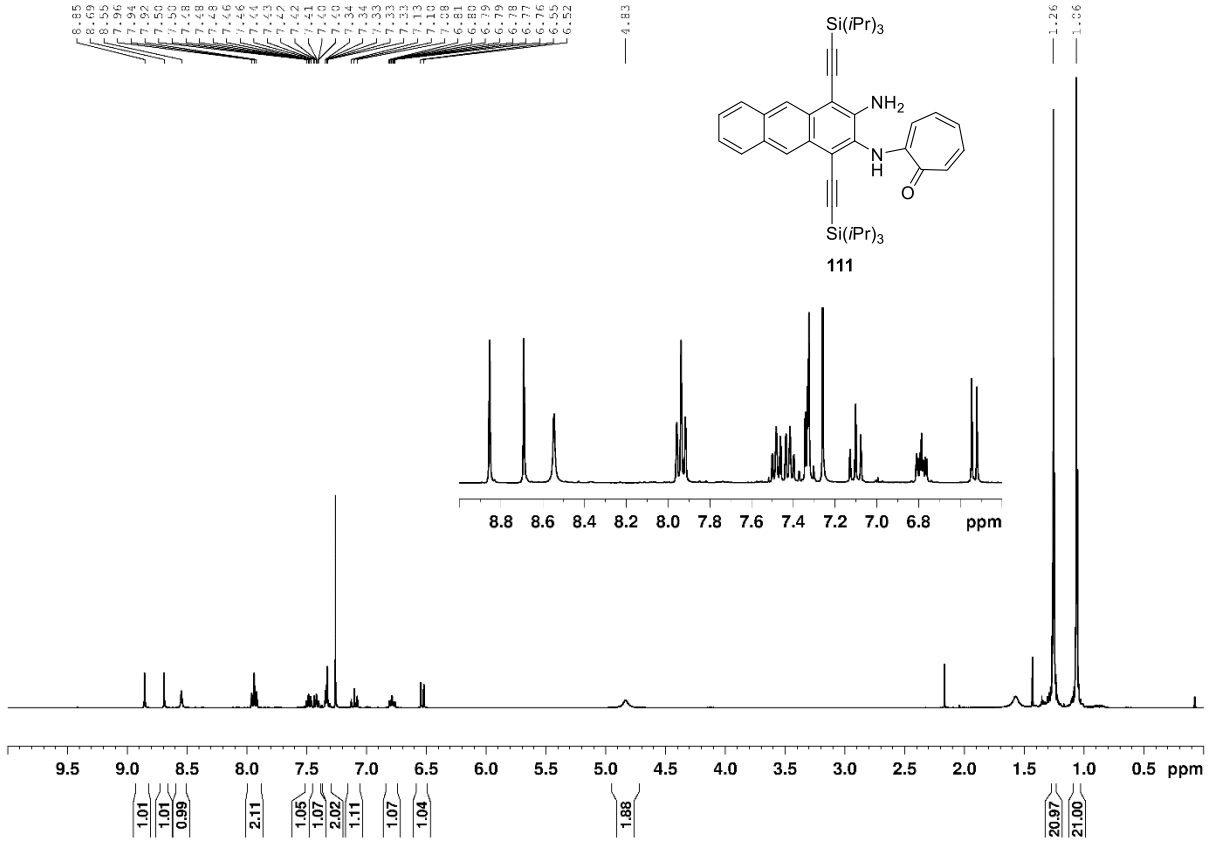






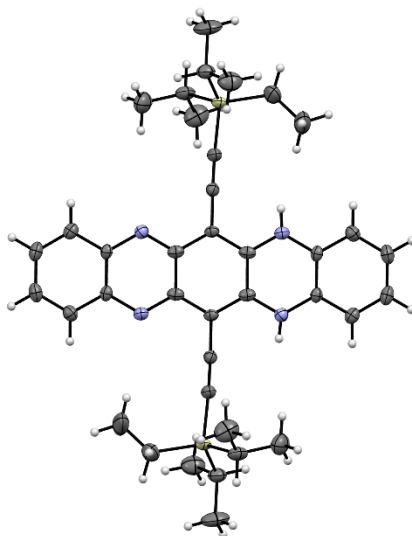






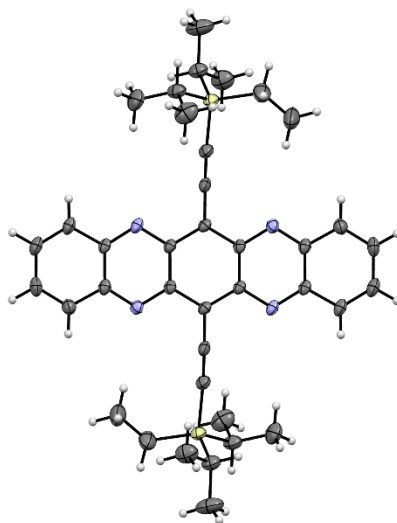
## 7.4. Kristallstrukturanalysen

6,13-bis({ethyl[di(propan-2-yl)]silyl}ethynyl)-5,14-dihydroquinoxalino[2,3-b]phenazine **1c**-H<sub>2</sub>

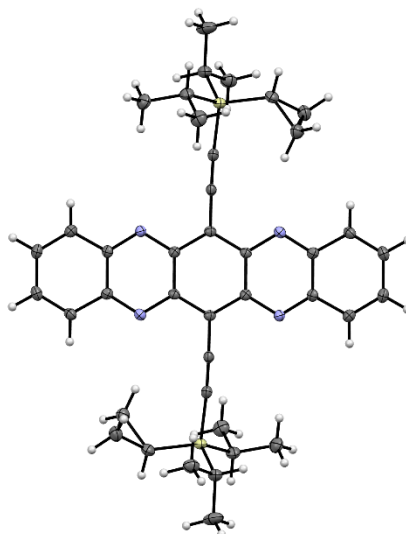


Strukturkennzeichen	mas15	
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	616.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 7.1241(4) Å	$\alpha = 87.8921(13)^\circ$
	b = 7.6766(4) Å	$\beta = 78.4084(12)^\circ$
	c = 16.3285(8) Å	$\gamma = 87.8242(12)^\circ$
Zellvolumen	873.76(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.173 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.133 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.360 x 0.150 x 0.040 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	red	
Gemessener Theta-Bereich	1.274 bis 25.209°	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	22068	
Unabhängige Reflexe	3143 (R(int) = 0.0331)	
Beobachtete Reflexe	2794 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3143 / 0 / 210	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.14	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.116	
Max/min Restelektronendichte	0.30 und -0.21 eÅ <sup>-3</sup>	

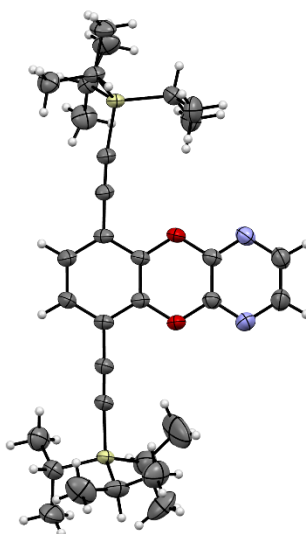


6,13-bis({ethyl[di(propan-2-yl)]silyl}ethynyl)quinoxalino[2,3-b]phenazine **1c**

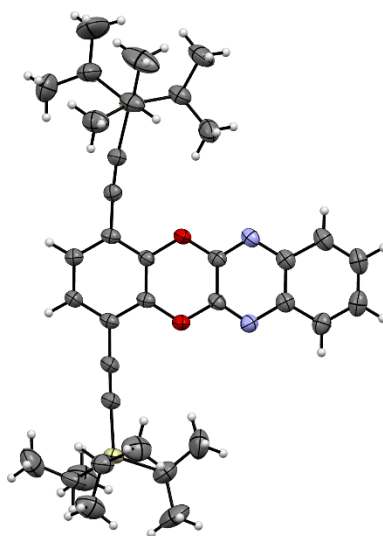
Strukturkennzeichen	mas14	
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	614.97	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 7.017(4) Å b = 7.735(4) Å c = 16.359(8) Å	$\alpha$ = 88.085(10)° $\beta$ = 78.977(10)° $\gamma$ = 88.251(9)°
Zellvolumen	870.8(7) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.173 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.134 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.260 x 0.130 x 0.020 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	green	
Gemessener Theta-Bereich	2.538 bis 25.546°	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	10070	
Unabhängige Reflexe	3194 (R(int) = 0.0572)	
Beobachtete Reflexe	2331 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.82	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3194 / 0 / 199	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.062, wR2 = 0.135	
Max/min Restelektronendichte	0.29 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

6,13-bis({cyclopropyl[di(propan-2-yl)]silyl}ethynyl)quinoxalino[2,3-b]phenazine **1d**

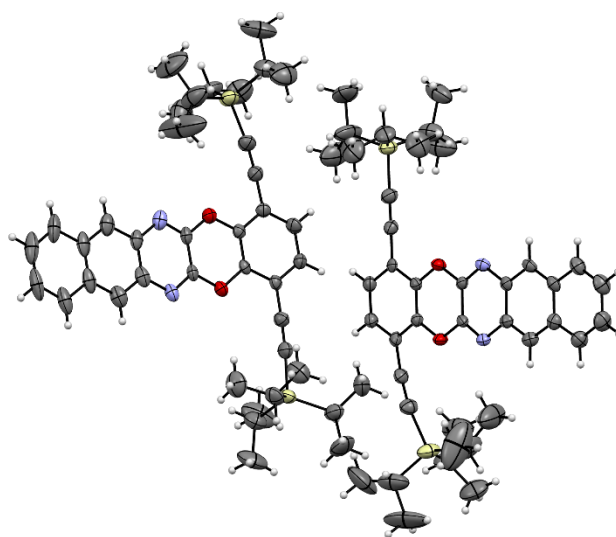
Strukturkennzeichen	k14048	
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	639.99	
Temperatur	90.0(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 7.0766(1) Å	$\alpha = 91.8684(8)^\circ$
	b = 7.5907(2) Å	$\beta = 102.1328(9)^\circ$
	c = 16.7338(4) Å	$\gamma = 93.3420(8)^\circ$
Zellvolumen	876.38(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.211 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.135 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	block cut from rod	
Kristallgröße	0.300 x 0.200 x 0.130 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	green	
Gemessener Theta-Bereich	2.493 bis 27.500°	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	19556	
Unabhängige Reflexe	4016 (R(int) = 0.0525)	
Beobachtete Reflexe	2840 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.928 und 0.760	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4016 / 0 / 212	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.066	
R-Werte (I > σ(I))	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1192	
Max/min Restelektronendichte	0.400 und -0.316 eÅ <sup>-3</sup>	

6,9-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl][1,4]benzodioxino[2,3-b]pyrazine **94**

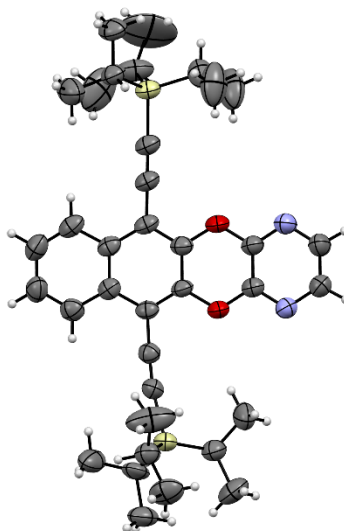
Strukturkennzeichen	mas7	
Summenformel	$C_{32}H_{46}N_2O_2Si_2$	
Molmasse	546.89	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P \bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 8.1824(7)$ Å	$\alpha = 71.224(2)^\circ$
	$b = 13.9297(12)$ Å	$\beta = 77.184(2)^\circ$
	$c = 15.7861(14)$ Å	$\gamma = 77.313(2)^\circ$
Zellvolumen	$1639.5(2)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.108 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.137 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.36 x 0.18 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.38 bis 26.55°	
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	30451	
Unabhängige Reflexe	6781 ( $R(\text{int}) = 0.0273$ )	
Beobachtete Reflexe	5504 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	6781 / 0 / 343	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.05	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.048, wR2 = 0.131$	
Max/min Restelektronendichte	0.55 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

1,4-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl][1,4]benzodioxino[2,3-b]quinoxaline **95**

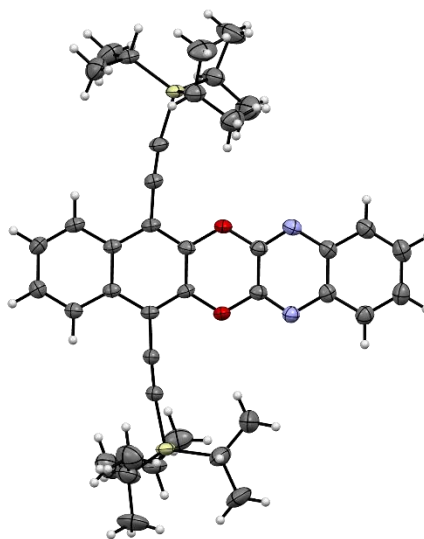
Strukturkennzeichen	mas6	
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	596.94	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.0198(8) Å	$\alpha = 88.317(3)^\circ$
	b = 12.5842(13) Å	$\beta = 80.352(3)^\circ$
	c = 18.2924(19) Å	$\gamma = 72.342(3)^\circ$
Zellvolumen	1733.8(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.143 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.135 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.31 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.02 bis 24.22°	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	13252	
Unabhängige Reflexe	5507 (R(int) = 0.0566)	
Beobachtete Reflexe	3576 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5507 / 0 / 379	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.064, wR2 = 0.141	
Max/min Restelektronendichte	0.36 und -0.34 eÅ <sup>-3</sup>	

1,4-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl][1,4]benzodioxino[2,3-b]benzo[g]quinoxaline **96**

Strukturkennzeichen	mas5	
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	647.00	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 8.4932(12) Å	$\alpha$ = 87.374(4)°
	b = 17.857(3) Å	$\beta$ = 81.836(4)°
	c = 25.874(4) Å	$\gamma$ = 78.822(4)°
Zellvolumen	3810.0(9) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.128 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.128 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle-plate	
Kristallgröße	0.93 x 0.21 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.80 bis 24.04°	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	27205	
Unabhängige Reflexe	11672 (R(int) = 0.0867)	
Beobachtete Reflexe	7864 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	11672 / 252 / 829	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.12	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.105, wR2 = 0.238	
Max/min Restelektronendichte	0.70 und -0.36 eÅ <sup>-3</sup>	

6,11-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]naphtho[2',3':5,6][1,4]dioxino[2,3-b]pyrazine **97**

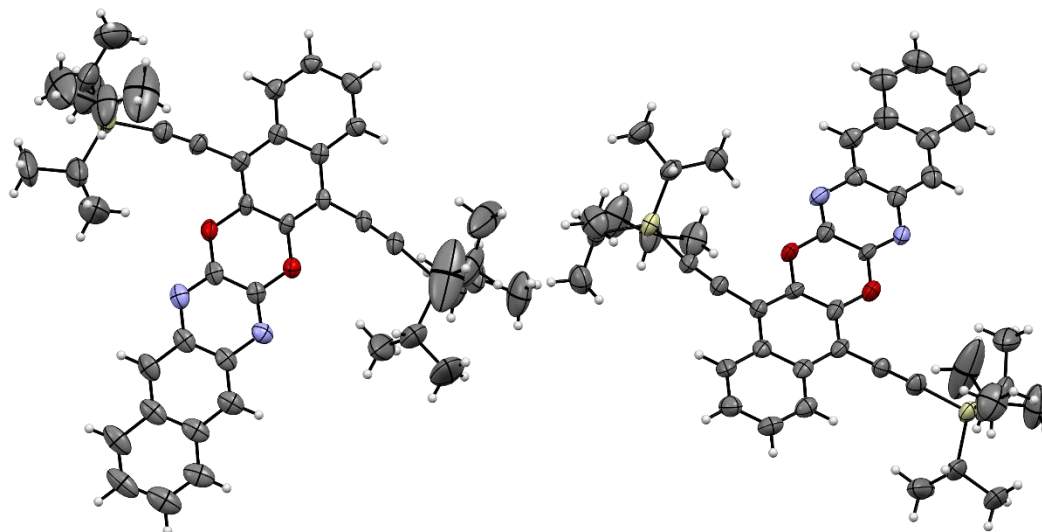
Strukturkennzeichen	mas4	
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	596.94	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 31.2074(15) Å	α = 90°
	b = 8.2678(4) Å	β = 107.021(1)°
	c = 28.3232(13) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6987.8(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.135 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.134 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.15 x 0.13 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.36 bis 23.82°	
Indexgrenzen	-35 ≤ h ≤ 35, -9 ≤ k ≤ 9, -32 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	32286	
Unabhängige Reflexe	5387 (R(int) = 0.0526)	
Beobachtete Reflexe	3415 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5387 / 353 / 479	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.143	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

7,12-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]naphtho[2',3':5,6][1,4]dioxino[2,3-b]quinoxaline **98**

Strukturkennzeichen	mas3	
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	647.00	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 34.075(6) Å	α = 90°
	b = 15.776(3) Å	β = 100.877(4)°
	c = 14.143(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen	7466(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.151 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.130 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.28 x 0.17 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.22 bis 26.08°	
Indexgrenzen	-42 ≤ h ≤ 42, -19 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	41619	
Unabhängige Reflexe	7388 (R(int) = 0.0302)	
Beobachtete Reflexe	5793 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 und 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7388 / 0 / 415	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.045, wR2 = 0.121	
Max/min Restelektronendichte	0.62 und -0.21 eÅ <sup>-3</sup>	

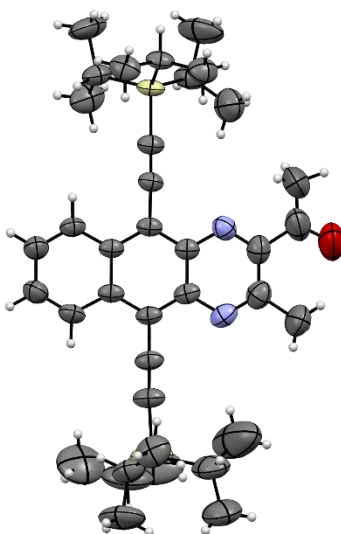
## 5,16-Bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]benzo[g]naphtho[2',3':5,6][1,4]dioxino[2,3-b]quinoxaline

99

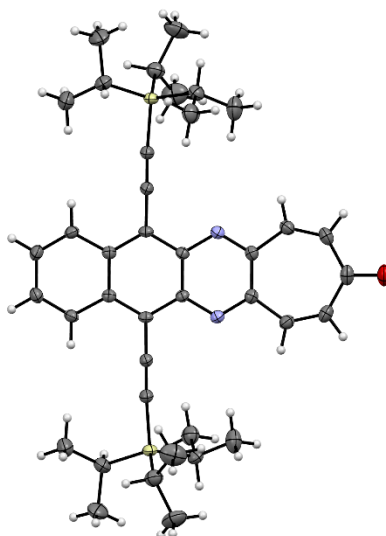


Strukturkennzeichen	mas8	
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	697.06	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 32.000(5) Å	α = 90°
	b = 7.9673(11) Å	β = 113.320(4)°
	c = 34.764(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen	8139.2(19) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.138 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.124 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.31 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.28 bis 19.39°	
Indexgrenzen	-29 ≤ h ≤ 28, -5 ≤ k ≤ 7, -26 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	19411	
Unabhängige Reflexe	6973 (R(int) = 0.0787)	
Beobachtete Reflexe	3826 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6973 / 1521 / 929	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.00	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.064, wR2 = 0.147	
Max/min Restelektronendichte	0.23 und -0.21 eÅ <sup>-3</sup>	



1-(3-methyl-5,10-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]benzo[g]quinoxalin-2-yl)ethanone **106**

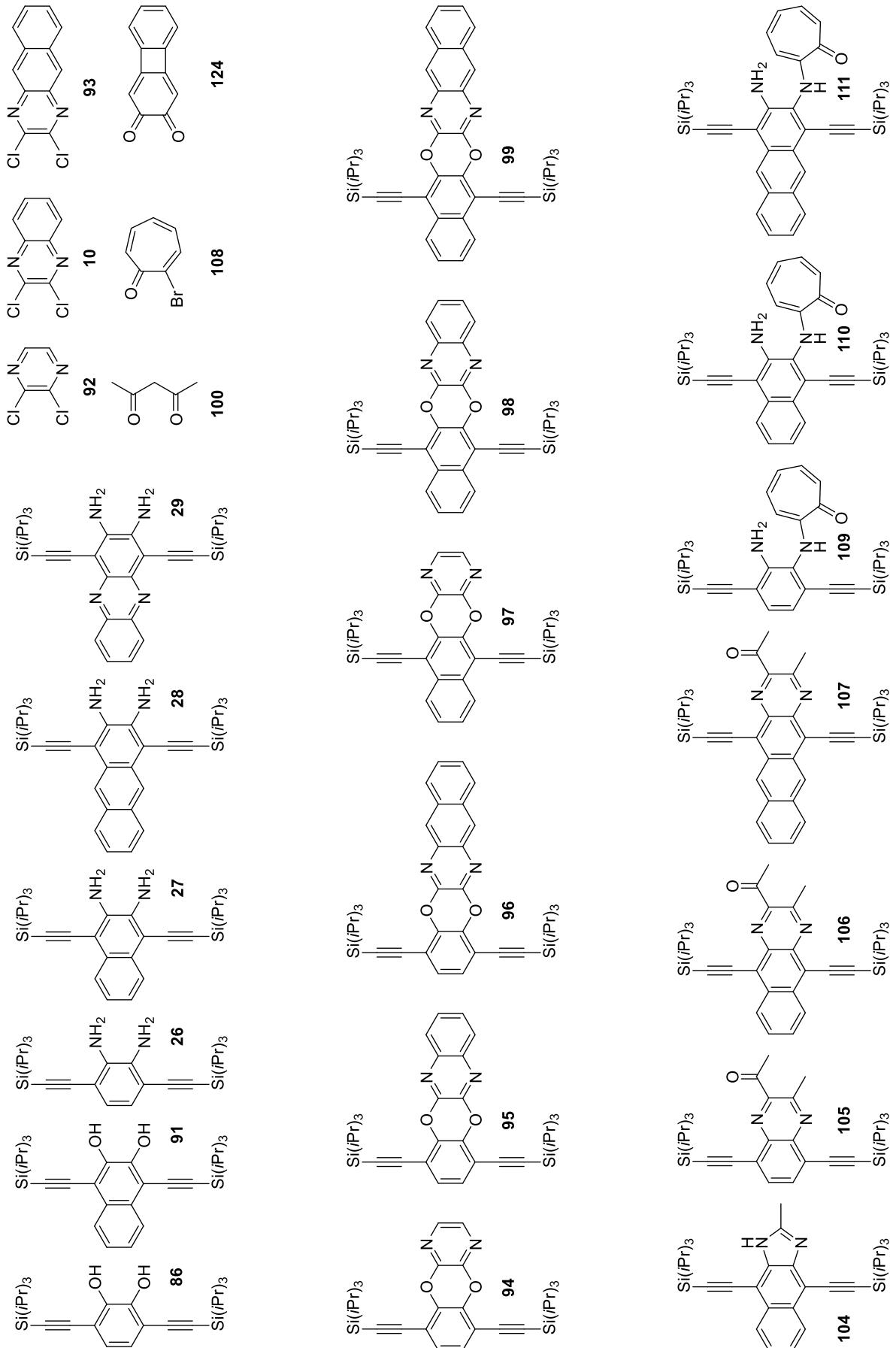
Strukturkennzeichen	mas13	
Summenformel	$C_{37}H_{52}N_2OSi_2$	
Molmasse	596.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 34.8925(17) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.8971(8) Å	$\beta = 110.0357(15)^\circ$
	c = 15.1197(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7383.5(7) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.074 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.125 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.180 x 0.170 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener Theta-Bereich	1.242 bis 25.062°	
Indexgrenzen	-40 ≤ h ≤ 38, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	23207	
Unabhängige Reflexe	6508 (R(int) = 0.0465)	
Beobachtete Reflexe	3571 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6508 / 1379 / 602	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.076, wR2 = 0.202	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.49 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	

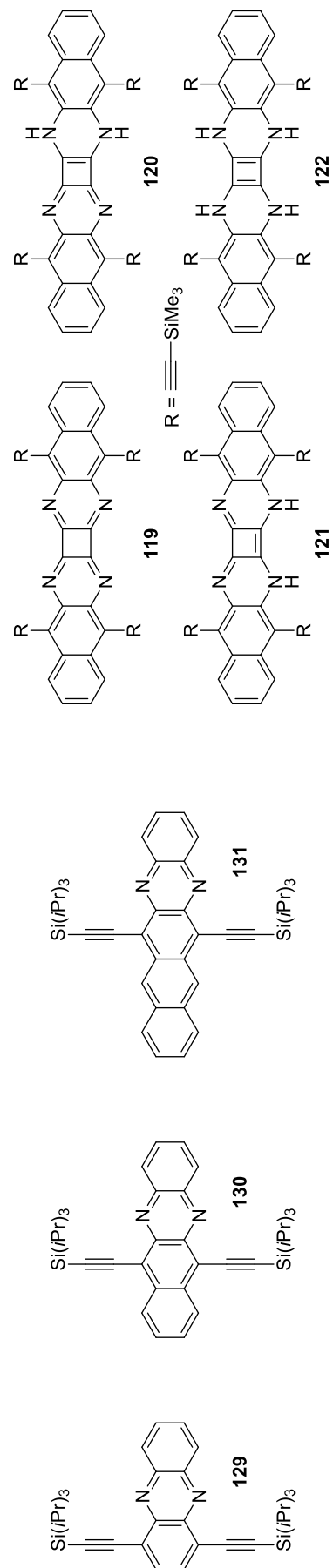
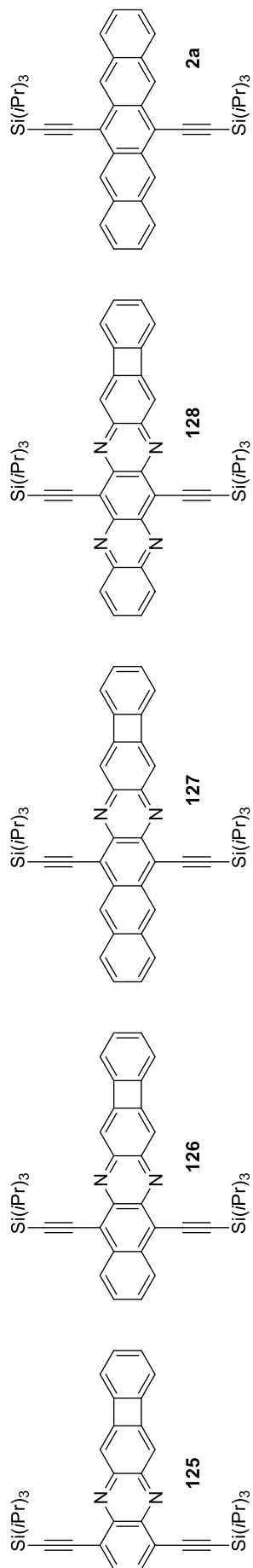
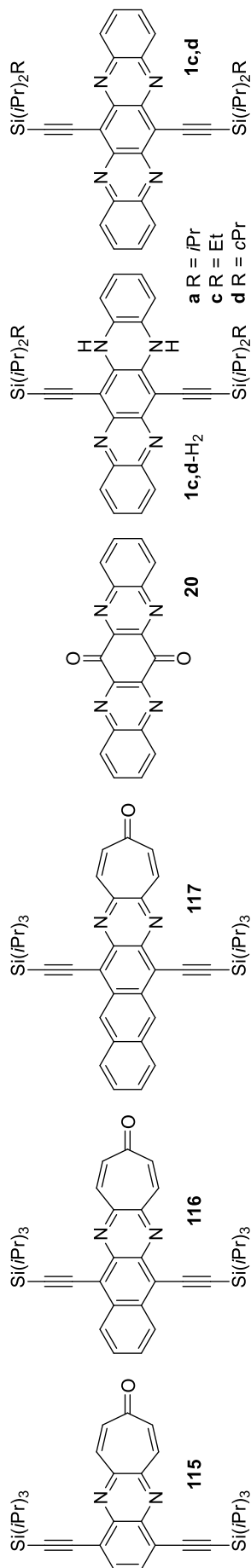
5,13-bis[[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl]-9H-benzo[g]cyclohepta[b]quinoxalin-9-one **116**

Strukturkennzeichen	mas12	
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub>	
Molmasse	618.99	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 7.2544(7) Å	α = 90°
	b = 14.9533(12) Å	β = 90.752(2)°
	c = 32.760(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3553.4(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.157 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.132 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.220 x 0.090 x 0.090 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	red	
Gemessener Theta-Bereich	2.487 bis 25.364°	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 17, -37 ≤ l ≤ 39	
Gemessene Reflexe	15968	
Unabhängige Reflexe	3185 (R(int) = 0.0384)	
Beobachtete Reflexe	2558 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.88	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3185 / 0 / 206	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.07	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.050, wR2 = 0.124	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.32 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	



## 7.5. Verbindungstafel / Formulas







**Danksagung:**

Für die Aufgabenstellung, die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen und die Betreuung und Unterstützung während der Arbeit, aber auch für die freundliche und menschliche Arbeitsatmosphäre gebührt der erste Dank meinem Doktorvater Prof. Uwe Bunz. Herrn Prof. Dr. Andreas Dreuw danke für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Graduiertenakademie der Universität Heidelberg.

Ein besonderer Dank geht an Prof. John Anthony für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis einen Forschungsaufenthalt zu absolvieren. Die warmherzige Aufnahme und die lieben Kollegen haben mich die Zeit in Kentucky genießen lassen.

Prof. Dr. Amnon Stanger und Renana Gershoni-Poranne danke ich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die vielen Tipps, die sie mir Rechenproblemen gegeben haben.

Kerstin Windisch danke ich für die schnelle und umfassende Bearbeitung aller verwaltungstechnischen und organisatorischen Angelegenheiten.

Ich danke Ben Lindner, Jens Engelhart, Philipp Biegger und Olena Tverskoy für lustige, angenehme und konstruktive Atmosphäre im Labor 2.02. Die Diskussionen über wissenschaftliche und vor allem die über andere Themen werden mir sehr fehlen. Olena Tverskoy, Ben Lindner, Florian Geyer Marcia Payne danke ich auch für die Vorstufen, die sie freundlicherweise zur Verfügung gestellt haben.

Philipp Biegger, Jens Engelhart, Dominik Mäker, Elias Rüdiger, Jan Kumpf und Corinna Schaffroth danke ich für das Korrekturlesen und die sehr konstruktive Kritik.

Ich danke meinen Bachelorstudenten Vladislav Vasilenko und Fabian Ebner für die tolle Arbeit, die sie geleistet haben.

Für den unkomplizierten Service danke ich den Abteilungen für Kristallstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

Ein besonderer Dank geht an den gesamten Arbeitskreis für die unterhaltsame Zeit in- und außerhalb des Labors, während der Pausen und die Unterhaltung in der Schreibzeit im Computerraum, ebenso an alle Freunde in und außerhalb des Instituts.

Königin LillyPuh danke ich für ihre Flauschigkeit.

Der größte Dank gebührt selbstverständlich meiner Familie sowie meiner Frau Corinna. Meine Eltern ermöglichten mir durch die stete Unterstützung und finanzielle Absicherung ein konzentriertes und erfolgreiches Studium. Cori, du hast ein unaufhörliches Verständnis für den hohen Zeitaufwand und die Entbehrungen aufgebracht, die das Studium und besonders diese Arbeit verursacht haben. Ich liebe dich.





**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „N-Heteroacene: Theoretische Betrachtungen und neue Motive“ 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 Erklärungen 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.

Heidelberg, den 22.04.2015

---

(Manuel Schaffroth)