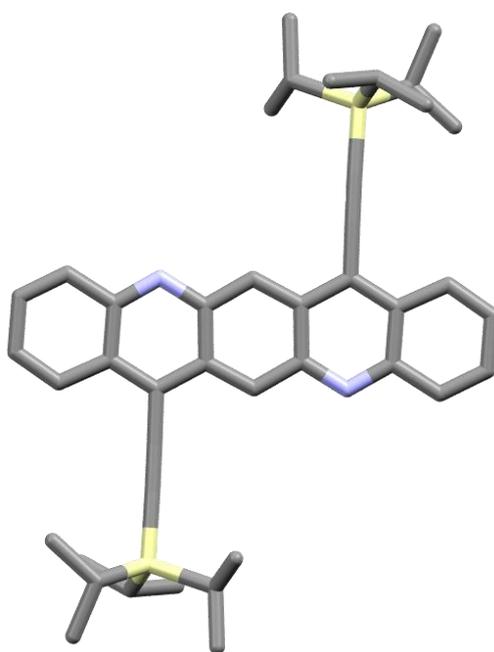


# Neuartige Azaacene – Synthese und Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren



Dissertation

---

Thomas Benedikt Wiesner

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Thomas Benedikt Wiesner, M. Sc.  
aus Neunkirchen

März 2022

Tag der mündlichen Prüfung: 13.04.2022

# **Neuartige Azaacene – Synthese und Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren**

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

*„Ich nenne es das Thomas-Wiesner-Experiment“*

*Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz*

## Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen in Fachzeitschriften:

„Diazapentacenes from Quinacridones“

T. Wiesner, L. Ahrens, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4553-4556.

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

„Stable N,N'-Diarylated Dihydrodiazacene Radical Cations“

G. Xie, M. Bojanowski, V. Brosius, T. Wiesner, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 1976-1980.

# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuartiger Azaacene und Azaacenoacene aus Acridonen. Dabei steht der Einfluss der Regioisomerie auf die Kristallpackung und die potentielle Anwendung als Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren im Fokus.

Im ersten Kapitel der Arbeit wurden zunächst zwei Typen von Diazapentacen-Regioisomeren **1** und **2** miteinander verglichen (Abbildung 1, links). Die *cis-trans*-Isomerie verändert die optoelektronischen Eigenschaften, Stabilität und Kristallpackung entscheidend. Die Größe des Silylsubstituenten (trisopropylsilyl TIPS, triethylsilyl TES) beeinflusst die Kristallpackung des *cis*-Derivats. Ein dargestelltes, zum instabilen *trans*-Isomer (Abbildung 1, links) verwandtes Tetraazaacen **3** wird durch das Einführen von Stickstoff in den zentralen aromatischen Ring stabilisiert. Eine Verlängerung des aromatischen Systems zum *trans*-Diazahexacen führte zum Schmetterlings-Dimer **4**; das Monomer konnte nicht isoliert werden.

Weiterhin wurden Aza-Acenoacene **5** und **6** synthetisiert und die erste Anwendung solcher Moleküle in organischen Dünnschichttransistoren (OTFT) realisiert (Abbildung 1, Mitte). Schlüssel zum Erhalt einer geeigneten Festkörperpackung war die verringerte Anzahl an TIPS-Ethynylsubstituenten im Vergleich zu ihren verwandten, literaturbekannten Verbindungen. Auch hier konnte eine Abhängigkeit der optoelektronischen Eigenschaften und auch der Performanz in elektrischen Bauteilen von der Regioisomerie festgestellt werden. **6** erreicht maximale Mobilitäten von  $2.88 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ , etwa einem Zehntel der Mobilität, die für das unter gleichen Bedingungen verarbeitete Vergleichsmolekül TIPS-Pentacen gefunden wurde.

Im letzten Kapitel wurde die Charakterisierung von organischen Dünnschichttransistoren der vielversprechenden **TIPS-TAP**-Derivate **Br<sub>4</sub>TAP** und **I<sub>4</sub>TAP** untersucht (Abbildung 1, rechts). Mit **Cl<sub>4</sub>TAP** wurden von Miao *et al.* Mobilitäten von bis zu  $27.8 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  gefunden.<sup>1</sup> Für die Homologe mit Brom und Iod wurden nach quantenchemischen Rechnungen höhere Mobilitäten erwartet.<sup>2</sup> Diese Erwartungen wurden für **Br<sub>4</sub>TAP** mit Maximalwerten von  $54.4 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  erfüllt. Für **I<sub>4</sub>TAP** konnte aufgrund von Defekten in der Dünnschichtstruktur eine geringere Mobilität von bis zu  $9.24 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  gemessen werden.

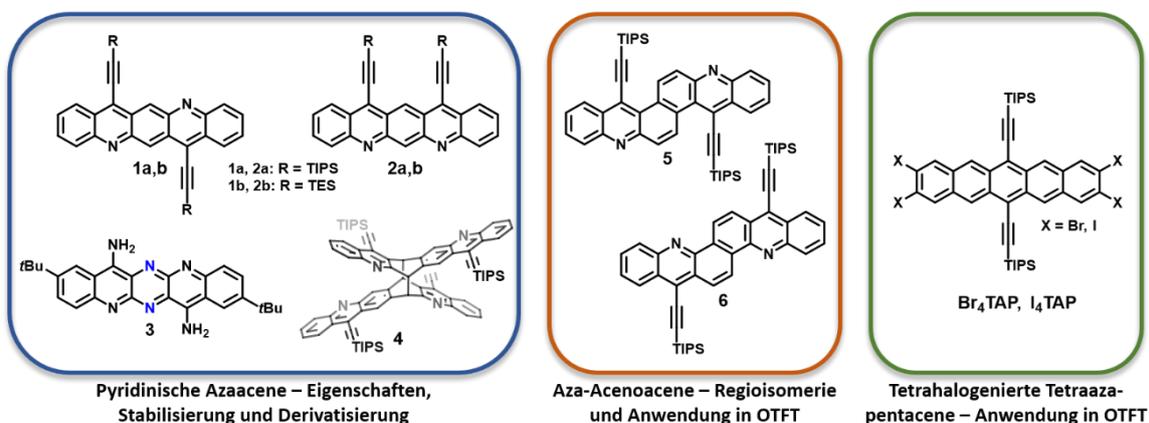


Abbildung 1. Übersicht über die nach Kapitel sortierten Themen dieser Dissertation sowie exemplarische Zielmoleküle.

# Abstract

This dissertation deals with the synthesis and characterization of novel azaacenes and aza-acenoacenes from acridones. Particular focus is given to the influence of the regioisomerism on crystal packing and potential application as organic semiconductors.

In the first chapter, two types of diazapentacenes **1** and **2** were compared (Figure 1, left). The *cis-trans*-isomerism has an influence on the optoelectronic properties, stability and crystal packing. It was shown that the size of the silyl substituent (*triisopropylsilyl* TIPS, *triethylsilyl* TES) affects the crystal packing of the *cis*-derivative. A tetraazaacene **3** related to the unstable *trans*-isomer is more stable due to the introduction of nitrogen into the central aromatic ring. Extension of the aromatic system to the *trans*-diazahexacene leads to butterfly-dimer **4**; the monomer couldn't be isolated.

Furthermore, aza-acenoacenes **5** and **6** were synthesized and the first application of such molecules in organic thin film transistors (OTFT) was realized (Figure 1, middle). Key to obtaining a suitable solid-state packing is the reduced number of TIPS-ethynyl substituents of the molecules compared to their related, literature-known compounds. Again, an influence of the regioisomerism on the optoelectronic properties and also the performance in electrical devices could be shown. **6** showed maximum mobilities of  $2.88 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ , about one tenth of the mobility measured for the reference molecule TIPS-pentacene processed under similar conditions.

The last chapter revolves around the characterization of the promising **TIPS-TAP** derivatives **Br<sub>4</sub>TAP** and **I<sub>4</sub>TAP** in thin-film transistors (Figure 1, right). For **Cl<sub>4</sub>TAP**, mobilities of up to  $27.8 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  were obtained by Miao *et al.*;<sup>1</sup> even higher mobilities were expected for the homologues with bromine and iodine according to quantum chemical calculations.<sup>2</sup> These expectations were fulfilled for **Br<sub>4</sub>TAP** with maximum values of  $54.4 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ . For **I<sub>4</sub>TAP**, lower mobilities of up to  $9.24 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  could be measured due to defects in the thin film structure.

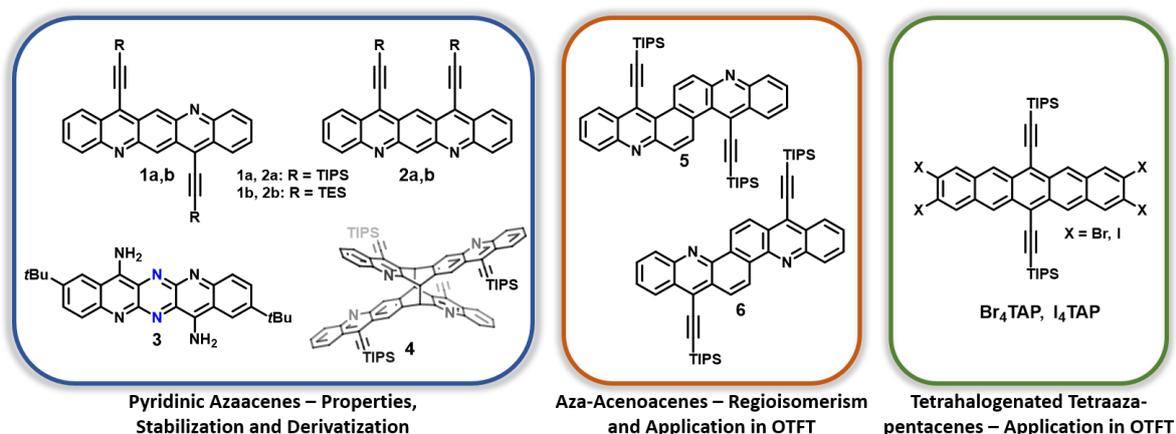


Figure 1. Overview of the topics of this dissertation and exemplary target molecules.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	1
<b>1 Einleitung</b> .....	4
<b>2 Kenntnisstand</b> .....	5
2.1 (Aza-)Acene .....	5
2.2 Organische Feldeffekttransistoren .....	7
2.3 Modulation der (Aza-)Acen-Festkörperpackung .....	10
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	12
<b>3.1 Pyridinische Azaacenderivate</b> .....	12
3.1.1 Motivation .....	12
3.1.2 Zielsetzung .....	12
3.1.3 Diazapentacene .....	13
3.1.3.1 <i>Trans</i> -Chinacridin .....	13
3.1.3.2 <i>Cis</i> -Chinacridin .....	15
3.1.4 Tetraazapentacene .....	21
3.1.4.1 Ringschluss von außen .....	22
3.1.4.2 Ringschluss von innen .....	24
3.1.5 Diazahexacene .....	29
3.1.6 Zusammenfassung .....	32
<b>3.2 Aza-Acenoacene und -Phene</b> .....	34
3.2.1 Motivation .....	34
3.2.2 Zielsetzung .....	35
3.2.3 Aza-Acenoacene .....	36
3.2.3.1 Innen substituiert .....	36
3.2.3.2 Außen Substituiert .....	38
3.2.4 Azaphene .....	45
3.2.5 Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren .....	50
3.2.6 Zusammenfassung .....	59
<b>3.3 Anwendung von tetrahalogenierten Tetraazapentacenen im OTFT</b> .....	61
3.3.1 Motivation .....	61

3.3.2 Zielsetzung .....	62
3.3.3 Optimierung für Br <sub>4</sub> TAP .....	63
3.3.4 Optimierung für I <sub>4</sub> TAP .....	68
3.3.5 Zusammenfassung .....	73
<b>4 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>74</b>
4.1 Kapitel 3.1 .....	74
4.2 Kapitel 3.2 .....	75
4.3 Kapitel 3.3 .....	76
<b>5 Experimentalteil .....</b>	<b>78</b>
5.1 Materials and Methods .....	78
5.2 Synthesis .....	81
5.2.1 General procedures .....	81
5.2.2 Experimental Procedures .....	83
<b>6 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>100</b>
<b>7 Appendix .....</b>	<b>105</b>
7.1 NMR-Spectra .....	105
7.2.1 UV-Vis .....	146
7.2.2 DOSY-NMR .....	150
7.2.3 Mass spectrometry .....	151
7.2.4 Cyclic voltammetry .....	151
7.2.5 X-Ray single crystal analysis .....	152
<b>8 Danksagung .....</b>	<b>181</b>
<b>9 Eidesstattliche Versicherung .....</b>	<b>182</b>

# Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
A	Ampère
a.u.	Willkürliche Einheiten ( <i>arbitrary units</i> )
Abs	Absorption
AcOH	Essigsäure
AICD	<i>Anisotropy of the Induced Current Density</i>
Äq. / eq.	Äquivalente ( <i>equivalents</i> )
BINAP	[2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]
BG/TC	<i>Bottom-Gate/Top-Contact</i>
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bspw.	Beispielsweise
bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration ( <i>concentration</i> )
calcd.	Berechnet ( <i>calculated</i> )
CDPA	Cyclohexyldodecylphosphonsäure ( <i>Cyclohexyldodecylphosphonic Acid</i> )
cm	Zentimeter
CPU	Zentralprozessor ( <i>Central Processing Unit</i> )
CV	Cyclovoltammetrie
d	Tage ( <i>days</i> )
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-aminopyridin
DCM	Dichlormethan
decomp.	Zersetzung ( <i>decomposition</i> )
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DOSY	( <i>Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy</i> )
EA	Elektronenaffinität
EE	Essigsäureethylester
Em	Emission
ESI	Elektronensprayionisation
<i>et al.</i>	und andere ( <i>et alii</i> )
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocen
FET	Feldeffekttransistor
GID	Röntgendiffraktometriunter streifendem Einfall ( <i>Grazing Incidence Diffractometry</i> )
GP	Allgemeine Vorschrift ( <i>general procedure</i> )

h	Stunden ( <i>hours</i> )
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HR	Hochauflösung ( <i>high resolution</i> )
INDO	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>
IR	Infrarotspektroskopie
IP	Ionisationspotential
kcal	Kilokalorien
Konz.	Konzentration
L	Liter
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
μ	Mobilität
M	Molare Konzentration
max	Maximal
M.p.	Schmelzpunkt ( <i>melting point</i> )
MHz	Megahertz
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NICS	<i>Nucleus-Independent Chemical Shift</i>
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
OFET	Organischer Feldeffekttransistor ( <i>organic field effect transistor</i> )
OLED	Organische Lichtemittierende Diode ( <i>organic light emitting diode</i> )
OPV	Organische Photovoltaik
opt.	optische
OTFT	Organischer Dünnschichttransistor ( <i>organic thin film transistor</i> )
PE	Petrolether
PPA	Polyphosphorige Säure
ppm	Anteile pro Million ( <i>parts per million</i> )
R	Unbestimmter Substituent
RFID	Raidofrequenz-Identifikations-Etiketten ( <i>Radio-Frequency Identification Tag</i> )
rt	Raumtemperatur
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-di- <i>iso</i> -propoxybiphenyl
s	Sekunde
s.	siehe
SAM	Selbstorganisierende Monolage ( <i>Self-Assembled Monolayer</i> )
sat.	gesättigt ( <i>saturate</i> )
TAP	Tetraazapentacen
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl

Tf	Triflat / Triflyl
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
TFA	Trifluoressigsäure ( <i>Trifluoroacetic Acid</i> )
THF	Tetrahydrofuran
TES	Triethylsilyl
TIPS	Triisopropyl
TMS	Trimethylsilyl
UV-Vis	Spektroskopie im ultravioletten/sichtbaren Bereich (ultraviolet-visible)
V	Volt
vgl.	Vergleiche
vs.	Versus
X	Halogen
z.B.	Zum Beispiel

# 1 Einleitung

Die zufällige Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit dotierter organischer Polymere im Jahre 1977 setzte einen Funken in die Welt der Wissenschaft, der schon bald das Feld der organischen Elektronik begründete.<sup>3</sup> Heute, 45 Jahre später, hat die organische Elektronik in Form von OLED- (Organische Lichtemittierende Dioden) Bildschirmen Einzug in das Leben vieler Menschen gefunden. So wurden biegsame Displays<sup>4</sup>, druckbare Elektronik<sup>5</sup> und Emittermaterialien in verschiedensten Farben erforscht und kommerzialisiert.

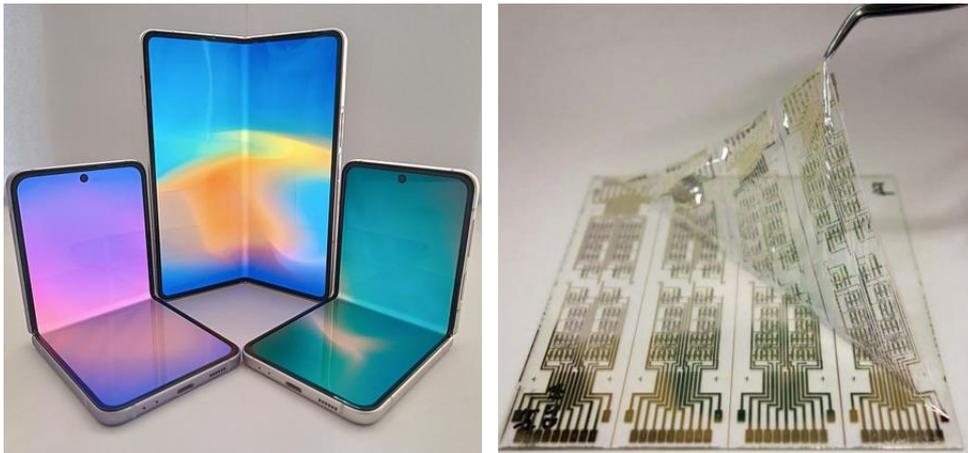


Abbildung 2. Links: Faltbare OLED-Displays von Samsung (Copyright 2021, Ka Kit Pang).<sup>6</sup> Rechts: Auf ultradünnen Film gedruckter, logischer Schaltkreis (Copyright 2016 Springer Nature).

Organisch-elektronische Bauteile überzeugen gegenüber der herkömmlichen Halbleitertechnik durch mechanische Stabilität, kostengünstige Prozessierbarkeit und für die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte Halbleitermaterialien. So birgt das verwandte Feld der organischen Feldeffekttransistoren (OFET) bzw. organischen Dünnschichttransistoren (OTFT) gegenüber den OLEDs ein noch weitreichenderes Potential: Nebst kostengünstiger Herstellung von Einweg-Elektronik wie Radiofrequenz-Identifikations-Etiketten (RFID-Tags)<sup>7</sup> werden unter anderem auch Anwendungen in Gas-<sup>8</sup> Blut-<sup>9</sup> Druck-<sup>10</sup> und Temperatursensoren<sup>11</sup> erforscht. Es ergeben sich dementsprechend sogar medizinische und umweltverbundene Anwendungsgebiete.<sup>10</sup>

Auf dem Feld der auf niedermolekularen Halbleitern basierenden OFETs, mit dem sich diese Arbeit beschäftigt, sind drei Kernfaktoren für die Anwendbarkeit eines Materials entscheidend: Die optoelektronischen Eigenschaften, die Stabilität und die Festkörper- bzw. Kristallpackung. Während die ersten beiden Faktoren für die behandelte Stoffklasse der Acene gut erforscht und kontrollierbar sind,<sup>12,13</sup> ist eine zuverlässige, detaillierte Vorhersage der Kristallpackung noch immer Gegenstand aktuellster Forschung.<sup>14</sup>

Die vorliegende Arbeit bricht mit dem vorherrschenden Strukturdogma der *para*-substituierten Acene und erforscht neue, weniger symmetrische oder substituierte Derivate, um den Strukturraum der Acene vollständig auszuschöpfen.

## 2 Kenntnisstand

Im Kenntnisstand werden allgemeine Konzepte erläutert. Die einzelnen Themen werden am Anfang des jeweiligen Kapitels motiviert und in den Kontext gesetzt.

### 2.1 (Aza-)Acene

Acene sind polyzyklische Kohlenwasserstoff-Aromaten, die aus linear anellierten Benzolringen aufgebaut sind (Abbildung 3). Ihre Nomenklatur wurde 1939 durch Clar vorgeschlagen und an den Namen des einfachsten Vertreters, dem Anthracen (damals: „Triacen“), angelehnt.<sup>15</sup>

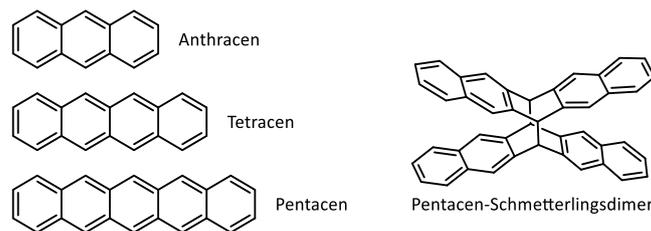


Abbildung 3. Nomenklatur der Acene (links). Abbauprodukt des Pentacens durch eine [4+4]-Zykloaddition (rechts).

Bei einer Verlängerung des Moleküls um weitere Benzoleinheiten vergrößert sich das delokalisierte  $\pi$ -System. Dies führt zu einer charakteristischen, bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima.<sup>16</sup> Der energetische Abstand zwischen den Grenzorbitalen (*Highest Occupied Molecular Orbital* HOMO; *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* LUMO) verringert sich; ab dem Pentacen führt dies verstärkt zur Degradation über photochemische [4+4]-Zykloadditionen unter Ausbildung eines „Schmetterlings-Dimers“ (Abbildung 3, rechts). Dieses ist thermodynamisch stabiler, da sich die Anzahl an Clar-Sextetten verdoppelt. Gleiches gilt für die Addition von Sauerstoff z.B. in einer [4+2]-Zykloaddition im Rahmen einer Photooxidation.

Um das Potential längerer Acene ausschöpfen zu können, wurden Stabilisierungsstrategien entwickelt. Die wohl prominenteste ist die Substitution mit sterisch anspruchsvollen Ethinylresten, die durch räumliche Abschirmung die Dimerisierung und durch energetische Absenkung der Grenzorbitale die Addition von Sauerstoff behindern (Abbildung 4). Werden die Energien der Grenzorbitale unter einen gewissen Schwellenwert (HOMO < -4.97 eV oder LUMO < -4.37 eV) gesenkt, sind sie gegenüber Sauerstoff inert.<sup>17</sup> Dies kann durch Substitution von Wasserstoffatomen mit elektronenziehenden Gruppen oder durch formales Ersetzen von Kohlenstoffatomen im Acenrückgrat durch Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff erfolgen. Die Substitution von Kohlenstoffatomen an reaktiven Zentren eines Acens bietet zusätzlich den Vorteil, diese für Zykloadditionen unzugänglich zu machen. Werden ein oder mehrere Kohlenstoffatome im Rückgrat durch ein Stickstoffatom ausgetauscht, spricht man von einem Azaacen.

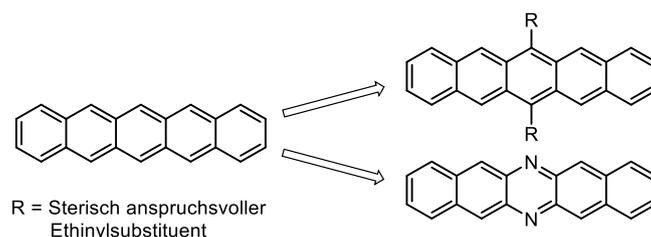
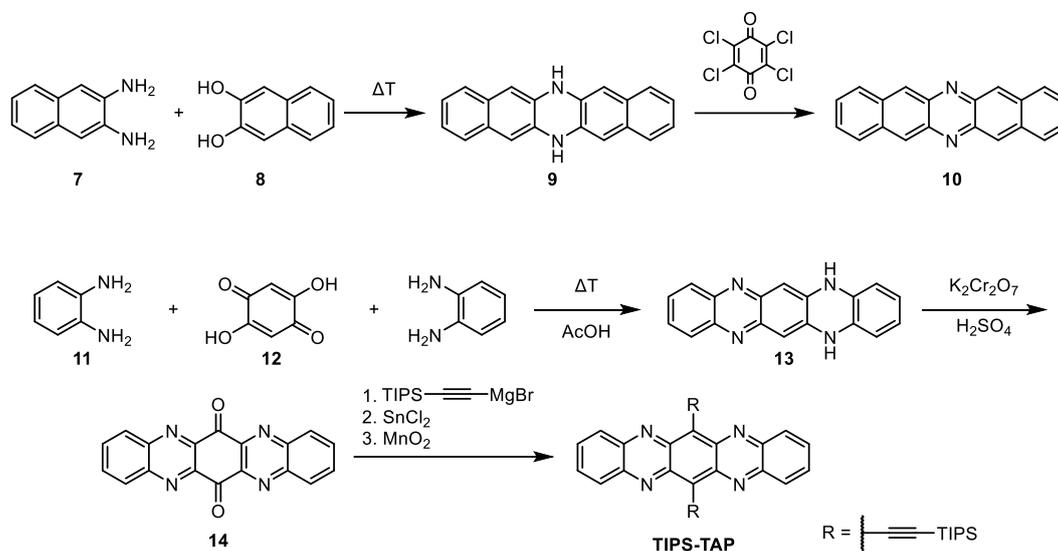


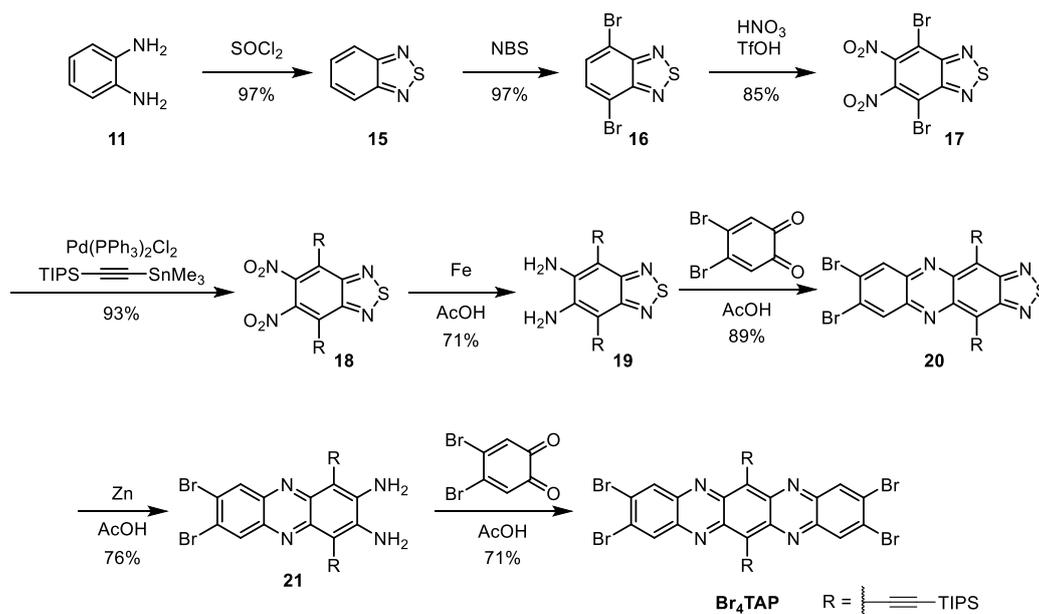
Abbildung 4. Stabilisierungsstrategien für Pentacen.

Seit der ersten Beschreibung von dihydro-Diazapentacen **9** durch Hinsberg, Hepp und Fischer um 1900<sup>18</sup> (Schema 1, oben) wurden Azaacene in einer Vielzahl an Konfigurationen mit teils unterschiedlichem Stickstoffgehalt synthetisiert. Ein bekannter Vertreter dieser Gruppe ist das 2009 von Bunz *et al.* beschriebene **TIPS-TAP** (Schema 1, unten).<sup>19</sup>



Schema 1. Synthese von Diazapentacenen nach Hepp und Fischer<sup>18</sup> (oben); Synthese von **TIPS-TAP** (unten).

Die Herstellung unsubstituierter Azaacene ist einfacher als die der Substituierten, da die harschen Bedingungen für substituierte Ausgangsmaterialien meist nicht geeignet sind.<sup>20</sup> In Schema 2 ist stellvertretend für substituierte TIPS-Tetraazapentacene die Synthese von **Br<sub>4</sub>TAP** gezeigt.<sup>21,22,23,24,25,26</sup> Acene und Azaacene zeigen auf den ersten Blick ähnliche optische Eigenschaften, auch wenn die Stickstoffsubstitution mit einer bathochromen Verschiebung der Absorption einhergeht. Jedoch wird die Lage der Grenzorbitale abgesenkt, bzw. die Tendenz zur Reduktion erhöht.



Schema 2. Synthese von **Br<sub>4</sub>TAP** ausgehend von *o*-Phenyldiamin.

## 2.2 Organische Feldeffekttransistoren

Acene und ihre Derivate werden in mehreren organisch-elektronischen Anwendungsbereichen wie organischen lichtemittierenden Dioden (OLED), organischer Photovoltaik (OPV) und organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) verwendet. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf OFETs.<sup>27</sup>

Feldeffekttransistoren (FETs) sind elektrische Schalter, die ohne bewegliche Teile funktionieren. Dies macht sie zu einem unverzichtbaren Teil moderner Technik: In einer einzigen modernen zentralen Prozessiereinheit (CPU) sind über zehn Milliarden solcher Bauteile verbaut.<sup>28</sup> Diese basieren jedoch auf anorganischen Materialien, die, was mechanische Belastbarkeit und kostengünstige Prozessierung angeht, große Nachteile gegenüber organischen Materialien aufweisen.<sup>29</sup> Die organische Elektronik ist aber weniger als Ersatz, sondern als Ergänzung der anorganischen Halbleitertechnologie anzusehen, die etwa in flexibler Elektronik (z.B. auf Papier<sup>30</sup>) nicht angewendet werden kann und für Einwegelektronik (z.B. RFID-Tags<sup>31</sup>) nicht ökonomisch ist.<sup>32</sup>

Die wissenschaftliche Gemeinschaft beschäftigt sich seit dem Nachweis von leitenden Eigenschaften in Polyacetylen im Jahr 1977<sup>1</sup> immer stärker mit organischen (Halb-)Leitern. Im Jahre 2000 wurde für die Entdeckung von elektrisch leitfähigen Polymeren der Nobelpreis für Chemie verliehen.

Der schematische Aufbau eines OFETs ist in Abbildung 5 gezeigt. Der organische Halbleiter ist mit einem Dielektrikum von der sogenannten Steuerelektrode bzw. „Gate“ getrennt. Zwei Kontakte, Quelle bzw. „Source“ und Abfluss bzw. „Drain“ begrenzen einen Kanal, der dazwischen liegt. Diese Bestandteile können in verschiedenen Architekturen (*Bottom-Gate/Bottom-Contact*; *Bottom-Gate/Top-Contact*; *Top-Gate/Bottom-Contact*; *Top-Gate/Top-Contact*)<sup>33</sup> miteinander verbunden werden. Diese haben je verschiedene Vor- und Nachteile, was bspw. Kontaktwiderstände und Herstellung angeht. In dieser Arbeit wird mit der *Bottom-Gate/Top-Contact* (BG/TC) Methode gearbeitet, da diese die Funktionalisierung des Dielektrikums mit selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) erlaubt und die Bildung des Halbleiterfilms nicht durch bereits aufgebrauchte Elektroden gestört wird. Gleichzeitig sind für diese Architektur geringere Injektionsbarrieren zu erwarten.<sup>34</sup> Das verwendete Substrat kann in dieser Konfiguration gleichzeitig als Gate-Elektrode fungieren.

Für TIPS-Ethynylierte Acene wurden mit einem mehrschichtigen Dielektrikum bestehend aus 100 nm SiO<sub>2</sub>, Aluminiumoxid und dem SAM Cyclohexyldodecylphosphonsäure (CDPA)<sup>35</sup> die höchsten Mobilitäten gemessen.<sup>1,36</sup> Daher wurde dieses System auch in dieser Arbeit verwendet.



Abbildung 5. Links: Schematischer Aufbau der fabrizierten OFET-Devices in der in dieser Arbeit verwendeten BG/TC Architektur. Rechts: Strukturformel des SAM-Materials Cyclohexyldodecylphosphonsäure (CDPA).

Mit dem Anlegen einer Spannung an die Steuerelektrode bildet sich ein Leitkanal entlang der Grenzschicht zwischen organischem Halbleiter und dem Dielektrikum aus (Abbildung 6).<sup>33</sup> Damit ein Strom fließen kann, muss die Ladung durch die *Drain*-Elektrode abfließen können und gleichzeitig neue Ladung aus der *Source*-Elektrode in die halbleitende Schicht injiziert werden. Das Vorzeichen der angelegten *Gate*-Spannung bestimmt, ob positive Ladungen („Löcher“) oder Elektronen geleitet werden. Die relativen Energielevel der Elektroden und des Halbleitermaterials bei angelegter Spannung bestimmen, ob die Injektion der respektiven Ladungen möglich ist.<sup>33</sup>

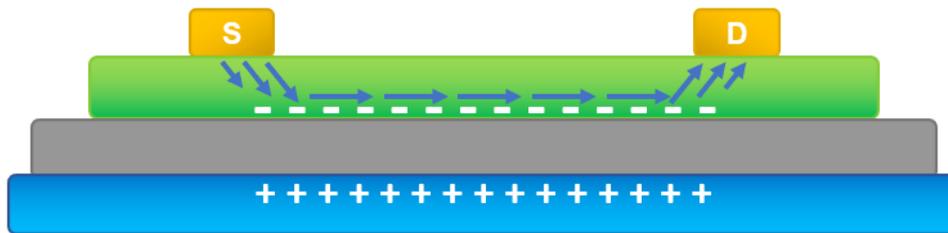


Abbildung 6. Schematische Abbildung eines Leitkanals, der sich beim Betrieb eines Transistors an der Grenzfläche von Dielektrikum und Halbleiterschicht ausbildet.

Der Ladungstransfer durch einen organischen Halbleiter läuft entlang der Molekülorbitale im Kristallgitter. Pentacen und seine Derivate werden vorzugsweise als „p-Typ“, also lochleitende Materialien verwendet, da ihr HOMO energetisch ähnlich liegt wie die Fermi-Energie typischer Elektrodenmaterialien (z.B. Gold, Silber, ...). Tetraazapentacen und seine Derivate hingegen werden vorzugsweise als „n-Typ“, also elektronenleitende Materialien verwendet, da ihr LUMO energetisch entsprechend liegt.

Allgemein wird bei FETs zwischen zwei Betriebsmodi, „Transfer“ und „Output“ unterschieden (Abbildung 7). In der Transfer-Charakteristik wird bei konstanter *Source-Drain*-Spannung die *Gate*-Spannung moduliert. Anhand der Steigung des Wurzelplots der *Source-Drain*-Stromstärke kann die Transfer-Mobilität bestimmt werden (Abbildung 7, links). Der Schnittpunkt der extrapolierten Trendlinie mit der x-Achse ergibt die Grenzspannung  $V_{Th}$ , die für die Berechnung der linearen Mobilität  $\mu_{lin}$  aus der *Output*-Charakteristik benötigt wird. Die *Output*-Charakteristik kann durch die Modulierung der *Source-Drain*-Spannung bei konstanter *Gate*-Spannung erhalten werden (Abbildung 7, rechts). Hier findet sich die relevante Steigung im linear ansteigenden Bereich der Kurven.

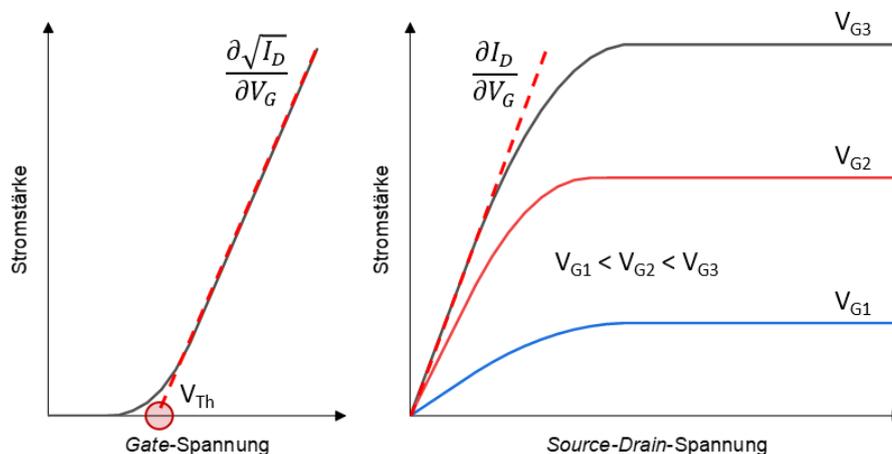


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Transfer- (links) bzw. *Output*-Charakteristik (rechts) eines Feldeffekttransistors mit relevanten Kenngrößen.

Die Charakterisierung und Evaluierung von OFETs erfolgt anhand der Ladungsträgermobilität  $\mu$ , die ein Maß für die Geschwindigkeit von Ladungen durch einen Halbleiter ist:

$$v_d = \mu E$$

wobei  $v_d$  die Driftgeschwindigkeit der Ladung durch einen Halbleiter,  $\mu$  die Ladungsträgermobilität und  $E$  die Stärke des angelegten elektrischen Feldes ist.

Anhand der Shockley-Gleichungen kann die Ladungsträgermobilität für einen idealen Feldeffekttransistor aus der Transfer-Charakteristik wie folgt berechnet werden:

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_{Diel} W V_D} \frac{\partial I_D}{\partial V_G}$$

$$\text{für } |V_G - V_{Th}| \geq |V_D|$$

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_{Diel} W} \left( \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2$$

$$\text{für } 0 < |V_G - V_{Th}| < |V_D|$$

Wobei  $\mu_{lin}$  die lineare Mobilität,  $L$  die Länge des Leitkanals bzw. der Abstand der Kontaktelektroden,  $C_{Diel}$  die spezifische Kapazität des Dielektrikums,  $W$  die Breite des Kanals bzw. die Länge der Kontaktelektroden,  $V_D$  die Spannung zwischen *Source* und *Drain*,  $I_D$  der Strom zwischen *Source* und *Drain*,  $V_G$  die an der *Gate*-Elektrode angelegte Spannung und  $V_{Th}$  die Grenzspannung ist.

Aus der *Output*-Charakteristik kann die lineare Mobilität anhand folgender Formel erhalten werden:<sup>37</sup>

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_{Diel} W (|V_G - V_{Th}|)} \frac{\partial I_{D,lin}}{\partial V_D}$$

Wobei die Steigung  $\frac{\partial I_{D,lin}}{\partial V_D}$  aus dem linearen Regime der *Output*-Kurve und  $V_{Th}$  aus der Transfer-Charakteristik berechnet werden muss (Abbildung 7).

Da die in dieser Arbeit dargestellten Materialien kein ideales Verhalten zeigen, wird gemäß neuestem Standard für die Extraktion der Ladungsträgermobilität<sup>38</sup> ein breites Spektrum an Angaben gemacht, um einen möglichst ganzheitlichen Blick auf die Ergebnisse zu ermöglichen. Die in Abbildung 8 dargestellte Abweichung vom in Abbildung 7 (links) gezeigten Idealverhalten wird auch „*Double Slope*“, zu Deutsch „zweite Steigung“, genannt. Es wird die ideale Mobilität  $\mu_{ideal}$  definiert, die anhand des maximal gemessenen Stroms und der maximal angelegten *Gate*-Spannung berechnet wird. Diese wird für Mobilitäten im Verhältnis mit der gemessenen Mobilität  $\mu_{max}$  und  $\mu_{end}$  zur Angabe eines Verlässlichkeitsfaktors  $r$  verwendet:

$$r_{max/end} = \frac{\mu_{ideal}}{\mu_{max/end}}$$

Dieser Faktor kann zum Vergleich mit anderen Materialien herangezogen werden.

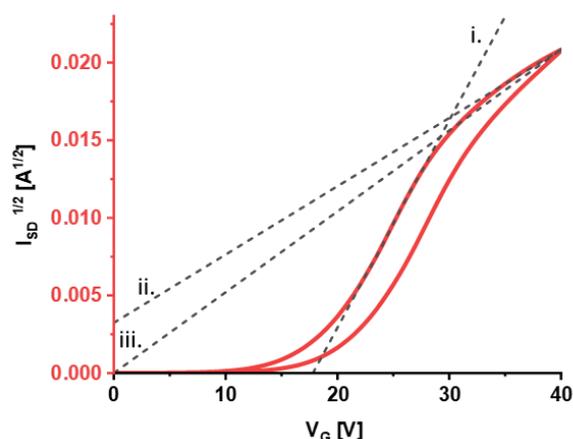


Abbildung 8. Darstellung der verwendeten Steigungen der Wurzelfunktion von  $I_{SD}$  zur Extraktion von i)  $\mu_{max}$ ; ii)  $\mu_{end}$ ; iii)  $\mu_{ideal}$ .

## 2.3 Modulation der (Aza-)Acen-Festkörperpackung

Damit der Ladungstransfer durch einen organischen Halbleiterkristall funktioniert, müssen die Moleküle in geeigneter Lage zueinander stehen. Dabei ist von entscheidender Bedeutung, ob es sich um Loch- oder Elektronenleitung handelt. Durch die unterschiedliche Symmetrie von HOMO und LUMO ergeben sich in Abhängigkeit vom räumlichen Versatz der wechselwirkenden Molekülorbitale unterschiedliche elektronische Kopplungsprofile (Abbildung 9).<sup>39</sup> Die Kopplungsstärke oder Transferintegral ist ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen zu einem benachbarten Molekül.

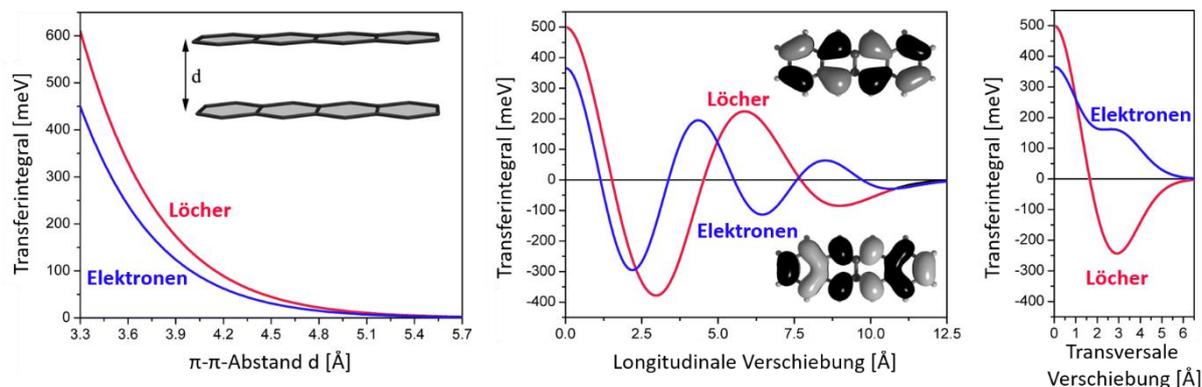


Abbildung 9. Abhängigkeit der elektronischen Kopplung (INDO-Berechnung) bzw. des Transferintegrals in einem cofacialen Tetracen-Dimer von a) dem Abstand der  $\pi$ -Ebenen; b) dem longitudinalen Versatz; c) dem transversalen Versatz. Mit Erlaubnis adaptiert aus Referenz 39 Copyright 2007 American Chemical Society.

Dementsprechend steht und fällt die Eignung eines Materials für die Anwendung in Feldeffekttransistoren mit der Packung der Moleküle im kristallinen Dünnschicht. Gleichzeitig stellt die Reorganisationsenergie eine weitere Hürde für den Ladungstransfer dar. Sie kommt durch Verzerrungen in der Molekülgeometrie bei Lokalisierung einer Ladung in einem  $\pi$ -System zustande.<sup>39</sup> Sie ist für rigide Moleküle wie Acene geringer als bspw. für Oligothiophene,<sup>39,40</sup> da diese viel größere konformationelle Freiheiten haben.

*Crystal Engineering* beschreibt die Beeinflussung der Festkörperpackung durch gezielte Funktionalisierung. Dafür werden Strategien verwendet, die gleichzeitig relevante Moleküleigenschaften, hier z.B. die Stabilität oder die Reorganisationsenergie, positiv beeinflussen.

Im Themengebiet der (Aza-)Acene ist das wohl prominenteste Beispiel für *Crystal Engineering* das Einführen von Triisopropylsilylethynyl(TIPS)-Gruppen. Anthony *et al.* zeigten, dass diese sterisch anspruchsvolle, rigide Gruppe nicht nur zu einer signifikant erhöhten Löslichkeit und Stabilität von Pentacen gegenüber Dimerisierung und Sauerstoff führt, sondern auch die Packung im Festkörper von einem „Kante auf Fläche“-orientierten Fischgrätenmotiv zu einem Ziegelmauer-Motiv verändert (Abbildung 10).<sup>41</sup> Dieses ist hinsichtlich der  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen besser für den Ladungstransport geeignet.

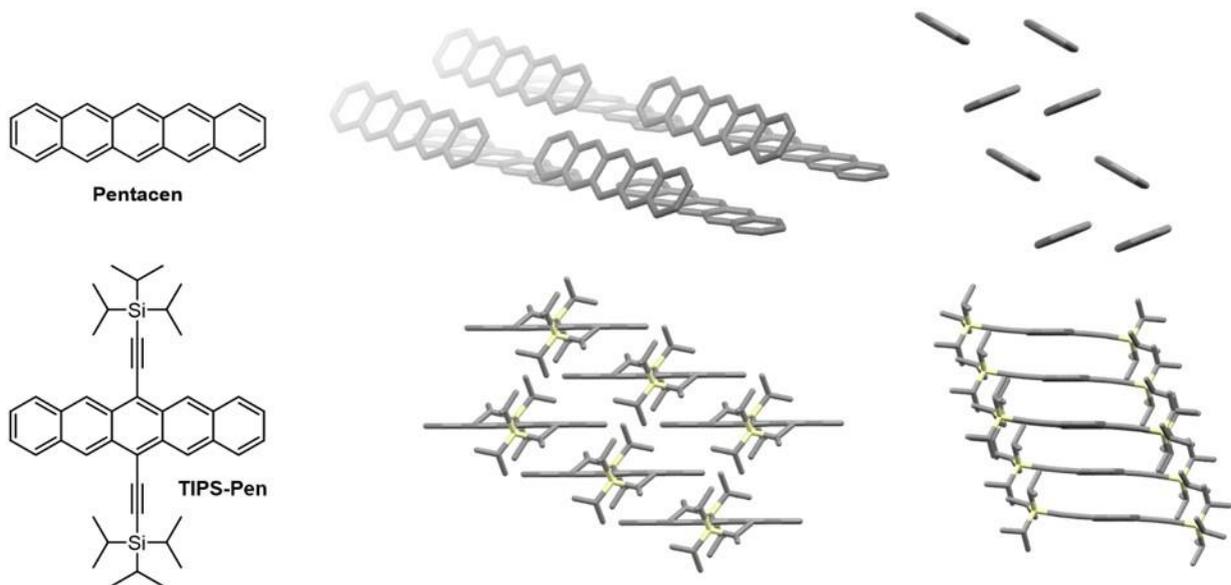


Abbildung 10. Veränderung der Kristallpackung von Pentacen durch das Einführen von TIPS-Ethynylgruppen.

Auch wurde deutlich, dass die Positionierung der TIPS-Gruppen an unterschiedlichen Positionen am Rückgrat wiederum andere Packungsmoden hervorruft. Eine darauffolgende Studie zeigte, dass selbst die Größe und Form der gewählten sterisch anspruchsvollen Gruppe einen Einfluss auf die Kristallpackung nimmt.<sup>42</sup> Diese Erkenntnisse lassen sich auf die isosterischen Azaacene übertragen.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Pyridinische Azaacenderivate

#### 3.1.1 Motivation

Die Synthese der meisten Azaacene ist aufwändig. So benötigt man zur Darstellung des Tetraazapentacenderivats **TIPS-TAP** ausgehend von großtechnisch hergestellten Grundchemikalien fünf Stufen (vgl. Schema 1).<sup>43</sup> Die meisten substituierten oder höheren Azaacene sind über diese Route nicht zugänglich.<sup>20</sup> Solche Derivate können über eine acht-stufige Synthese erreicht werden, ohne die Herstellung der Chinone zu berücksichtigen (vgl. Schema 2). Zu Diazapentacenen wie **22** oder Diazahexacenen wie **23** (Abbildung 11, oben) führt eine Route ausgehend von Chinizarin über insgesamt 7 Stufen.<sup>44,20,45,46</sup>

Die kommerzielle Anwendbarkeit von Azaacenen in der organischen Elektronik kommt daher noch nicht in Frage. Um dieses Problem anzugehen, wurde nach Azaacen-ähnlichen Startmaterialien gesucht, die im großen Maßstab verfügbar sind. Chinacridone, besonders das als „Pigment Violet 19“ bekannte *trans*-Chinacridon **24** (Abbildung 11) sind in der Pigmentindustrie von erheblicher Bedeutung. Jährlich werden tausende Tonnen davon hergestellt und Umsätze von über 100 Millionen Euro generiert.<sup>47</sup> *Trans*-Chinacridon und seine Derivate wurden seit der ersten Beschreibung von Ullmann im Jahre 1906<sup>48</sup> als Pigment, in organischen Solarzellen (OPV)<sup>49</sup>, organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs)<sup>50</sup> und organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)<sup>51</sup> verwendet.<sup>52</sup>

#### 3.1.2 Zielsetzung

Ausgehend von *cis*- und *trans*- Chinacridon sollten TIPS-ethylierte Diazapentacene dargestellt und charakterisiert werden (Abbildung 11). Die resultierende Klasse der pyridinischen Azaacene sollte näher auf die Änderung ihrer optoelektronischen Eigenschaften und Festkörperpackung bei Inkorporation von zusätzlichen Stickstoffatomen oder  $\pi$ -Erweiterung der zentralen Einheit untersucht werden.

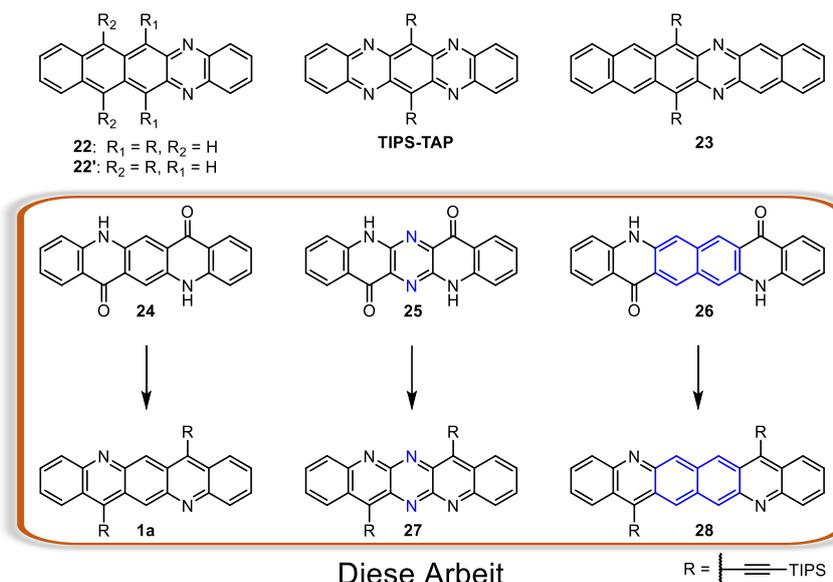
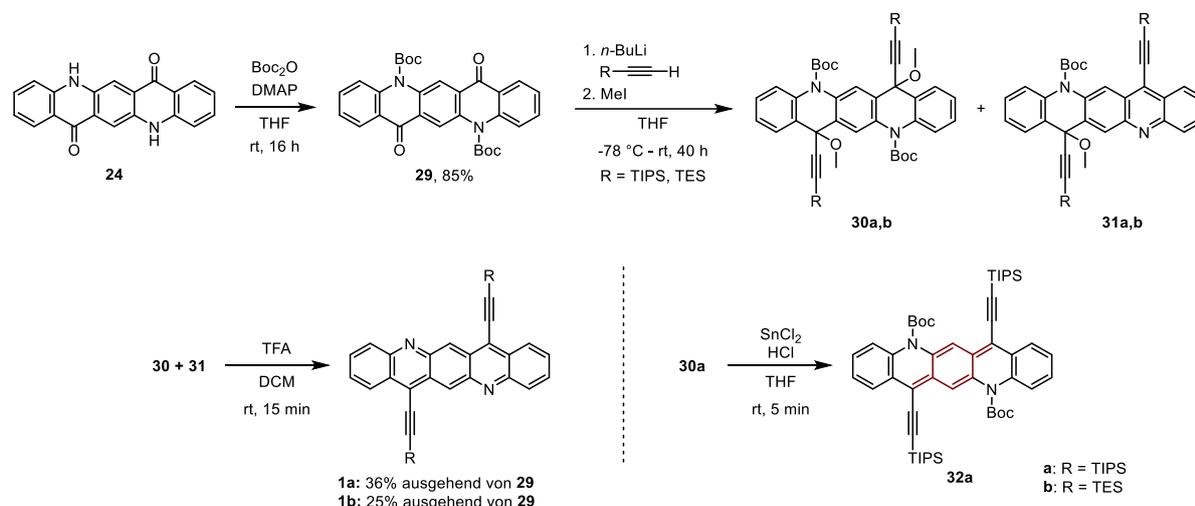


Abbildung 11. Strukturformeln der pyrazinischen Azaacene **22**, **TIPS-TAP** und **23** sowie der Acridone **24**, **25** und **26**, von denen aus die Zielmoleküle **1a**, **27** und **28** synthetisiert werden sollten.

### 3.1.3 Diazapentacene

#### 3.1.3.1 *Trans*-Chinacridin



Schema 3. Syntheseroute zur Herstellung von **1a,b**, sowie **32a**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das *trans*-Chinacridon **24** in nur zwei Syntheseschritten in bisher unbekannte alkylsilylethynylierte Azapentacene **1a,b** überführt und charakterisiert (Schema 3). Zur Untersuchung der Stabilität und des Einflusses auf die Kristallpackung wurden sowohl Triisopropylsilyl (TIPS)-ethynyl- als auch Triethylsilyl-(TES)-ethynylgruppen eingesetzt. Um den Einfluss des Substitutionsmusters und der Stickstoffkonfiguration auf die optoelektronischen Eigenschaften einordnen zu können, wurden die Diazapentacene **22** und **22'** als Vergleichsmaterialien untersucht (vgl. Abbildung 11).

Um die Keto-Funktionen gezielt funktionalisieren zu können, wurden die freien Amine am Chinacridon-Rückgrat mit *tert*-Butyloxycarbonylgruppen (Boc-Gruppen) geschützt (Schema 3). Dies wurde mit  $\text{Boc}_2\text{O}$  und DMAP in THF mit Ausbeuten von 85% durchgeführt.<sup>53</sup> Eine Zugabe von weiteren Basen (2,6-Lutidin oder NaH) verbesserten die Ausbeute dabei nicht. An das Boc-geschützte Chinacridon **29** wurde lithiiertes TIPS- oder TES-Acetylen addiert. Um das deprotonierte Additionsprodukt abzufangen wurde Methyljodid zugegeben. Im Rohprodukt wurde sowohl die erwartete Spezies **30** als auch eine einfach entschützte und aromatisierte Spezies **31** mittels  $^1\text{H-NMR}$  und Massenspektrometrie nachgewiesen. Diese Mischung wurde auf zwei Arten weiter umgesetzt: Einerseits wurde versucht, zuerst mit  $\text{SnCl}_2$  zu reduzieren, um zunächst die Methoxyfunktionen zu entfernen, andererseits wurde TFA zugegeben, um zuerst die Amine zu entschützen. Bei der Reduktion wurde ein lilafarbener Feststoff isoliert, der mittels Einkristallstrukturanalyse als ein chinoides, doppelt Boc-geschütztes und vollständig TIPS-ethynyliertes Diazapentacene **32a** identifiziert wurde (Schema 3, Abbildung 12). Es hat eine leichte Zickzack-Form und packt in einem Fischgräten-Motiv ohne  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen. Es absorbiert bei 555 nm (Abbildung 12c). Das Rohprodukt-Gemisch aus **30a** und **31a** konnte durch Zugabe von TFA bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min selektiv in das gewünschte Diazapentacene **1a** überführt werden. Diese Prozedur wurde erfolgreich auf die Darstellung des TES-Substituierten **1b** übertragen.

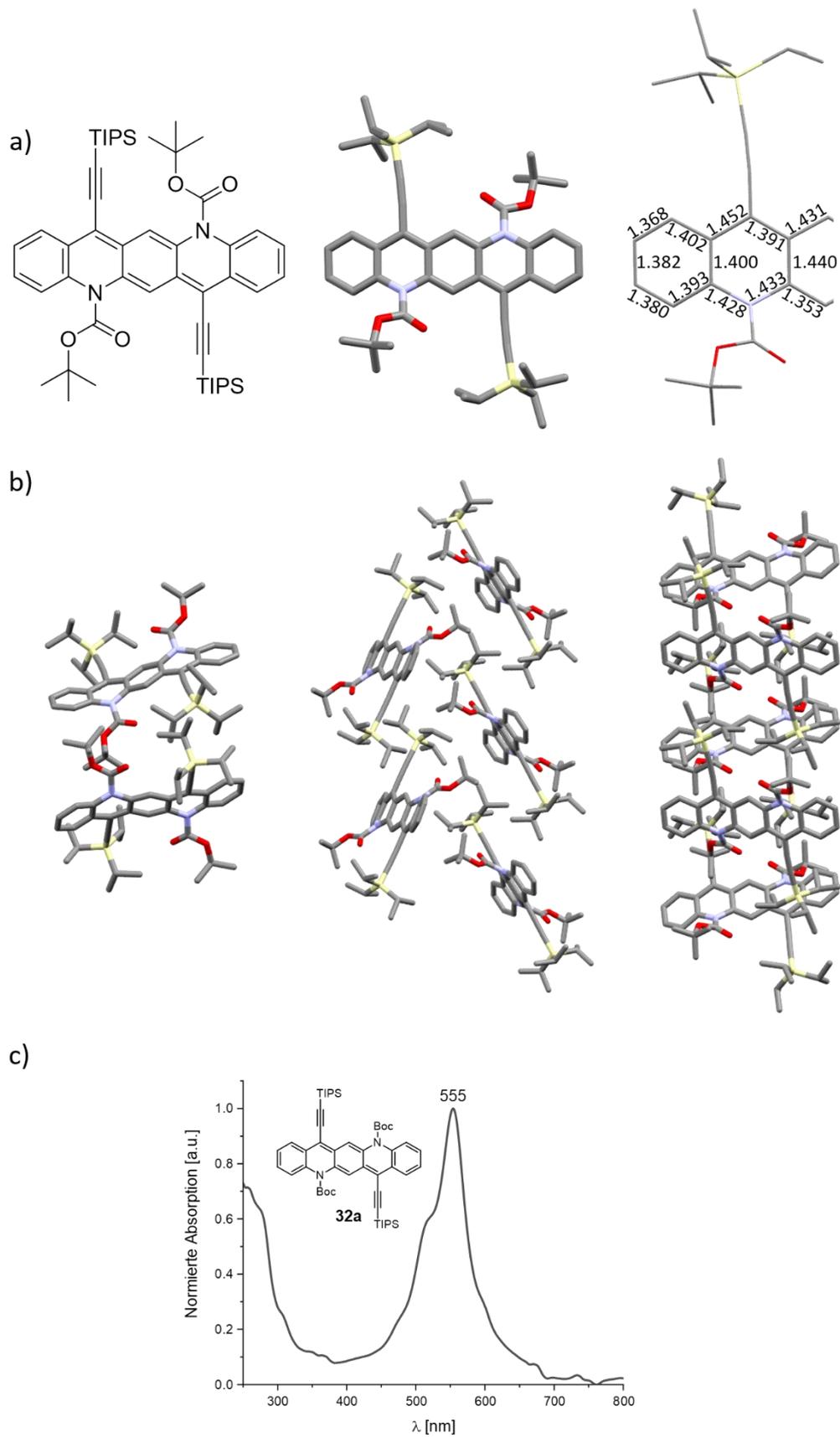
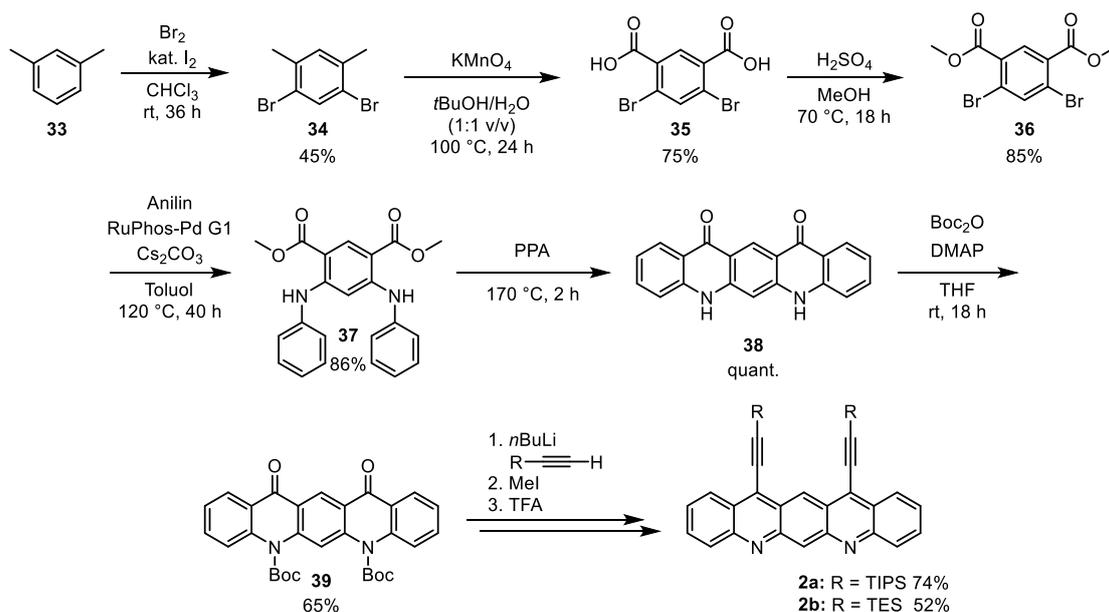


Abbildung 12. a) Valenzstruktur, Kristallstruktur und Bindungslängen der chinoiden Spezies **32a**. b) Packung von **32a** entlang der Zellachsen a (links), b (Mitte) und c (rechts). Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet. c) UV-Vis Spektrum von **32a** in *n*-Hexan.

### 3.1.3.2 *Cis*-Chinacridin



Schema 4. Syntheseroute zur Darstellung von **2a,b**.

Die *cis*-Diazapentacene **2a,b** wurden ausgehend von *meta*-Xylol synthetisiert (Schema 4). **34**<sup>54</sup>, **35**<sup>54</sup> und **36**<sup>55</sup> wurden analog zu Literatur hergestellt. Dimethyl-4,6-bis-anilino-isophthalat **37** wurde mittels einer Buchwald-Hartwig Kupplung in 86% Ausbeute aus **36** hergestellt. Der anschließende Ringschluss zu *cis*-Chinacridon **38** wurde in Polyphosphoriger Säure (PPA) bei  $170^\circ\text{C}$  durchgeführt. **38** wurde zuerst 1921 von Seidel *et al.* beschrieben.<sup>56</sup> Etwa 100 Jahre später wurde hiermit ein moderner synthetischer Zugang gefunden. Dieses Strukturmotiv fand lange keine Erwähnung, gerät aber seit neuestem wieder in den Blick der Wissenschaft.<sup>57,58</sup> Die folgenden Reaktionsschritte wurden analog zur Syntheseroute des *trans*-Isomers **1a** durchgeführt. Auch hier wurde bei der Alkinylierung ein einfach entschütztes Zwischenprodukt beobachtet. **2b** konnte aufgrund geringer Stabilität in Lösung bei Raumtemperatur nur isoliert werden, wenn die Aufreinigung unter Lichtausschluss bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde.

Die Verbindungen **1a,b** sowie **2a,b** sind dunkelblaue bis dunkelgrüne kristalline Feststoffe und sind bei  $5^\circ\text{C}$  im Dunkeln über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten stabil.

Die optoelektronischen Eigenschaften sind abhängig von der *cis-trans*-Isomerie, während die Substitution (TIPS vs. TES) erwartungsgemäß keinen Einfluss hat (Tabelle 1). Abbildung 13a vergleicht die Absorptionsspektren der TIPS-Substituierten Derivate in *n*-Hexan. Die p- und  $\alpha$ -Banden des schwach emittierenden **1a** sind scharf ( $\lambda_{\text{max,abs}} = 611\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max,em}} = 630\text{ nm}$ , s. Appendix Figure A83), während die Absorptionsbanden des nicht-emissiven **2a** verbreitert und um 20 nm rotverschoben sind ( $\lambda_{\text{max,abs}} = 631\text{ nm}$ ). Dieses Phänomen wird auch bei von Grimsdale *et al.* publizierten Systemen beobachtet.<sup>58</sup> Die erhöhte Signalbreite ist keine Konsequenz von Aggregation in Lösung. Dies wurde durch konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen bei Verdünnungen bis zu  $10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$  gezeigt (Abbildung 13b). Weiterhin wurde mithilfe von Diffusion-Ordered spectroscopy (DOSY)-NMR-Messungen (s. Appendix Figure A91) gezeigt, dass *cis*- und *trans*-Diazapentacene **1a** und **2a** ähnliche Diffusionskoeffizienten zeigen, was die Organisation der Moleküle in Lösung zusätzlich widerlegt.

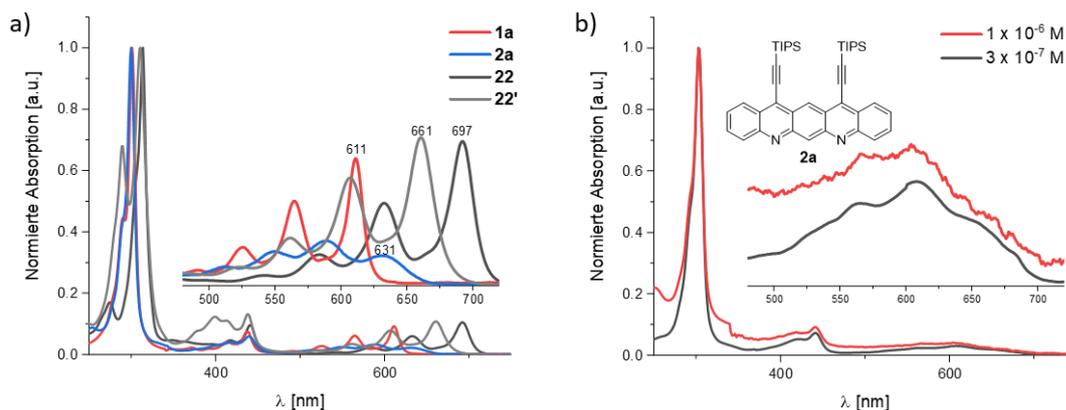


Abbildung 13. a) Normierte Absorptionsspektren von **1a**, **2a**, **22**, **22'** in *n*-Hexan. b) Normierte, konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen von **2a** in DCM.

Tabelle 1. Optische, elektrochemische and quantenchemische Daten der Verbindungen **1a,b**, **2a,b** sowie **22** und **22'**.

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] <sup>[a]</sup>	$\lambda_{\text{onset,abs}}$ [nm] <sup>[a]</sup>	Opt. Lücke [eV] <sup>[b]</sup>	$E^{(0/-)}$ [V] <sup>[c]</sup>	EA [eV] <sup>[d]</sup>	IP [eV] <sup>[e]</sup>	$E_{\text{LUMO, DFT}}$ [eV] <sup>[f]</sup>	$E_{\text{HOMO, DFT}}$ [eV] <sup>[f]</sup>	$\Delta E_{\text{DFT}}$ [eV]
<b>1a</b>	611	622	1.99	-1.24	-3.86	-5.85	-3.20	-5.27	2.06
<b>1b</b>	610	623	1.99	-1.18	-3.91	-5.90			
<b>2a</b>	631	659	1.88	-1.39	-3.70	-5.58	-3.31	-5.38	2.07
<b>2b</b>	637	662	1.87	-1.30	-3.79	-5.66			
<b>22</b>	697	709	1.74	-1.05	-3.75	-5.50	-3.42	-5.23	1.81
<b>22'</b>	661	681	1.82	-1.16	-3.64	-5.46			

[a] Absorptionsmessungen wurden in *n*-Hexan durchgeführt.  $\lambda_{\text{max,abs}}$  beschreibt die Lage des lokalen Absorptionsmaximums mit der größten Wellenlänge. [b] Aus  $\lambda_{\text{onset,abs}}$  berechnet. [c] Das erste mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestimmte Reduktionspotential (Messung in DCM with Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Elektrolyt gegen Fc/Fc<sup>+</sup> als internem Standard (-5.10 eV) mit einer Messgeschwindigkeit von 0.2 mV s<sup>-1</sup>). [d] Aus den ersten Reduktionspotentialen berechnet (EA = -5.10 eV -  $E^{(0/-)}$ ). [e] IP = EA - opt. Lücke. [f] Aus DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP); TIPS- bzw. TES-Gruppen wurden durch TMS-Gruppen ersetzt.

Die pyridinischen Diazaacen-Derivate sind stabil in verdünnten Lösungen bei Raumbedingungen, solange sie unter Lichtausschluss gelagert werden (Abbildung 15a,b). Unter Lichteinfluss unterscheiden sich die Stabilitäten dramatisch. Während die *trans*-Derivate **1a,b** innerhalb einer Stunde komplett zersetzt sind, dauert es bei den *cis*-Derivaten **2a,b** etwa drei Tage, bis sie vollständig zerfallen sind (Abbildung 15c,d). Dies stimmt mit den Beobachtungen von Grimsdale *et al.*<sup>58</sup> überein. Die Abbauprodukte wurden mittels HRMS als Sauerstoff-Addukte und/oder deren Zerfallsprodukte<sup>59</sup> identifiziert (s. Appendix Figure A92). Das TES-substituierte *cis*-Chinacridin **2b** wird beim Aufkonzentrieren einer Lösung durch eine thermisch erlaubte [4+2]-Zykloaddition zwischen einem Acetylen substituenten und dem zentralen Ring zum Dimer **40** abgebaut (Abbildung 14). Stabilitätsmessungen zeigen, dass dies bei Konzentrationen von 0.28 mg mL<sup>-1</sup> noch nicht stattfindet, jedoch aber bei Konzentrationen, die für die NMR-Spektroskopie verwendet wurden (> 8 mg mL<sup>-1</sup>). Dieser Zerfallsweg konnte dadurch unterdrückt werden, dass bei niedrigen Temperaturen < 0 °C gearbeitet wurde.

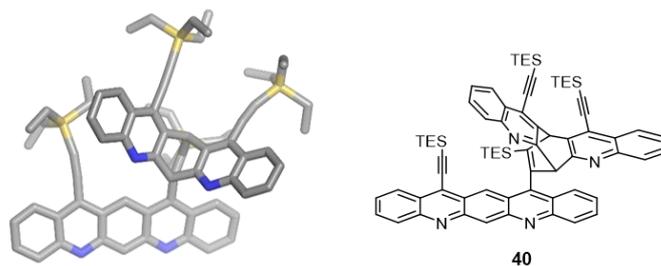


Abbildung 14. Kristallstruktur eines Abbauprodukts von **2b**, entstanden durch eine thermisch erlaubte [4+2]-Zykloaddition. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

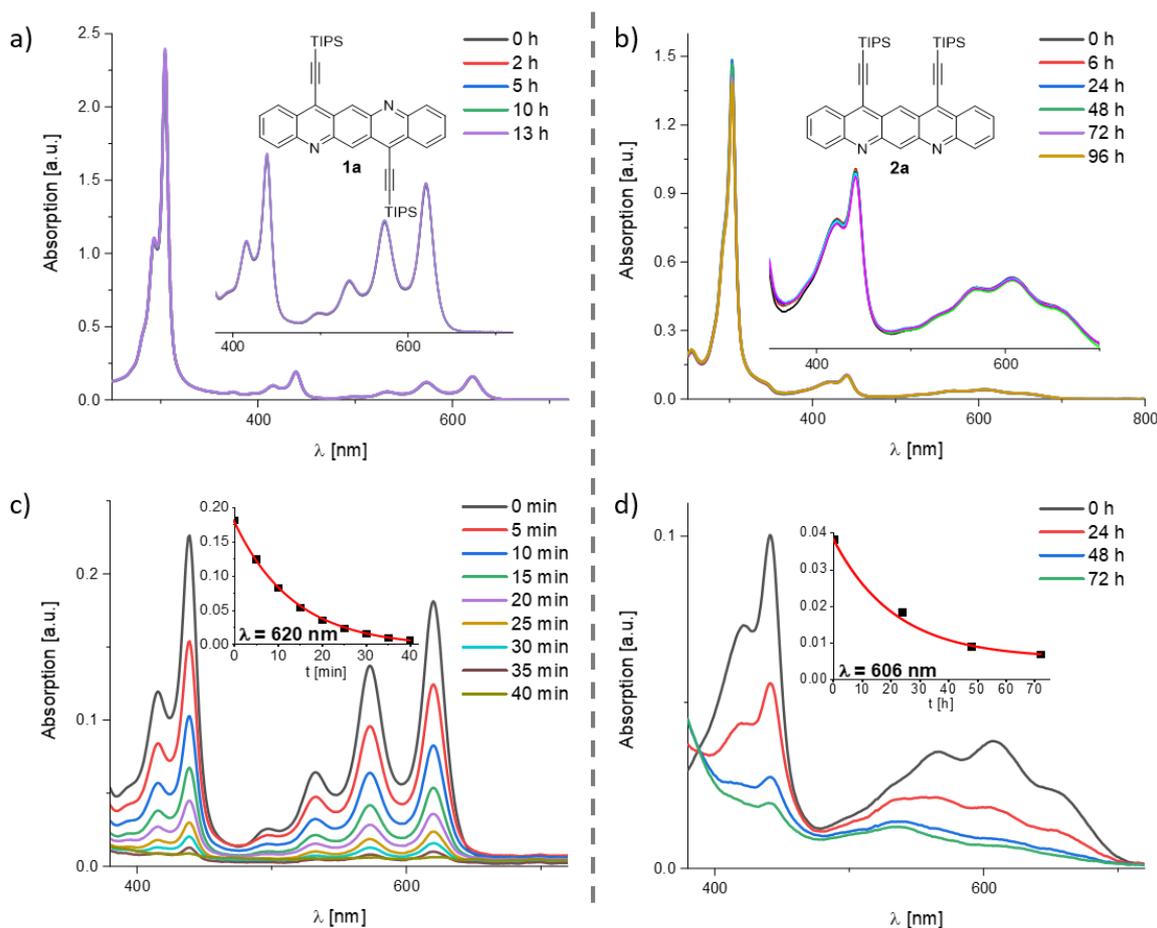
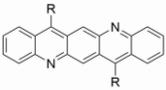
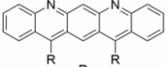
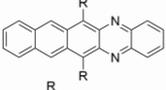
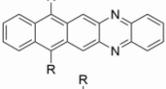
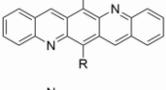
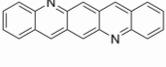
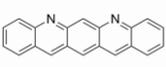
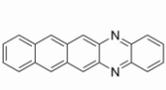
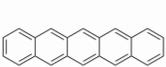
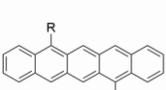
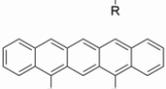
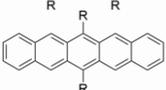
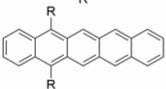


Abbildung 15. Stabilitätsmessungen von **1a** und **2a** in DCM. a), b): bei Raumbedingungen im Dunkeln und c), d): bei Raumbedingungen; das Inset zeigt die Abnahme des Absorptionsmaximums an der gegebenen Wellenlänge in Abhängigkeit von der Zeit.

Um den Einfluss der Konfiguration der Chinacridine **1** und **2** auf die optoelektronischen Eigenschaften herauszuarbeiten, wurden sie mit den konstitutionsisomeren Diazapentacenen **22** und **22'** verglichen (Abbildung 13). Die beschriebenen Verbindungen zeigen im Vergleich zu den Vergleichssubstanzen blauverschobene Absorptionen (Abbildung 13a; **22**:  $\lambda_{\text{max,abs}} = 697 \text{ nm}$ , **22'**:  $\lambda_{\text{max,abs}} = 661 \text{ nm}$ ). Eine quantenchemische Studie zeigt, dass der Unterschied in der optischen Lücke zwischen den pyrazinischen und den pyridinischen Azaacenen hauptsächlich auf die Position der Stickstoffatome im Rückgrat zurückzuführen ist (Tabelle 2).

Tabelle 2. Mithilfe von DFT vorhergesagte optoelektronische Eigenschaften verschiedener (Diaza-)Pentacene.

#	Verbindung	Strukturformel <sup>[a]</sup>	$E_{\text{LUMO, DFT}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$E_{\text{HOMO, DFT}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$\Delta E_{\text{DFT}}$	
					[eV]	[nm]
1	<b>1</b>		-3.20	-5.27	2.06	601
2	<b>2</b>		-3.31	-5.38	2.07	599
3	<b>22</b>		-3.42	-5.23	1.81	685
4	<b>22'</b>		-3.67	-5.27	1.91	649
5	<b>1-zentriert</b>		-3.34	-5.31	1.97	629
6	<b>1-unsub</b>		-3.13	-5.44	2.31	537
7	<b>2-unsub</b>		-3.13	-5.45	2.32	534
8	<b>22-unsub</b>		-3.23	-5.45	2.10	590
9	<b>Pentacene</b>		-2.71	-4.89	2.18	569
10	<b>1-nonaza</b>		-2.90	-4.87	1.97	629
11	<b>2-nonaza</b>		-2.95	-4.94	1.99	623
12	<b>22-nonaza</b>		-3.02	-4.92	1.90	652
13	<b>22'-nonaza</b>		-2.98	-4.93	1.95	636

<sup>[a]</sup> R = Trimethylsilylacetylen. <sup>[b]</sup> Erhalten aus quantenchemischen DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP).

Zur Interpretation der in Tabelle 2 dargestellten Daten wird angenommen, dass die Differenz der berechneten HOMO/LUMO-Energien mit der optischen Lücke gleichgesetzt und zur Diskussion in eine Wellenlänge übersetzt werden kann. Die durch die Rechnungen bestimmten optischen Lücken der synthetisierten Verbindungen stimmen mit Ausnahme der des *cis*-Derivats **2** im relativen Verhältnis zueinander sehr gut überein. Der Unterschied zwischen **1** und **22'** beträgt 48 nm (Tabelle 2, Einträge 1, 4), gemessen wurde ein Unterschied von 50 nm. Bei **22** und **22'** ist die Übereinstimmung des Unterschieds der optischen Lücken zwischen Messung und Theorie mit einem Abstand von 36 nm perfekt (Tabelle 2, Einträge 3, 4). Die Reihe der unsubstituierten Acene (Einträge 6-9) zeigt, dass sich pyridinische und pyrazinische Azaacene signifikant unterscheiden. Die pyridinischen Azaacenderivate (Einträge 6, 7) zeigen im Vergleich zum unsubstituierten Pentacene (Eintrag 9) eine Vergrößerung der optischen Lücke. Ein pyrazinisches Azaacene (Eintrag 8) dagegen zeigt im Vergleich zu Pentacene eine

verkleinerte optische Lücke. Ethinylsubstituierte, stickstofffreie Pentacene (Einträge 10-13) zeigen alle den Trend zur Verringerung der optischen Lücke, wobei das Analogon zu **22** die geringste Lücke aufweist.

Das Verteilen der Ethinylsubstituenten bzw. der Stickstoffatome auf mehrere Ringe (Tabelle 2, Einträge 1-2, 5-7, 10-11) führt hierbei im Vergleich zur jeweilig isomeren doppelten Substitution an einem Benzolring (Tabelle 2, Einträge 3-4, 8, 12-13) zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Insgesamt unterscheiden sich die in unterschiedlichen Ethinylkonfigurationen berechneten, stickstofffreien Acene um maximal 29 nm in ihren berechneten optischen Lücken. Dies ist ein kleinerer Unterschied als zwischen mit unterschiedlichen Stickstoffkonfigurationen berechneten Diazapentacenen ohne Ethinylsubstituenten ( $\Delta\Delta E_{\text{DFT}} \leq 56$  nm). Demnach ist der Einfluss der Stickstoffkonfiguration größer als der der Ethinylkonfiguration.

Im direkten Vergleich der verschieden substituierten *cis*- und *trans*-Isomere (Tabelle 2, Einträge 1&2, 6&7, 10&11) wird deutlich, dass für alle Einträge mit *cis*-Konfiguration (Einträge 2, 7, 11) eine leicht niedrigere maximale Absorption berechnet wird als für die regioisomeren *trans*-konfigurierten (Einträge 1, 6, 10). Dies ist nicht im Einklang mit den gemessenen Werten und kann nicht abschließend erklärt werden.

Die Art des Ethinylsubstituenten übt keinen Einfluss auf die Lage der cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxprozesse aus (s. Appendix, Figure A93). *Trans*-Diazapentacene **1a** (-1.24 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>, CV) und *cis*-Diazapentacene **2a** (-1.39 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>, CV) werden weniger leicht reduziert als **22** (-1.05 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>, CV). Dabei sind die *trans*-Isomere elektronenärmer als die *cis*-Isomere. Es ergibt sich eine Reihenfolge der Reduktionspotentiale: **22** > **22'** > **1(trans)** > **2(cis)**.

**1a,b** packen in eindimensionalen, treppenförmigen Stapeln, wobei die Variation der Größe des Silylsubstituenten keinen Einfluss auf die Packung hat (Abbildung 16). Die  $\pi$ - $\pi$ -Abstände liegen bei 3.47 Å für **1a** und bei 3.48 Å für **1b**. Im Fall der *cis*-Chinacridine spielt die Größe der Silylsubstituenten hingegen eine bestimmende Rolle bei der Festkörperpackung: Das TIPS-substituierte Derivat **2a** packt in gestapelten Dimeren, die untereinander keine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zeigen, während das TES-substituierte Derivat **2b** in einem Dimer-Fischgrätenmotiv kristallisiert. Dabei beträgt der  $\pi$ - $\pi$ -Abstand innerhalb eines Dimers 3.33 Å und 3.52 Å zwischen Dimeren. Gleichzeitig ist der Versatz der benachbarten Moleküle für dieses Derivat am kleinsten, sodass sich diese Packung am besten für den Einsatz in organischen Dünnschichttransistoren eignet. Es ist zu erwarten, dass dieses Molekül bei einer Tropfbeschichtung teilweise dimerisiert und die Filmbildung damit beeinträchtigt, weswegen in Folge dieses Projekts die Synthese eines Tetraazapentacens mit gleicher Konstitution und, so die Hoffnung, gleicher Morphologie im Festkörper angestrengt wurde.

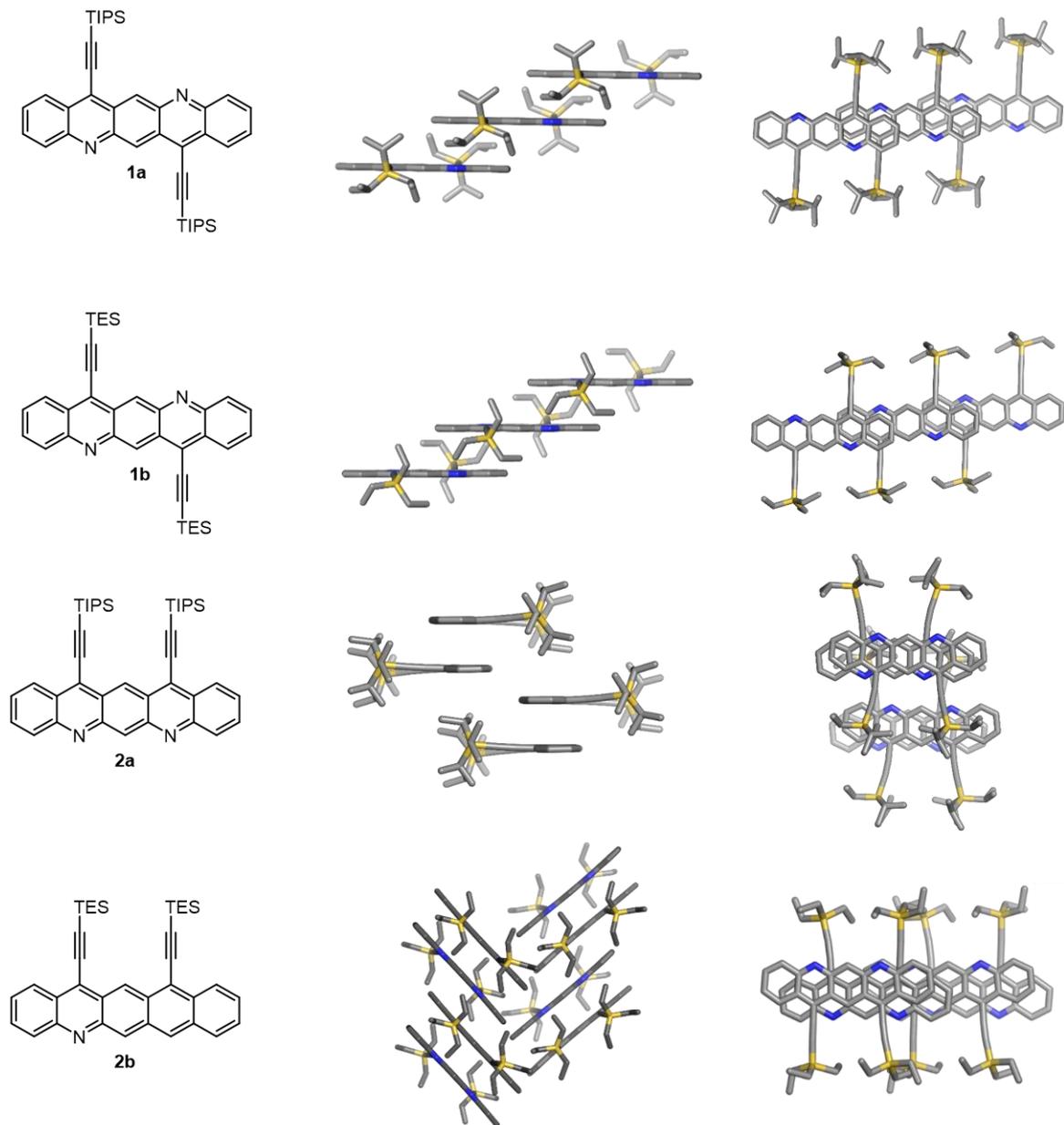


Abbildung 16. Festkörperpackung der Chinacridine **1a,b** und **2a,b** in Seitenansicht (Mitte) und Draufsicht (rechts). Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

### 3.1.4 Tetraazapentacene

Eine einfache Möglichkeit, die Stabilität der in Kapitel 1.1 vorgestellten Diazapentacene zu verbessern, besteht darin, den zentralen Benzolring durch einen Pyrazinring auszutauschen (Abbildung 17). Dadurch steht dieser nicht mehr für Diels-Alder-artige Reaktionen zur Verfügung, die als Zerfallsweg für **2b** identifiziert wurden. Gleichzeitig erhöhen die zusätzlichen Stickstoffatome im Rückgrat die Elektronenaffinität; So könnten die Tetraazapentacene **27** und **41** potentiell als n-Typ Halbleiter eingesetzt werden. Es wurde eine retrosynthetische Analyse durchgeführt, um die Synthesestrategie abzuwägen. Sinnvolle retrosynthetische Schnitte können dabei entweder am oder im Pyrazinring gesetzt werden (Schema 5).

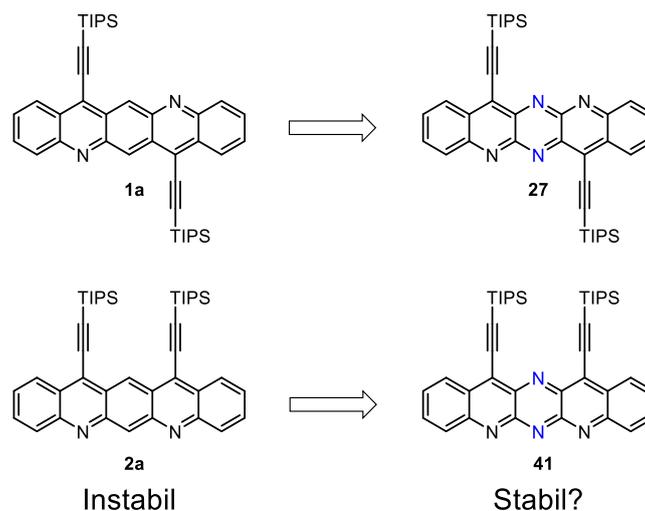
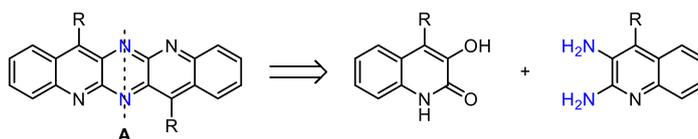
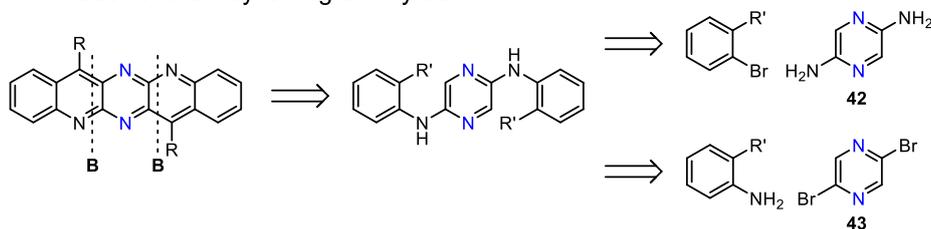


Abbildung 17. Stabilisierungsstrategie für die in Kapitel 1.1 vorgestellten Verbindungen.

#### A: Aufbau des zentralen Pyrazinrings



#### B: Friedel-Crafts Acylierung am Pyrazin



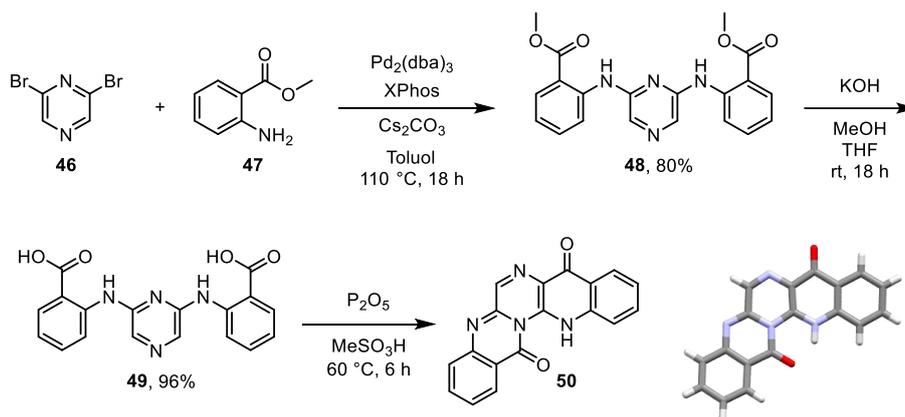
#### C: Friedel-Crafts Acylierung am Substituenten



Schema 5. Auszug aus der retrosynthetischen Analyse zum Aufbau von **27** und **41**.

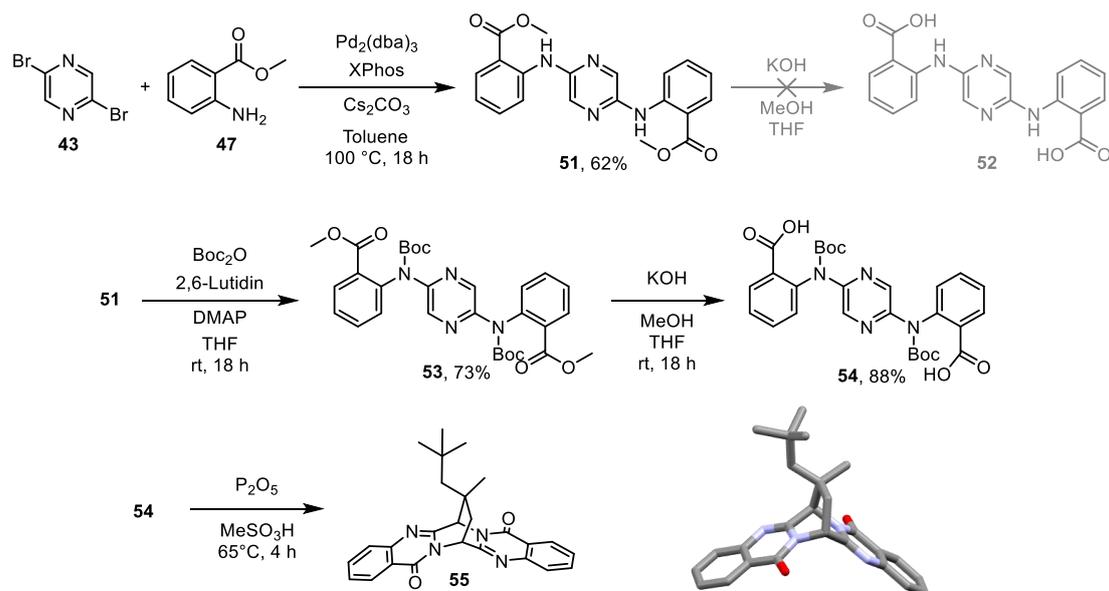
Die Route über den retrosynthetischen Schnitt an A sollte eine Mischung des *cis*- als auch des *trans*-Tetraazapentacens liefern (Schema 5). Die Ausgangsmaterialien für diese Route sind jedoch nicht beschrieben. Daher wurde die Synthesestrategie über intramolekulare Friedel-Crafts Acylierungen verfolgt. Es kann entweder von einem Pyrazin ausgegangen werden, das mit in Friedel-Crafts Reaktionen aktiven Gruppen substituiert ist (Schema 5, B) oder das selbst solche Gruppen trägt (Schema 5, C). Die Syntheseroute mit synthetischem Schnitt an B wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Julian Haas bearbeitet (Schema 6).

### 3.1.4.1 Ringschluss von außen



Schema 6. Versuchte Synthese von **41** und die Kristallstruktur des resultierenden Produkts **50**.

Das kommerziell erhältliche 2,6-Dibrompyrazin **46** wurde mit Methylantranilat **47** in einer Buchwald-Hartwig Kupplung mit Ausbeuten von bis zu 80% umgesetzt. Testversuche zum Ringschluss mit dem Diester **48** in PPA oder Eaton's Reagenz zeigten keinen Umsatz. Daher wurde die Reaktivität der Substanz durch eine Verseifung erhöht. Die Verseifung verlief quantitativ, es konnten 96% des Produkts isoliert werden. Beim Ringschluss wurde in Anlehnung an das *cis*-Chinacridon **38** ein stark gefärbter Feststoff erwartet, jedoch blieb die Reaktionsmischung hellgelb. *Via* Dünnschichtchromatographie und Massenspektrometrie eines Aliquots wurde jedoch vollständiger Umsatz des Startmaterials in eine Spezies mit der erwarteten Masse bestätigt. Die geringe Löslichkeit des Produkts erschwerte eine säulenchromatographische Aufreinigung, sodass keine Reifraktion erhalten werden konnte. Mittels Dampfdiffusion von Hexan in eine Lösung von verunreinigtem **50** in DCM wurden für die Röntgenkristallographie geeignete Kristalle gewonnen und die Struktur aufgeklärt. Einer der beiden Ringschlüsse fand am Stickstoffatom des Pyrazinrings statt, um ein Amid zu bilden. Dafür ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms verantwortlich, das bevorzugt mit dem intermediär gebildeten Carbokation reagiert. Dabei wird die Aromatizität des Pyrazinrings zerstört.



Schema 7. Versuchte Synthese von **27** und die Kristallstruktur des resultierenden Produkts **55**. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

Die Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,5-Dibrompyrazin **43** sollten analog verlaufen (Schema 7). **51** wurde mittels Buchwald-Hartwig Aminierung von **43** mit **47** in Ausbeuten von 62% hergestellt. Die Verseifung mit KOH und Methanol in THF führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt. Es wurde eine Mischung vieler verschiedener Verbindungen erhalten, die nicht weiter analysiert wurde. Es wird vermutet, dass die Protonen der sekundären Aminfunktionen von **52** unter den gewählten Reaktionsbedingungen deprotoniert werden. Diese aktivierten Amine können mit den Esterfunktionen reagieren und eine Vielzahl von (oligomeren) Amiden bilden. Mit Boc-anhydrid, 2,6-Lutidin und DMAP in THF wurden die störenden Amine in 68% Ausbeute geschützt. Die resultierende Verbindung **53** konnte in Ausbeuten von 88% verseift werden. Da sowohl der Ringschluss als auch die Entschützung der Boc-Schutzgruppen im Säuren abläuft, wurde **54** direkt mit Eaton's Reagenz zur Reaktion gebracht, in der Hoffnung, die Entschützung und den Ringschluss in einem Schritt zu realisieren. Auch hier konnte ein blassgelber Feststoff erhalten werden, dessen Löslichkeit besser war, als die von **50**. Die unerwartete Struktur konnte röntgenkristallographisch aufgeklärt werden. Das formale 1,4,4-Trimethylpenten, das in einer Diels-Alder Reaktion mit dem Pyrazin reagierte, muss aus den abgespaltenen *tert*-Butylgruppen hervorgegangen sein. Wieder wurden die Stickstoffatome den benachbarten Kohlenstoffatomen selektiv vorgezogen.

Aus den vergeblichen Versuchen wurde geschlossen, dass ein Carbokation-mediierter Ringschluss an einem Pyrazin von außen nicht zum Erfolg führen kann. Ein *in-situ* generiertes Carbokation wird immer bevorzugt mit dem elektronenreicheren Stickstoffatom reagieren. Daher wurde in der Folge versucht, das System von innen heraus aufzubauen.

### 3.1.4.2 Ringschluss von innen

Da halogenierte Pyrazindicarbonsäuren synthetisch nicht beschrieben sind wurde versucht, die Synthesestrategie von Gorman *et al.*<sup>60</sup> zu erweitern (Abbildung 18). 2019 beschrieben sie die Synthese des zu Verbindung **1** ähnlichen Diaminopentacens **57** ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-dicyanobenzol. Der Ringschluss der aminierten Zwischenstufe **56** erfolgt durch die Zugabe von Trifluormethansulfonsäure (TfOH), die stark genug ist, um die Cyanogruppe zu protonieren. Das intermediär gebildete Carbokation wird nun vom benachbarten Benzolring angegriffen und der Ring unter Ausbildung einer Aminofunktion geschlossen.

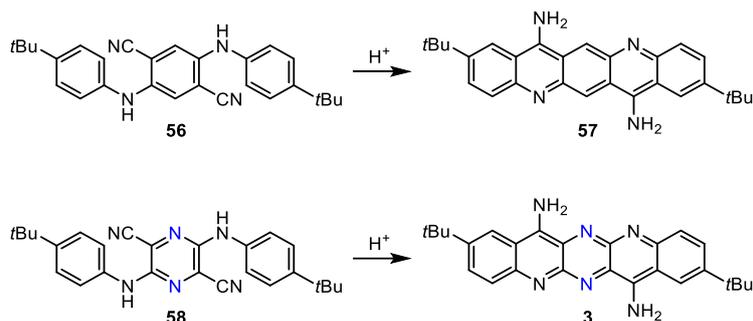
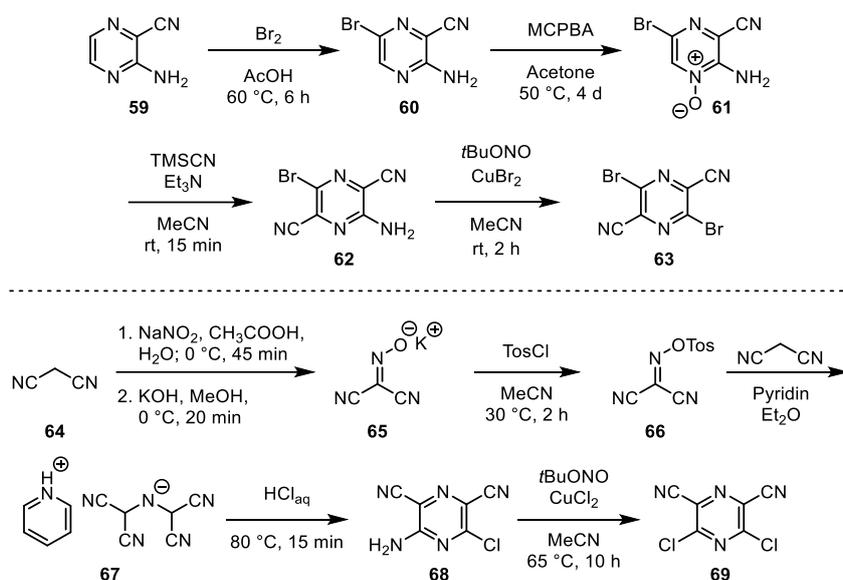


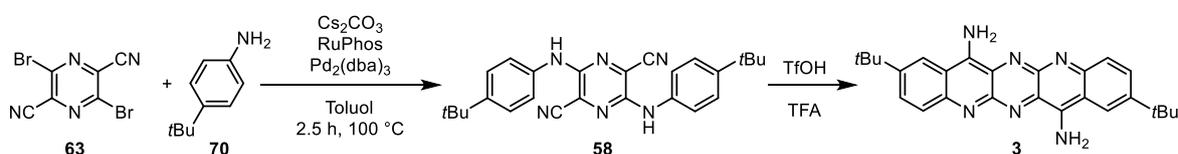
Abbildung 18. Oben: Synthesestrategie von Gorman *et al.* Unten: Abgewandelte Synthese zu einem Tetraazapentacen.



Schema 8. Synthese von Dicyanodihalopyrazinen **63** und **69**.

Halogenierte *cis*-<sup>61</sup> und *trans*-<sup>62</sup> Dicyanopyrazine sind bekannt und wurden von Kerstin Brödner nach den Literaturvorschriften hergestellt (Schema 8). Beide Syntheserouten sind gut skalierbar.

Um die Route zu erproben, wurde zunächst das *tert*-butylsubstituierte *trans*-Tetraazapentacen als Zielmolekül definiert, um Löslichkeitsproblemen vorzubeugen (Schema 9). Bei der Buchwald Hartwig-Kupplung von **63** mit 4-*tert*-Butylanilin wurden verschiedene Reaktionsbedingungen evaluiert. Von den verwendeten Palladiumliganden RuPhos, *rac*-BINAP, *Tetrakis*-Triphenylphosphin-Palladium(0) und Tritolylphosphin konnte die beste Ausbeute mit RuPhos und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> als Palladiumquelle erzielt werden. Das Hauptprodukt der Reaktion war jedoch nicht die gewünschte Verbindung. <sup>1</sup>H-NMR und massenspektrometrische Analysen zeigten, dass zusätzliche Anilin-Moleküle an das Zielmolekül addierten. Durch eine Verringerung des Überschusses an *tert*-Butylanilin in der Reaktionsmischung und Reduktion der Reaktionstemperatur von 100 °C auf Raumtemperatur wurde die Selektivität der Reaktion gesteigert. Weiterhin war die portionsweise Zugabe des *tert*-Butylanilins eine Möglichkeit, die für die Nebenreaktion zur Verfügung stehende Menge möglichst klein zu halten. So konnte die Ausbeute der Reaktion von rund 10% auf 35% gesteigert werden.



Schema 9. Synthese von *trans*-Diaminotetraazapentacen **3**.

Der Ringschluss von **58** wurde zunächst mit milderen Bedingungen als den von Gorman *et al.* beschrieben versucht. Trifluoressigsäure oder eine 4 M Lösung von Salzsäure in trockenem Dioxan führten selbst unter Reflux nicht zu einer Reaktion. Erst die Zugabe von TfOH führte zu einem sofortigen Farbumschlag von Rot zu Lila. Wie von Gorman *et al.* empfohlen wurde eine Mischung von TFA und TfOH verwendet. Wurde die Reaktionsmischung bei 40 °C gerührt und abgebrochen, sobald kein Startmaterial mehr per Dünnschichtchromatographie detektierbar war, konnte die Reaktion nach einmaligem Ringschluss gestoppt und das lösliche, rote Produkt **71** isoliert werden (Abbildung 19, Links). Demnach deaktiviert der erste Ringschluss das Molekül gegenüber einem Zweiten. Wurde jedoch auf 65 °C erhitzt, färbte sich die lila bis dunkelrote Lösung langsam grünlich, bis ein jadegrüner Ton erreicht war.

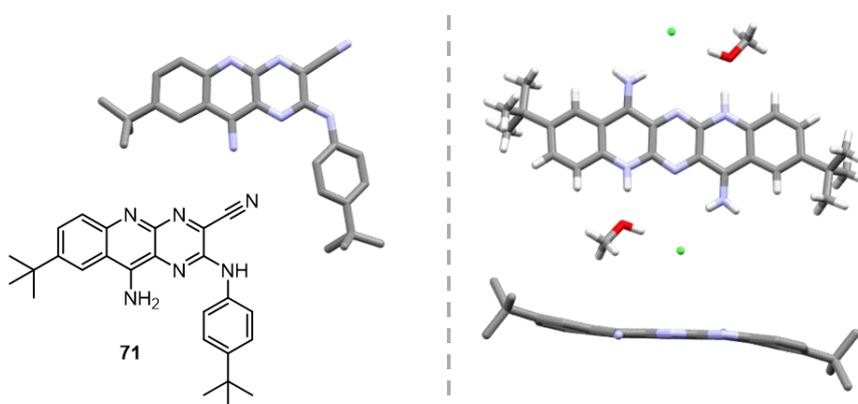


Abbildung 19. Links: Valenz- und Kristallstruktur der einfach geschlossenen Zwischenstufe **71**; Rechts: Kristallstruktur des zweifachen Hydrochlorids von **3** mit co-kristallisierten Chlorid-Gegenionen und Methanol. Wasserstoffatome wurden teilweise zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

Wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und neutralisiert, fiel ein tiefblauer Feststoff aus. Dieser war nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser, Methanol und DCM reines Produkt. Verbindung **3** ist trotz der *tert*-Butylgruppen in Dichlormethan, Chloroform, Methanol und Toluol unlöslich und lässt sich nur in Verbindung mit einer Säure gut in Lösung bringen. In Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMAc) können verdünnte Lösungen hergestellt werden. Dies wird auf starke Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt. Wenn **3** in 4 M Chlorwasserstoff in trockenem Methanol gelöst und dann durch Eintropfen in Diethylether als Hydrochlorid ausgefällt wird, ist es auch in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril löslich. Mittels Dampfdiffusion von Diethylether in eine Lösung des Hydrochlorids von **3** in Methanol wurden Kristalle erhalten, die röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 19, Rechts).

Es ist zu erkennen, dass die pyridinischen Stickstoffatome protoniert werden. Das Dikation ist leicht gebogen. Lösungen von **3** in Ameisensäure sind tiefblau. In Ameisensäure gelöst zeigt **3** bei Raumbedingungen über mehrere Monate keine Zeichen von Zersetzung (s. Appendix, Figure A88). Die Stabilisierung von **1** und **2** kann also über das Einführen von Stickstoff in den zentralen Ring erfolgen. UV-Vis Messungen von **3** in Ameisensäure (Abbildung 20) zeigen, dass die Verbindung in ihrem kationischen Zustand ein Absorptionsmaximum bei 636 nm und für die Acene typische p-Banden oder „Acenfinger“-Struktur im Absorptionsprofil aufweist. Lösungen von **3** in Dimethylacetamid (DMAc) weisen eine schwache, graublau bis lila Farbe auf. Im Vergleich zu einer Lösung in Ameisensäure ist die langwelligste Absorption um 37 nm blauverschoben. Im basischen Lösungsmittel Pyridin ist die Löslichkeit von **3** besser, das hier nicht gezeigte Absorptionsspektrum ist jedoch so gut wie identisch zu einer Lösung in DMAc (s. Appendix Figure A89). Pyridin ist demnach nicht basisch genug, um **3** zu deprotonieren. Eine Zugabe von NaH zu einer Lösung von **3** in trockenem, entgastem DMAc führt zu einem Farbumschlag in ein blasses grün. Im UV-Vis-Spektrum zeigt sich dies in einer über 100 nm bathochrom verschobenen, extrem verbreiterten Absorptionsbande. Der Onset der Absorption liegt bei 878 nm. Weder in sauren, neutralen noch in basischen Lösungsmitteln konnte eine Fluoreszenz nachgewiesen werden.

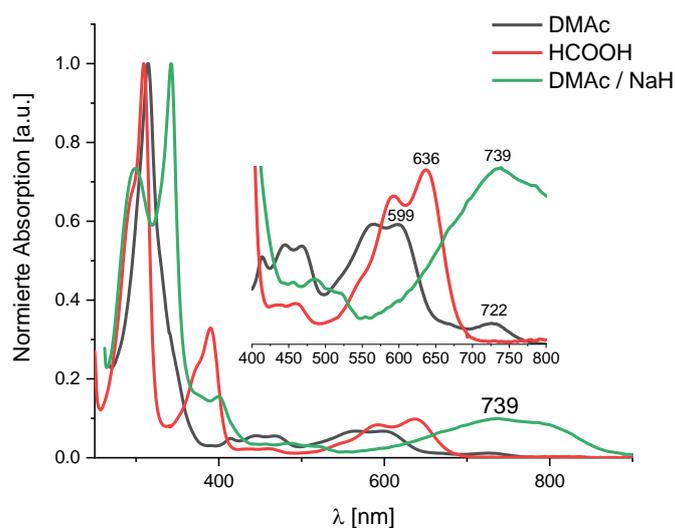
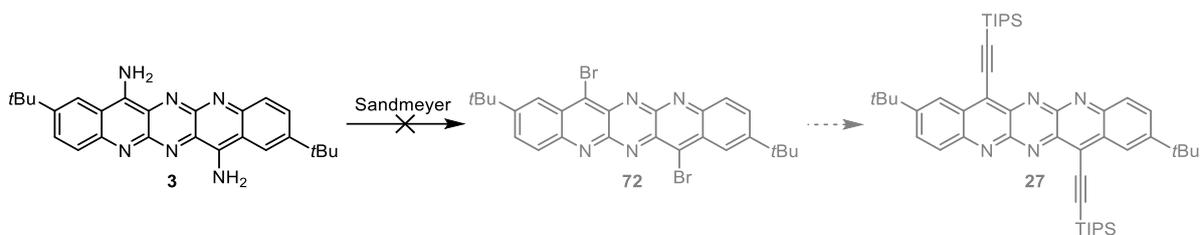


Abbildung 20. Absorptionsspektren von **3** in verschiedenen Lösungsmitteln.



Schema 10. Versuchte Synthese von TIPS-Tetraazapentacen **27**.

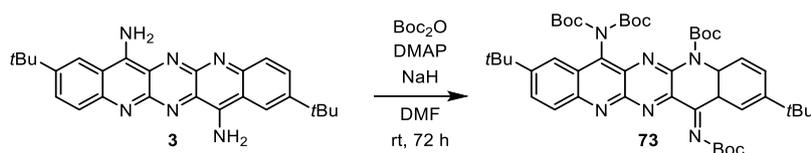
Vom Diaminotetraazapentacen **3** sollte eine Sandmeyer-Reaktion gefolgt von einer Stille-Kupplung zum Zielmolekül **27** führen (Schema 10). Leider führte keine der gewählten Reaktionsbedingungen zur Bildung des Dibromids **72** (Tabelle 3). In wässrigen Reaktionsbedingungen wird dies auf die mangelnde Löslichkeit des Startmaterials zurückgeführt.

Tabelle 3. Getestete Bedingungen für die Sandmeyer-Reaktion. Allen Reaktionen wurden 4 Äquivalente Kupfer-(I)-Bromid zugesetzt.

#	Lösungsmittel	Diazotierungsmittel	Temperatur [°C]
1	DMSO	KNO <sub>2</sub> /HBr	50
2	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>2</sub> /HBr	0 - 70
3	H <sub>2</sub> O/HCOOH	NaNO <sub>2</sub> /HBr	0 - 65
4	HCOOH	tBuONO	60
5	DMF	tBuONO	65
6	DMF	NOBF <sub>4</sub>	100
7	DMF/MeCN	NOBF <sub>4</sub>	100

Das Startmaterial **3** konnte für die Tabelleneinträge 1-5 fast quantitativ zurückgewonnen werden. Dies zeigt, dass die Diazotierung von **3** nicht stattfindet. Wenn NOBF<sub>4</sub> als Diazotierungsmittel eingesetzt wird, wird kein Startmaterial zurückgewonnen. Es konnte jedoch auch kein Produkt nachgewiesen werden.

Um die Löslichkeit von **3** zu erhöhen, sollte eine Boc-Schützung der Amine durchgeführt werden (Schema 11). Dafür wurde das Startmaterial in DMF suspendiert, mit NaH deprotoniert und mit DMAP und einem Überschuss Boc-Anhydrid zur Reaktion gebracht. Das nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 80% Ausbeute erhaltene Produkt ist ein roter Feststoff, der in allen getesteten Lösungsmitteln (DCM, Chloroform, THF, *n*-Hexan, Acetonitril, Methanol) löslich ist. Es entsteht das asymmetrische Produkt **73** mit insgesamt sechs *tert*-Butylgruppen. Die langwelligste Absorption des einfach aromatisierten **73** ist im Vergleich zu **3** 56 nm hypsochrom verschoben (Abbildung 21). Dies unterstützt die These, dass **3** in Lösung tautomerisiert vorliegt.



Schema 11. Boc Schützung des Diaminotetraazapentacens **3**.

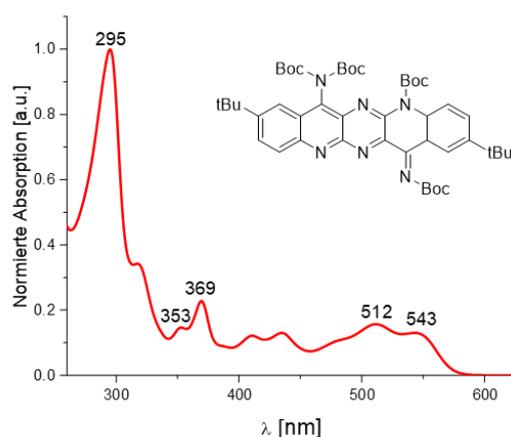
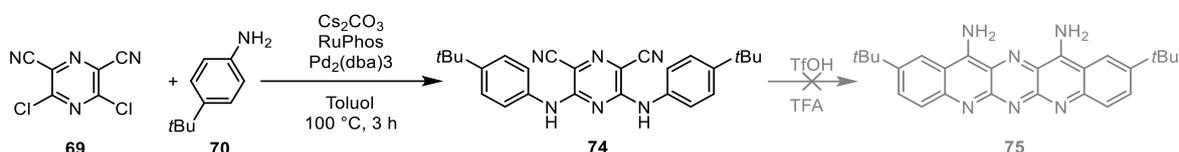


Abbildung 21. Absorptionsspektrum des Boc-geschützten Diaminotetraazapentacens **73** in *n*-Hexan.



Schema 12. Versuchte Synthese von *cis*-Diaminotetraazapentacenen.

Von den für die Buchwald-Hartwig Kupplung von 2,6-Dichlor-3,5-dicyanopyrazin **69** mit 4-*tert*-Butylanilin getesteten Palladiumliganden RuPhos, BINAP, *Tetrakis*-Triphenylphosphin-Palladium(0) und Tritolylphosphin konnten die beste Ausbeute mit *Tetrakis*-Triphenylphosphin-Palladium(0) oder RuPhos und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> als Palladiumquelle erzielt werden (Schema 12). Im Laufe der Versuche konnte das Hauptprodukt der Reaktion **76** aufgereinigt und kristallisiert werden (Abbildung 22). Unter Bildung eines Amidins addiert dabei eine *tert*-Butylanilineinheit an eine Cyanogruppe des Zielmoleküls. Es wurde versucht, die Bildung von **76** zu vermeiden, indem Stöchiometrie und Temperatur angepasst wurden. Obwohl die Formation des Nebenprodukts durch die Verringerung des Überschusses an Anilin weitgehend unterdrückt werden konnte, wurde die Ausbeute dadurch kaum gesteigert. Auch die Verringerung der Reaktionstemperatur von 100 °C auf Raumtemperatur verhinderte die Bildung von **76** nicht. Die Ausbeute des Zielmoleküls **74** konnte im Laufe der Optimierungen von 15% auf 28% gesteigert werden. Der Ringschluss von **74** wurde mit den für **58** gefundenen Bedingungen versucht. Es konnte kein vollständig geschlossenes Cyclisierungsprodukt nachgewiesen werden.

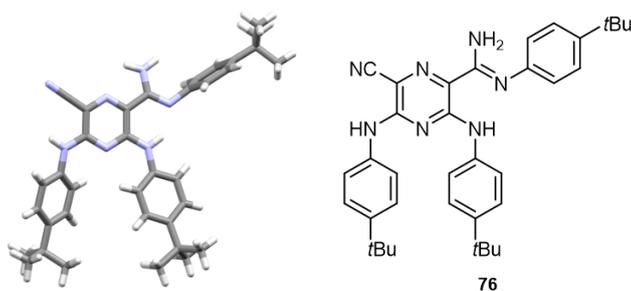
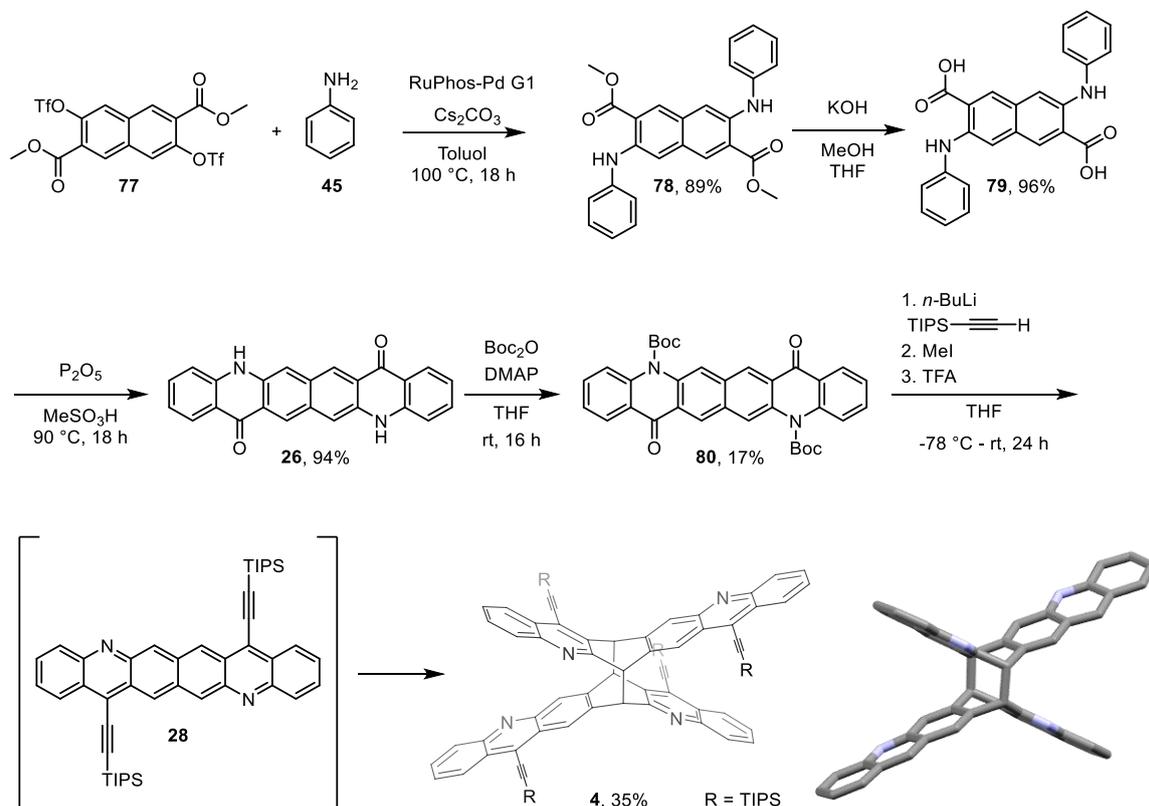


Abbildung 22. Kristallstruktur und Strukturformel von **76**.

### 3.1.5 Diazahexacene

Um die Eigenschaften eines zu **1a** homologen Hexacens zu untersuchen, wurde die Synthese von **28** angestrebt (Schema 13). Wichtig ist, von einem Zentralbaustein auszugehen, der die für die Zyklisierung notwendige funktionelle Gruppe trägt, um gewinkelte Produkte zu vermeiden. Der von Sirringhaus *et al.*<sup>63</sup> beschriebene Baustein **77** wurde von Kerstin Brödner zur Verfügung gestellt.



Schema 13. Versuchte Synthese des Diazahexacens **28** und die Kristallstruktur des resultierenden [4+4]-Zykloadditionsprodukts **4**. TIPS-ethinyl-Gruppen und Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

Die im ersten Schritt durchgeführte Buchwald-Hartwig Kupplung mit Anilin wurde mit RuPhos-Pd-G1 und Cäsiumcarbonat in Toluol mit Ausbeuten von 89% durchgeführt. **78** ist ein weinroter Feststoff, der in einer Verseifung mit KOH in Methanol/THF in quantitativer Ausbeute zu einem tiefblauen Feststoff **79** umgesetzt wurde. Der Ringschluss mit Eaton's Reagenz bei 90 °C über Nacht lieferte **26** in isolierten Ausbeuten von bis zu 94% als einen petrolfarbenen Feststoff. Dieser ist schlecht löslich. In DMF liegt das langwelligste Absorptionsmaximum von Hexacridon **26** bei 591 nm (Abbildung 23, Rechts). Damit liegt es in der Größenordnung von TIPS-Diazatetracen<sup>64</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 571$  nm) und dessen halogenierten Derivaten<sup>65</sup>. Es ist eine Acenfingerstruktur zu erkennen; demnach liegt das Hexacridon in einem tautomerisierten Zustand vor. Absorptionmessungen in Schwefelsäure zeigen, dass das Kation von **26** als vollständig durchkonjugiertes Acen vorliegt. Die *p*-Banden sind im Vergleich zur Neutralverbindung um 138 nm bathochrom verschoben (Abbildung 23, Links). Das langwelligste Absorptionsmaximum des Kations von **26** ist mit  $\lambda_{\text{max}} = 729$  nm im Vergleich zum Kation von *trans*-Chinacridon **24** um 131 nm bathochrom verschoben. Es liegt damit in der gleichen Größenordnung wie ein ethynyliertes, stickstofffreies Hexacen<sup>66</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 738$  nm) oder ethynylierte Tetraazapentacene ( $\lambda_{\text{max}} = 681^{19}$ -747<sup>67</sup> nm). Es ist im Vergleich zu ethynylierten Diazapentacenen<sup>68</sup> um etwa

30-70 nm bathochrom ( $\lambda_{\max} = 661\text{-}697\text{ nm}$ ) und zum ethinyliertem Diazahexacen **23**<sup>69</sup> ( $\lambda_{\max} = 799\text{ nm}$ ; vgl. Abbildung 11) um 70 nm hypsochrom verschoben.

Quantenchemische Rechnungen zu HOMO-LUMO-Lücken der verschiedenen Tautomere von **26** in der Gasphase zeigen, dass für das Bisacridon eine langwelligste Absorption von ca. 450 nm zu erwarten ist (Tabelle 4, Eintrag 1). Da die bestimmte optische Lücke mit einem Onset von 619 nm zwischen den berechneten optischen Lücken der Tautomere **26**<sub>NHOH</sub> (527 nm) und **26**<sub>OHOH</sub> (666 nm) liegt (vgl. Schema 14; Tabelle 4, Einträge 2, 3), steht zu vermuten, dass in Lösung mindestens eine Tautomerisierung stattfindet.

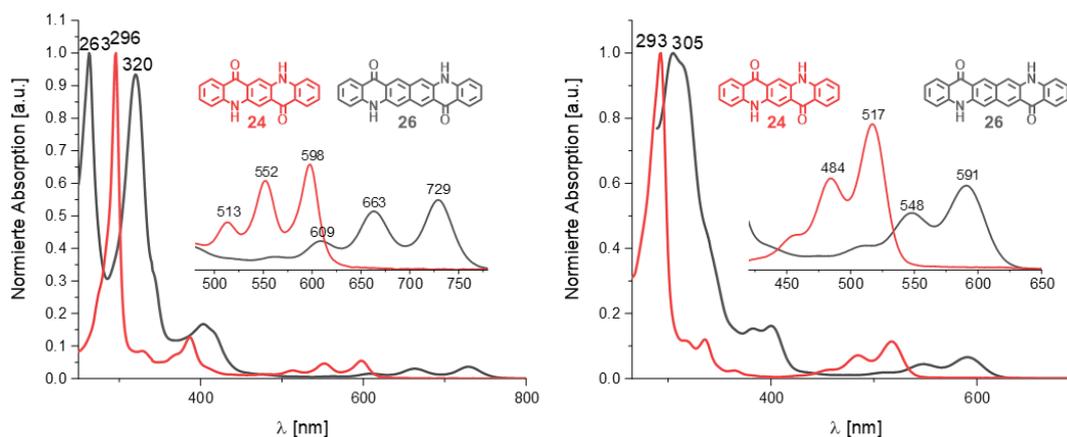


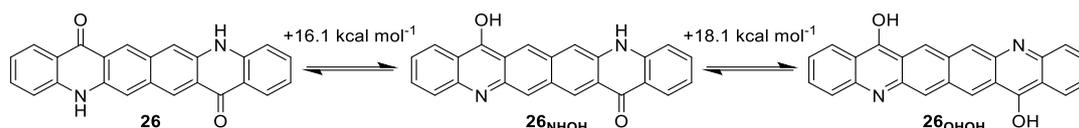
Abbildung 23. UV-Vis-Spektren von Hexacridon **26** im Vergleich zu Chinacridon **24**. Links: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Rechts: DMF.

Tabelle 4. Berechnete HOMO-LUMO-Lagen und optische Lücken für **26** und seine Tautomere.

#	Comp.	HOMO <sup>[a]</sup> [eV]	LUMO <sup>[a]</sup> [eV]	$\Delta E_{\text{DFT}}$	
				[eV]	[nm]
1	<b>26</b>	-5.45	-2.71	2.74	452
2	<b>26</b> <sub>NHOH</sub>	-5.30	-2.95	2.35	527
3	<b>26</b> <sub>OHOH</sub>	-5.02	-3.15	1.86	666

[a] Mittels DFT auf dem B3LYP/def2-TZVP Level berechnet.

Diese Hypothese wird mittels quantenchemischer Rechnungen geprüft: Eine Schwingungsanalyse der Tautomere zeigt, dass ein Unterschied von 16.1 kcal mol<sup>-1</sup> oder 0.70 eV zwischen dem stabileren Bisacridon **26** und der einfach durch Tautomerie aromatisierten Struktur von **26**<sub>NHOH</sub> vorliegt (Schema 14). Von der einfach aromatisierten Spezies ist ein weiterer energetischer Sprung von 18.1 kcal mol<sup>-1</sup> oder 0.78 eV vonnöten, um die Hexacen-Spezies **26**<sub>OHOH</sub> zu populieren, was bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Es wird vermutet, dass eine lichtinduzierte Tautomerie vorliegt,<sup>70</sup> wie schon am strukturell verwandten 9(10H)-Acridon beschrieben.<sup>71</sup> Auch bei Chinacridon **24** ist das Bisacridon stabiler als die aromatisierten Tautomere. Die erste Tautomerisierung erfordert mit 15.9 kcal mol<sup>-1</sup> nur geringfügig kleinere Energien als für **26**, jedoch ist die zweite mit 14.0 kcal mol<sup>-1</sup> leichter zu erreichen.



Schema 14. Tautomere von **26** und ihre relative thermodynamische Lage berechnet mittels einer DFT-gestützten Schwingungsanalyse (B3LYP/def2TZVP).

Das Schützen der Aminfunktion von **26** ist eine Herausforderung. Trotz Variation des Lösungsmittels (THF, DMF, Dioxan), der Base (NaH oder 2,6-Lutidin) sowie der Reaktionstemperatur und -dauer konnte das Produkt in maximal 17% Ausbeute erhalten werden (Schema 13). Die Absorption von **80** ist im Vergleich zum Hexacridon um 110 nm bathochrom verschoben (Abbildung 24a). Dies ist auf die verringerte Größe des aromatischen Systems durch Blockieren der Keto-Enol Tautomerie zurückzuführen. **80** konnte mittels Dampfdiffusion von Methanol in eine Lösung in DCM kristallisiert werden. **80** packt in einer Fischgräten-Packung mit einem großem  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von 7.08 Å (Abbildung 24b).

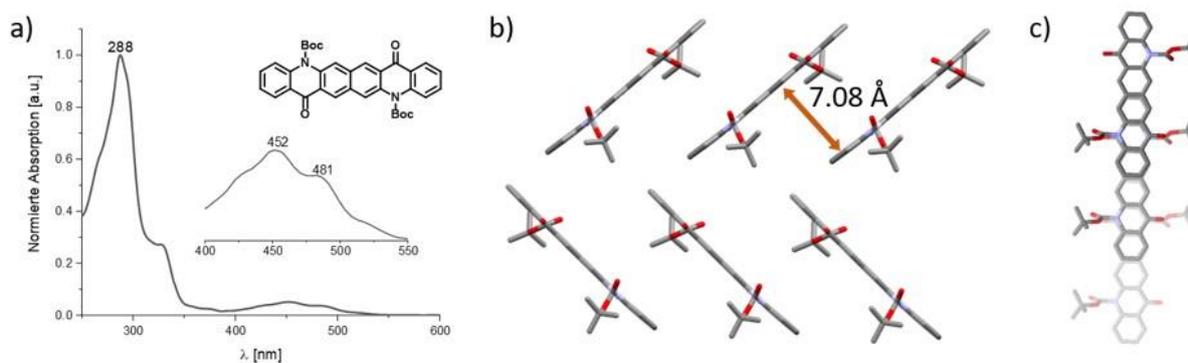
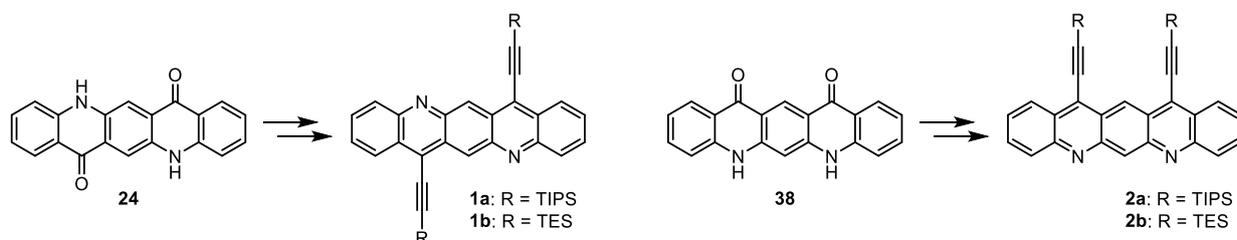


Abbildung 24. a) Absorptionsspektrum von **80** in *n*-Hexan. b) Kristallpackung von **80**, Seitenansicht. c) Blick auf die Kristallpackung orthogonal zur Molekülachse; blässere Moleküle befinden sich weiter hinten. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

Die TIPS-Ethinylierung von **80** lieferte nach Aufarbeitung und Entschützen mit TFA eine orange Lösung, die nach der Neutralisation eine kurze Zeit blau war und sich rasch entfärbte. Das nach der Säulenchromatographie erhaltene, blassgelbe Produkt konnte mittels Einkristallstrukturanalyse als das [4+4]-Zykloadditions-Dimer **4** der Zielstruktur identifiziert werden (Schema 13). Tests zur thermischen Reversibilität dieser Dimerisierung scheiterten an der Zersetzungstemperatur von **4** (200-205 °C), die unter den typischen Temperaturen liegen, die zur Ringöffnung verwandter Systeme benötigt werden (>230 °C)<sup>72</sup>.

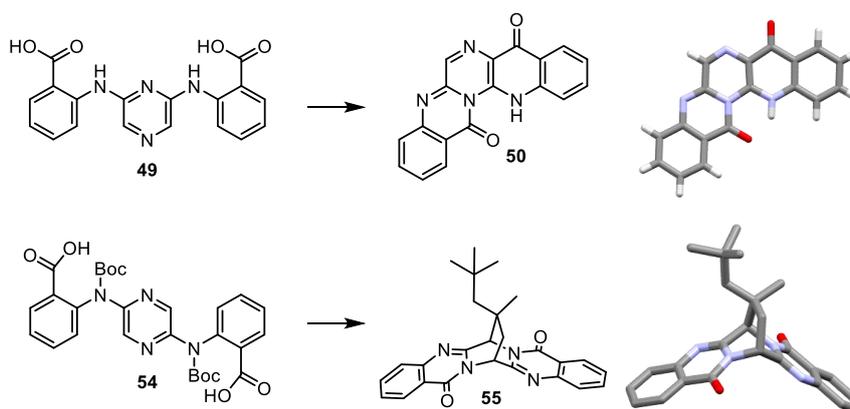
### 3.1.6 Zusammenfassung

Ausgehend von *cis*- und *trans*-Chinacridon wurden in zwei Stufen die silylethinylierten Diazapentacene **1a,b** und **2a,b** hergestellt (Schema 15). Im letzten Syntheseschritt wurde die Entschützung der Boc-geschützten Amine von einer Abspaltung der Methoxygruppe begleitet. So konnten die Produkte direkt aus dem Rohprodukt der Additionsreaktion von Alkylsilylacetylenen an das Boc-geschützte Chinacridon gewonnen werden. Die Absorptionsspektren wurden mit denen pyrazinischer Konstitutionsisomere verglichen. Eine quantenchemische Studie zeigte, dass der große Unterschied in der optischen Lücke zwischen den pyrazinischen und den pyridinischen Azaacenen hauptsächlich auf die Position der Stickstoffatome im Rückgrat zurückzuführen ist. **1a,b** und **2a,b** erwiesen sich in Lösung nur dann als stabil, wenn sie im Dunkeln gelagert wurden. Unter Lichteinfluss und Umgebungsbedingungen degradierte **1a** innerhalb einer Stunde, während **2a** nach etwa drei Tagen vollständig abgebaut war. Das *cis*-Derivat **2b** zeigte neben der auch für das *trans*-Derivat gezeigten Sauerstoff-Addition auch einen Abbau über eine Dimerisierung. Die Struktur des [4+2]-Zykloadditionsprodukts **40** des zentralen Rings mit einem Alkylsubstituenten wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt.



Schema 15. Aus Chinacridonen hergestellte Diazapentacene **1a,b** und **2a,b**.

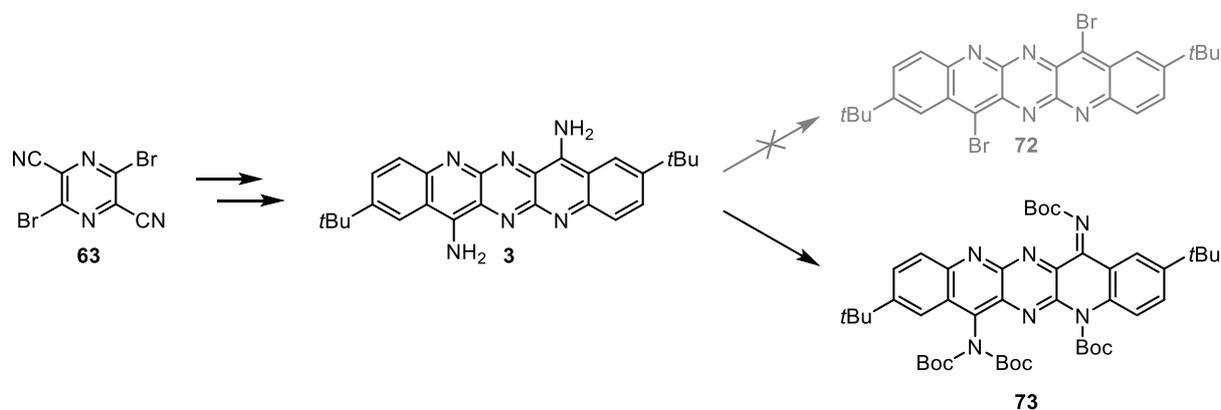
Die Stabilisierung von **1** und **2** durch Einführen von Stickstoff in den zentralen Ring wurde zunächst über einen Friedel-Crafts-artigen Ringschluss an ein Pyrazin versucht (Schema 16). Dies scheiterte jedoch an der selektiven Reaktivität zugunsten der pyrazinischen Stickstoffatome.



Schema 16. Versuchte Synthese von Tetraazachinacridonen.

Ausgehend von Dibromdicyanopyrazin **63** konnte ein zu **1** korrespondierendes Diaminotetraazapentacen **3** synthetisiert werden (Schema 17). Die Absorption ist im Vergleich zu Chinacridon **24** bathochrom verschoben. In deprotonierter Form zeigt sich eine verbreiterte, langwellige Absorption. Das gegenüber Sandmeyer-Reaktionen träge, in neutralen Lösungsmitteln schlecht lösliche **3** konnte mit Boc-Anhydrid in das gut lösliche, vierfach Boc-

geschützte Derivat **73** umgesetzt werden. Da die Substitution die Tautomerie unterbindet, ist die Absorption im Vergleich zu **3** hypsochrom verschoben. Die Synthese des zu **2** analogen *cis*-Diaminotetraazapentacens scheiterte am Ringschluss.



Schema 17. Diaminotetraazapentacene **3**, die versuchte Synthese von **72** und das Boc-geschützte Derivat **73**.

Weiterhin wurde die Synthese eines im Vergleich zu **1a** im Zentrum verlängerten Derivats **28** angestrebt (Abbildung 25). Das Diazahexacene **28** ist instabil und dimerisierte spontan in einer [4+4]-Zykloaddition zum Schmetterlingsdimer **4**, dessen Struktur röntgenkristallographisch bewiesen wurde. Die optischen Eigenschaften des intermediären Hexacridons wurden analysiert. Es tautomerisiert in Lösung und zeigt im Vergleich zu **24** bathochrom verschobene, Acen-typische p-Banden. In seiner kationischen Form zeigt es Absorptionsbanden im für Hexacene typischen Bereich.

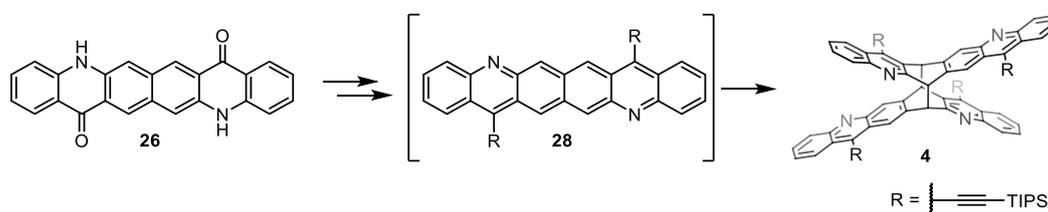


Abbildung 25. Hexacridon **26** und das aus dem Diazahexacene **28** hervorgegangene Schmetterlingsdimer **4**.

## 3.2 Aza-Acenoacene und -Phene

### 3.2.1 Motivation

Acenoacene, auch Bisacene genannt, bestehen aus zwei linearen Acenfragmenten, die parallel orientiert aber nicht-linear anelliert sind (Abbildung 26). Ihre elektronische Struktur und Festkörperpackung werden maßgeblich vom Versatz der Aceneinheiten bzw. dem Seitenverhältnis der durch die Ringe aufgespannten Fläche beeinflusst.<sup>73</sup> Diese Nanographen-Bruchstücke, die als Halbleitermaterialien zum Einsatz kommen,<sup>74</sup> sind stabiler als ihre linearen Verwandten<sup>75</sup> und zeigen teilweise eine bessere Performanz in elektronischen Bauteilen.<sup>76</sup> Die erhöhte Stabilität kann auf die im Vergleich zu den linearen Spezies erhöhte Anzahl an Clar-Sextetten zurückgeführt werden. *Cata*-annellierte Acenoacene **81-83**<sup>77</sup> sind stabiler als ihre *peri*-annellierten Gegenstücke **84-86**<sup>78</sup> (Abbildung 26).

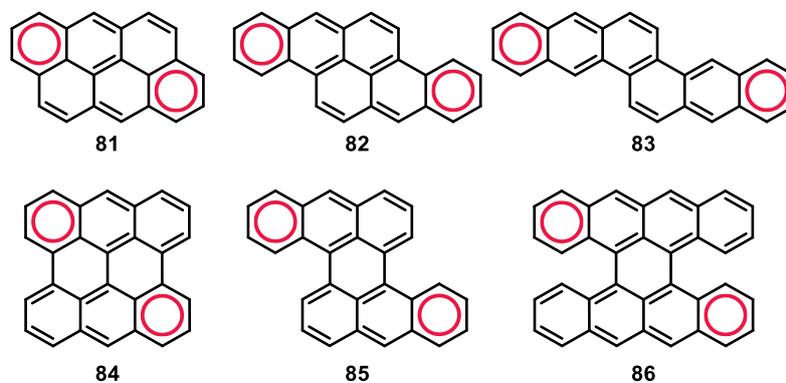


Abbildung 26. *Cata*-Anthracenoanthracene (oben) und *peri*-Anthracenoanthracene bzw. ein Tetracenotetracen (unten). Formale Clar-Sextette sind in Rot gekennzeichnet.

Das Einbringen von Stickstoff in ein Nanographengerüst führt zur Ausbildung neuer elektronischer Strukturen.<sup>79</sup> Die Synthese und Anwendung von Aza-Acenoacenen ist jedoch bisher kaum beschrieben<sup>80</sup>. Bekannt sind lediglich die in Abbildung 27 dargestellten Derivate. Zu diesem Zeitpunkt ist mit Ausnahme des Flavanthron-basierten Acenoacens **87**<sup>80d</sup> (Abbildung 27, rechts) keine Anwendung von Aza-Acenoacenen in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) bekannt. Briseno *et al.* erreichten mit ihrer Verbindung **87** im Einkristall Loch-Mobilitäten, die maximal  $1.4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  und durchschnittlich  $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  betragen.

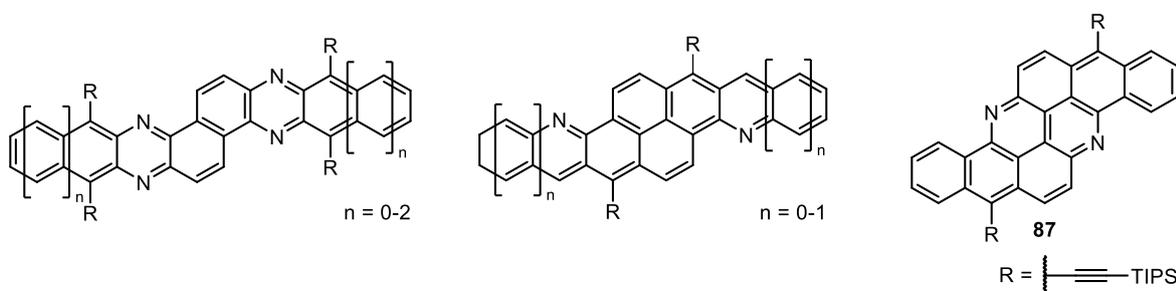


Abbildung 27. Von Bunz *et al.*<sup>80a,b</sup> und Briseno *et al.*<sup>80d</sup> vorgestellte Aza-Acenoacene.

### 3.2.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Acenoacene **5**, **6** sowie das Azaphen **90** synthetisiert (Abbildung 28) und ihre Eignung als p-Typ Halbleitermaterialien getestet werden. Die Auswirkungen des geringeren sterischen Anspruchs im Vergleich zu den strukturell verwandten, literaturbekannten Systemen **88** und **89** auf die Kristallstruktur steht dabei im Fokus. Die Synthese orientiert sich an der in Kapitel 1 vorgestellten Route und nutzt dort gewonnene Erkenntnisse zur Selektivität von Friedel-Crafts-artigen Ringschlüssen. Eine ähnliche Strategie wurde zeitgleich zu dieser Arbeit von Nicolas *et al.* verwendet, um sternförmige Azaphene mit hexagonaler Kristallpackung herzustellen.<sup>81</sup>

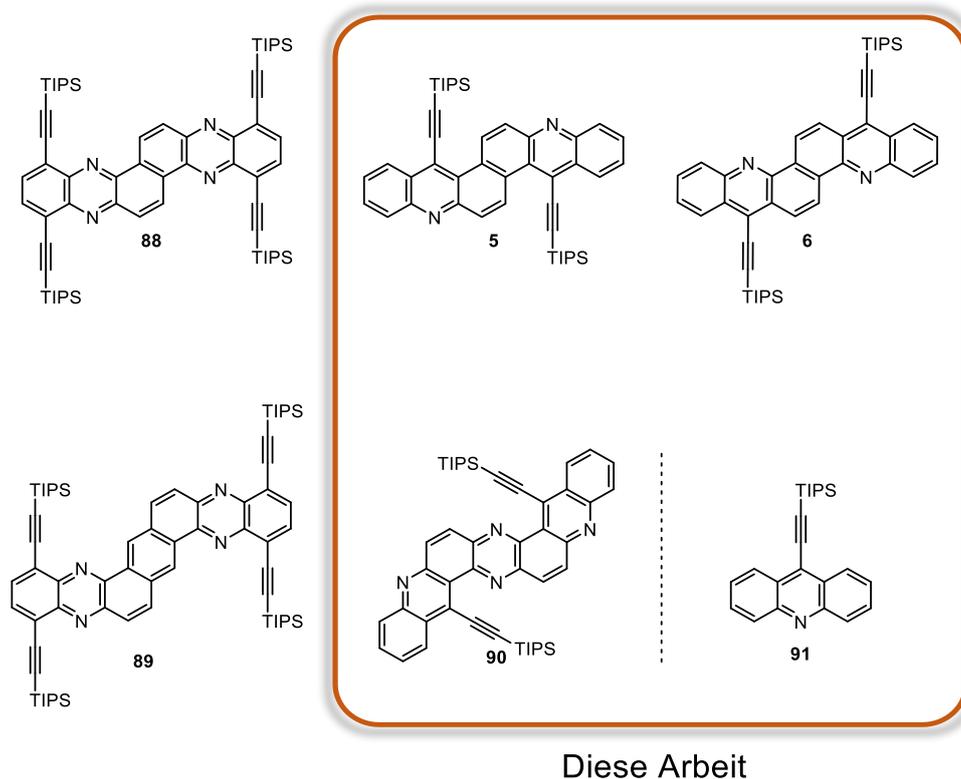
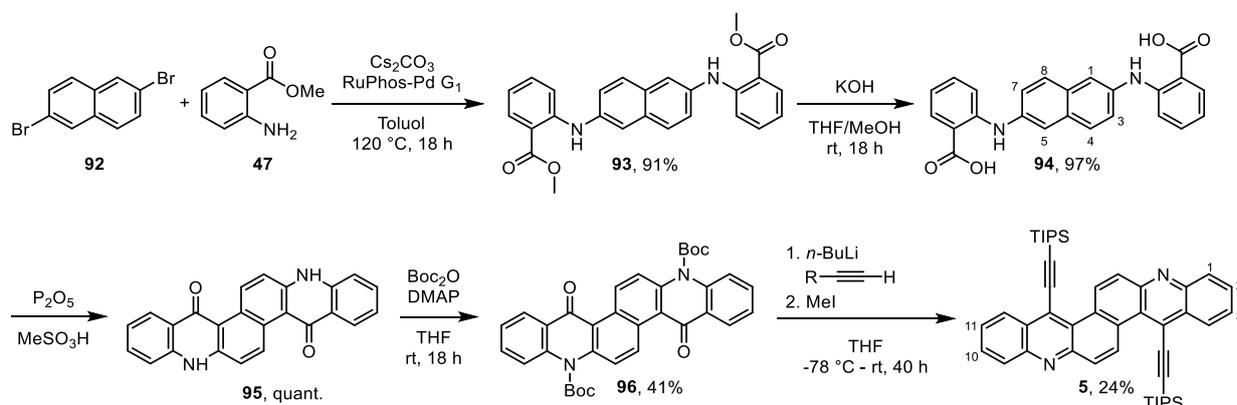


Abbildung 28. Als Vergleichsmoleküle herangezogene, literaturbekannte Aza-Acenoacene bzw. Azaphene<sup>80a,91</sup> **88** und **89** und die in dieser Arbeit vorgestellten Moleküle.

## 3.2.3 Aza-Acenoacene

### 3.2.3.1 Innen substituiert



Schema 18. Synthese von **5**.

Zunächst wird die Synthese des Zielmoleküls **5** beschrieben (Schema 18).

Im ersten Schritt wurde eine Buchwald-Hartwig-Kupplung ausgehend von den kommerziell erhältlichen Startmaterialien 2,7-Dibromnaphthalin **92** und Anthranilsäuremethylester **47** durchgeführt. Diese ergab **93** in Ausbeuten von bis zu 91%. Der Diester wurde mit KOH in einer Mischung aus THF und Methanol zu **94** (97% Ausbeute) verseift. **95** wurde über einen säuremedierten Ringschluss erhalten (Schema 18). Das in der Reaktion intermediär gebildete Carbokation könnte sowohl von der 1-, als auch der 3-Position des Naphthalinkerns von **94** angegriffen werden. Jedoch bildet sich selektiv das gewinkelte Produkt, da Naphthalin an den *peri*-Positionen 1, 4, 5 und 8 am elektronenreichsten ist. Das Elektrophil wird dementsprechend von diesen Positionen aus angegriffen. Der Ringschluss zu **95** verlief quantitativ. Die Boc-Schützung zu **96** verlief in 41% Ausbeute. Die Ausbeute war hierbei umso höher, je feiner das Startmaterial gemahlen war. In der Reaktionsmischung bildeten sich Aggregate, die sich an der Gefäßwand abschieden. Diese könnten durch die Zugabe einiger feiner Glassplitter abgetragen und so die Ausbeute in Zukunft erhöht werden. An **96** wurde lithiiertes TIPS-Acetylen addiert. Das intermediär entstehende Alkoholat wurde mit Methyljodid verethert und liefert nach Entschützen mit TFA **5**.

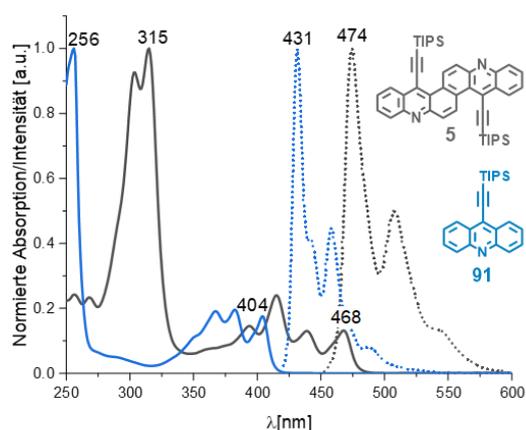


Abbildung 29. Absorptions- und Emissionsspektren (gepunktet) von **5** und **91** in *n*-Hexan.

Die optoelektronischen Eigenschaften von **5** unterscheiden sich stark von denen des Grundkörpers **91** (Abbildung 29). So ist die intensivste Absorptionsbande von **5** ( $\lambda = 315$  nm) und das langwelligste Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\text{max}} = 468$  nm) im Vergleich zu denen von **91** um 69 nm bzw. 64 nm bathochrom verschoben. Dies zeigt, dass das aromatische System vergrößert ist. Der Stokes-shift der Emission ist dabei für **5** mit nur 6 nm viel kleiner als für **91** (27 nm).

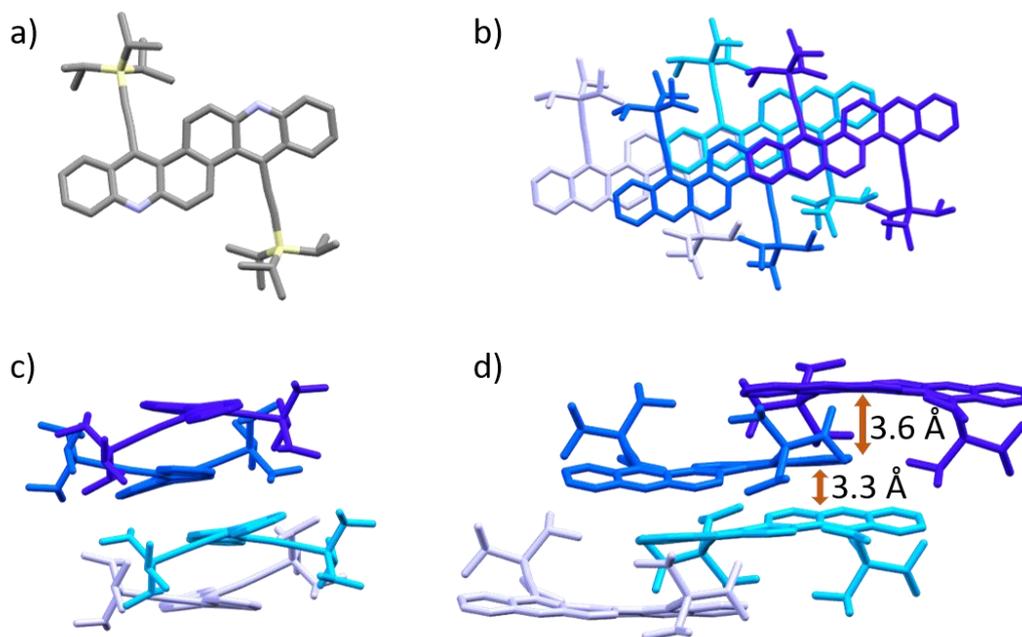
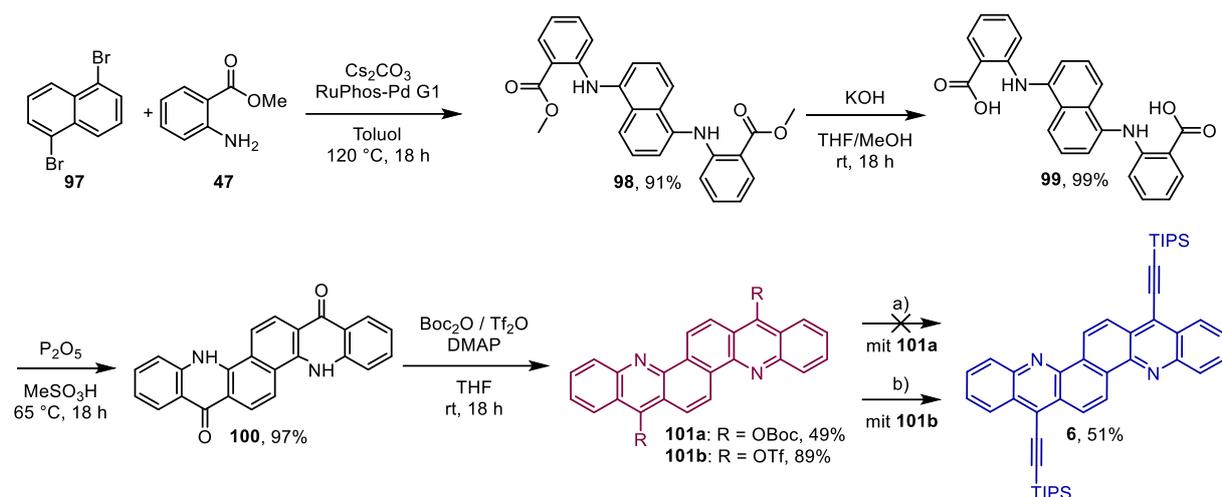


Abbildung 30. Struktur und Festkörperpackung für **5**. a) Kristallstruktur; b) Draufsicht; c) Vorderansicht; d) Seitenansicht. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

**5** liegt im Kristall verdrillt vor (vgl. Abbildung 30c), diese Geometrie wird auch bei *in silico*-Strukturoptimierungen aufgrund des sterischen Anspruchs des in Nachbarschaft zur Ethinylgruppe gelegenen Wasserstoffatoms vorhergesagt. Es kann ein Ende-zu-Ende Winkel von  $25.3^\circ$  gemessen werden\*.<sup>82</sup> Das Aza-Acenoacen **5** packt in einem  $A_2B_2$ -Ziegelmauermotiv mit großem  $\pi$ - $\pi$  Überlapp. Aufgrund der nicht-parallelen Molekülebenen kann kein eindeutiger Abstand angegeben werden. Innerhalb einer Schicht (A-A oder B-B) können kleinste Abstände von  $3.6 \text{ \AA}$ , zwischen Schichten (A-B) können kleinste Abstände von  $3.3 \text{ \AA}$  gemessen werden. Diese Festkörperpackung sollte den Ladungstransport durch einen Kristall ermöglichen.

\* Gemessen als Dihedralwinkel zwischen den Bindungen C2-C3; C10-C11 (vgl. Schema 18)

### 3.2.3.2 Außen Substituiert



Schema 19. Synthese von **6**. a)  $n\text{-BuLi}$ , TIPS-Acetylen,  $-78^\circ\text{C}$ -rt, 24 h b) TIPS-C $\equiv$ C-SnMe $_3$ ,  $\text{tBu}_3\text{PBF}_4$ ,  $\text{THF}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 7 d.

Die Synthese zu **6** sollte analog zur Syntheseroute zu **5** verlaufen. (Schema 19).

Die Buchwald-Hartwig Kupplung von **97** mit **47** führte zu **98** in 91% Ausbeute. Die Produkte der Verseifung zu **99** sowie des Ringschlusses zu **100** konnten fast quantitativ erhalten werden. **100** konnte in Ausbeuten von 49% Boc-geschützt werden.  $^{13}\text{C}$ -NMR Experimente zeigten, dass die Boc-Gruppe an den Sauerstoff gebunden wurde, und sich das vollständig durcharomatisierte Aza-Acenoacen **101a** gebildet hatte. Die Unterscheidung zur isomeren *N*-Boc-Verbindung kann erfolgen, da das erwartete Signal des Carbonyl-Kohlenstoffs bei ca. 180 ppm fehlt. Dies erklärte die vergeblichen Versuche, an das erhaltene, schwer lösliche Produkt analog zur Synthese von **5** (Schema 18) lithiiertes TIPS-Acetylen zu addieren.

Um einen anderen Zugang zu **6** zu finden, wurde **100** in das Bistriflat **101b** überführt. **101b** ist schlecht löslich und konnte nicht mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Die zunächst niedrigen Ausbeuten von 10% konnten durch die Zugabe feiner Glasscherben in die Reaktionslösung auf 89% gesteigert werden. Durch den erhöhten Umsatz konnten auch Verunreinigungen mit Startmaterial weitestgehend vermieden werden.

Aus dem Bistriflat **101b** konnte in einer Stille-Kupplung (Tritertbutylphosphin, *Tris*dibenzylidenacetondipalladium) und 1-Trimethylstannyl-2-triisopropylsilylacetylen in das Zielmolekül **6** umgesetzt werden. Die Ausbeute konnte durch das Erhöhen des Stannanüberschusses von 10 auf 20 Äquivalente und einer Verlängerung der Reaktionszeit von 3 auf 7 Tage von 18% auf 51% gesteigert werden.

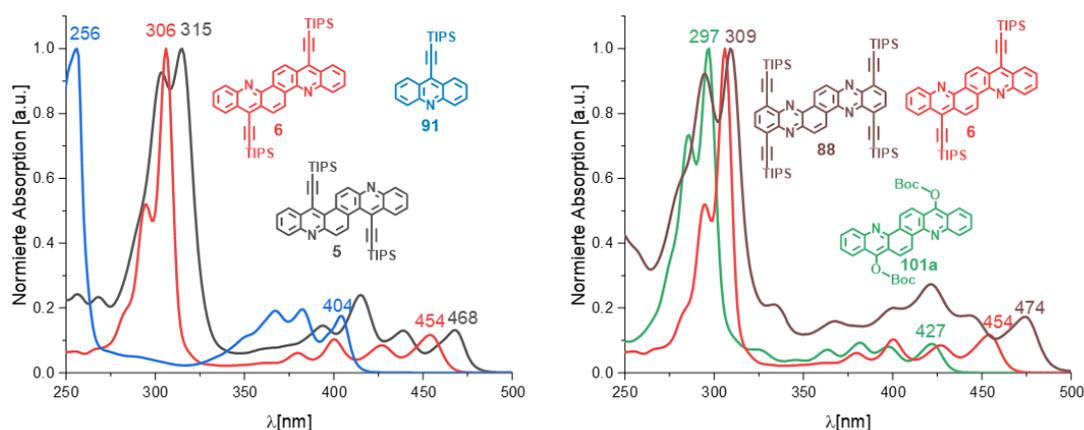


Abbildung 31. Links: Absorptionsspektren von **5**, **6** und **91** in *n*-Hexan. Rechts: Absorptionsspektren von **6**, **88** und **101a** in *n*-Hexan.

Alle Absorptionsmaxima von **5** und **6** sind im Vergleich zum TIPS-ethinylierten Acridin **91** um etwa 50 nm rotverschoben (Abbildung 31, links). Dabei ist die langwelligste Absorption von **5** ( $\lambda_{\max} = 468$  nm) um 14 nm weiter rotverschoben als die von **6** ( $\lambda_{\max} = 454$  nm). Dies zeigt die Verlässlichkeit der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen, die einen Unterschied in der HOMO-LUMO-Lücke von 0.08 eV (15 nm) vorhersagt. Es wird vermutet, dass die Verkleinerung der Bandlücke für **5** durch die Verdrillung zustande kommt, wie von Gidron *et al.* beobachtet.<sup>83</sup> Diese These wird durch *in silico* Analyse der Bandlücke verschiedener Substitutionsmuster und Geometrien gestützt (s.u.). Tabelle 5. Optische, elektronische und quantenchemische Daten.

#	Comp.	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>[a]</sup>	$\lambda_{\text{onset}}$ [nm] <sup>[a]</sup>	Opt. Lücke [eV] <sup>[b]</sup>	$\lambda_{\text{Em}}$ [nm] <sup>[c]</sup>	HOMO <sub>DFT</sub> <sup>[d]</sup> [eV]	LUMO <sub>DFT</sub> <sup>[d]</sup> [eV]	$\Delta E_{\text{DFT}}$	
								[eV]	[nm]
1	<b>88</b> <sup>80a</sup>	474	488	2.54	505 <sup>[e]</sup>	-6.01	-3.35	2.66	466
2	<b>5</b>	468	479	2.59	474	-5.67	-2.89	2.78	445
3	<b>6</b>	454	466	2.66	463	-5.67	-2.78	2.89	430
4	<b>101a</b>	421	433	2.86	430	-5.91	-2.76	3.15	393
5	<b>101b</b>	427	440	2.82	436	-6.19	-3.09	3.11	399
6	<b>91</b>	404	413	3.00	431	-5.90	-2.60	3.31	375

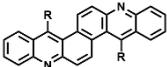
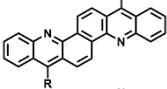
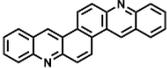
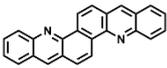
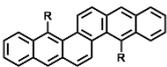
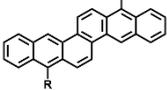
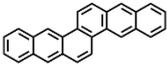
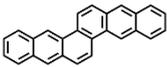
[a] Absorptionsmessungen wurden in *n*-Hexan durchgeführt.  $\lambda_{\max}$  beschreibt das lokale Absorptionsmaximum bei der größten Wellenlänge. [b] Aus  $\lambda_{\text{onset}}$  berechnet [c] Emissionsmessungen von **5**, **6**, **91** wurden in *n*-Hexan durchgeführt. [d] Für TMS-ethinylierte Derivate auf dem B3LYP/def2-TZVP Level berechnet. [e] Aus Referenz 80a übernommen, in DCM gemessen.

Wird **5** mit **88** verglichen, zeigt sich, dass sich die Absorptionen nur unwesentlich unterscheiden. Das langwelligste Absorptionsmaximum von **88** ( $\lambda_{\max} = 468$  nm) ist im Vergleich zu **5** nur 6 nm rotverschoben. Die Einflüsse der verringerten Anzahl an TIPS-Ethynylgruppen und Stickstoff-Atome im Rückgrat heben sich demnach fast auf. Die Absorption von **101a** und **101b** ist fast gleich (s. Appendix, Figure A90). Sie haben ihre stärksten Absorptionsmaxima beide bei 297 nm. Das langwelligste Absorptionsmaximum (**101a**  $\lambda_{\max} = 421$  nm; **101b**:  $\lambda_{\max} = 427$  nm) sind im Vergleich zu **6** um 33 nm bzw. 27 nm blauverschoben. Die Emissionsprofile der Acenoacene folgen zwar der Form von **91**, haben aber einen viel kleineren Stokes-Shift von 6 nm bis 9 nm (27 nm

für **91**) (Tabelle 5). Die schlechte Löslichkeit der Verbindungen verhinderte aussagekräftige Cyclovoltammetrie-Messungen.

Rechnungen zeigen, dass das Einführen von Stickstoffatomen in das Grundgerüst eine leichte Vergrößerung der optischen Lücke im Vergleich zu einem unsubstituierten, stickstofffreien Anthracenoanthracen von 3.13 eV (Tabelle 6, Eintrag 7) auf 3.23 eV bzw. 3.18 eV verursacht (Tabelle 6, Einträge 3-4). Da unsubstituierte Modellverbindungen **5-unsub** und **6-unsub** (Tabelle 6, Einträge 3-4) untereinander keinen signifikanten Unterschied zeigen, kann geschlussfolgert werden, dass der Unterschied zwischen **5** und **6** nicht vom Stickstoff-Substitutionsmuster herrührt. Der Einfluss der Verdrillung wurde durch eine *single-point* Energieberechnung eines verdrillten (29.8° Ende-zu-Ende Winkel), unsubstituierten und stickstofffreien Acenoacens bestimmt. Dieses wurde durch Substitution des Ethinylsubstituenten der optimierten Struktur von **5-nonaza** erhalten. Der Unterschied der berechneten optischen Lücke im Vergleich zur planaren Geometrie (Tabelle 6, Eintrag 7) beträgt 0.15 eV, was 20 nm entspricht. Die Regioisomerie der Ethinylgruppen (Einträge 5-6) hat demnach auch keinen signifikanten Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften. Dies unterstützt die These, dass die Unterschiede in den optoelektronischen Eigenschaften von **5** und **6** hauptsächlich auf die Verdrillung zurückzuführen ist.

Tabelle 6. Mithilfe von DFT vorhergesagte optoelektronische Eigenschaften verschiedener (Aza-)Acenoacene.

#	Verbindung <sup>[a]</sup>	$E_{\text{LUMO, DFT}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$E_{\text{HOMO, DFT}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$\Delta E_{\text{DFT}}$	
				[eV]	[nm]
1	<b>5</b> <sup>[c]</sup> 	-2.89	-5.67	2.78	446
2	<b>6</b> 	-2.78	-5.67	2.89	429
3	<b>5-unsub</b> 	-2.62	-5.85	3.23	384
4	<b>6-unsub</b> 	-2.56	-5.74	3.18	390
5	<b>5-nonaza</b> <sup>[c]</sup> 	-2.53	-5.25	2.72	456
6	<b>6-nonaza</b> 	-2.47	-5.35	2.87	432
7	<b>Unsub-nonaza planar</b> 	-2.21	-5.34	3.13	396
8	<b>Unsub-nonaza verdrillt</b> <sup>[c]</sup> 	-2.31	-5.28	2.98	416

[a] R = Trimethylsilylacetylen. [b] Erhalten aus quantenchemischen DFT-Rechnungen (Gaussian 16, B3LYP/def2-TZVP). [c] Die berechnete Struktur ist verdrillt (Ende-zu-Ende Winkel von 28.6° für Eintrag 1; 29.8° für Eintrag 5 und 8.).

Von allen synthetisierten Aza-Acenoacenen konnten Kristalle erhalten werden. **101a** packt in einem Fischgrätenmotiv (Abbildung 32). Der Abstand zwischen den Molekülebenen beträgt 3.31 Å. In der Kristallpackung unterscheidet sich **101b** im Packungsmotiv (Treppenstufenmotiv), jedoch ist der Molekülabstand mit 3.34 Å so gut wie unverändert (Abbildung 33).

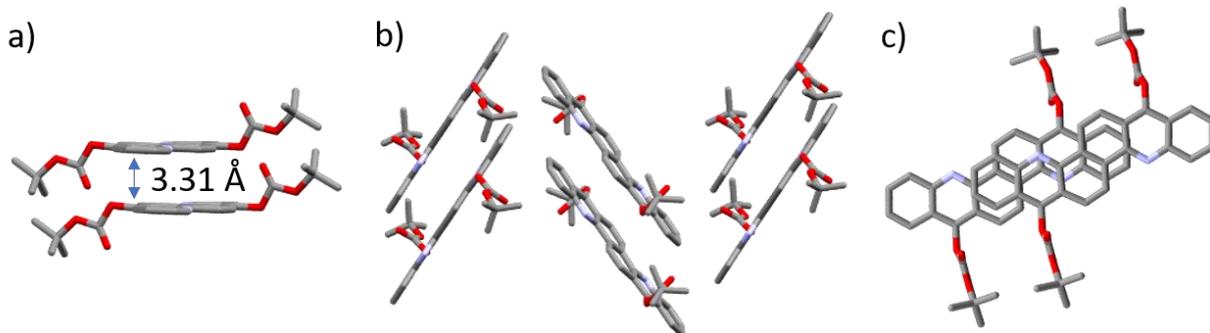


Abbildung 32. Kristallpackung von **101a**. a) Frontansicht b) Seitenansicht c) Draufsicht. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

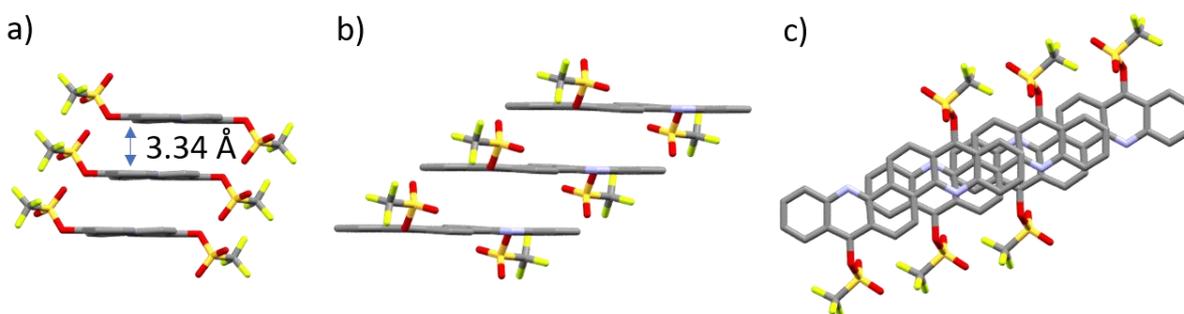


Abbildung 33. Kristallpackung von **101b**. a) Frontansicht b) Seitenansicht c) Draufsicht. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

Kristalle von **6** konnten aus Toluol erhalten werden. Messungen bei Raumtemperatur und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigen, dass die Packung leicht temperaturabhängig ist. Um zu verifizieren, ob bei Raumtemperatur nur eine Packungsmoder oder eine Mischung vorliegt, wurde ein gemessenes Pulverdiffraktogramm mit simulierten Pulverdiffraktogrammen der beiden Polymorphe verglichen (Abbildung 35). Die Daten zeigen, dass **6** bei Raumtemperatur ausschließlich in einem Polymorph, dem bei Raumtemperatur gemessenen, vorliegt.

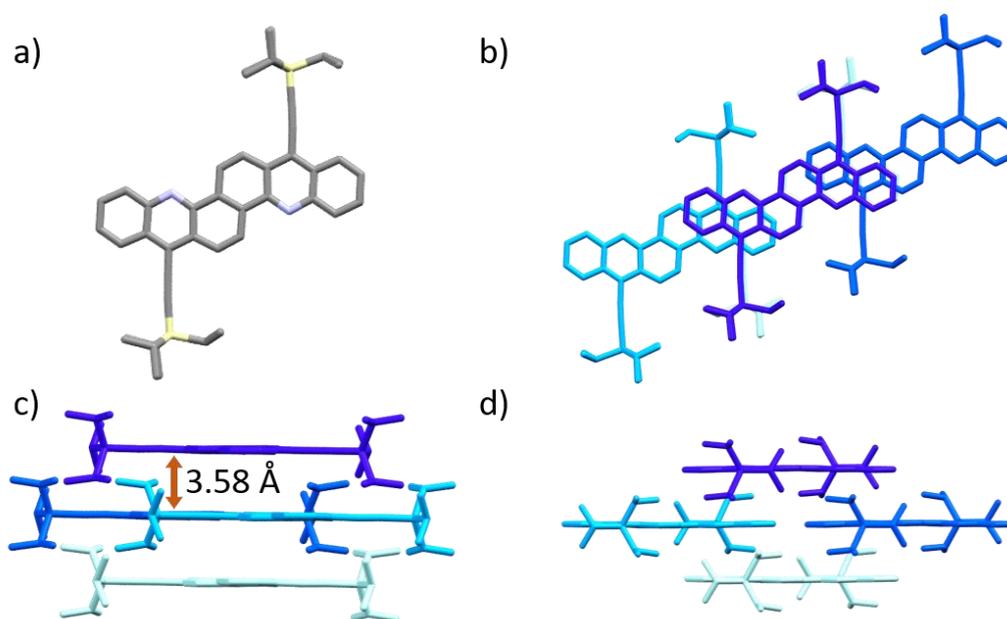


Abbildung 34. Struktur und Festkörperpackung für **6**. a) Kristallstruktur; b) Draufsicht; c) Vorderansicht; d) Seitenansicht. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

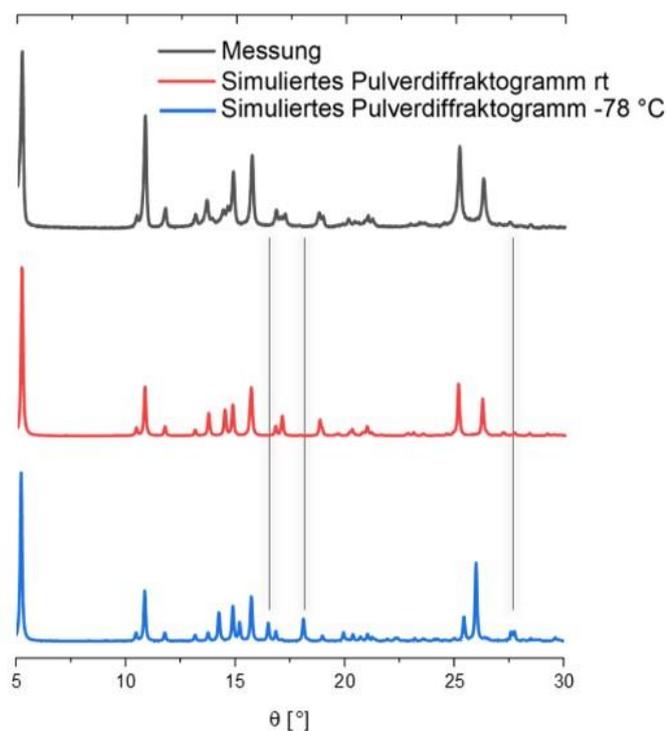


Abbildung 35. Gemessenes Pulverdiffraktogramm einer mikrokristallinen Probe von **6** (grau) im Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen der bei Raumtemperatur (rot) oder  $-78\text{ °C}$  vorherrschenden Polymorphe. Unterschiede zwischen dem untersten und dem obersten Graphen sind mit Linien gekennzeichnet.

AICD-Plots von **5** und **6** zeigen, dass der Ringstrom an der gemeinsamen Bindung der Acridineinheiten unterbrochen ist (Abbildung 37). Dies resultiert in einer verringerten Aromatizität der angrenzenden Ringe, die über NICS(1) quantifiziert wurde (Abbildung 36). In den Derivaten **5\*** und **6\*** ist die Verringerung der Aromatizität an den zentralen Ringen im Vergleich zu **88\*** weniger stark ausgeprägt. **5\*** ist allgemein aromatischer als **6\***; die NICS(1)-Werte sind über das ganze Molekül um 0.5 ppm verringert.

Eine Hirshfeld-Analyse<sup>84</sup> der Kristallpackungen reflektiert die engere Packung von **5** und **6** im Vergleich zu **88** (Abbildung 38). Während die engsten Kontakte (innerhalb eines Schaubilds unten links) nahezu unverändert bleiben, zeigt sich, dass der maximale Abstand zwischen Atomen verringert ist (innerhalb eines Schaubilds oben rechts). Das planare **6** weist erwartungsgemäß ein schmaleres Interaktionsprofil auf, als das verdrillte **5**. Wird nach C-C Interaktionen gefiltert (Abbildung 38, rechte Spalte), zeigt sich, dass an keinem Punkt auf der Hirshfeld-Oberfläche von **88** zwei C-Atome diesem Punkt am nächsten sind. Dies ist für die eng packenden Moleküle **5** und **6** anders. Die C-C Interaktionen sind für **6** konzentrierter als für **5**, was auf eine gleichmäßigere Packung hindeutet.

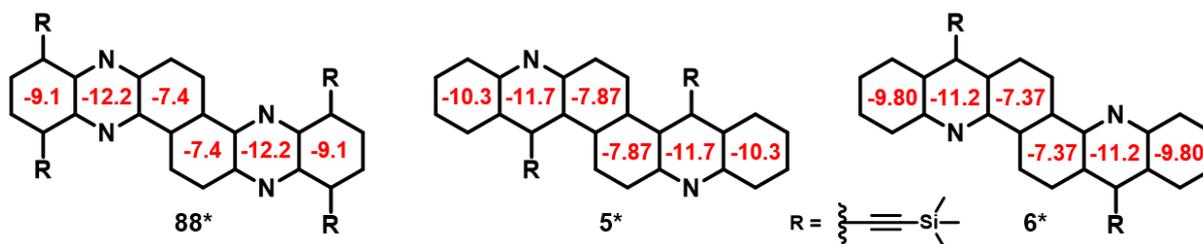


Abbildung 36. NICS(1)-Werte für TMS-ethinylierte Derivate von **5\***, **6\***, und **88\***. Die Werte wurden mit Gaussian 16 über die GIAO-NMR-Methode mittels DFT (B3LYP/def2TZVP) erhalten. Werte für **88\*** sind aus Referenz 80a entnommen.

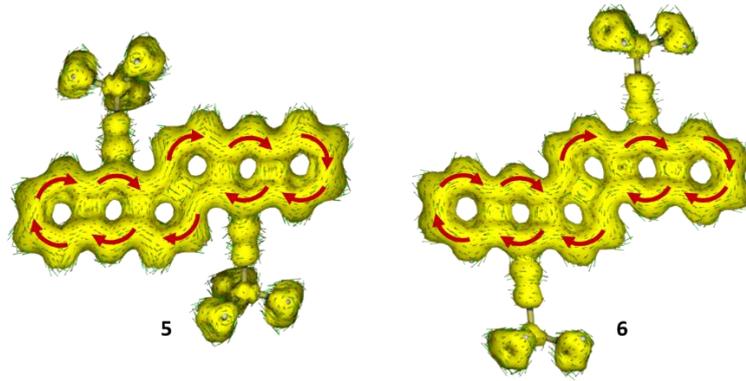


Abbildung 37. AICD-Plots von **5**(links) und **6** (rechts).

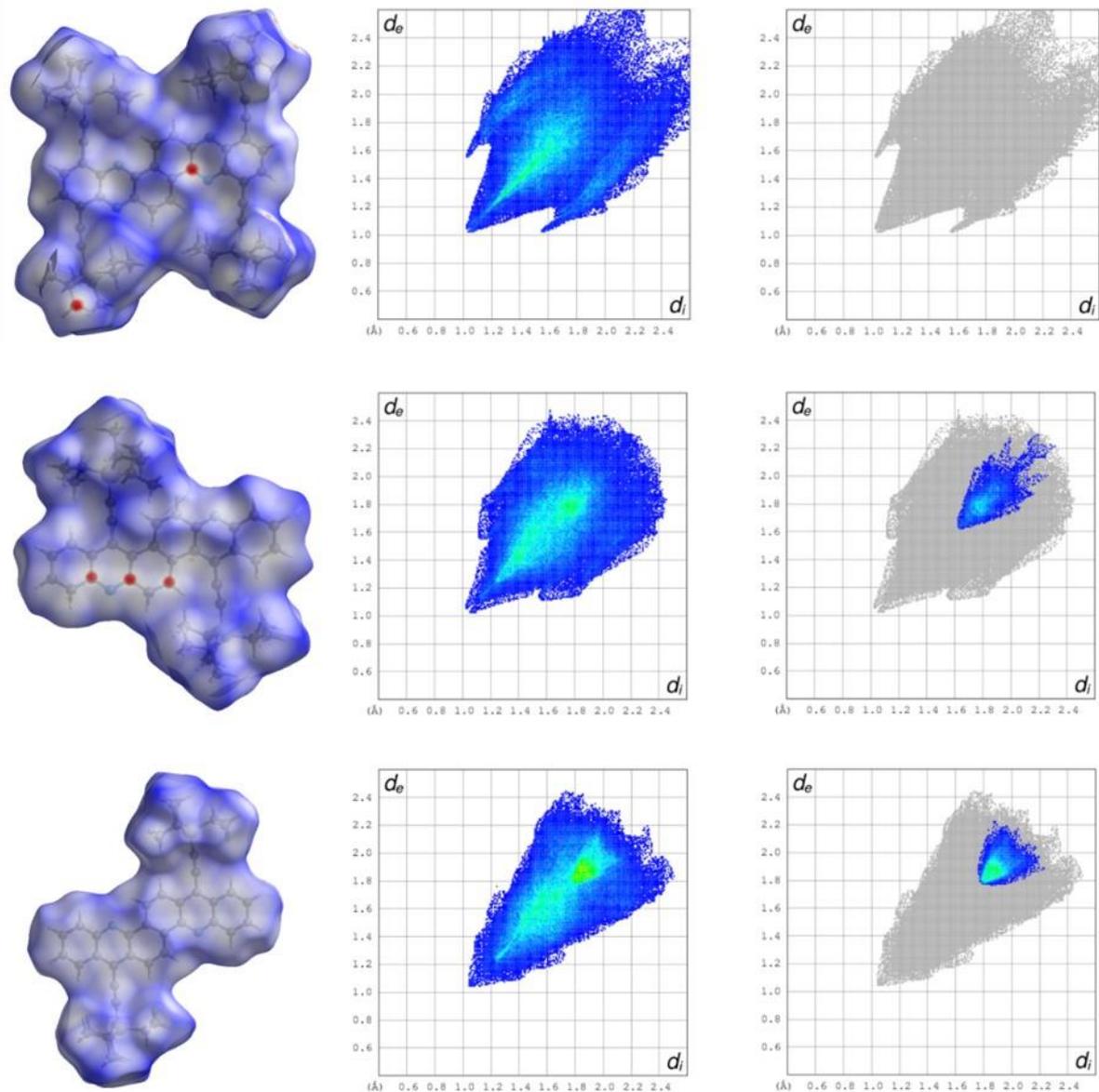
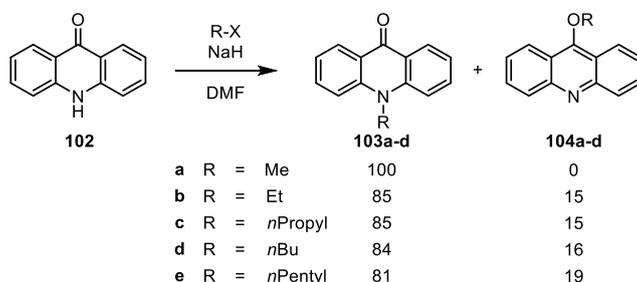


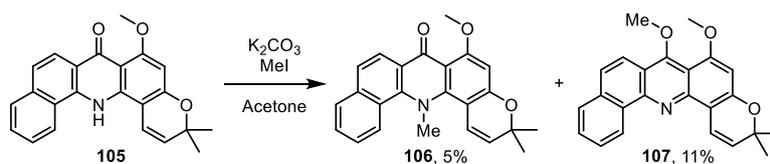
Abbildung 38. Hirshfeld-analyse für **88** (oben), **5**, (Mitte) und **6** (unten). Die linke Spalte zeigt eine grafische Darstellung der Hirshfeld-Oberfläche. Die mittlere Spalte zeigt die Gesamtheit aller Interaktionen.  $d_i$  bezeichnet den Abstand von einem Punkt auf der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Atom innerhalb der Oberfläche.  $d_e$  bezeichnet den Abstand von einem Punkt auf der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Atom außerhalb der Oberfläche. Die rechte Spalte zeigt die nach C-C-Wechselwirkungen gefilterten Interaktionen.

Die in tautomeriebedingte Bifunktionalität von Acridonen ist in der Literatur bekannt. So führten Giral *et al.* 1977 eine Studie zur Alkylierung von 9(10H)-Acridanon **102** durch (Schema 20).<sup>85</sup> Sie beschreiben, dass, je nach gewählten Alkylierungsbedingungen Mischungen aus N-alkyliertem Produkt und bis zu 19% eines korrespondierenden Ethers **104a-d** entstehen. Die Reaktion mit Iodmethan lieferte ausschließlich N-alkyliertes Produkt.



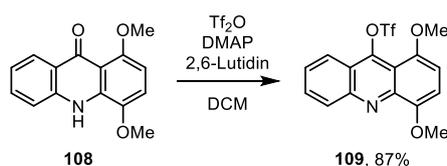
Schema 20. Von Giral *et al.* durchgeführte Studie zur Selektivität von Alkylierungsreaktionen an **102**.

Seguin *et al.* führten 2005 Reaktionen mit Iodmethan an einem  $\pi$ -erweiterten Derivat **105** durch (Schema 21) und erhielten eine Mischung aus der aromatisierten Spezies und der N-alkylierten Spezies im Verhältnis 2:1.<sup>86</sup> Diese erhöhte Neigung zur O-Funktionalisierung korreliert mit dem Reaktionsverhalten von **100**, da **105** analog zu **100**  $\pi$ -erweitert ist.



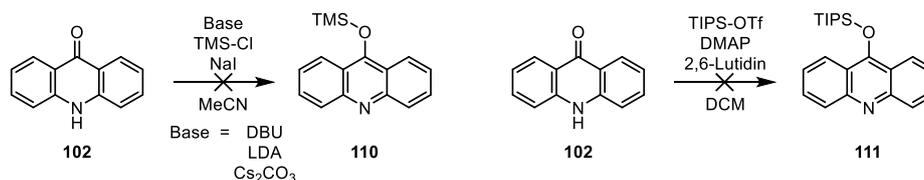
Schema 21. Von Seguin *et al.* durchgeführte Methylierung eines  $\pi$ -erweiterten Derivats von **102**.

Selektivität für die O-Funktionalisierung von 9(10H)-Acridanon-Derivaten erreichten Fernandez-Puentes *et al.* mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und DMAP (Schema 22).<sup>87</sup> Sie konnten das Triflat **109** in 87% Ausbeute erhalten.



Schema 22. Von Fernandez-Puentes *et al.* vorgestellte, selektive O-Boc Funktionalisierung von **108**.

In durchgeführten Versuchen konnte aus Methylierungsreaktionen mit Bromethan ausschließlich N-alkyliertes Produkt isoliert werden. Die Ergebnisse der Reaktion mit Tf<sub>2</sub>O konnten an unsubstituiertem 9(10H)-Acridanon reproduziert werden. Versuche zur Funktionalisierung des Sauerstoffs mit TMS-Bromid oder TIPS-Triflat schlugen fehl, obwohl eine Sauerstoff-Silizium-Bindung stabiler ist als eine Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung (Schema 23).



Schema 23. Versuchte Silylierungen von **102**.

### 3.2.4 Azaphene

Azaphene bestehen aus zwei oder mehr linearen AcenfrAGMENTEN, die gewinkelt anelliert sind. Sie sind in vielen Konfigurationen synthetisierbar (Abbildung 39). Die einfachste V-Form wurde schon 1953 von Cookson hergestellt.<sup>93</sup> Azaphene zeichnen sich durch große aromatische Systeme mit limitierter Konjugation aber großer Stabilität aus und wurden schon als aktive Schicht<sup>88</sup> oder Elektronentransportmaterial<sup>89</sup> in OLEDs, nie aber in OFETs verwendet. Dies kann mit ihrer meist *para*-bisalkylierten Substitution begründet werden, die das Rückgrat sterisch stark abschirmt. Dadurch ist eine für den Ladungstransfer geeignete Kristallpackung schwer zu erreichen.

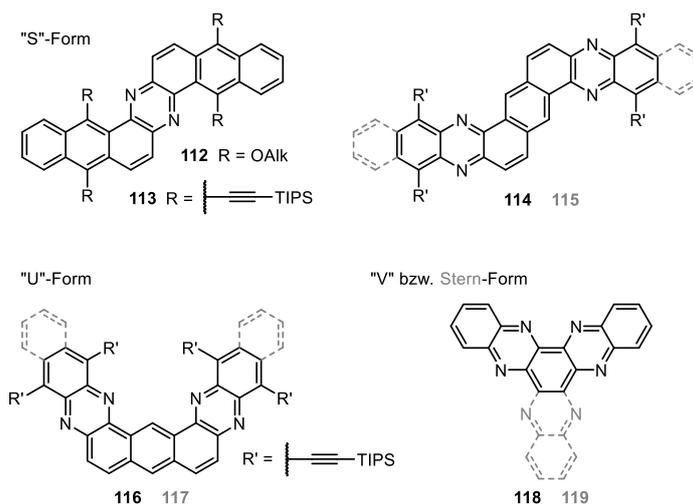
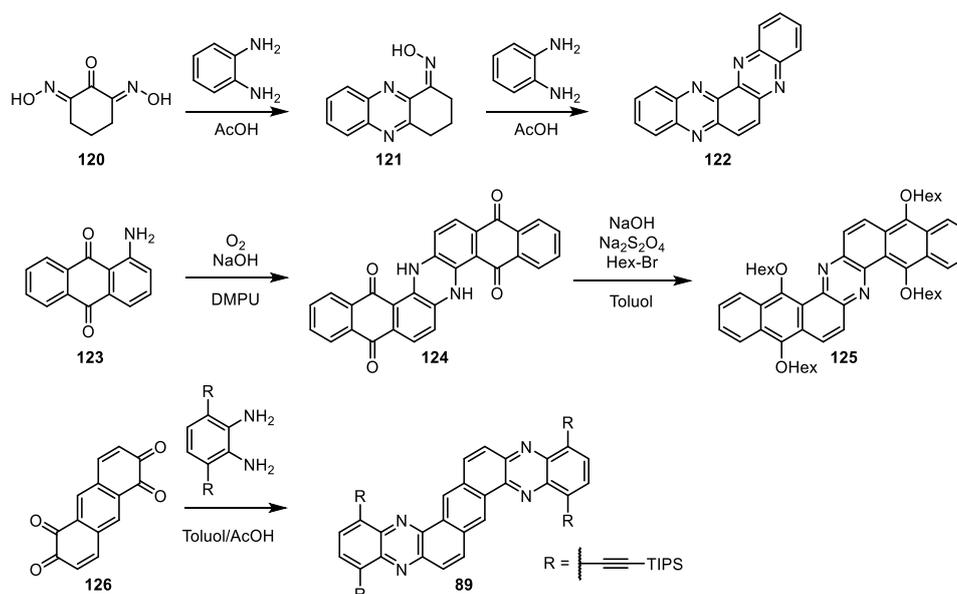


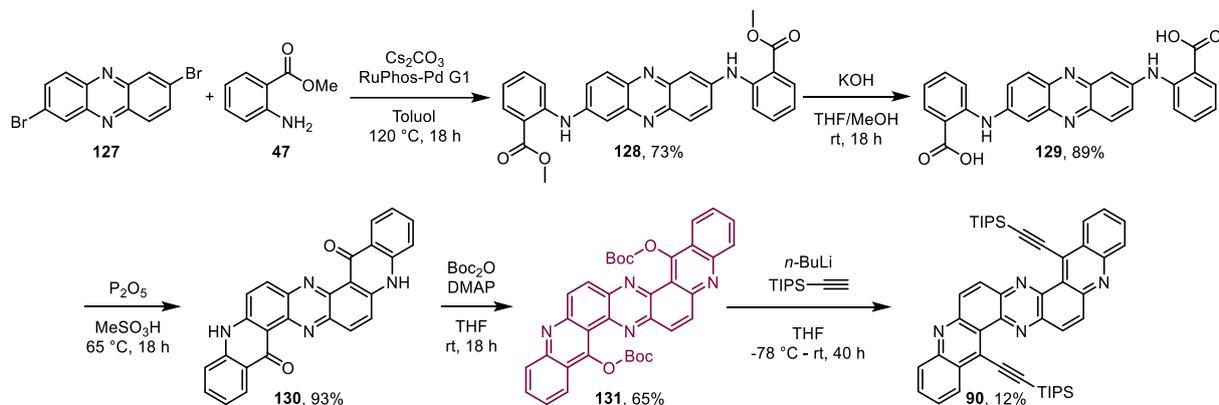
Abbildung 39. Azaphene in verschiedenen Konfigurationen. Phenazinbasiert<sup>90</sup>, Anthracenbasiert in S-<sup>91</sup>, U-<sup>92</sup>, V-<sup>93</sup> oder Sternform<sup>94</sup>.

Die Synthese von Azaphenen wurde bisher entweder durch Kondensation, Kreuzkupplung mit *ortho*-difunktionalisierten Bausteinen oder durch oxidative Dimerisierung von aromatischen Aminen realisiert (Schema 24). Von diesen Reaktionen ist lediglich die Variante nach Pron *et. al* (Schema 24, Mitte) in der Lage, eine Regioselektivität, die für die Synthese des Zielmoleküls **90** (vgl. Abbildung 28) benötigt wird, zu erreichen. Da die Synthese des benötigten Startmaterials in der gewünschten Konfiguration jedoch sehr aufwändig ist, wird im Folgenden eine alternative Route vorgestellt.



Schema 24. Beispielhafte Synthesen von Azaphenen nach Cookson (oben)<sup>93</sup>, Pron *et al.* (Mitte)<sup>90a</sup> und Bunz *et al.* (unten)<sup>91</sup>.

Die gleiche Synthesestrategie, die für die Synthese von **5** und **6** verwendet wurde, sollte nun auch für die Synthese eines sterisch weniger anspruchsvollen Derivats von **89** (vgl. Abbildung 28) verwendet werden.



Schema 25. Synthese von **5**.

Die Synthese von **5** startete mit einer Buchwald-Hartwig Kupplung von **127**<sup>95</sup> mit **47** zum roten Feststoff **128** (73% Ausbeute, Schema 25). Das Produkt der anschließenden Verseifung **129** (89% Ausbeute) wurde in einem sauren Ringschluss zu **130** umgesetzt (93% Ausbeute). Das aus der Boc-Schätzung erhaltene **131** wurde als das aromatisierte *O*-Boc-Azaphen-Derivat identifiziert. Dieses Molekül konnte im Gegensatz zu **101a** durch eine Substitution von *O*-Boc mit lithiertem TIPS-Acetylen in das Zielmolekül **5** umgewandelt werden. Die Gesamtausbeute kann durch die Synthese des Triflats von **130** und anschließende Stille-Kupplung eventuell erhöht werden.

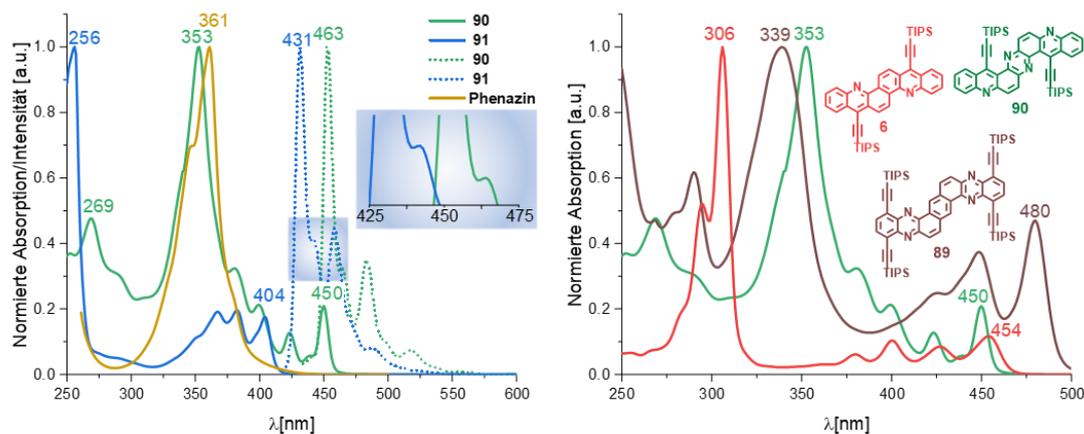


Abbildung 40. Links: Absorption und Emission (gestrichelt) von **90** und **91**, Absorption von Phenazin in *n*-Hexan. Das Inset zeigt einen Zoom auf den ersten Emissionspeak, der zweite Emissionspeak von **91** ist ausgeblendet. Rechts: Absorptionsspektren von **6**, **89** und **90** in *n*-Hexan.

Das Absorptionsspektrum von **90** zeigt, dass die optischen Eigenschaften vom Phenazinkern dominiert werden (Abbildung 40, Links). Das Absorptionsmaximum von **90** ist im Vergleich zu Phenazin nur 8 nm blauverschoben. Gleichzeitig lässt eine Absorptionsbande bei 269 nm den Rückschluss zu, dass die acridinischen Eigenschaften von **90** nicht gänzlich verloren sind. Dies lässt sich auch im Emissionsspektrum erkennen: Der erste Emissionspeak weist eine dem Emissionsprofil von **91** ähnliche Schulter auf, die bei den Verbindungen **5** und **6** nicht vorhanden ist. Der Stokes-Shift von **90** ist mit 13 nm größer als der von **5** und **6**. **130** zeigt im Vergleich zu **90** ein um 22 nm

hypsochrom verschobenes langwelligstes Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max} = 428 \text{ nm}$ ) und einen kleineren Stokes-Shift von 3 nm. Das Absorptions- und Emissionsspektrum zu **130** ist im Anhang zu finden (s. Appendix, Figure A90).

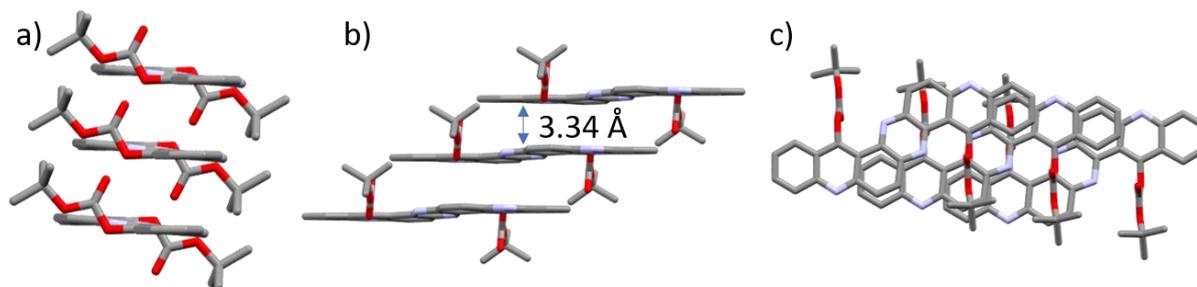


Abbildung 41. Kristallpackung von **113**. a) Frontansicht b) Seitenansicht c) Draufsicht. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

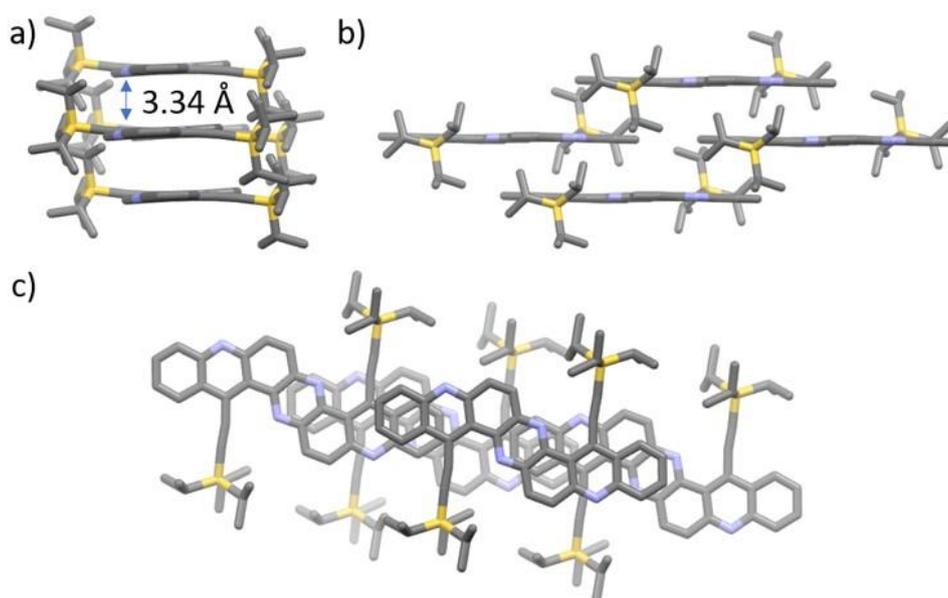


Abbildung 42. Kristallpackung von **90**. a) Frontansicht b) Seitenansicht c) Draufsicht; Blassere Moleküle befinden sich weiter hinten. Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht ausgeblendet.

**130** packt in einem Treppenstufenmotiv (Abbildung 41). Der  $\pi$ - $\pi$ -Abstand zwischen den Molekülen beträgt 3.34 Å. Wie aus Abbildung 41c ersichtlich, besteht so gut wie kein Überlapp der aromatischen Ringe. Die Kristallstruktur von **90** zeigt, dass es im Gegensatz zum vergleichbar konstituierten **5** planar ist (Abbildung 42). Dies ist darauf zurückzuführen, dass kein benachbartes Wasserstoffatom die Ethinylgruppe verdrängt. **90** packt in einem Ziegelmauer-Motiv mit einem  $\pi$ - $\pi$  Abstand von 3.34 Å, dem gleichen Abstand, der auch für **130** festgestellt wurde. In der Festkörperpackung von **90** überlappen beide Enden des  $\pi$ -Systems mit denen der benachbarten Moleküle. Dabei beträgt der longitudinale Überlapp auf der einen Seite etwa 3 aromatische Ringe (7.5 Å), auf der anderen Seite etwa 1.5 aromatische Ringe (3.6 Å).

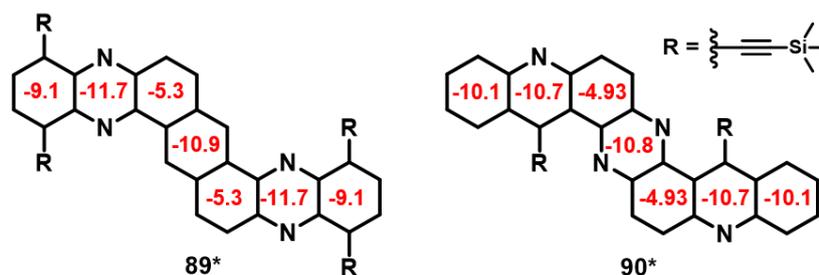


Abbildung 43. NICS(1) Werte für die Azaphene **89\*** und **90\***. Die Werte wurden mit Gaussian 16 über die GIAO-NMR-Methode mittels DFT (B3LYP/def2TZVP) erhalten. Werte für **89\*** wurden aus Referenz 80a übernommen.

In Abbildung 43 sind NICS(1)-Werte für TMS-ethinylierte Derivate von **89** und **90** gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die am Knick befindlichen Ringe der Azaacene eine verringerte Aromatizität zeigen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Ringstrom der nicht linear annelierten Ringe an deren gemeinsamen Bindungen formal in die entgegengesetzte Richtung fließt. Der zentrale Pyrazinring in **90** isoliert die beiden Acridineinheiten. Dies ist auch in AICD Plots der Moleküle zu erkennen (Abbildung 44).

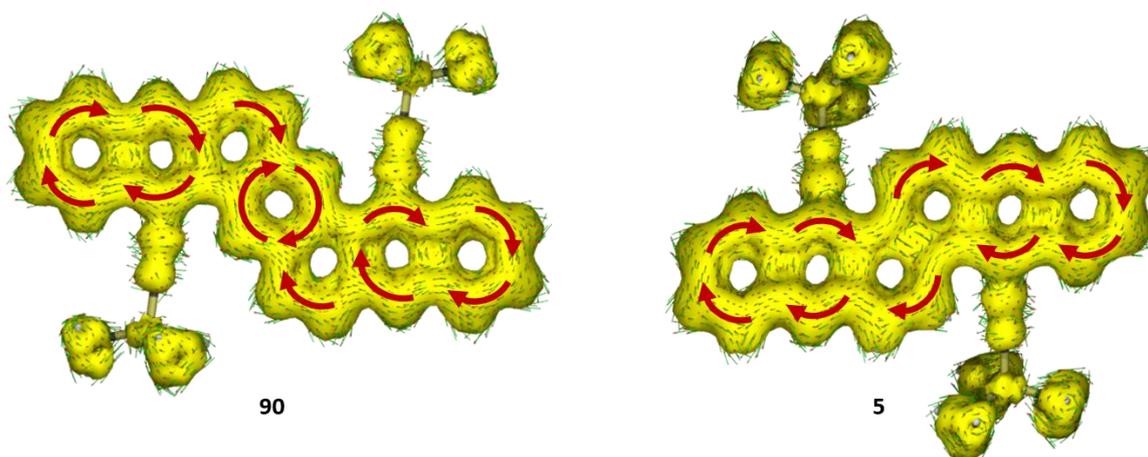


Abbildung 44. AICD Plots für die Moleküle **90** und **5**.

Der Ringstrom verläuft in **5** hauptsächlich am Rand des Moleküls (Abbildung 44). Dies ist bei **90** nicht der Fall. Sowohl entlang des Phenazin- als auch des Acridingerüsts fließt ein durchgehender Ringstrom. Dadurch erklärt sich der gleichzeitig acridinische und phenazinische Charakter.

Die Hirshfeld-Analyse (Abbildung 45) zeigt die Intensivierung der C-C Kontakte in der Kristallstruktur von **90** im Vergleich zu **89**. Das Interaktionsprofil von **90** ist schlanker und zeigt insgesamt kürzere Interaktionen sowohl allgemein als auch in der nach C-C-Interaktionen gefilterten Ansicht. Dies reflektiert die engere Packung.

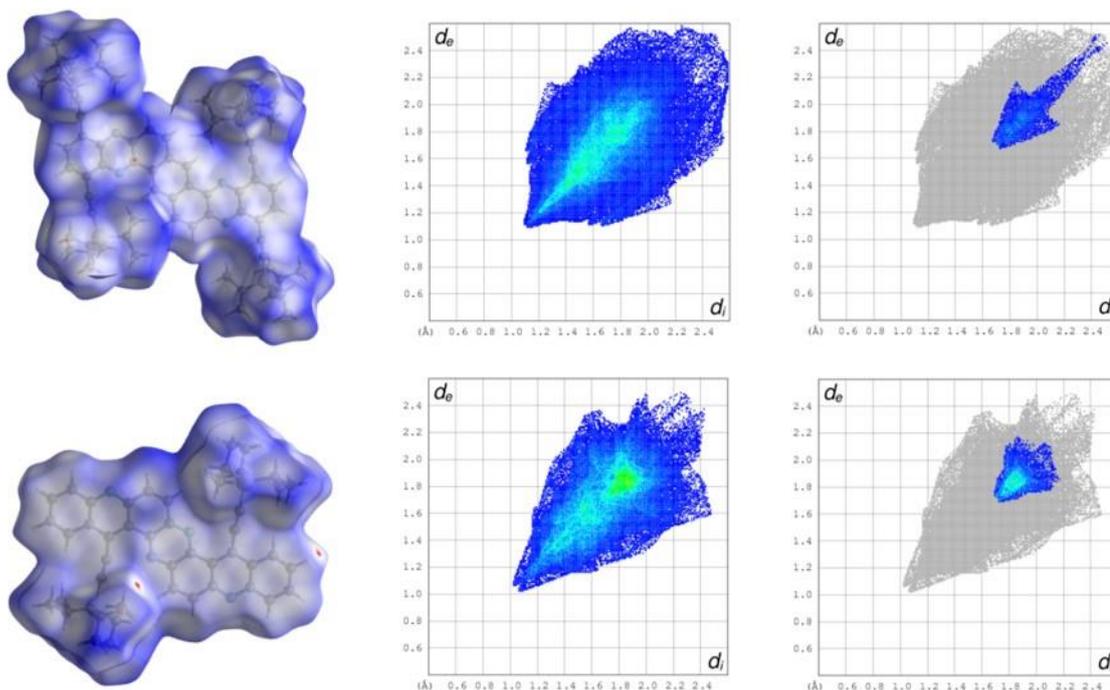


Abbildung 45. Hirshfeld-analyse für **89** (oben) und **90** (unten). Die linke Spalte zeigt eine grafische Darstellung der Hirshfeld-Oberfläche. Die mittlere Spalte zeigt die Gesamtheit aller Interaktionen. Die rechte Spalte zeigt die nach C-C-Wechselwirkungen gefilterten Interaktionen.  $d_i$  bezeichnet den Abstand von einem Punkt auf der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Atom innerhalb der Oberfläche.  $d_e$  bezeichnet den Abstand von einem Punkt auf der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Atom außerhalb der Oberfläche.

### 3.2.5 Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren

Die vorgestellten Aza-Acenoacene **5** und **6** sowie das Azaphen **90** wurden auf ihre Eignung als p-Typ Halbleitermaterialien getestet. Da Studien zeigen, dass die Reinheit der Materialien starke Auswirkungen auf die Performanz hat,<sup>96</sup> wurden sie mindestens je einmal aus Methanol, Ethylacetat und *n*-Hexan umkristallisiert. Die Umkristallisationen wurden durch Übersichten von Lösungen der jeweiligen Moleküle in DCM mit dem entsprechenden Lösungsmittel realisiert.

Es wurden zunächst Filmexperimente durchgeführt. Für Material **5** konnten auf CDPA-beschichteten Substraten keine kristallinen Dünnschichten hergestellt werden. In Tabelle 7 sind die versuchten Bedingungen aufgelistet. Es bildeten sich Teppiche kleiner Kristallite. Nachdem auf einem Oberflächendefekt in der CDPA-Schicht ein kristalliner Film beobachtet werden konnte, wurden Filmexperimente auf mit Sauerstoff-Plasma aktivierten SiO<sub>2</sub>-Oberflächen durchgeführt (Abbildung 46).

Tabelle 7. Filmexperimente zu **5** auf CDPA-beschichteten Substraten. Keine der gewählten Bedingungen führte zur Bildung eines kristallinen Dünnschichtfilms. Die Filmexperimente wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von 47% durchgeführt.

#	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	Konzentration [mg mL <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]
1	DCM	1	rt
2	DCM	0.5	rt
3	DCM	0.25	rt
4	CHCl <sub>3</sub>	1	rt
5	CHCl <sub>3</sub>	0.5	rt
6	CHCl <sub>3</sub>	0.25	rt
7	Toluol	1	50
8	Toluol	0.5	50
9	Toluol	0.25	50
10	THF	1	rt
11	THF	0.5	rt
12	THF	0.25	rt
13	DCM:Aceton 9:1	0.5	rt
14	CHCl <sub>3</sub> :Aceton 9:1	0.5	rt
15	Toluol:Aceton 9:1	0.5	50
16	THF:Cyclohexan 1:1	0.5	rt

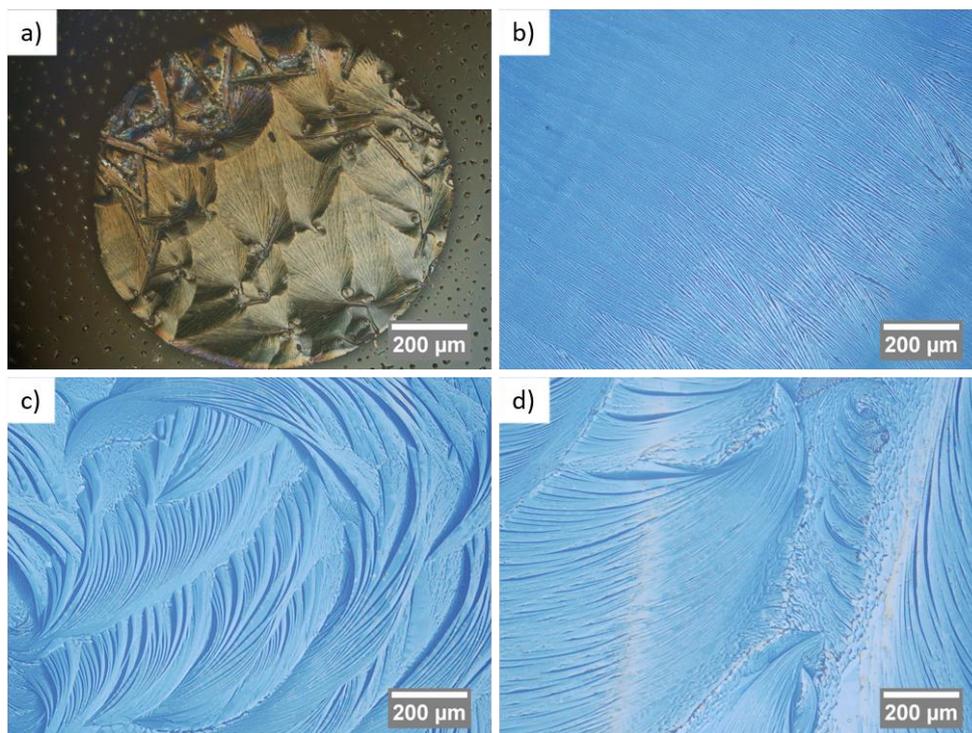


Abbildung 46. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Tropfbeschichtungs-Filmexperimente zu **5**. a) **5** auf einem Defekt in der umgebenden CDPA-beschichteten Oberfläche. b) **3** auf SiO<sub>2</sub> aus DCM (0.25 mg mL<sup>-1</sup>) bei Raumtemperatur. c) **5** auf SiO<sub>2</sub> aus Toluol (0.25 mg mL<sup>-1</sup>) bei 50 °C. d) **5** auf SiO<sub>2</sub> aus Toluol:Aceton 9:1 (0.5 mg mL<sup>-1</sup>) bei 50 °C.

Auf SiO<sub>2</sub>-beschichteten Substraten konnten aus DCM und Toluol bzw. Toluol:Aceton 9:1 großflächige Filme von **5** hergestellt werden. Um das Packungsmuster auf der Oberfläche zu verifizieren, wurde Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (engl. *grazing incidence diffraction*) gemessen. Die gemessenen Reflexe wurden mit aus den Kristallstrukturen vorhergesagten Pulverspektren verglichen. Somit konnte auch die Oberflächen-Orientierung der Moleküle im Film abgeleitet werden (Abbildung 47). Die Messung zeigte, dass **5** im Film in der gleichen Packung vorlag wie im Einkristall. Die parallel zur Oberfläche liegende Kristallebene (100) zeigt Winkel von 75.7° und 79.8° zu den äußersten aromatischen Ringen eines Moleküls. Der Winkel zur gemittelten Molekülachse beträgt 87.9°. Somit steht **5** im Film nahezu orthogonal auf der Substratoberfläche.

Tabelle 8. Filmexperimente zu **5** auf Plasma-aktivierten, SiO<sub>2</sub>-beschichteten Substraten. Alle gewählten Bedingungen führten zur Bildung von kristallinen Dünnschichten verschiedener Qualität. Die Filmexperimente wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von 50% durchgeführt.

#	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	Konzentration [mg mL <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]
1	DCM	0.5	rt
2	DCM	0.25	rt
3	Toluol	0.5	50
4	Toluol	0.25	50
5	Toluol:Aceton 9:1	0.5	50

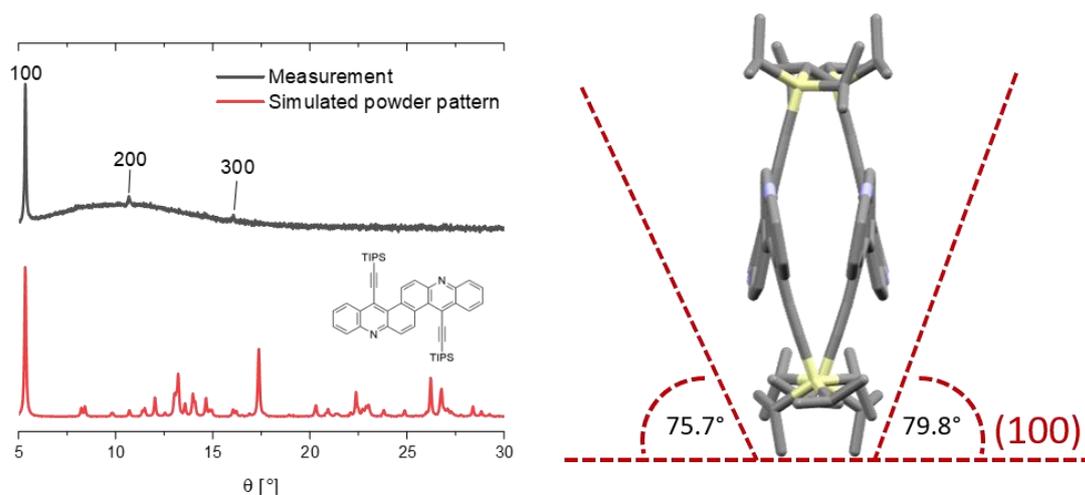


Abbildung 47. Links: Unter streifendem Einfall gemessenes Röntgendiffraktogramm für Filme von **5**. Rechts: Winkel der Molekülachsen zur Kristallebene (100).

Auf Filme von **5** wurden Goldelektroden aufgedampft und die Filme charakterisiert (Tabelle 9). Zwischen den aufgedampften Elektroden wurde eine *Source-Drain*-Spannung von -40 V angelegt und die Steuerspannung von 5 V auf -40 V variiert. Filme aus DCM mit einer Konzentration von  $0.25 \text{ mg mL}^{-1}$  zeigten die besten Eigenschaften. Sie erreichten Mobilitätswerte von bis zu  $2.74 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  (Abbildung 48). Vergleichsmessungen, die mit TIPS-Pentacen auf den gleichen Substraten durchgeführt wurden, erreichten Höchstwerte von  $2.77 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ . Somit zeigt **5** unter den getesteten Bedingungen um zwei Größenordnungen geringere Mobilitäten als TIPS-Pentacen.

Tabelle 9. Ergebnisse der Transfer-Messungen von Filmen von **5** auf plasma-aktivierten,  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Substraten;  $\mu$  [ $\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ].

	<b>Toluol <math>0.25 \text{ mg mL}^{-1}</math></b> 8 Kanäle auf 3 Substraten	<b>DCM <math>0.25 \text{ mg mL}^{-1}</math></b> 8 Kanäle auf 4 Substraten	<b>DCM <math>0.5 \text{ mg mL}^{-1}</math></b> 9 Kanäle auf 4 Substraten
<b>Max <math>\mu_{\text{max}}</math></b>	$1.52 \cdot 10^{-5}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$
<b><math>\emptyset \mu_{\text{max}}</math></b>	$5.80 \cdot 10^{-6} \pm 4.28 \cdot 10^{-6}$	$4.06 \cdot 10^{-5} \pm 9.54 \cdot 10^{-5}$	$6.93 \cdot 10^{-6} \pm 4.53 \cdot 10^{-6}$
<b>Max <math>\mu_{\text{ideal}}</math></b>	$2.85 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	$4.12 \cdot 10^{-6}$
<b><math>\emptyset \mu_{\text{ideal}}</math></b>	$7.96 \cdot 10^{-7} \pm 9.82 \cdot 10^{-7}$	$3.49 \cdot 10^{-6} \pm 6.46 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-6} \pm 1.38 \cdot 10^{-6}$
<b>Max <math>\mu_{\text{end}}</math></b>	$1.52 \cdot 10^{-5}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$
<b><math>\emptyset \mu_{\text{end}}</math></b>	$5.78 \cdot 10^{-6} \pm 4.31 \cdot 10^{-6}$	$4.00 \cdot 10^{-5} \pm 9.55 \cdot 10^{-5}$	$6.65 \cdot 10^{-6} \pm 4.89 \cdot 10^{-6}$

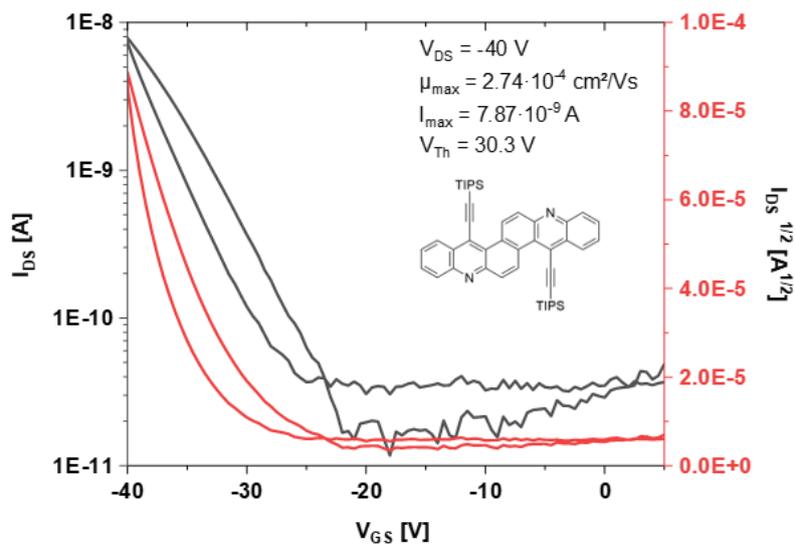


Abbildung 48. Transfermessung des besten Transistors mit **5** als Halbleitermaterial.

Die Filmexperimente mit **6** wurden aufgrund der Erkenntnisse aus den Experimenten mit **5** sowohl auf CDPA- als auch auf SiO<sub>2</sub>-beschichteten Substraten durchgeführt (Tabelle 10).

Tabelle 10. Filmexperimente zu **6** auf CDPA- oder Plasma-aktivierten, SiO<sub>2</sub>-beschichteten Substraten. Die Filmexperimente wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von 36% durchgeführt.

#	Substrat	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	Konzentration [mg mL <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]
1	CDPA	DCM	0.5	rt
2		CHCl <sub>3</sub>	0.5	rt
3		Toluol	0.5	50
4		Toluol	0.25	50
5		Toluol:Aceton 9:1	0.5	50
6		Toluol:Aceton 9:1	0.25	50
7		THF	0.5	rt
8	SiO <sub>2</sub>	DCM	0.5	rt
9		CHCl <sub>3</sub>	0.5	rt
10		Toluol	0.5	50
11		Toluol	0.25	50
12		Toluol:Aceton 9:1	0.5	50
13		Toluol:Aceton 9:1	0.25	50
14		THF	0.5	rt

Viele der versuchten Bedingungen lieferten kristalline Dünnschichten. Die qualitativ besten Filme konnten aus Lösungen von **6** in Toluol bzw. Toluol-Aceton-Mischungen erhalten werden (Abbildung 49). Filme auf SiO<sub>2</sub> wirken etwas geordneter.

Um das Packungsmuster auf der Oberfläche zu verifizieren, wurde Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall gemessen. Die gemessenen Reflexe wurden mit aus den Kristallstrukturen vorhergesagten Pulverspektren

verglichen. Somit konnte auch die Oberflächenorientierung der Moleküle im Film abgeleitet werden (Abbildung 50). Die Messung zeigte, dass **6** im Film in der gleichen Packung vorlag wie im Einkristall. Die parallel zur Oberfläche liegende Kristallebene (020) zeigt einen Winkel von  $88.5^\circ$  zur Molekülachse. Somit steht **5** im Film nahezu orthogonal auf der Substratoberfläche.

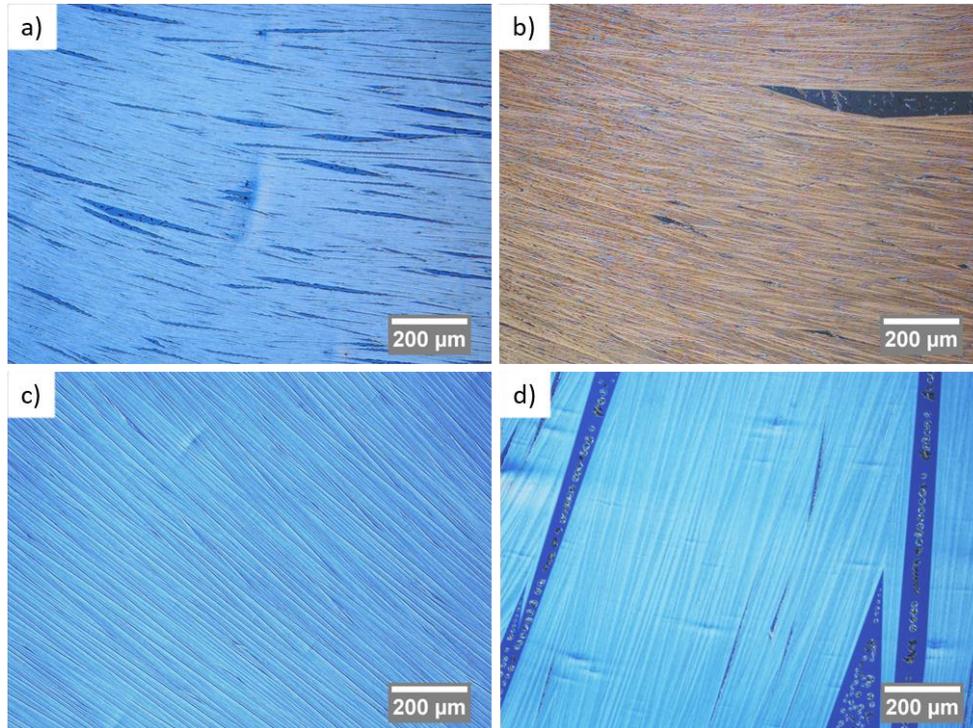


Abbildung 49. Polarisationsspektroskopische Aufnahmen der Filmexperimente zu **6** in 10x Vergrößerung. a) **6** aus Toluol ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf CDPA. b) **6** aus Toluol:Aceton 8:2 ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf CDPA. c) **6** aus Toluol ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf plasma-aktiviertem  $\text{SiO}_2$ . d) **5** aus Toluol:Aceton 9:1 ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf plasma-aktiviertem  $\text{SiO}_2$ .

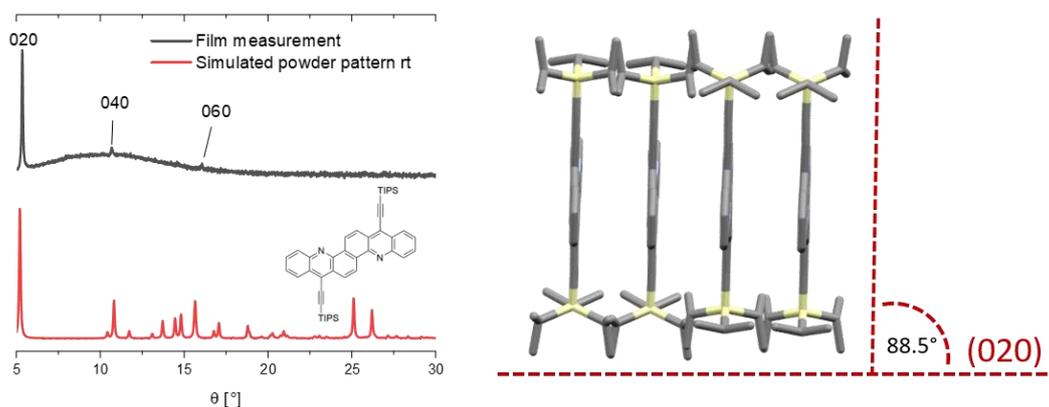


Abbildung 50. Links: Unter streifendem Einfall gemessenes Röntgendiffraktogramm für Filme von **6**. Rechts: Winkel der Molekülachse zur Kristallebene (020).

Es wurden Transistoren mit Goldkontakten hergestellt, um die Performanz der verschiedenen Filme von **6** zu untersuchen. Dafür wurde eine *Source-Drain*-Spannung von  $-40 \text{ V}$  angelegt und die Steuerspannung von  $5 \text{ V}$  auf  $-40 \text{ V}$  variiert. Zunächst wurde dabei reines Toluol sowie Toluol:Aceton 9:1 auf CDPA bzw.  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Oberflächen als Startpunkt für die nachfolgende Optimierung genommen (Tabelle 11).

Tabelle 11. Ergebnisse der transfer-Messungen von Filmen von 6.

#	Substrat	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	Konzentration [mg mL <sup>-1</sup> ]	Max $\mu_{\max}$ $\mu$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	$\emptyset \mu_{\max}$ $\mu$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]
1	CDPA	Toluol	0.5	$6.28 \cdot 10^{-3}$	$3.99 \cdot 10^{-3}$
2		Toluol:Aceton 9:1	0.5	$6.55 \cdot 10^{-3}$	$3.89 \cdot 10^{-3}$
3	SiO <sub>2</sub>	Toluol	0.5	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$
4		Toluol:Aceton 9:1	0.5	$5.34 \cdot 10^{-5}$	$3.51 \cdot 10^{-5}$

Transistoren auf CDPA-Oberflächen zeigen für 6 um zwei Größenordnungen bessere Werte als auf SiO<sub>2</sub>-Oberflächen. Gleichzeitig zeigt eine Mischung aus Toluol und Aceton eine Erhöhung der Mobilität. Um den Einfluss des Acetongehalts auf die Mobilität zu bestimmen, wurde eine Messreihe durchgeführt, die die verschiedenen Acetongehalte und Konzentrationen untersucht (Tabelle 12).

Tabelle 12. Ergebnisse der Transfer-Messungen für das Screening von Toluol-Aceton-Verhältnissen und Konzentrationen von Filmen von 6.

#	Substrat	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	Konzentration [mg mL <sup>-1</sup> ]	Max $\mu_{\max}$ $\mu$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	$\emptyset \mu_{\max}$ $\mu$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]
1	CDPA	Toluol:Aceton 20:1	0.25	$7.83 \cdot 10^{-3}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$
2			0.5	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$6.10 \cdot 10^{-3}$
3		Toluol:Aceton 9:1	0.25	$1.31 \cdot 10^{-2}$	$5.69 \cdot 10^{-3}$
4			0.5	$4.59 \cdot 10^{-3}$	$2.75 \cdot 10^{-3}$
5		Toluol:Aceton 8:2	0.25	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$5.66 \cdot 10^{-3}$
6			0.5	$9.75 \cdot 10^{-3}$	$4.46 \cdot 10^{-3}$
7		Toluol:Aceton 1:1	0.25	$6.05 \cdot 10^{-3}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$

Die Ergebnisse für die verschiedenen Konzentrationen und Verhältnisse liegen nah beieinander. Es wurde die Entscheidung getroffen, nach einem möglichst hohen Maximalwert zu optimieren. Daher wurde mit dem Verhältnis Toluol:Aceton 8:2 bei einer Konzentration von 0.25 mg mL<sup>-1</sup> (Tabelle 12, Eintrag 5) weiter gearbeitet. Für dieses Verhältnis wurde im Vorversuch eine maximale Mobilität von  $1.59 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup> (Vs)<sup>-1</sup> erhalten. Für möglichst hohe durchschnittliche Werte könnten mit Toluol:Aceton 20:1 bei einer Konzentration von 0.5 mg mL<sup>-1</sup> oder höher bessere Ergebnisse erzielt werden (Tabelle 12, Eintrag 2).

Die Ergebnisse der Datenerhebung sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die maximal gemessene Transfer-Mobilität konnte auf  $2.88 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup> (Vs)<sup>-1</sup> erhöht werden (Eintrag 1). Die Verteilung von  $\mu_{\max}$  ist mit  $5.26 \cdot 10^{-3} \pm 5.75 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup> (Vs)<sup>-1</sup> sehr groß (Eintrag 2). Daher verwundert nicht, dass der zugehörige Medianwert eine Größenordnung unter der maximalen Mobilität liegt (Eintrag 3). Gleiches gilt für  $\mu_{\text{ideal}}$  (Einträge 4-6). Die Kurven zeigten im Mittel ein leichtes „double-slope“ Verhalten, wie an der im Vergleich zu  $\mu_{\max}$  reduzierten Mobilität am Ende der Messungen  $\mu_{\text{end}}$  zu erkennen ist (Einträge 7-9). Die Graphen zur Vermessung des besten Transistors sind in Abbildung 51 gezeigt. Die lineare Mobilität war bei allen Messungen um einen Faktor von 3-5 kleiner als die Transfer-Mobilitäten.

Tabelle 13. Ergebnisse der Transfer-Messungen für Filme von **6** aus Toluol:Aceton 8:2 und Konzentrationen von 0.25 mg mL<sup>-1</sup>. Es wurden 55 Kanäle verteilt auf 6 verschiedenen Substrate vermessen.

#	Mobilität $\mu$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ].	
1	<b>Max <math>\mu_{\max}</math></b>	$2.88 \cdot 10^{-2}$
2	<b><math>\emptyset</math> <math>\mu_{\max}</math></b>	$5.26 \cdot 10^{-3} \pm 5.75 \cdot 10^{-3}$
3	<b>Median <math>\mu_{\max}</math></b>	$3.49 \cdot 10^{-3}$
4	<b>Max <math>\mu_{\text{ideal}}</math></b>	$2.50 \cdot 10^{-3}$
5	<b><math>\emptyset</math> <math>\mu_{\text{ideal}}</math></b>	$6.26 \cdot 10^{-4} \pm 7.26 \cdot 10^{-4}$
6	<b>Median <math>\mu_{\text{ideal}}</math></b>	$3.04 \cdot 10^{-4}$
7	<b>Max <math>\mu_{\text{end}}</math></b>	$2.88 \cdot 10^{-2}$
8	<b><math>\emptyset</math> <math>\mu_{\text{end}}</math></b>	$4.01 \cdot 10^{-3} \pm 5.18 \cdot 10^{-3}$
9	<b>Median <math>\mu_{\text{end}}</math></b>	$2.78 \cdot 10^{-3}$

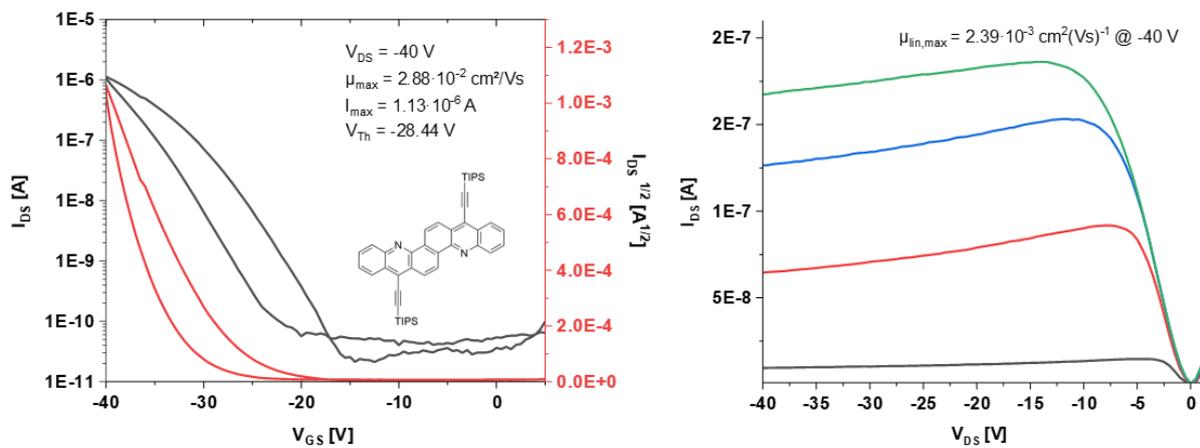


Abbildung 51. Strom-Spannungs-Kennlinien für den besten vermessenen Transistor, der mit **6** hergestellt wurde. Der Film wurde aus Toluol:Aceton mit einer Konzentration von 0.25 mg mL<sup>-1</sup> mittels Tropfbeschichtung hergestellt. Der vermessene Kanal ist 1500  $\mu\text{m}$  breit und 70  $\mu\text{m}$  lang. Links: Transfer-Messung; Rechts *Output*-Messung.

Auch für das Azaphen **90** wurden Filmexperimente durchgeführt. Es wurden verschiedene Lösungsmittel in zwei Konzentrationen auf zwei Oberflächen getestet. Lösungsmittel, die zu einer Filmbildung führten, wurden mit Aceton vermischt und nochmals versucht (Tabelle 14).

Tabelle 14. Filmexperimente zu **90** auf CDPA- oder plasma-aktivierten, SiO<sub>2</sub>-beschichteten Substraten. Die Filmexperimente wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von 53% durchgeführt.

#	Substrat	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	Konzentration n [mg mL <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]
1	CDPA	DCM	0.25	rt
2		CHCl <sub>3</sub>	0.5	rt
3		CHCl <sub>3</sub>	0.25	rt
4		CHCl <sub>3</sub> :Aceton 9:1	0.5	rt
5		CHCl <sub>3</sub> :Aceton 9:1	0.25	rt
6		Toluol	0.5	50
7		Toluol	0.25	50
8		Toluol:Aceton 9:1	0.5	50
9		Toluol:Aceton 9:1	0.25	50
10		THF	0.5	rt
11	SiO <sub>2</sub>	DCM	0.25	rt
12		CHCl <sub>3</sub>	0.5	rt
13		CHCl <sub>3</sub>	0.25	rt
14		CHCl <sub>3</sub> :Aceton 9:1	0.5	rt
15		CHCl <sub>3</sub> :Aceton 9:1	0.25	rt
16		Toluol	0.5	50
17		Toluol	0.25	50
18		Toluol:Aceton 9:1	0.5	50
19		Toluol:Aceton 9:1	0.25	50
20		THF	0.5	rt

Dabei wurden sowohl aus Chloroform als auch aus Toluol und deren Mischungen mit Aceton Filme erhalten (Abbildung 52). Da für keinen der Filme nach Aufdampfen von Goldkontakten ein Feldeffekt gemessen werden konnte, wurde von einer weiteren Optimierung der Filmbildungsbedingungen abgesehen. Außerdem wurde versucht, MoO<sub>3</sub>-Kontakte zu verwenden, da die Fermi-Energie von MoO<sub>3</sub> mit 6.25 eV näher am berechneten HOMO von **90** liegt (-5.89 eV). Auch Versuche zur Verwendung von **90** als *n*-Typ Halbleiter mit Calcium als Elektrodenmaterial blieben erfolglos.

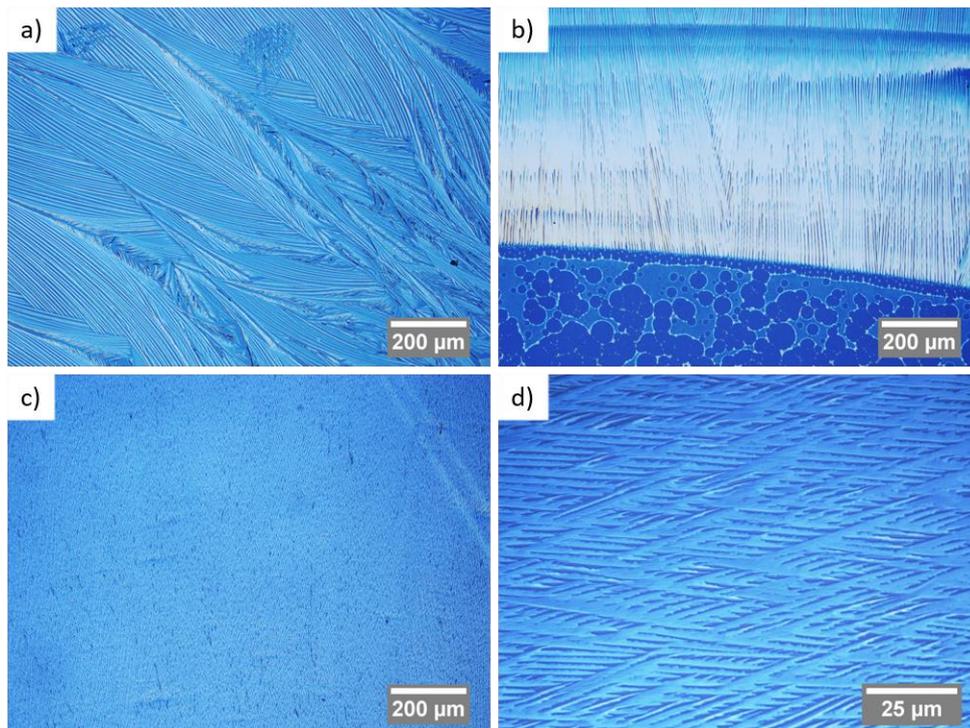


Abbildung 52. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Filmexperimente zu **90**. a) aus  $\text{CHCl}_3$ :Aceton 9:1 ( $0.25 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf CDPA. b) aus  $\text{CHCl}_3$ :Aceton 8:2 ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf plasma-aktiviertem  $\text{SiO}_2$ . c) aus Toluol ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf CDPA. d) aus Toluol:Aceton 9:1 ( $0.25 \text{ mg mL}^{-1}$ ) auf plasma-aktiviertem  $\text{SiO}_2$ .

Mögliche Gründe dafür finden sich in der Packung von **90** auf der Oberfläche (Abbildung 53). Es konnten keine Filme mit einheitlicher Kristallpackung auf der Oberfläche erhalten werden. Die beschriebene Festkörperpackung ist für Filme aus Toluol:Aceton 9:1 zwar vorherrschend, jedoch sind auch Reflexe zu sehen, die keine Entsprechung im simulierten Spektrum haben. Dies bedeutet, dass ein zweites Polymorph die Packung stört. Wenn das auf der Oberfläche entstehende Polymorph kontrolliert werden kann, können wahrscheinlich Ladungsträgermobilitäten gemessen werden.

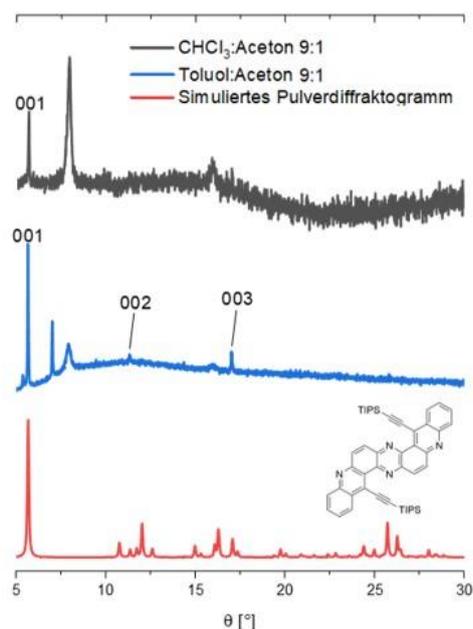
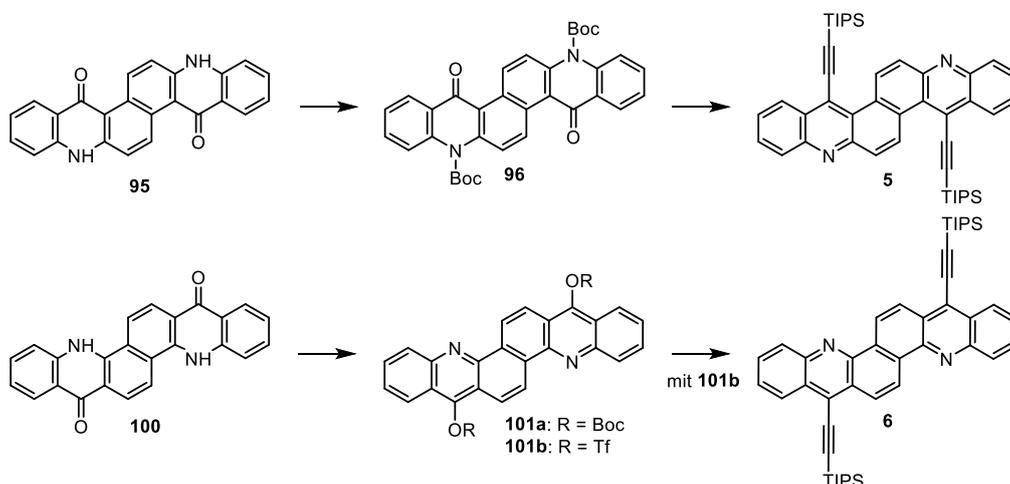


Abbildung 53. Unter streifendem Einfall gemessenes Röntgendiffraktogramm für Filme von **90** aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen.

### 3.2.6 Zusammenfassung

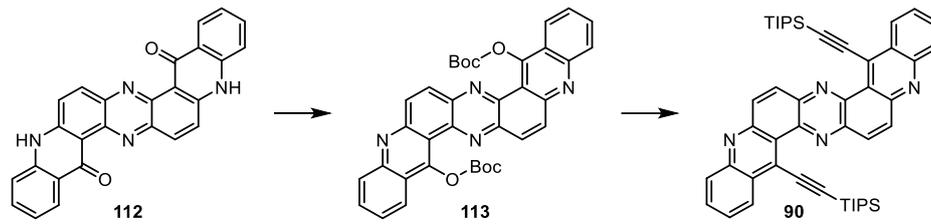
Die regioisomeren Aza-Acenoacene **5** und **6** wurden synthetisiert und ihre optischen Eigenschaften analysiert (Schema 26). Die Bisacridone **95** und **100** zeigen unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber Boc-Anhydrid. Während für **95** die erwartete *N*-Boc-Spezies entstand, bildete **100** ein durchkonjugiertes Acenoacen **101a**, das gegenüber der Addition von lithiiertem TIPS-Acetylen unreaktiv war. Ein Umweg über das Bistriflat **101b** führte *via* Stille-Kupplung zum Zielmolekül **6**. **5** und **6** zeigten im Vergleich zu ihrer Untereinheit **91** bathochrom verschobene Absorptionsprofile. Dies reflektiert das vergrößerte aromatische System. Die elektronische Kopplung zwischen den Acenfragmenten wurde mittels NICS(1)-Rechnungen und AICD-Plots im Detail analysiert. Die Kristallstrukturen der Zielverbindungen wurden diskutiert und mittels einer Hirshfeld-Analyse mit denen der literaturbekannten Vorbildverbindungen verglichen. Es wurde gezeigt, dass die im Vergleich zu den Vorbildverbindungen verringerte Anzahl an TIPS-Ethynylsubstituenten für Aza-Acenoacene und Azaphene eine engere, für die Anwendung in OFETs geeignete Kristallpackung bewirkt.



Schema 26. Auszug aus der Synthese der Aza-Acenoacene **5** und **6**.

Filmexperimente zeigten Unterschiede zwischen **5** und **6** auf. Während für **6** auf CDPA-Oberflächen gute Filme hergestellt werden konnten, ergab **5** nur auf SiO<sub>2</sub>-Oberflächen verwendbare Filme. Unter streifendem Einfall gemessene Röntgendiffraktogramme der Filme bewiesen, dass das im Einkristall beobachtete Packungsmuster auch im kristallinen Dünnsfilm vorherrscht und die Moleküle mit ihrer Molekülachse senkrecht auf der Oberfläche stehen. Mit diesen vielversprechenden Voraussetzungen wurden die ersten organischen Dünnschichttransistoren mit Aza-Acenoacenen als Halbleitermaterial fabriziert. **5** erreichte maximale Werte von  $2.74 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ . **6** erreichte höhere maximale Werte von bis zu  $2.88 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ; nur eine Größenordnung niedriger als das unter gleichen Bedingungen vermessene Vergleichsmaterial TIPS-Pentacen und das von Briseno *et al.* im Einkristall vermessene Acenoacen **87**<sup>80d</sup> (vgl. Abbildung 27).

Analog zur Synthese von **5** und **6** wurde das Azaphen **90** synthetisiert (Schema 27). Auch hier bildete sich, wie schon bei der Reaktion von **100** mit Boc-Anhydrid, ein vollständig aromatisiertes Produkt. Im Unterschied zu **101a** konnte das Azaphen **113** jedoch durch Substitution der O-Boc-Funktion durch lithiiertes TIPS-Acetylen in das Zielmolekül **90** umgewandelt werden. Auch für **90** zeigt eine Hirshfeld-Analyse der Kristallstruktur eine engere Packung als für die literaturbekannte Vorbildverbindung **89**.



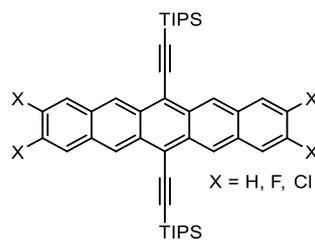
Schema 27. Auszug aus der Synthese von **90**.

Für **90** konnten sowohl auf CDPA als auch auf SiO<sub>2</sub> Filme erhalten werden. Sie zeigten jedoch in unter streifendem Einfall gemessenen Röntgendiffraktogrammen zusätzliche Reflexe, die nicht der im Festkörper gemessenen Kristallpackung zugeordnet werden konnten. Für dieses Material konnte auch keine Ladungsträgermobilität gemessen werden.

## 3.3 Anwendung von tetrahalogenierten Tetraazapentacenen im OTFT

### 3.3.1 Motivation

*Ost-West*-tetrahalogenierte Tetraazapentacene (**X<sub>4</sub>TAP**) sind auf dem 2009 von Bunz *et al.* synthetisierten Molekül 6,13-Diethynyl-5,7,12,14-tetraazapentacen (**TIPS-TAP**)<sup>19</sup> basierende Derivate (Abbildung 54). Diese Molekülfamilie findet Anwendung als n-Typ Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs). Ihre guten halbleitenden Eigenschaften können unter anderem mit der günstigen Kristallpackung (Ziegelmauermotiv) sowie den hohen berechneten Transferintegralen sowie niedrigen Reorganisationsenergien begründet werden.<sup>97</sup>



**TIPS-TAP, F<sub>4</sub>TAP, Cl<sub>4</sub>TAP**

Abbildung 54. Unsubstituiertes **TIPS-TAP** und seine symmetrisch *Ost-West*-tetrahalogenierten Derivate **F<sub>4</sub>TAP** und **Cl<sub>4</sub>TAP**.

Die Gruppe um Prof. Qian Miao forschte jahrelang an der Optimierung von **TIPS-TAP** als organisches Halbleitermaterial. Sie bestimmten im Jahr 2011 Einkristallmobilitäten von  $1.77 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ .<sup>98</sup> Im gleichen Jahr veröffentlichten Miao *et al.* durchschnittliche Mobilitäten von  $1.6 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  für Vakuum-deponierte Filme von **TIPS-TAP** auf selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) aus Octadecyltrimethoxysilan auf  $\text{SiO}_2$ .<sup>99</sup> Die Wahl der SAMs ist entscheidend für eine geeignete Organisation der Moleküle auf der Oberfläche. Außerdem steht sie in direktem Kontakt zum Leitkanal und sollte dem gegenüber möglichst inert sein. Im Jahr 2014 entwickelte die Gruppe um Miao daher eine SAM mit sauerstofffreien Ketten: Cyclohexyldodecylphosphonsäure (CDPA) ermöglichte auf  $\text{AlO}_y/\text{TiO}_x$  beschichtetem  $\text{SiO}_2$  durchschnittliche Mobilitäten von  $> 5 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ .<sup>100</sup> Ein Wechsel der Oberfläche zu mit reinem  $\text{AlO}_x$  beschichtetem  $\text{SiO}_2$  reduzierte die Anzahl der Fallenzustände weiter. Ferner erhöht sich die Mobilität bei reduzierten Temperaturen um bis zu 24%. So konnte 2016 zum ersten Mal eine Elektronenmobilität von über  $10 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  für n-Typ OFETs mit kleinen Molekülen als Halbleitermaterial bestimmt werden.<sup>101</sup> In vielen dieser Publikationen wird darauf eingegangen, dass die Performanz von n-Typ OFETs abnimmt, sobald sie unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre vermessen werden. Dies ist auf die Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem Halbleitermaterial zurückzuführen.<sup>17</sup> Um **TIPS-TAP** gegen Oxidation zu schützen, wurden elektronenärmere Derivate durch Substitution von **TIPS-TAP** hergestellt.<sup>1,102</sup> In einer im Jahr 2018 veröffentlichten Studie von Miao *et al.* stellten sich symmetrische, 4-fach *Ost-West* substituierte **TIPS-TAP**-Derivate gegenüber ihren *peri*-substituierten Isomeren als überlegen heraus.<sup>1</sup> Für **Cl<sub>4</sub>TAP** wurden Rekord-Transfer-Elektronenmobilitäten von durchschnittlich  $14.9 \pm 4.9 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  und maximal  $27.8 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  gemessen. Gleichzeitig konnte eine höhere Stabilität der Leistung gegenüber Sauerstoff festgestellt werden. Im direkten Vergleich ist **F<sub>4</sub>TAP** aufgrund der durch die Fluoratome erhöhten Reorganisationsenergie unterlegen.<sup>103</sup>

Für **Br<sub>4</sub>TAP**<sup>106</sup> und **I<sub>4</sub>TAP**<sup>104</sup> sind nach quantenchemischen Rechnungen\* verbesserte Eigenschaften der Materialien im Dünnsfilm zu erwarten.

### 3.3.2 Zielsetzung

Die Analyse der Kristallstrukturen von **TIPS-TAP**,<sup>105</sup> **Cl<sub>4</sub>TAP**,<sup>1</sup> **Br<sub>4</sub>TAP**<sup>106</sup> und **I<sub>4</sub>TAP**<sup>106</sup> zeigt in Richtung der schwereren Halogene höhere Transferintegrale. Außerdem konnten für **Br<sub>4</sub>TAP** aufgrund der niedrigen LUMO-Lagen luftstabile Radikalanionen nachgewiesen werden<sup>26</sup>, was eine hohe Stabilität der Ladungstragenden Spezies verspricht. Daher sollten für die noch nicht mit dem von Miao *et al.* beschriebenen System untersuchten Materialien **Br<sub>4</sub>TAP** und **I<sub>4</sub>TAP** nach diesem Vorbild optimierte Bedingungen für den Ladungstransfer gefunden werden (Abbildung 55). Um die Bedingungen perfekt nachbilden zu können, verbrachte ich 3 Monate im Arbeitskreis von Prof. Qian Miao and der Chinese University of Hong Kong. In dieser Zeit wurden die Daten zu **Br<sub>4</sub>TAP** erhoben.

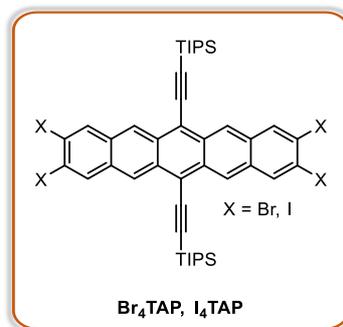


Abbildung 55. Die in dieser Arbeit behandelten tetrahalogenierten **TIPS-TAP**-Derivate **Br<sub>4</sub>TAP** und **I<sub>4</sub>TAP**.

---

\* Rechnungen durchgeführt im AK um Prof. Dr. A. Dreuw.

### 3.3.3 Optimierung für Br<sub>4</sub>TAP

**Br<sub>4</sub>TAP** wurde entsprechend der Literaturvorschrift synthetisiert (Schema 2).<sup>26</sup>

Zunächst wurden Filmexperimente mit DCM und Chloroform bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Optisch vielversprechende Filme ergaben sich dabei nur aus Lösungen in DCM mit einer Konzentration von 0.1 mg mL<sup>-1</sup> oder 0.25 mg mL<sup>-1</sup> (Abbildung 56). Als Elektrodenmaterial wurden 40 nm Gold durch eine Schattenmaske aufgedampft. Um eine Überschätzung der Mobilität durch ungewollte Ströme zu vermeiden, wurde die Fläche des Films um die Kontakte herum mit einer Nadel begrenzt (Abbildung 56, rechts).

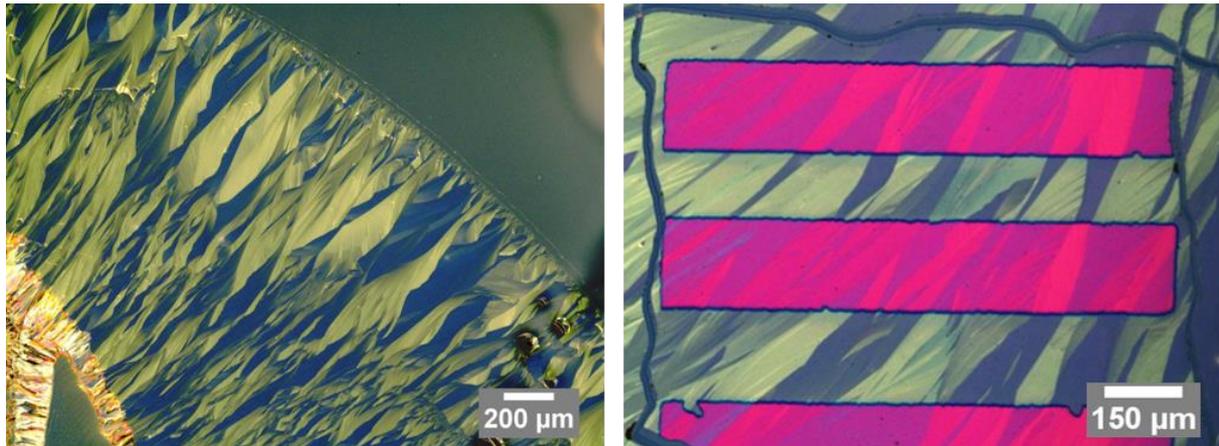


Abbildung 56. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Tropfbeschichteten CDPA-Substraten mit **Br<sub>4</sub>TAP** aus DCM (0.10 mg mL<sup>-1</sup>). Rechts: Durch Kratzen mit einer Nadel begrenzter Transistor mit Goldkontakten.

Tabelle 15. Ergebnisse von Devices von **Br<sub>4</sub>TAP** auf CDPA-Substraten aus DCM-Lösungen tropfbeschichtet. Für  $c = 0.10 \text{ mg mL}^{-1}$  wurden 14 Kanäle verteilt auf zwei Substrate vermessen. Für  $c = 0.25 \text{ mg mL}^{-1}$  wurden 24 Kanäle auf einem Substrat vermessen.

#	Konzentration [mg mL <sup>-1</sup> ]	Max $\mu_{\text{max}}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	$\emptyset \mu_{\text{max}}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]
1	0.1	5.74	2.58 ± 1.53
2	0.25	5.73	2.95 ± 1.11

Die in Tabelle 15 gezeigten Ergebnisse zeigen, dass aus DCM Filme gewonnen werden können, die hohe Mobilitäten aufweisen. Filmexperimente mit Gemischen aus DCM und Aceton ergaben großflächigere Filme mit großen Kristalliten (Abbildung 57). Acetonanteile über 10% verschlechterten die Filmqualität. Eine Analyse eines Films aus DCM mit einem Acetongehalt von 5% mittels Rasterkraftmikroskopie zeigt die glatte Oberfläche der Kristallite (Abbildung 58). Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall zeigt, dass die Kristallebene (001) parallel zur Substratoberfläche steht. Demnach ist die Molekülachse in einem Winkel von 85.3° zur Oberfläche orientiert (Abbildung 59).

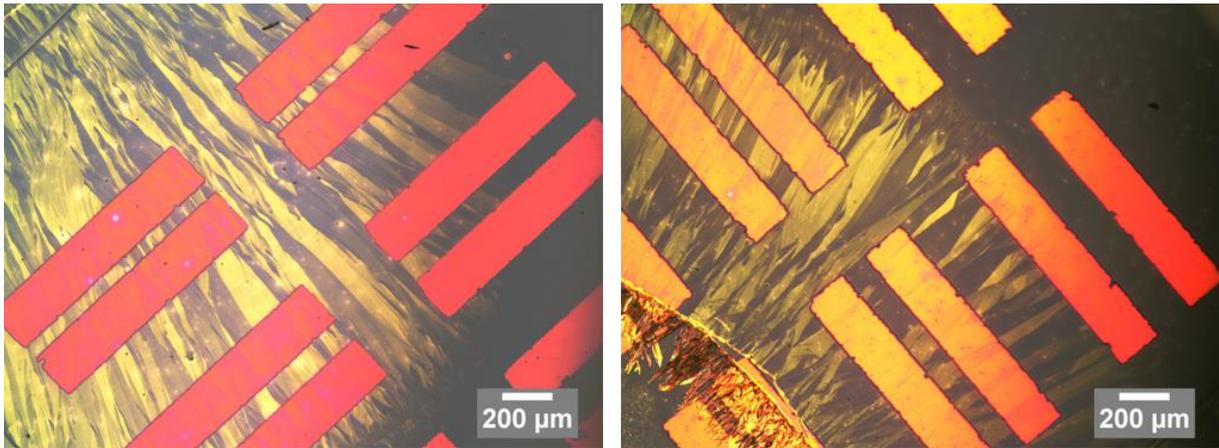


Abbildung 57. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von tropfbeschichteten CDPA-Substraten mit **Br<sub>4</sub>TAP** aus DCM:Aceton. Links: 5% Aceton, 0.33 mg mL<sup>-1</sup>. Rechts: 10% Aceton, 0.33 mg mL<sup>-1</sup>.

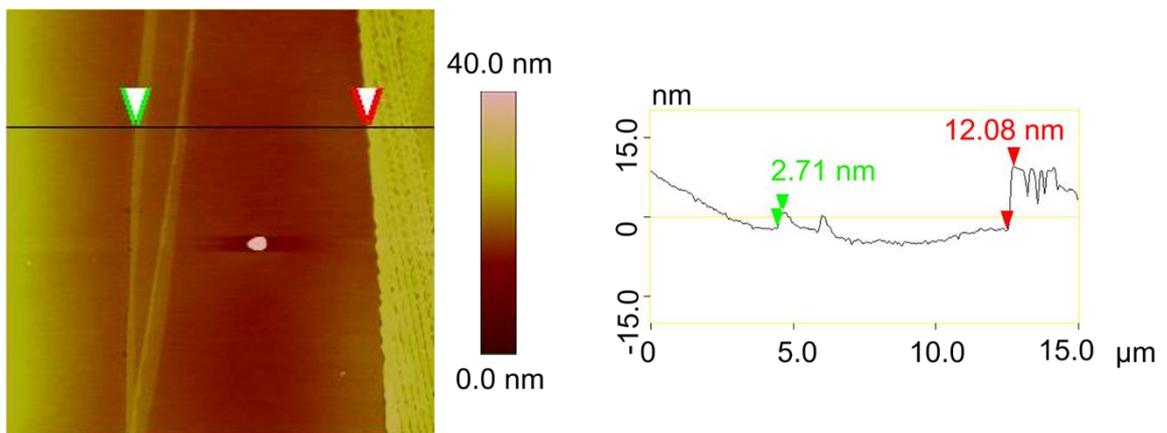


Abbildung 58. Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines tropfbeschichteten Films von **Br<sub>4</sub>TAP**.

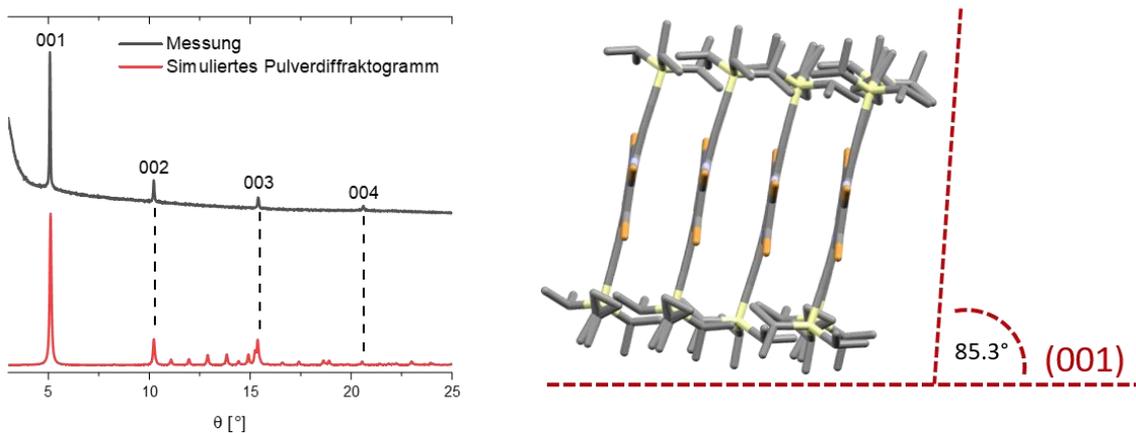


Abbildung 59. Links: Unter streifendem Einfall gemessenes Röntgendiffraktogramm für **Br<sub>4</sub>TAP**. Rechts: Winkel der Molekülachse zur Kristallebene (001).

Filme aus DCM mit 5% Acetonanteil lieferten zehnmal höhere Mobilitäten als solche aus reinem DCM (Tabelle 16). Die Performanz ist extrem abhängig von der Güte des Substrates. Optisch identische Filme, die aus der gleichen Lösung hergestellt wurden, führten auf unterschiedlichen Substraten zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Es konnten Werte bis zu  $54.4 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden (Tabelle 16, Eintrag 1; Abbildung 61). Insgesamt wurden 193 Kanäle auf 13 Substraten vermessen, die besten 10 Kanäle verteilten sich dabei auf 4 verschiedene Substrate. Bis auf wenige Ausnahmen zeigen alle Messungen eine „Double Slope“ Abweichung vom Idealverhalten. Es ergibt sich eine durchschnittliche Mobilität von  $18.2 \pm 7.03 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  (Tabelle 16, Eintrag 2). Trotz der großen Standardabweichung befindet sich der Medianwert nah beim Durchschnittswert. Die nach Podzorov *et al.* definierte, ideale Mobilität<sup>38</sup> wurde für jeden Transistor zur Berechnung des Verlässlichkeitsfaktors  $r$  (siehe Kenntnisstand) verwendet. Für  $\mu_{\text{max}}$  ergeben sich Verlässlichkeiten von  $25.8 \pm 8.7\%$  (Tabelle 16, Eintrag 7); für  $\mu_{\text{end}}$  ergeben sich  $113 \pm 54\%$  (Tabelle 16, Eintrag 12). Demnach ist die „wahre“ Mobilität zwischen  $\mu_{\text{max}}$  und  $\mu_{\text{end}}$  zu vermuten. Lineare Mobilitäten waren in der Regel um einen Faktor von 4-10 geringer als die maximal gemessene Mobilität, was ein weiterer Indikator dafür ist, dass  $\mu_{\text{max}}$  für dieses Material keine verlässliche Größe darstellt.

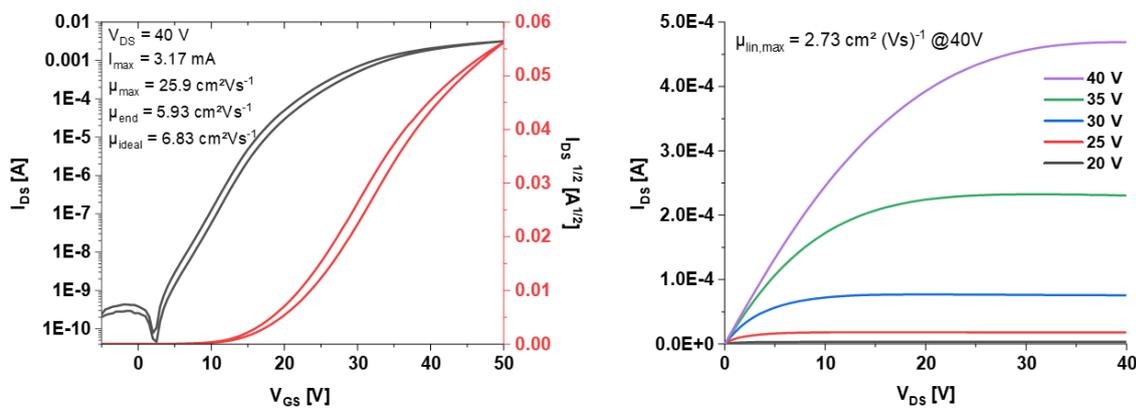


Abbildung 60. Transfer- (links) und zugehörige *Output*-Messung (rechts) des Kanals von **Br<sub>4</sub>TAP** mit dem größten Strom.

Tabelle 16. Zusammenfassung der Daten, die aus tropfbeschichteten Lösungen von **Br<sub>4</sub>TAP** in DCM:Aceton 95:5 v/v bei einer Konzentration von  $0.33 \text{ mg mL}^{-1}$  auf CDPA-Substraten erhalten werden konnten.  $\mu$  ist gegeben in  $\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$

1	<b>Max <math>\mu_{\text{max}}</math></b>	54.4
2	<b><math>\emptyset</math> <math>\mu_{\text{max}}</math></b>	$18.2 \pm 7.03$
3	<b>Median <math>\mu_{\text{max}}</math></b>	17.7
4	<b>Max <math>\mu_{\text{ideal}}</math></b>	7.94
5	<b><math>\emptyset</math> <math>\mu_{\text{ideal}}</math></b>	$4.39 \pm 1.36$
6	<b>Median <math>\mu_{\text{ideal}}</math></b>	4.52
7	<b><math>\emptyset</math> <math>r_{\text{max}}</math></b>	$25.8 \pm 8.7\%$
8	<b>Median <math>r_{\text{max}}</math></b>	25.4%
9	<b>Max <math>\mu_{\text{end}}</math></b>	26.3
10	<b><math>\emptyset</math> <math>\mu_{\text{end}}</math></b>	$5.15 \pm 3.87$
11	<b>Median <math>\mu_{\text{end}}</math></b>	4.16
12	<b><math>\emptyset</math> <math>r_{\text{end}}</math></b>	$113 \pm 54\%$
13	<b>Median <math>r_{\text{end}}</math></b>	111%

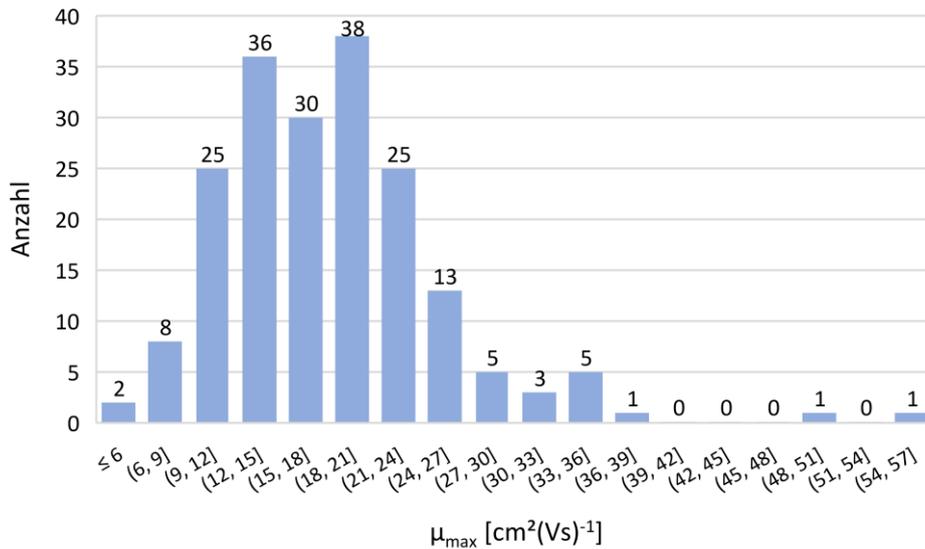


Abbildung 61. Histogramm der Messungen für **Br<sub>4</sub>TAP**.

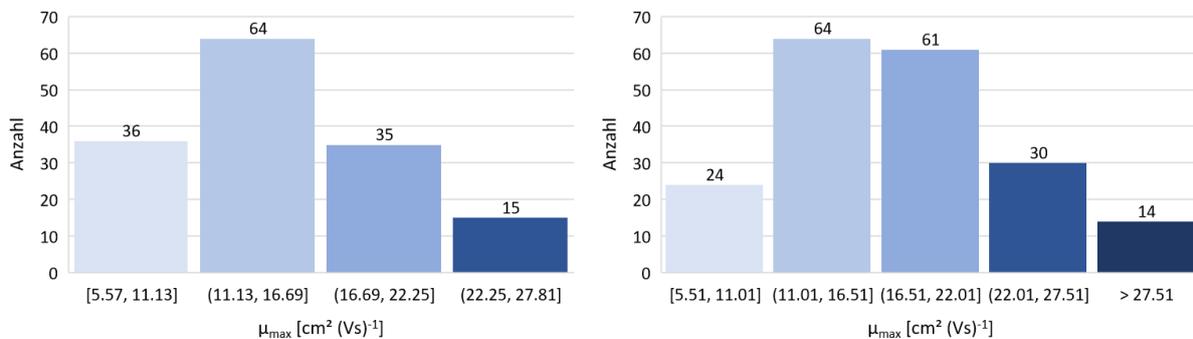


Abbildung 62. Links: Histogramm der Daten von Miao *et. al* zu **Cl<sub>4</sub>TAP** (n=140), reproduziert aus Referenz<sup>1</sup>. Rechts: Histogramm der Daten zu **Br<sub>4</sub>TAP** in ähnlichen Intervallen (n=193).

Im Vergleich zu **Cl<sub>4</sub>TAP** ist die durchschnittliche Mobilität, aber auch die Standardabweichung erhöht.<sup>1</sup> Ein vergleichendes Histogramm zeigt das Potential von **Br<sub>4</sub>TAP** (Abbildung 62). Knapp 7% der Messungen übertreffen den maximal gemessenen Wert für **Cl<sub>4</sub>TAP**. Aus der Veröffentlichung von Miao *et. al* kann entnommen werden, dass selbst die Bauteile mit den höchsten Mobilitätswerten Ströme unterhalb von 1 mA zeigen\*. In der vorliegenden Arbeit zeigen 82% aller Bauteile einen Strom von über 1 mA, 35% einen Strom über 2 mA und 2% einen Strom von über 3 mA bei vergleichbarer Breite W des Kanals.

Es wurde auch die Filmbildung durch Tauchbeschichtung untersucht (Abbildung 63). Zunächst wurde getestet, welches Lösungsmittel sich am besten eignet (Tabelle 17). DCM ergab höhere Durchschnittswerte als Mischungen von DCM und Aceton (Tabelle 17, Eintrag 1). Daher wurde die Optimierung mit DCM fortgeführt. Eine Studie zur Konzentrationsabhängigkeit zeigt, dass die gemessenen Mobilitäten mit steigender Konzentration steigen (Tabelle 18). Daher wurde die aufgrund der Löslichkeit höchstmögliche Konzentration von 1.5 mg mL<sup>-1</sup> zur weiteren Optimierung des Prozesses verwendet.

\* Aus graphisch abgeschätzten Werten von  $v_{I_D}$  berechnet;  $I_{max} \approx 0.78$  mA.

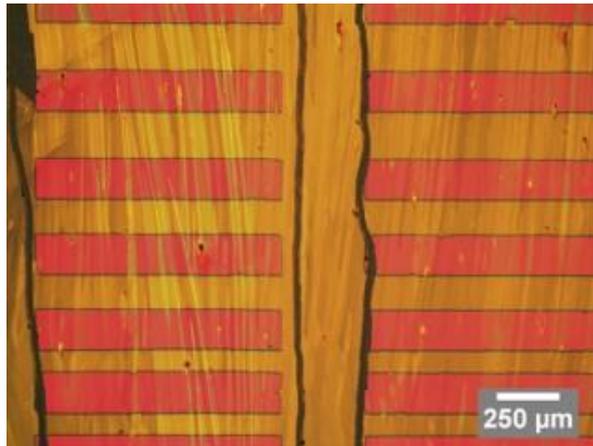


Abbildung 63. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von tauchbeschichtetem CDPA Substrat mit **Br<sub>4</sub>TAP** aus DCM, 1,5 mg mL<sup>-1</sup>, 300 µm min<sup>-1</sup>.

Die Auftauchgeschwindigkeit wurde zwischen 250 µm min<sup>-1</sup> und 350 µm min<sup>-1</sup> variiert. Es ergab sich ein Maximum der Mobilität bei 300 µm min<sup>-1</sup> (Tabelle 19, Eintrag 2). Sie ist im Vergleich zu **Cl<sub>4</sub>TAP** erhöht<sup>1</sup> (Tabelle 19, Eintrag 2).

Tabelle 17. Zusammenfassung der Daten für die Variation des Lösungsmittels bei Tauchbeschichtung von CDPA-Substraten mit einer Lösung von **Br<sub>4</sub>TAP**, 1 mg mL<sup>-1</sup>.

#	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	$\mu_{\max}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	$\emptyset \mu_{\max}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	Anzahl Kanäle
1	DCM	17.9	11.83 ± 4.04	11
2	DCM:Aceton 95:5	21.2	11.42 ± 3.58	38
3	DCM:Aceton 90:10	17.3	9.87 ± 3.29	47

Tabelle 18. Zusammenfassung der Daten für die Variation der Konzentration bei Tauchbeschichtung von CDPA-Substraten mit einer Lösung von **Br<sub>4</sub>TAP**.

#	Konzentration [mg mL <sup>-1</sup> ]	$\mu_{\max}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	$\emptyset \mu_{\max}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	Anzahl Kanäle
1	0.8	22.2	12.29 ± 4.87	22
2	1.0	24.8	9.92 ± 4.25	30
3	1.25	25.6	12.40 ± 5.08	47
4	1.5	35.6	16.46 ± 7.77	26

Tabelle 19. Zusammenfassung der Daten für die Variation der Auftauchgeschwindigkeit bei Tauchbeschichtung von CDPA-Substraten mit einer Lösung von **Br<sub>4</sub>TAP**, 1,5 mg mL<sup>-1</sup>.

#	Auftauchgeschw. [µm min <sup>-1</sup> ]	$\mu_{\max}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	$\emptyset \mu_{\max}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]	Anzahl Kanäle
1	250	43.6	23.18 ± 10.63	19
2	300	38.5	27.48 ± 7.00	16
3	350	36.6	21.85 ± 6.25	15

### 3.3.4 Optimierung für I<sub>4</sub>TAP

I<sub>4</sub>TAP wurde nach der Methode von Hilmar Reiss synthetisiert.<sup>107</sup>

Zur Auswahl des Lösungsmittels für die Tropfbeschichtung wurden zunächst Lösungen in DCM, Chloroform und Toluol mit Konzentrationen von 0.5 mg mL<sup>-1</sup> auf CDPA-Substraten als Ausgangspunkt genommen. Aus DCM und Chloroform bildeten sich kleinflächige Filme mit kleinen Kristalliten (Abbildung 64).

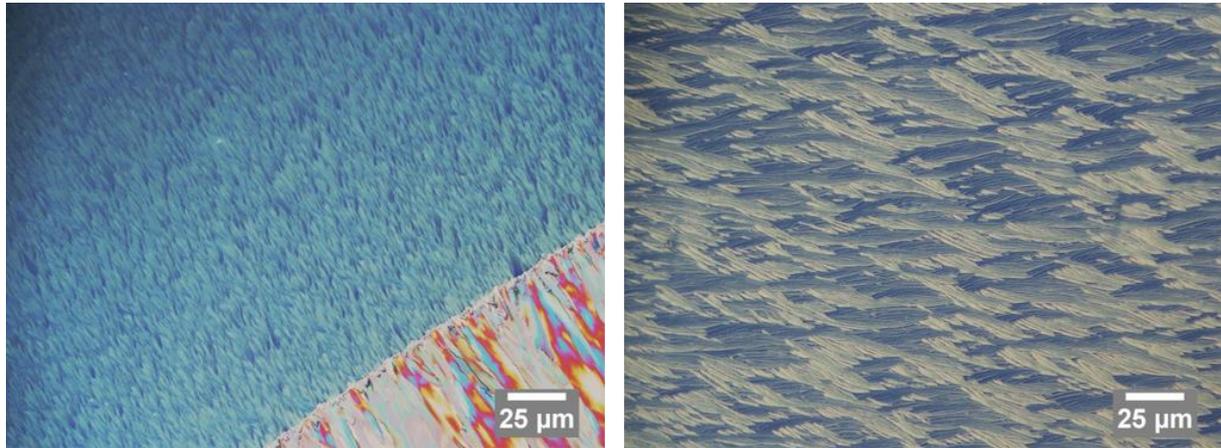


Abbildung 64. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Filmen von I<sub>4</sub>TAP. Links: DCM, 0.5 mg mL<sup>-1</sup>; Rechts: Chloroform, 0.5 mg mL<sup>-1</sup>.

Aufgrund der Erkenntnisse zu Cl<sub>4</sub>TAP und Br<sub>4</sub>TAP wurden nun Anteile an Lösungsmitteln zugegeben, in denen sich I<sub>4</sub>TAP nicht löst. Das für TIPS-TAP und Cl<sub>4</sub>TAP erfolgreiche 1:1-Verhältnis konnte aufgrund der geringeren Löslichkeit von I<sub>4</sub>TAP nicht verwendet werden, daher wurde ein Verhältnis von 95:5 bei einer Konzentration von 0.5 mg mL<sup>-1</sup> gewählt. Von allen getesteten Beimischungen (Aceton, Acetonitril, Ethylacetat, *iso*Propanol, Toluol) bildeten sich mit Aceton, Acetonitril und Ethylacetat vielversprechende Filme (Abbildung 65).



Abbildung 65. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Filmexperimente zu I<sub>4</sub>TAP. Links: DCM:Aceton 95:5, 0.5 mg mL<sup>-1</sup>; Mitte: DCM:Ethylacetat 95:5, 0.5 mg mL<sup>-1</sup>. Rechts: DCM:Acetonitril 95:5, 0.5 mg mL<sup>-1</sup>.

Auf diese Filme mit verbesserter Morphologie wurden Silberkontakte aufgedampft, die Fläche der Kanäle mit einer Nadel begrenzt (vgl. Abbildung 56) und die Transistoren charakterisiert (Tabelle 20). Zu diesem Zeitpunkt wurden noch keine Versuche unternommen, statistische Signifikanz zu erreichen. Für die Beimischung von Aceton und Acetonitril (Tabelle 20, Einträge 2,3) konnten im Vergleich zu Filmen aus reinem DCM (Tabelle 20, Eintrag 1) eine erhöhte maximale Transfer-Mobilität gemessen werden. Die höchste maximale Mobilität wurde mit einer Beimischung von Aceton erhalten. Um den Einfluss des Acetongehalts auf die Mobilität zu bestimmen, wurden Transistoren mit Filmen von Lösungen mit Acetongehältern von 1% und 10% fabriziert und

charakterisiert (Tabelle 20, Einträge 5, 6). Es zeigte sich, dass ein Acetongehalt > 5% sich negativ auf die Performanz der Bauteile auswirkt.

Tabelle 20. Zusammenfassung der Daten für die Lösungsmitteloptimierung von  $I_4TAP$ .

#	Lösungsmittel (Verhältnisse v:v)	$\mu_{max}$ [ $cm^2 (Vs)^{-1}$ ]
1	DCM	1.71
2	DCM:Aceton 95:5	9.27
3	DCM:Acetonitril 95:5	3.02
4	DCM:Ethylacetat 95:5	1.11
5	DCM:Aceton 9:1	4.57
6	DCM:Aceton 99:1	9.18

Aufgrund des geringen Unterschieds zwischen den Einträgen 2 und 5 in Tabelle 20 wurden beide Lösungsmittelgemische weiter untersucht.

Transfermessungen von 30 Kanälen verteilt auf 7 Substrate für 1% Acetongehalt in DCM ergaben eine maximale Mobilität von  $9.18 cm^2 (Vs)^{-1}$  (Abbildung 66; Tabelle 21, Eintrag 1) und durchschnittliche Mobilitäten von  $2.13 \pm 1.82 cm^2 (Vs)^{-1}$  (Tabelle 21, Eintrag 2). Der Medianwert lag bei  $1.60 cm^2 (Vs)^{-1}$  (Eintrag 3) und der durchschnittliche Verlässlichkeitsfaktor bei  $54\% \pm 26\%$  (Eintrag 4). *Output*-Messungen ergaben um einen Faktor von 2-5 geringere Werte für  $\mu_{in}$ . Wenn ein Acetongehalt von 5% verwendet wurde, ergab sich für Messungen von 35 Kanälen verteilt auf 5 Substrate eine durchschnittliche Mobilität von  $2.29 \pm 1.75 cm^2 (Vs)^{-1}$  (Tabelle 21, Eintrag 2) mit einem Medianwert von  $1.92 cm^2 (Vs)^{-1}$  (Eintrag 3). Der durchschnittliche Verlässlichkeitsfaktor lag bei  $41\% \pm 22\%$  (Eintrag 4). *Output*-Messungen ergaben um einen Faktor von 2-5 geringere Werte für  $\mu_{in}$ . Die erhobenen Daten unterstützen die These, dass zwischen den beiden Lösungsmittelgemischen kein signifikanter Unterschied besteht.

Tabelle 21. Zusammenfassung der Daten für Transfermessungen für  $I_4TAP$  aus DCM-Lösungen mit 1% bzw. 5% Acetongehalt und einer Konzentration von  $0.5 mg mL^{-1}$ .  $\mu$  ist gegeben in [ $cm^2 (Vs)^{-1}$ ].

#		1% Aceton in DCM 30 Kanäle über 7 Substrate	5% Aceton in DCM 35 Kanäle über 5 Substrate
1	Max $\mu_{max}$	9.18	9.27
2	$\emptyset$ $\mu_{max}$	$2.13 \pm 1.82$	$2.29 \pm 1.75$
3	Median $\mu_{max}$	1.60	1.92
4	$\emptyset$ $r_{max}$	$54\% \pm 26\%$	$41\% \pm 22\%$
5	Max $\mu_{ideal}$	1.35	1.45
6	$\emptyset$ $\mu_{ideal}$	$0.62 \pm 0.34$	$0.56 \pm 0.30$
7	Median $\mu_{ideal}$	0.53	0.60
8	Max $\mu_{end}$	1.99	1.69
9	$\emptyset$ $\mu_{end}$	$0.90 \pm 0.40$	0.71
10	Median $\mu_{end}$	0.88	0.74
11	$\emptyset$ $r_{end}$	$79\% \pm 40\%$	$86\% \pm 48\%$

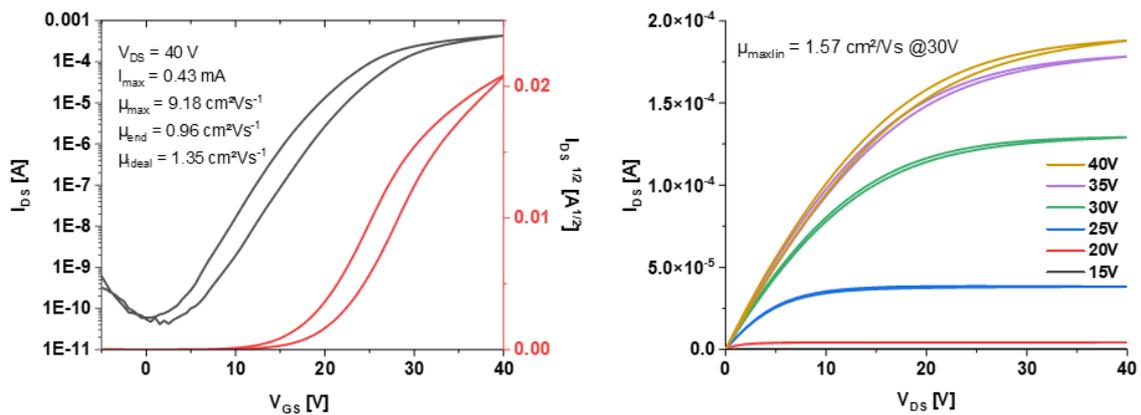


Abbildung 66. Transfer (links) und Output (rechts) eines der besten mit **I<sub>4</sub>TAP** fabrizierten Transistoren.

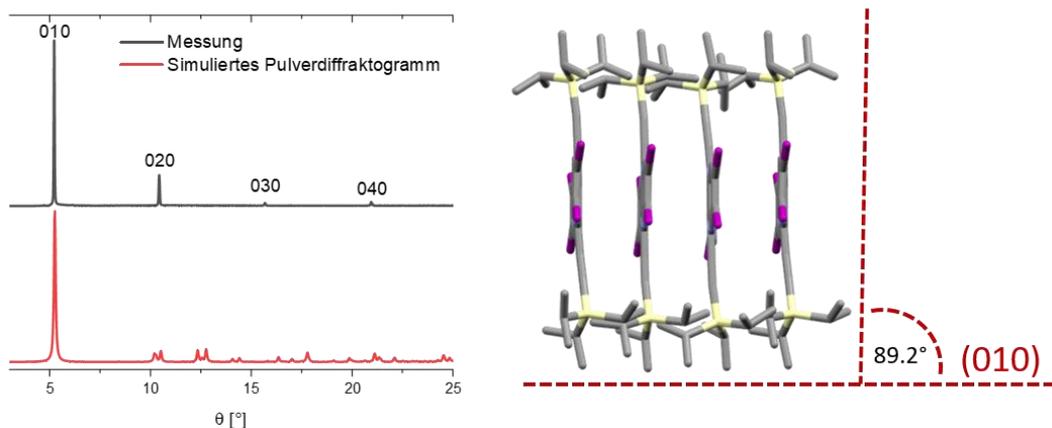


Abbildung 67. Links: Unter streifendem Einfall gemessenes Röntgendiffraktogramm für **I<sub>4</sub>TAP**. Rechts: Winkel der Molekülachse zur Kristallebene (010).

Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall zeigt, dass die Kristallebene (010) parallel zur Substratoberfläche liegt. Demnach steht die Molekülachse in einem Winkel von  $89.2^\circ$  auf der Oberfläche (Abbildung 67).

Die Filmbildung mittels Tauchbeschichtung wurde ebenfalls untersucht. Konzentrationsoptimierungen bei der für **Br<sub>4</sub>TAP** optimierten Auftauchgeschwindigkeit von  $0.3 \text{ mm min}^{-1}$  aus Lösungen in DCM mit 5% Acetongehalt zeigten, dass eine Konzentration über  $1.0 \text{ mg mL}^{-1}$  nötig ist, um homogene Filme zu erhalten (Abbildung 68).

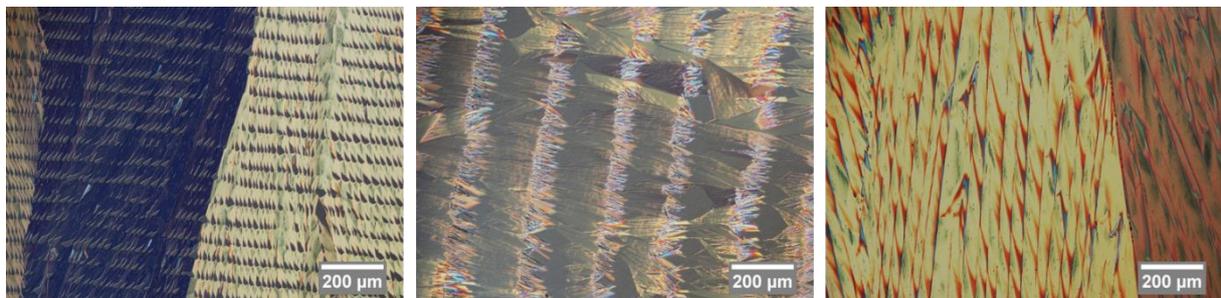


Abbildung 68. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Konzentrationsoptimierung für Tauchbeschichtungen von CDPA-Substraten mit einer Lösung von **I<sub>4</sub>TAP** in DCM:Aceton 95:5. Links:  $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ; Mitte:  $1.0 \text{ mg mL}^{-1}$ ; Rechts:  $1.5 \text{ mg mL}^{-1}$ .

Daher wurde eine Konzentration von  $1.5 \text{ mg mL}^{-1}$  zur Optimierung der Auftauchgeschwindigkeit verwendet. Da die Morphologie keine Veränderung zeigte, wurden Transistoren zur Charakterisierung verwendet (Tabelle 22).

Tabelle 22. Maximale Mobilitäten für Tauchbeschichtete Filme von **I<sub>4</sub>TAP** aus Lösungen in DCM mit 5% Acetongehalt ( $c = 1.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) bei verschiedenen Auftauchgeschwindigkeiten.

#	Auftauchgeschw. [mm min <sup>-1</sup> ]	Max. $\mu_{\text{max}}$ [cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> ]
1	0.30	1.89
2	0.40	3.91
3	0.50	4.46
4	0.60	4.25

Für eine Auftauchgeschwindigkeit von  $0.5 \text{ mm min}^{-1}$  wurde ein Maximum von  $4.46 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  gefunden (Tabelle 22, Eintrag 3). Die Filmqualität ist im Vergleich zu tropfbeschichteten Filmen verringert, insgesamt ist die Leistung der Bauteile niedriger. Dass **I<sub>4</sub>TAP** schlechter abschneidet als **Br<sub>4</sub>TAP** ist unerwartet, da die theoretische Betrachtung höhere Mobilitäten voraussagt<sup>106</sup>.

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Oberfläche der Filme eben ist (Abbildung 69, links). Sie ist aber auch durchsetzt mit kleinen Löchern, die eine Ursache für die unerwartet niedrige Mobilität sein könnten. Versuche zur thermischen Nachbehandlung<sup>108</sup> verbesserten die Morphologie nicht (Abbildung 69, rechts). Die gemessenen Mobilitäten nahmen nach der thermischen Nachbehandlung sogar um 85% - 99% ab. Eine Nachbehandlung mit einer gesättigten DCM-Atmosphäre führte zur Auflösung des homogenen Films und zum vollständigen Verlust der halbleitenden Eigenschaften (Abbildung 70). Für Tauchbeschichtete Filme führte die Nachbehandlung mit einer gesättigten DCM-Atmosphäre zur Ausbildung von Kavitäten in den Kristalliten (Abbildung 71, rechts). Auch hier konnte kein Strom mehr gemessen werden. Diese gravierenden Änderungen in der Morphologie waren auch unter dem Lichtmikroskop sichtbar (Abbildung 72).

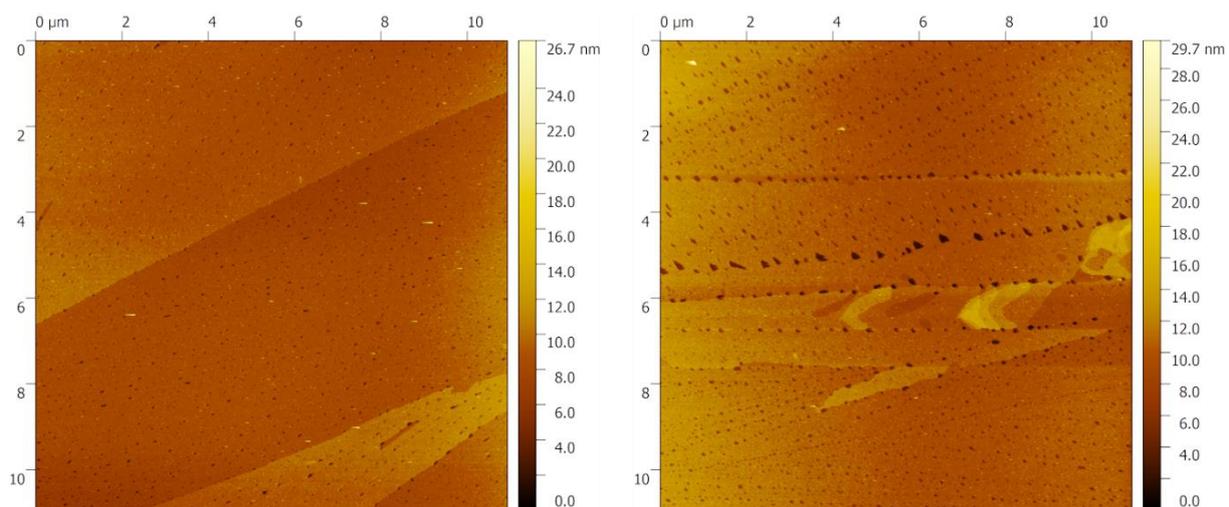


Abbildung 69. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von mit **I<sub>4</sub>TAP** (DCM:Aceton 95:5;  $c = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) tropfbeschichteten CDPA-Substraten. Links: Vor thermischer Nachbehandlung; Rechts: Nach thermischer Nachbehandlung bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h in Stickstoffatmosphäre.

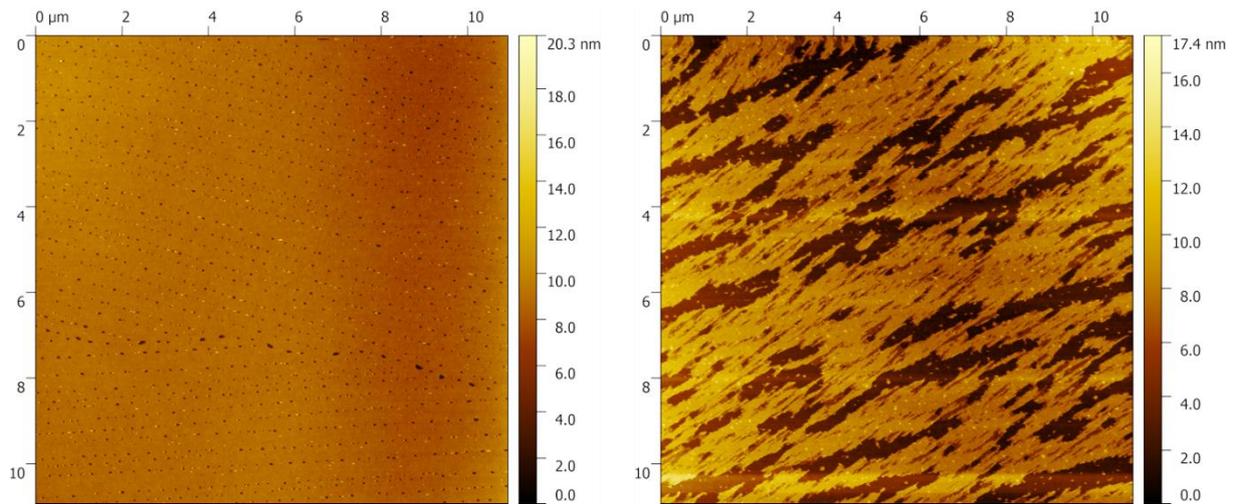


Abbildung 70. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von mit  $I_4TAP$  (DCM:Aceton 99:1;  $c = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) tropfbeschichteten CDPA-Substraten. Links: Vor der Nachbehandlung; Rechts: Nach Nachbehandlung mit einer gesättigten DCM-Atmosphäre bei Raumtemperatur für 1 h.

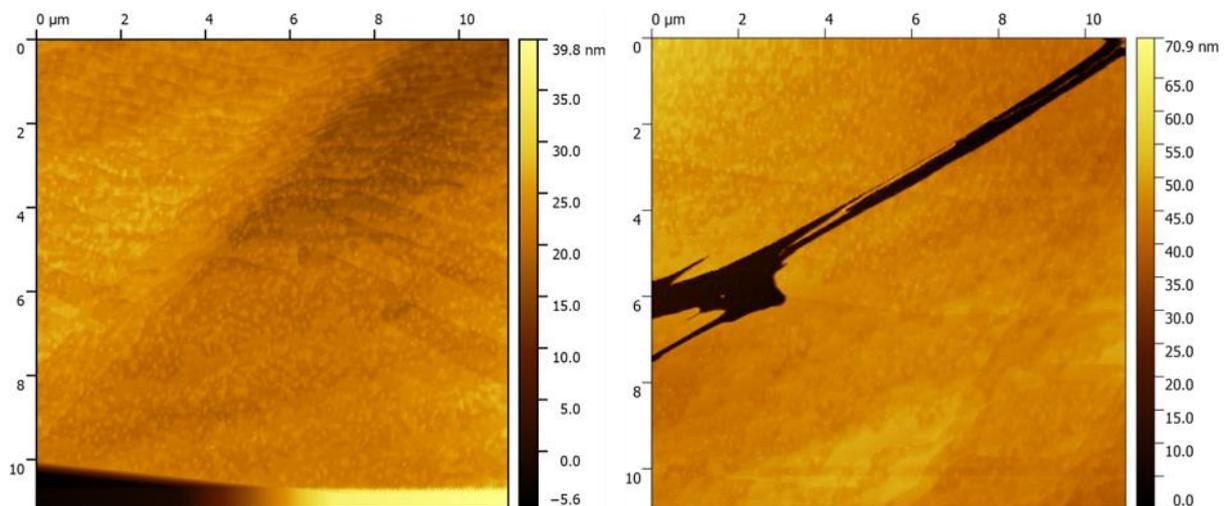


Abbildung 71. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von mit  $I_4TAP$  (DCM:Aceton 95:5;  $c = 1.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) tauchbeschichteten CDPA-Substraten. Links: Vor der Nachbehandlung; Rechts: Nach Nachbehandlung mit einer gesättigten DCM-Atmosphäre bei Raumtemperatur für 1 h.

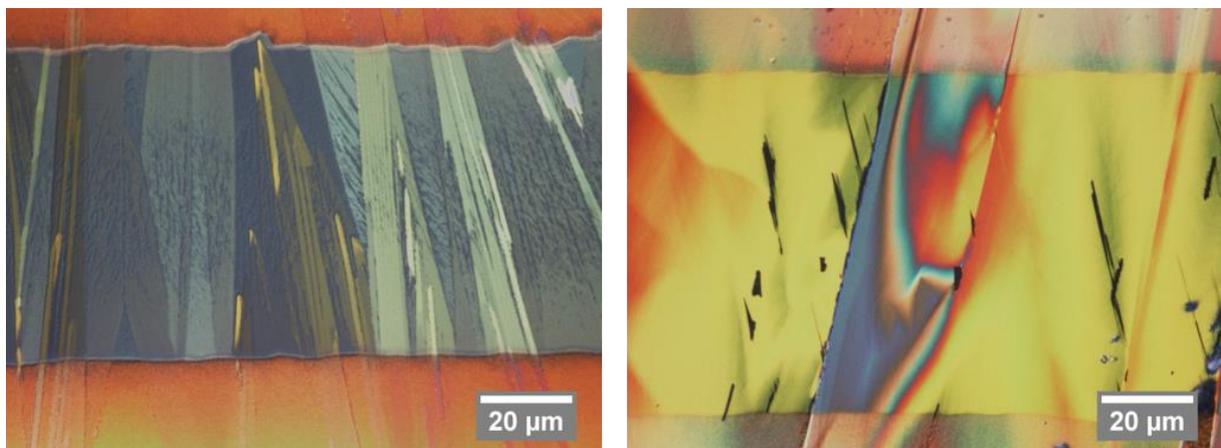
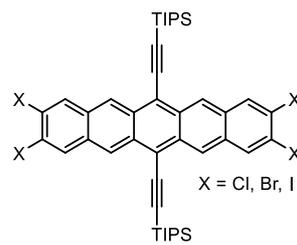


Abbildung 72. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Filmen von  $I_4TAP$  nach einer Nachbehandlung mit gesättigter DCM-Atmosphäre für 1 h bei Raumtemperatur. Links: Tropfbeschichtet aus DCM:Aceton 95:5 ( $c = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Rechts: Tauchbeschichtet aus DCM:Aceton 95:5 ( $c = 1.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ).

### 3.3.5 Zusammenfassung

Die Anwendung der vielversprechenden n-Typ Halbleitermaterialien **Br<sub>4</sub>TAP** und **I<sub>4</sub>TAP** in OFETs wurde nach dem Vorbild von Miao *et al.* optimiert. Die Filmbildung und -beschaffenheit sowie die Kristallpackung auf der Oberfläche wurde analysiert und diskutiert. Tropfbeschichtete Filme von **Br<sub>4</sub>TAP** zeigten im Vergleich zum von Miao *et al.* beschriebenen **Cl<sub>4</sub>TAP** erhöhte Ströme und maximale Mobilitäten von bis zu  $54.4 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  bzw. durchschnittliche Mobilitäten von  $18.2 \pm 7.03 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ . Tauchbeschichtete Filme erreichten maximale Mobilitäten von bis zu  $38.5 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  bei erhöhten durchschnittlichen Mobilitäten von  $27.5 \pm 7.00 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ . Damit zeigt **Br<sub>4</sub>TAP** gegenüber **Cl<sub>4</sub>TAP** verbesserte Eigenschaften.



**Cl<sub>4</sub>TAP, Br<sub>4</sub>TAP, I<sub>4</sub>TAP**

Abbildung 73. Strukturformeln der für diese Arbeit relevanten tetrahalogenierten **TIPS-TAP** Derivate.

Mit dem nach theoretischen Berechnungen überlegenen **I<sub>4</sub>TAP** konnten für tropfbeschichtete Filme nur geringere maximale Werte von bis zu  $9.27 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  und durchschnittliche Mobilitäten von  $2.29 \pm 1.75 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden. Tauchbeschichtete Filme erreichten Werte von bis zu  $4.46 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ . Die deutlich schlechtere Performanz im Vergleich zu anderen Halogenierten TAPs wurde auf die nachteilige Filmmorphologie zurückgeführt. Die Nachbehandlung der Filme mit Hitze oder Lösungsmittelatmosphären führte bei **I<sub>4</sub>TAP** zu einem Verlust der halbleitenden Eigenschaften.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss dieser Arbeit werden die Ergebnisse der einzelnen Kapitel kurz zusammengefasst und weiterführende Ansätze aufgezeigt.

### 4.1 Kapitel 3.1

Es wurden ausgehend vom großtechnisch hergestellten *trans*-Chinacridon **24** und dem *cis*-Chinacridon **38** in nur 2 Schritten pyridinische Diazapentacene **1a,b** und **2a,b** dargestellt (Abbildung 74). Die optischen Eigenschaften und Kristallstrukturen dieser neuartigen Konstitutionsisomere wurden analysiert und Zerfallswege der sensitiven Spezies aufgezeigt. Für das wesentlich empfindlichere *trans*-Isomer wurde ein korrespondierendes Diaminotetraazaderivat **3** dargestellt, das eine verbesserte Stabilität aufweist, aber nicht in das TIPS-ethinylierte Zielmolekül **27** (vgl. Schema 28) umgewandelt werden konnte. Ein im Zentrum verlängertes *trans*-Hexacridon **26** wurde dargestellt und mit *trans*-Chinacridon **24** verglichen. Es tautomerisiert in Lösung und zeigt in der kationischen Form optische Eigenschaften, die Hexacenen ähneln. Das *trans*-Diazahexacen **28** konnte nicht isoliert werden, da es spontan zum Schmetterlingsdimer **4** dimerisierte.

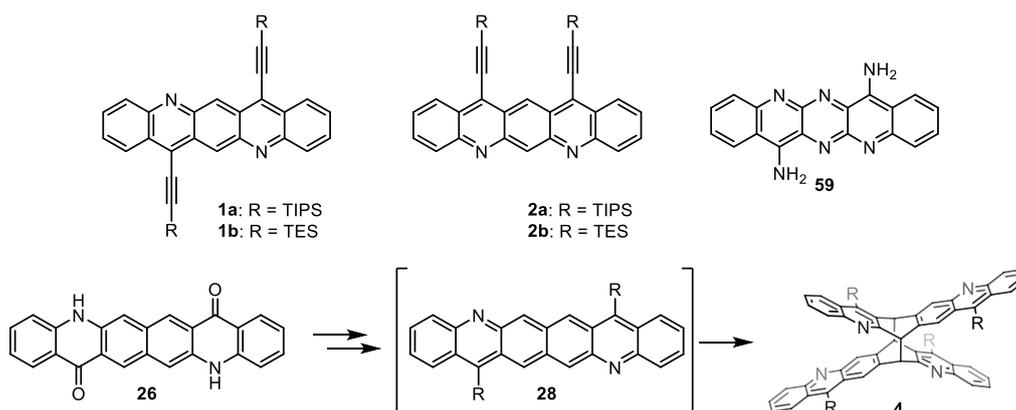
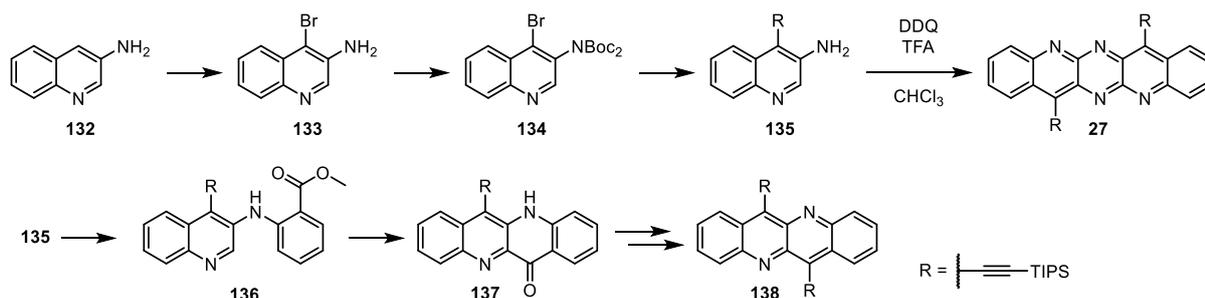


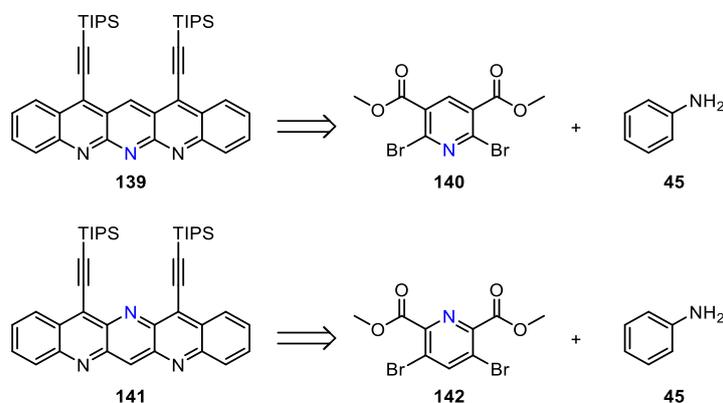
Abbildung 74. In Kapitel 1 vorgestellte Verbindungen.

In der Zukunft könnte die Synthese von TIPS-ethinylierten Tetraazapentacenen **27** durch eine oxidative Dimerisierung von TIPS-ethinyliertem Aminochinolin **135** nach dem Vorbild von Shinokubo *et al.*<sup>90b</sup> erreicht werden (Schema 28). **135** könnte auch analog zur in Kapitel 2 beschriebenen Route zum Aufbau des verkürzten Derivates **138** des *trans*-Chinacridins **1** genutzt werden, um die homologe Reihe der pyridinischen *trans*-Diazacene zu komplettieren.



Schema 28. Mögliche alternative Route zu *trans*-Tetraazapentacenen **27** und Syntheseroute zum vorgeschlagenen *trans*-Diazatetracen **138**.

Weiterhin könnte auch die Substitution eines einzelnen Stickstoffatoms im zentralen Ring von **2** eine ausreichende stabilisierende Wirkung haben. Die *cis*-Triazapentacene **139** und **141** sind potentielle n-Typ Halbleitermaterialien und könnten analog zur in Kapitel 1.1 beschriebenen Route aufgebaut werden (Schema 29).



Schema 29. Retrosynthese von *cis*-Triazapentacenen **139** und **141**.

## 4.2 Kapitel 3.2

Zwei regioisomere Aza-Acenoacene **5** und **6** sowie das Azaphen **90** wurden dargestellt und ihre optischen Eigenschaften sowie Kristallpackungen verglichen (Abbildung 75). Es konnte gezeigt werden, dass die Verringerung der Anzahl an sterisch anspruchsvollen TIPS-Ethynylsubstituenten für Aza-Acenoacene und Azaphene eine für die Anwendung in OFETs geeignete Kristallpackung bewirkt. Mit **5** und **6** wurde erstmals die Anwendung von Aza-Acenoacenen in organischen Dünnschichttransistoren ermöglicht. **6** erreichte mit  $2.88 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  deutlich höhere Lochmobilitäten als **5**, und liegt nur eine Größenordnung unter dem unter gleichen Bedingungen vermessenen Vergleichsmaterial TIPS-Pentacen. Für **90** konnten aufgrund von Fehlordnungen im Film keine halbleitenden Eigenschaften nachgewiesen werden.

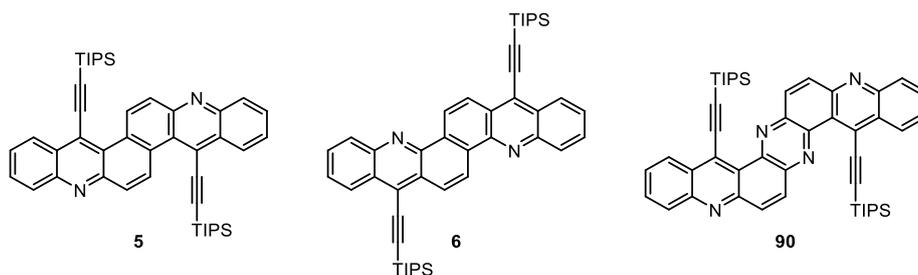
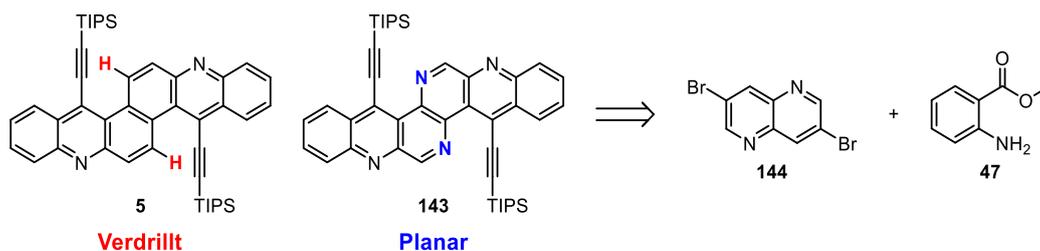


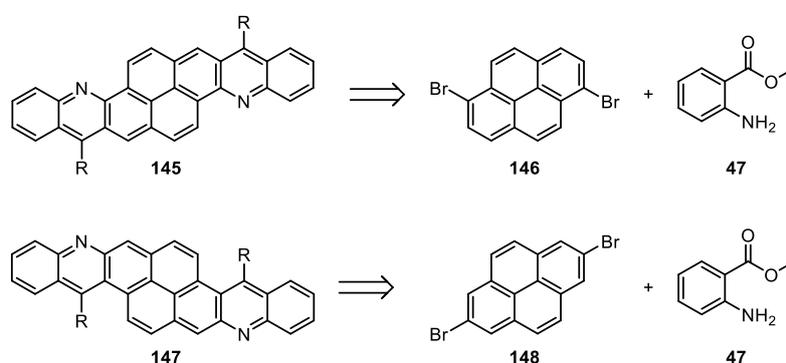
Abbildung 75. In Kapitel 2 vorgestellte Acenoacene **5** und **6** und Azaphen **90**.

Die verdrehte Struktur von **5** verhindert eine regelmäßige Packung mit parallelen Molekülebenen, die einen effizienten Ladungstransport ermöglicht. Wie an **90** gezeigt, ist eine vergleichbare Verbindung planar, wenn die CH-Gruppe, die die Verdrehung verursacht, durch ein Stickstoffatom ersetzt wird. Daher wird die Synthese von **143** ausgehend von 3,7-Dibromo-1,5-naphthyridin **144** vorgeschlagen (Schema 30). Dieses könnte aufgrund der zusätzlich inkorporierten Stickstoff-Atome abgesenkte Grenzorbitale und damit n-Typ halbleitende Eigenschaften aufweisen und wäre das erste elektronenleitende Aza-Acenoacene Halbleitermaterial.



Schema 30. Retrosynthese eines vorgeschlagenen, planaren Derivats von 5.

Weiterhin könnte die Synthesestrategie auf weitere Aza-Acenoacene ausgeweitet werden und weitere bisher selbst für stickstofffreie Acenoacene unbeschriebene Substitutionsmuster realisiert werden (Schema 31). Um die Löslichkeit von **145** und **147** zu gewährleisten, müssten wahrscheinlich größere Ethynylsubstituenten wie bspw. trisecbutylsilylethynyl-Gruppen verwendet werden.



Schema 31. Vorgeschlagene Synthesen von neuartigen Aza-Acenoacenen **145** und **147** ausgehend von Dibrompyrenen.

### 4.3 Kapitel 3.3

In Kapitel 3 wurde die Anwendung der vielversprechenden n-Typ Halbleitermaterialien **Br<sub>4</sub>TAP** und **I<sub>4</sub>TAP** in OFETs nach dem Vorbild von Miao *et al.* optimiert.<sup>1</sup> Die Filmbildung und -beschaffenheit sowie die Kristallpackung auf der Oberfläche wurde analysiert und diskutiert. **Br<sub>4</sub>TAP** zeigte im Vergleich zum von Miao *et al.* beschriebenen **Cl<sub>4</sub>TAP**<sup>1</sup> ( $\mu_{\text{max}} = 27.8 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ) erhöhte maximale Elektronenmobilitäten von bis zu  $54.4 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ , während das nach theoretischen Berechnungen überlegene **I<sub>4</sub>TAP** aufgrund der nachteiligen Filmmorphologie die Schwelle von  $10 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  nicht überschreitet. Die Nachbehandlung der Filme mit Hitze oder Lösungsmittelatmosphären führten bei **I<sub>4</sub>TAP** zu einem Verlust der halbleitenden Eigenschaften.

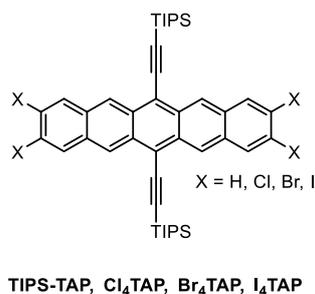
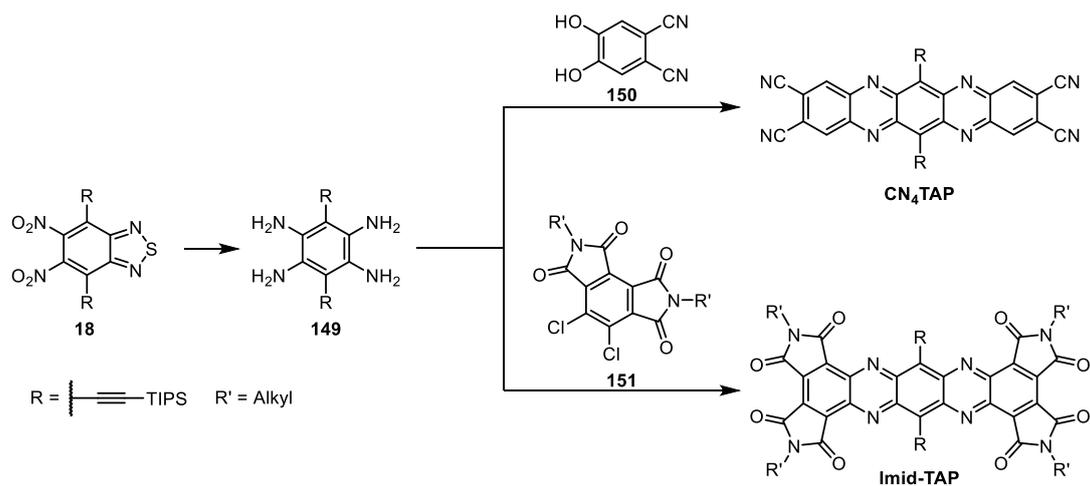


Abbildung 76. In Kapitel 3 untersuchte n-Typ Halbleitermaterialien **Br<sub>4</sub>TAP** und **I<sub>4</sub>TAP**, sowie das von Miao *et al.* verwendete **TIPS-TAP** und **Cl<sub>4</sub>TAP**.

Da die Reihe der halogenierten **TIPS-TAP**-Derivate vervollständigt ist, könnte sich in Zukunft **X<sub>4</sub>TAP**-Derivaten mit pseudo-Halogenen wie Cyanogruppen oder anderen, stark elektronenziehenden Substituenten wie Bisimiden<sup>109</sup> zugewendet werden. Diese waren auf der zu **Br<sub>4</sub>TAP** führenden Route bisher unzugänglich, da die vorgeschlagenen funktionellen Gruppen reduktionsempfindlich sind. Weiterhin ist **CN<sub>4</sub>TAP** nicht durch die Cyanierung von **Br<sub>4</sub>TAP** zugänglich.<sup>107</sup> Eine von Himmel *et al.* im Jahr 2020 vorgestellte Route<sup>110</sup> ermöglicht die vollständige Entschützung von **18** zum Ethinyltetraaminobenzol **131**, mit dem die Synthese der bisher unzugänglichen Derivate möglich sein sollte (Schema 32).



Schema 32. Vorgeschlagene Synthese der bisher unzugänglichen **TIPS-TAP**-Derivate **CN<sub>4</sub>TAP** und **Imid-TAP**.

# 5 Experimentalteil

## 5.1 Materials and Methods

### Atomic force microscopy (AFM)

AFM-measurements were conducted using a Bruker Nanoscope MultiMode VIII in "Scan assist in air"-mode.

### Computational studies

All calculations were performed using Gaussian16.<sup>111</sup> TIPS groups were substituted with TMS groups to simplify calculations. First, the gas-phase ground-state equilibrium geometry of the molecules was optimized using the B3LYP/def2-SVP level of theory. Afterwards, the obtained geometries were refined using the B3LYP/def2-TZVP level of theory. HOMO and LUMO energy levels were extracted from the optimized geometries on the B3LYP/def2-TZVP level of theory. NICS(1)-values were calculated using the GIAO-NMR-method at the B3LYP/def2TZVP level of theory. ACID-plots were calculated using AICD-3.0.3 using the CSGT-method at the B3LYP/def2-TZVP IOP(10/93=1) level of theory; isovalue: 0.02; optimization limit: 0.02; maximal arrow length: 1; magnetic field vector is oriented out of plane.<sup>112</sup>

### Crystal Structure Analysis

Crystal structure analysis was performed by Margit Brückner on a Bruker APEX II Quazar area detector diffractometer with Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Crystal structure determination and structure refinement was performed by Dr. F. Rominger. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects, an empirical absorption correction was applied using SADABS based on the Laue symmetry of the reciprocal space. All structures were solved by direct methods and refined against F<sup>2</sup> with a Full-matrix least-squares algorithm using the SHELXL software package.

### Cyclic voltammetry

Cyclic voltammetry experiments were carried out using PGSTAT101 Potentiostat Galvanostat with a platinum working electrode (Metrohm 6.120.4190, 1 mm diameter), a platinum wire auxiliary electrode (Metrohm 3.109.0790), a silver wire reference electrode (Metrohm 6.1241.060, a 0.1 mol L<sup>-1</sup> NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> solution in degassed, dry DCM, and ferrocene/ferrocenium as the reference (-5.1 eV) at room temperature and a scanning speed of 0.2 V s<sup>-1</sup>. The reduction and oxidation potentials were determined from the half-wave potentials.<sup>113</sup>

### Elemental Analysis

Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using a Vario MICRO cube machine.

### Flash column chromatography

Preparative column chromatography was performed using silica gel from Macherey, Nagel & Co. KG (Düren, Germany) (particle size: 0.040 - 0.063 mm) as the stationary phase. The crude product was adsorbed on Celite 545 prior to chromatography where needed.

### **Grazing incidence diffractometry**

XRD characterization of thin-films were carried out on a Rigaku Smartlab X-Ray Diffractometer.

### **Infrared spectroscopy**

All spectra were recorded from neat samples at room temperature on a JASCO FT/IR-4100 LE. Signals are reported in wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### **Mass spectrometry**

Mass spectra were recorded at the chemical department of the University of Heidelberg under the direction of Dr. J. Gross using the following instruments: JEOL JMS 700 (EI), BRUKER ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR (DART, ESI, MALDI); BRUKER AutoFlex Speed time-of-flight (DART, ESI, MALDI).

### **Melting points**

Melting points were determined in open glass capillaries with a MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK).

### **Nuclear magnetic resonance spectroscopy**

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra were recorded on the following instruments at room temperature if not stated otherwise: Bruker 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). Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million [ppm] and coupling constants  $J$  in Hertz [Hz]. Spectra were internally calibrated by referencing to the residual solvent peak.<sup>114</sup> The solvent residual peak of formic acid-d<sub>2</sub> and  $\text{D}_2\text{SO}_4$  were determined to be 10.63 ppm and 11.15 ppm, respectively. The following abbreviations describe the observed multiplicities: (s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet).  $^1\text{H}$  NMR spectra assignments are reported as follows: (multiplicity, coupling constant(s) in Hz, number of protons).

### **Polarized light microscopy**

Polarized light microscopy was performed on a Nikon Eclipse LV100POL microscope.

### **Preparation of CDPA-wafers**

Highly doped Si-wafers ( $R < 0.005 \Omega$ ) were cut into square pieces using a diamond scratch-pen and breaking along the cut line. They were subsequently washed for 10 min in an ultrasonic bath with acetone, *isopropanol* and ethanol. Afterwards, the wafers were washed off with deionized water and blown dry using a stream of nitrogen. They were then treated with piranha acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  3:1) at 100 °C for 15 min, rinsed with deionized water, blown dry using a stream of nitrogen and directly spin-coated with a 150 mM solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (99.999% purity) in ethanol (5000 rpm, 40 s). These wafers were immediately put on a hot plate and baked at 300 °C for 30 min. The wafers were allowed to cool for 2 min and were subsequently put into a 15 mM solution of 12-cyclohexyldodecylphosphonic acid (CDPA) overnight. Residual CDPA was washed off the wafers through ultrasonication in *isopropanol* for 10 min and rinsing with deionized water. The capacitance of the dielectric layer is  $26.5 \text{ nF cm}^{-2}$ .

### **Reagents, solvents and materials for synthesis**

All reagents obtained from commercial suppliers (ABCR, Acros, Alfa Aesar, Fluka, Sigma-Aldrich and TCI) were used without further purification if not stated otherwise. Deuterated solvents were obtained from MERCK (Darmstadt, Germany) or Deutero GmbH (Kastellaun, Germany). Anhydrous DCM, Toluene, THF or Methanol were dried with a solvent purification system MBRAUN MB SPS 800. To degas solvents, argon was bubbled through them for at least 30 min. Eaton's reagent was prepared by dissolving P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in methanesulfonic acid overnight (ca. 7% w/w). It was stored for months in a Schlenk tube under argon with a teflon stopcock without significant loss of reactivity. Durapore® 0.1 µm PVDF membrane filters were purchased from MERK (Darmstadt, Germany).

### **Semiconductor characterization**

Electric measurements were conducted using a Keithley 4200-SCS in a nitrogen-filled glovebox or, in case of **Br<sub>4</sub>TAP**, under vacuum. Electrodes were contacted with a gold bonding wire ( $\varnothing = 33 \mu\text{m}$ ) bought from TPT Wire Bonder GmbH (Karlsfeld, Germany).

### **Thermal metal evaporation**

Gold and silver electrodes were thermally deposited from tungsten boats through shadow masks in a Mini-coater by Tectra (Frankfurt a.M., Germany) at pressures lower than 10<sup>-6</sup> bar and rates of 0.04 nm s<sup>-1</sup> as controlled by a quartz-crystal microbalance. Metals used were purchased from KURT J. LESKER COMPANY (East Sussex, United Kingdom).

### **Thin-film formation**

Thin-films were fabricated on CZ/Prime P/Boron doped (<100>; R < 0.005 Ω cm) silicon wafers (thickness 525 ± 25 µm; TTV < 5 µm, Bow/warp < 30 µm, particles < 10 @ 0.3 µm) coated with 100 nm thermally grown SiO<sub>2</sub> purchased from Si-Mat (Kaufering, Germany). When dropcasting, to avoid air flow, the wafers were covered with a petri dish while the solvent evaporated. To ensure slow evaporation, the atmosphere under the cover was saturated with the respective solvent by dropping additional solution next to the wafer before covering.

### **Thin-layer chromatography**

TLC was performed on polyester sheets coated with silica gel produced by Macherey, Nagel & Co. KG (Düren, Germany) (Polygram® SIL G/UV<sub>254</sub>).

### **UV-Vis and fluorescence spectroscopy**

Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-VIS V-660 or V-670 Spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on a Jasco FP-6500 Spectrofluorometer.

### **Software**

Microsoft Word 2016 was used to write this thesis, formulas were drawn using ChemDraw Ultra 20 by Perkin Elmer, and graphs were produced with OriginPro 2021 by ORIGINLAB Corp. NMR data was processed, analyzed and integrated using MestreNova 14. Nomenclature of all compounds in the experimental section was determined using ChemDraw 20. Crystal structures were visualized and evaluated using Mercury 3.9.

## 5.2 Synthesis

The following compounds were synthesized according to literature procedures

*N,N*-di-Boc-Chinacridon **29** <sup>53</sup>

1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene **34** <sup>54</sup>

4,6-dibromoisophthalic acid **35** <sup>54</sup>

Dimethyl 4,6-dibromoisophthalate **36** <sup>55</sup>

3,5-dichloropyrazine-2,6-dicarbonitrile-3,7-bis(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)naphthalene-2,6-dicarboxylate **77** <sup>63</sup>

2,7-dibromophenazine **109** <sup>95</sup>

1,5-dibromonaphthyridine <sup>115</sup>

1,6-dibromophenazine <sup>95</sup>

*N*-Boc-Acridone <sup>116</sup>

### 5.2.1 General procedures

#### GP1 Buchwald Hartwig Amination

In a heat-gun-dried Schlenk tube under argon atmosphere, the bromide (1.00 eq.), the amine (2.00-4.00 eq.) and cesium carbonate (3.00-4.00 eq.) were added to dry toluene and the suspension was degassed for 30 min under a stream of argon. Then, a suitable palladium catalyst (4-5 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at elevated temperatures. After workup, the product was either precipitated by evaporating DCM from a mixture of DCM and methanol or purified *via* silica-gel column chromatography.

#### GP2 Saponification

The ester starting material (1.00 eq.) was dissolved in THF (hot THF if needed) and KOH (30.0 eq.) dissolved in a small amount of methanol was added to the reaction mixture. After stirring at room temperature overnight, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to roughly 1/5 of the initial volume and then diluted with deionized water. The product was precipitated from the resulting solution using 6 M HCl and filtered off using a PVDF membrane filter. The cake was washed with water, ethanol and DCM and dried in an oven at 80 °C. The product was used without further purification.

#### GP3 Ring closure

In a heat-gun-dried Schlenk tube under argon atmosphere the starting material was dissolved in Eaton's reagent (2 mL reagent per 100 mg starting material). The resulting solution was stirred at 65 - 90 °C overnight before it was slowly pipetted into vigorously stirred deionized water. The suspension's pH was adjusted to 8 - 10 using KOH and NaHCO<sub>3</sub> and the product was filtered off using a PVDF membrane filter. The filter cake was washed

thoroughly with water, methanol and DCM before it was dried in an oven at 80 °C. The product was used without further purification.

#### **GP4** Boc-protection

In a heat-gun-dried Schlenk tube under argon atmosphere the powdered acridone starting material (1.00 eq.), Boc<sub>2</sub>O (10.0 eq.), DMAP (1.00 eq.) and 2,6-Lutidine (5.00 eq.) were suspended in dry DCM or dry THF. The reaction mixture was stirred at rt - 50 °C overnight before it was diluted with methanol. The reaction solvent was removed from the mixture under reduced pressure and the suspension was filtered. The cake was washed with methanol, dissolved in DCM diluted with methanol precipitated by removing the DCM under reduced pressure. After filtration and washing with methanol the crude product was filtered over a silica pad and eluted with DCM if still impure.

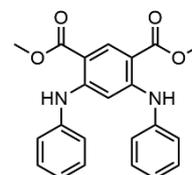
#### **GP5** Addition of alkylsilylacetylene and deprotection of Boc-groups

In an oven-dried Schlenk tube under argon atmosphere, 2.5 M *n*-BuLi in *n*-hexane (4.00 eq.) was slowly added to a solution of the employed silylated acetylene (5.00 eq.) in dry THF at -78 °C. After stirring for 1 h, the boc-protected quinacridone (1.00 eq.) was added to the solution and the reaction was allowed to stir overnight while thawing. The reaction was subsequently quenched with methyl iodide (10.0 eq.) and stirred for 8 h. A small volume of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution was added and the layers were separated. After concentrating in vacuo, the crude product was redissolved in DCM and washed with water, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The solid was then dissolved in little DCM and TFA (40.0 eq.) was added to the stirring mixture at 0 °C. After stirring for 10 - 30 min an excess of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> solution was added and stirred until the bright green solution turned dark. The layers were separated and the organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified using chromatography on silica. The column was flushed with petrol ether before increasing the polarity to the desired eluent to remove unreacted silyl-acetylene.

## 5.2.2 Experimental Procedures

### Dimethyl-4,6-bis(phenylamino)isophthalate **37**

In an oven-dried Schlenk tube under argon atmosphere, dimethyl 4,6-dibromoisophthalate **36** (1.00 g, 2.84 mmol, 1.00 eq.) was mixed with caesium carbonate (2.78 g, 8.52 mmol, 3.00 eq.), aniline (778  $\mu$ L, 8.52 mmol, 3.00 eq.) and RuPhos Pd-G1 MTBE-adduct (200 mg, 24.5  $\mu$ mol, 8 mol%) before adding dry, degassed toluene (20 mL). The starting material was

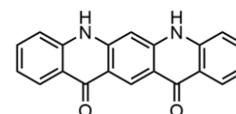


consumed after 40 h stirring at 120 °C as indicated by TLC. It was then filtered over Celite and subsequently washed with saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution. The organic phase was concentrated under reduced pressure and redissolved in DCM (75 mL). Methanol (15 mL) was added and the DCM was slowly evaporated using a rotary evaporator yielding yellow crystals and a dark yellow solution. Repeating this process yielded the product (841 mg, 2.24 mmol, 73%) as faint yellow crystals.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.70 (s, 1H), 7.34 – 7.24 (m, 4H), 7.21 – 7.12 (m, 4H), 7.11 – 7.03 (m, 2H), 6.80 (s, 1H), 3.89 (s, 6H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  168.27, 151.78, 139.56, 137.96, 129.22, 124.34, 123.18, 102.62, 94.06, 51.55 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3289, 2948, 167, 1586, 1536, 1498, 1429, 1226, 1106, 769, 686, 497 cm<sup>-1</sup>. HR-MS(ESI+): *m/z* calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 376.1423; found 377.1494 [M+H]<sup>+</sup>. M.p.: 162 - 168°C. Elemental analysis [%] = calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 70.20, H 5.36, N 7.44, O 17.00; found: C 69.99, H 5.34, N 7.41.

### *cis*-Quinacridone **38**

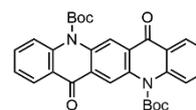
Compound **38** was synthesized from **37** by slowly adding **37** (1.00 g, 2.82 mmol, 1.00 eq.) to a round-bottom flask containing polyphosphoric acid (20 mL) vigorously stirred at 170 °C. The reaction mixture turned dark purple. After 2 h, the reaction was allowed to cool and was quenched with ice. After 12 h the reaction mixture was filtered over a PVDF membrane filter, washed with an excess of water, methanol and DCM to yield a dark solid (820 mg, 2.63 mmol, 99%) which was dried under vacuum overnight.



<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  $\delta$  10.34 (s, 1H), 8.56 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.34 – 8.13 (m, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.88 – 7.64 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  $\delta$  172.70, 144.43, 142.47, 140.47, 130.72, 127.09, 124.56, 118.84, 113.67, 113.25 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3266, 3173, 3137, 3114, 3058, 2993, 2965, 1645, 1319, 1255, 741, 663, 530, 458 cm<sup>-1</sup>. HR-MS(EI+): *m/z* calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 312.09; found 312.0902 [M]<sup>+</sup>. M.p. >300 °C.

### *N,N*-Di(*tert*-butylcarboxyl)-*trans*-quinacridone **29**

Compound **29** was synthesized from *trans*-quinacridone **24** (500 mg, 1.60 mmol, 1.00 eq.) according to GP1 using di-*tert*-butyl dicarbonate (3.50 g, 16.0 mmol, 10.0 eq.) and DMAP (430 mg, 3.52 mmol, 2.20 eq.). The crude was purified by slowly evaporating DCM from a

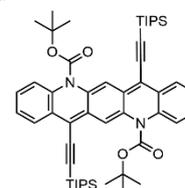


mixture of DCM and methanol. The product was obtained as yellow crystals (480 mg, 936  $\mu$ mol, 58%). The analytical data is in accordance with the reported analytics.<sup>[3]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.75 (s, 2H), 8.41 (dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.88 – 7.79 (m, 2H), 7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 1.75 (s, 18H) ppm.

### di-*tert*-butyl 7,14-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)quinolino[2,3-*b*]acridine-5,12-dicarboxylate **32a**

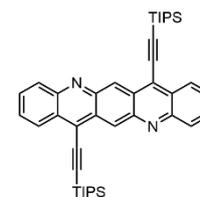
Compound **32a** was prepared from a crude mixture of **30a** and **31a** in THF by adding excess  $\text{SnCl}_2$  and 0.5 mL 6 M aqueous HCl. The purple solution was evaporated, dissolved in DCM and washed with 0.1 M NaOH and water. As an eluent for purification *via* silica gel column chromatography a mixture of petrol ether and ethyl acetate (99:1) was chosen. The product was obtained as a dark purple solid (50.0 mg, 59.3  $\mu$ mol, 20% yield starting from **24**).



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.72 (m, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.48 – 7.45 (m, 2H), 7.20 – 7.16 (m, 3H), 7.15 – 7.12 (m, 2H), 1.53 (s, 17H), 1.27 – 1.22 (m, 6H), 1.20 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 36H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.92, 137.10, 135.82, 135.04, 129.19, 128.38, 128.17, 126.72, 125.53, 124.81, 123.24, 116.84, 112.05, 105.53, 103.08, 83.36, 28.15, 19.01, 11.65 ppm. HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ : 842.4874; found 843.4956 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

### 5,12-Diaza-7,14-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene **1a**

Compound **1a** was synthesized according to **GP5** from **29** (100 mg, 190  $\mu$ mol, 1.00 eq.), 2.5 M *n*-BuLi in hexane (312  $\mu$ L, 780  $\mu$ mol, 4.00 eq.), TIPS-acetylene (263  $\mu$ L, 1.17 mmol, 6.00 eq.), methyl iodide (120  $\mu$ L, 1.90 mmol, 10.0 eq.) and TFA (500  $\mu$ L, 7.80 mmol, 40 eq.).

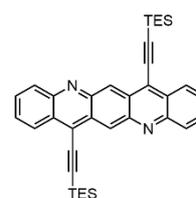


As an eluent for purification *via* silica gel column chromatography a mixture of petrol ether and ethyl acetate (97:3) was chosen. The product was obtained as a dark solid and was recrystallized by overlaying a saturated DCM solution with methanol to yield black crystalline needles with a metallic lustre (48.5 mg, 72.1  $\mu$ mol, 36% overall yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.67 (s, 2H), 8.52 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 8.21 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.78 – 7.72 (m, 2H), 7.59 – 7.52 (m, 2H), 1.47 – 1.36 (m, 6H) 1.34 (m, 36H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.30, 144.67, 131.09, 130.78, 128.39, 128.20, 127.96, 127.83, 127.25, 127.17, 111.59, 101.47, 77.36, 19.11, 11.70 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2943, 2859, 1526, 1456, 1429, 1396, 1060, 990, 879, 755, 662, 607, 455, 436  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Si}_2$ : 640.3669; found 641.3750 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . M.p.: 220 - 230°C (dec.).

### 5,12-Diaza-7,14-bis(triethylsilylethynyl)pentacene **1b**

Compound **1b** was synthesized according to **GP5** from **29** (100 mg, 190  $\mu$ mol, 1.00 eq.), 2.5 M *n*-BuLi in hexane (312  $\mu$ L, 780  $\mu$ mol, 4.00 eq.), TES-acetylene (210  $\mu$ L, 1.17 mmol, 6.00 eq.), methyl iodide (120  $\mu$ L, 1.90 mmol, 10.0 eq.) and TFA (500  $\mu$ L, 7.80 mmol, 40 eq.).

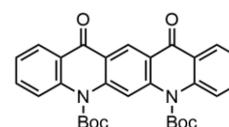


As an eluent for purification via column chromatography a mixture of petrol ether and DCM (1:1) was chosen. The product was obtained as a dark solid and was recrystallized by overlaying a saturated DCM solution with methanol to yield black crystalline needles with a metallic lustre (27.2 mg, 48.8  $\mu$ mol, 25% overall yield)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.67 (s, 2H), 8.50 – 8.47 (m, 2H), 8.23 – 8.19 (m, 2H), 7.78 – 7.72 (m, 2H), 7.58 – 7.52 (m, 2H), 1.24 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 18H), 1.01 – 0.91 (m, 12H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.27, 144.55, 131.27, 130.58, 128.44, 128.11, 127.85, 127.80, 127.27, 127.22, 112.57, 100.62, 7.92, 4.69 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2933, 2901, 2869, 1539, 1429, 1396, 1064, 1004, 879, 806, 755, 714, 607, 436  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ : 556.27; found 557.2807 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ]. M.p.: 170 - 190°C (dec.).

### *N,N*-Di(*tert*-butylcarboxy)-*cis*-Quinacridone **39**

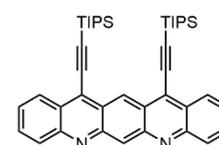
Compound **39** was synthesized from *cis*-quinacridone **38** (280 mg, 900  $\mu$ mol, 1.00 eq.) according to GP1 using di-*tert*-butyl dicarbonate (2.93 g, 13.5 mmol, 15.0 eq.) and DMAP (273 mg, 2.24 mmol, 2.5 eq.). The crude was purified by slowly evaporating DCM from a mixture of DCM and methanol. The product was obtained as beige crystals (300 mg, 585  $\mu$ mol, 65%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.48 (s, 1H), 8.42 (dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.96 (s, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.48 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.40 – 7.31 (m, 2H), 1.72 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  177.95, 151.74, 142.52, 140.00, 133.60, 129.50, 127.53, 123.97, 123.25, 119.45, 118.18, 104.61, 86.97, 27.84 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2970, 2933, 1747, 1659, 1595, 1466, 1336, 1322, 1244, 1230, 1147, 1124, 7843, 746, 658, 460  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(EI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ : 512.1947; found 513.2029 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ].

### 5,7-Diaza-12,14-(triisopropylsilylethynyl)pentacene **2a**

Compound **2a** was synthesized according to **GP5** from **39** (100 mg, 190  $\mu$ mol, 1.00 eq.), 2.5 M *n*-BuLi in hexane (312  $\mu$ L, 780  $\mu$ mol, 4.00 eq.), TIPS-acetylene (263  $\mu$ L, 1.17 mmol, 6.00 eq.), methyl iodide (120  $\mu$ L, 1.9 mmol, 10.0 eq.) and TFA (500  $\mu$ L, 7.80 mmol, 40 eq.).



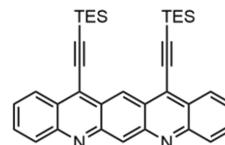
As an eluent for purification via column chromatography a mixture of petrol ether and ethyl acetate (5:1) was chosen. The product was obtained as a dark solid and was recrystallized by overlaying a saturated DCM solution with methanol to yield black crystalline needles with a metallic lustre (97.2 mg, 144  $\mu$ mol, 74% overall yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.77 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H), 9.44 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 1H), 8.56 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 8.20 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.55 – 7.49 (m, 2H), 1.47 – 1.35 (m, 6H), 1.30 (m, 36H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.48, 146.72, 131.59, 130.76, 129.66, 128.95, 128.64, 127.39, 127.22, 126.15, 125.38,

112.09, 101.98, 19.23, 12.19 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2939, 2888, 2862, 1529, 1512, 1461, 1400, 1380, 1370, 1067, 1012, 994, 875, 855, 796, 751, 732, 708, 676, 659, 635, 619, 613, 592, 552, 461, 447, 438, 404  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Si}_2$ : 640.3669; found 641.3758  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 220 - 230°C (dec.).

#### 5,7-Diaza-12,14-(triethylsilylethynyl)pentacene **2b**

Compound **2b** was synthesized according to **GP5** from **39** (100 mg, 0.19 mmol, 1.00 eq.), 2.5 M *n*-BuLi in *n*-hexane (312  $\mu\text{L}$ , 0.78 mmol, 4.00 eq.), TES-acetylene (175  $\mu\text{L}$ , 0.98 mmol, 5.00 eq.), methyl iodide (120  $\mu\text{L}$ , 1.9 mmol, 10.0 eq.) and TFA (500  $\mu\text{L}$ , 7.80 mmol, 40 eq.). As an eluent for purification via column chromatography a cold

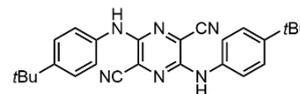


mixture of petrol ether, DCM and ethyl acetate (2:2:1) was chosen. The product was collected into a cooled Schlenk flask and evaporated at temperatures below 0 °C using a Schlenk line and cooling trap. The product was obtained as a dark amorphous solid and was recrystallized by overlaying a saturated DCM solution with methanol at -20 °C to yield black crystalline needles with a metallic lustre (56.5 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 52% overall yield).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.80 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H), 9.37 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 1H), 8.47 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 8.17 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.81 – 7.77 (m, 2H), 7.63 – 7.44 (m, 2H), 1.18 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 18H), 0.93 (q,  $J$  = 7.9 Hz, 12H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.09, 146.16, 131.82, 130.05, 128.73, 128.50, 127.82, 127.09, 126.63, 124.83, 112.24, 100.45, 7.96, 4.28 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2952, 2920, 2873, 2361, 2343, 1516, 1452, 1401, 1073, 1004, 870, 801, 723, 612, 593  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ : 556.2730; found 557.2806  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 145 - 155°C (dec.).

#### 3,6-bis((4-(tert-butyl)phenyl)amino)pyrazine-2,5-dicarbonitrile **56**

Compound **56** was prepared from 3,6-dibromopyrazine-2,5-dicarbonitrile **63**

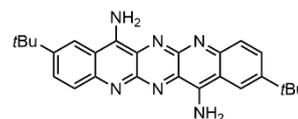


(100 mg, 347  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) according to **GP1** using *p*-*tert*-butylaniline (53 mg, 54  $\mu\text{L}$ , 306  $\mu\text{mol}$ , 1.02 eq.),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (339 mg, 1.04 mmol, 3.00 eq.) RuPhos (16.2 mg, 34.7  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) and  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (15.9 mg, 17.4  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) in toluene. The reaction was stirred overnight at 100 °C and another portion of *p*-*tert*-butylaniline (53 mg, 54  $\mu\text{L}$ , 306  $\mu\text{mol}$ , 1.02 eq.) was added. The reaction was stopped when the starting material was consumed as indicated by TLC. The reaction mixture was filtered over celite and eluted with DCM until the filtrate remained colorless. Note: The product degrades upon aqueous workup. The solution was concentrated under reduced pressure and purified using TEA-deactivated silica gel column chromatography. As an eluent for a mixture PE and DCM (1:1) was chosen. The product was precipitated from methanol and obtained as a red solid (50.5 mg, 118  $\mu\text{mol}$ , 35%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.40 (s, 4H), 6.83 (s, 2H), 1.34 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.55, 146.80, 135.08, 126.28, 121.36, 120.76, 119.88, 114.99, 114.35, 34.59, 31.50 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3340, 2952, 2897, 2859, 1595, 1530, 1456, 1410, 1216, 829  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6$ : 424.2375; found 424.2375  $[\text{M}]^+$ . M.p.: 260 - 270°C (dec.).

### 2,9-di-tert-butylpyrazino[2,3-b:5,6-b']diquinoline-7,14-diamine **3**

In a heat-gun-dried Schlenk tube under argon, compound **56** (134 mg, 315  $\mu$ mol, 1.00 eq.) was treated with TFA (3.09 g, 2.08 mL, 31.6 mmol, 100 eq.) and TfOH (4.74 g, 2.79 mL, 31.6 mmol, 100 eq.). The reaction mixture was stirred at 65 °C

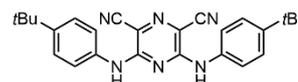


for 4 h. The jade-green solution was then pipetted into vigorously stirring 10% w/w aqueous NaOH solution and the precipitate filtered off using a PVDF membrane filter. The solids were washed with water, little cold MeOH and little DCM and dried on air overnight and further dried on high vacuum to furnish the product as a dark blue solid (132 mg, 301  $\mu$ mol, 96%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DCOOD)  $\delta$  8.77 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 8.63 (dd,  $J$  = 9.1, 2.0 Hz, 2H), 8.33 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2H), 1.73 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DCOOD)  $\delta$  158.65, 150.35, 140.51, 140.30, 139.52, 128.99, 120.55, 119.71, 111.97, 35.61, 30.40 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3330, 3220, 2952, 2901, 2864, 1597, 1498, 1375, 1263, 1177  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(EI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6$ : 424.2375; found 424.2348 [M] $^+$ . M.p.: >300 °C.

### 3,5-bis((4-(tert-butyl)phenyl)amino)pyrazine-2,6-dicarbonitrile **74**

Compound **74** was prepared from 3,5-dichloropyrazine-2,6-dicarbonitrile **70** (200 mg, 1.01 mmol, 1.00 eq.) according to **GP1** using *p*-tert-butylaniline (449 mg,

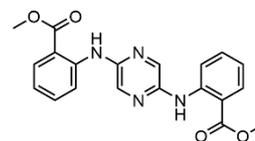


480  $\mu$ l, 3.02 mmol, 3.00 eq.),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.31 g, 4.02 mmol, 4.00 eq.) and RuPhos-Pd G1 (58.1 mg, 5 mol%) in toluene. The reaction was stirred for 2 h at 100 °C and stopped although the starting material was not fully consumed as indicated by TLC. The reaction mixture was filtered over celite and eluted with DCM until the filtrate remained colorless. Note: The product does not survive aqueous workup. The solution was concentrated under reduced pressure and purified using silica gel column chromatography. As an eluent for a mixture PE and DCM (2:1) was chosen. The product was obtained as a yellow solid (120 mg, 284  $\mu$ mol, 28%).

$^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41 – 7.30 (m, 8H), 1.34 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.61, 137.83, 126.52, 126.05, 122.50, 117.98, 34.11, 31.56 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3280, 2956, 2899, 2864, 2222, 1617, 1506, 1339, 1243, 827  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(EI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6$ : 424.2375; found 424.2371 [M] $^+$ . M.p.: 180 - 190 °C (dec.).

### Dimethyl 2,2'-(pyrazine-2,5-diylbis(azanediyl))dibenzoate **51**

Compound **51** was prepared from 2,5-dibromopyrazine **43** (1.00 g, 4.20 mmol, 1.00 eq.) methylantranilate **47** (1.78 g, 1.52 mL, 11.8 mmol, 2.80 eq.), cesium carbonate (4.79 g, 14.7 mmol, 3.50 eq.)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (154 mg, 168  $\mu$ mol, 4 mol%) and XPhos (160 mg, 336  $\mu$ mol, 8 mol%). The reaction mixture was stirred at 100 °C overnight, was



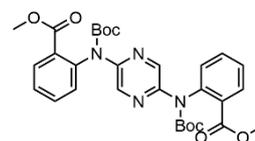
filtered over silica pad and eluted with DCM:EE 10:1 until the filtrate remained colorless. The filtrate was concentrated under reduced pressure and precipitated twice from methanol by redissolving in DCM, diluting with methanol and evaporating DCM. The pure product was obtained as an orange (960 mg, 2.51 mmol, 62%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.48 (s, 2H), 8.35 – 8.32 (m, 2H), 8.08 (s, 2H), 8.04 – 8.01 (m, 2H), 7.50 – 7.45 (m, 2H), 6.91 – 6.86 (m, 2H), 3.94 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.30, 145.49, 145.06, 134.57, 132.56,

131.50, 119.18, 116.71, 113.06, 52.19 ppm. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 2947, 1673, 1590, 1433, 1229, 886, 740, 665, 515  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ : 378.1328; found 779.2559  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ . M.p.: 207 - 211  $^{\circ}\text{C}$ .

#### Dimethyl 2,2'-(pyrazine-2,5-diylbis((tert-butoxycarbonyl)azanediyl))dibenzoate **53**

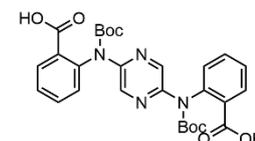
Compound **53** was synthesized according to **GP4** using **51** (100 mg, 264  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.),  $\text{Boc}_2\text{O}$  (576 mg, 2.64 mmol, 10.0 eq.), DMAP (113 mg, 1.06  $\mu\text{mol}$ , 4.00 eq.) and THF as the solvent. The Product was precipitated two times from methanol to obtain a light-yellow solid (112 mg, 193  $\mu\text{mol}$ , 73%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.70 (s, 2H), 8.01 (dd,  $J$  = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 7.34 – 7.25 (m, 2H), 7.16 – 7.10 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 1.38 (s, 19H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.27, 153.00, 147.05, 140.47, 138.32, 132.98, 131.39, 130.75, 129.43, 127.66, 82.31, 52.34, 28.14 ppm. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 2978, 1706, 1463, 1299, 1249, 1132, 1078, 757, 702. 547  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8$ : 578.2377; found 601.2275  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . M.p.: 189 - 192  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 2,2'-(pyrazine-2,5-diylbis((tert-butoxycarbonyl)azanediyl))dibenzoic acid **54**

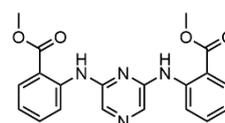
Compound **54** was synthesized according to **GP2** using **53** (300 mg, 518  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and KOH (872 g, 15.5 mmol, 30.0 eq.). The product was obtained as a colorless solid (252 mg, 457  $\mu\text{mol}$ , 88%).



$^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ )  $\delta$  8.58 (s, 2H), 7.98 – 7.93 (m, 2H), 7.48 – 7.40 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.16 – 7.11 (m, 2H), 1.28 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ )  $\delta$  167.54, 153.11, 146.92, 140.14, 138.21, 132.88, 131.54, 130.26, 129.45, 127.65, 82.58, 49.44, 49.27, 49.10, 48.93, 48.76, 48.58, 48.41, 27.68 ppm. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 2978, 1717, 1683, 1466, 1302, 1147, 1073, 757  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI-):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$ : 550.2064; found 549.1991  $[\text{M}-\text{H}]^-$ . M.p.: 206 - 208  $^{\circ}\text{C}$  (dec.).

#### Dimethyl 2,2'-(pyrazine-2,6-diylbis(azanediyl))dibenzoate **48**

Compound **48** was prepared from 2,6-dibromopyrazine **46** (500 mg, 2.10 mmol, 1.00 eq.) methylantranilate (889 mg, 751  $\mu\text{L}$ , 5.89 mmol, 2.80 eq.), cesium carbonate (2.40 g, 7.36 mmol, 3.50 eq.)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (57.7 mg, 63.1  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) and XPhos (60.1 mg,



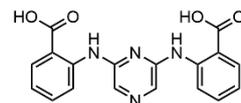
126  $\mu\text{mol}$ , 6 mol%). The reaction mixture was stirred at 110  $^{\circ}\text{C}$  overnight, was washed with water and extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$ . The combined organic phases were dried, evaporated under reduced pressure and purified using silica gel column chromatography. The column was flushed with DCM:PE (9:1) until the red band that ran first was removed and then the polarity was increased to DCM:EE (20:1). The product was obtained as a light-yellow solid (635 mg, 1.68 mmol, 80%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.62 (s, 2H), 8.57 – 8.53 (m, 2H), 8.08 – 8.02 (m, 2H), 7.52 – 7.44 (m, 2H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 3.94 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.18, 149.19, 143.76, 134.14, 131.37, 125.43, 120.23,

119.29, 114.36, 52.35 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3307, 3266, 2952, 1690, 1595, 1433, 1238, 735, 469  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ : 378.1328; found 779.2557  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ . M.p.: 156 - 158 °C.

#### 2,2'-(pyrazine-2,6-diylbis(azanediyl))dibenzoic acid **49**

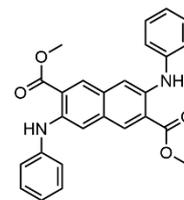
Compound **49** was synthesized according to **GP2** using **48** (894 mg, 2.36 mmol, 1.00 eq.) and KOH (3.98 g, 70.9 mmol, 30.0 eq.). The product was obtained as a yellow solid (795 mg, 2.27 mmol, 96%).



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, MeOD/10%  $[\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD])  $\delta$  8.52 – 8.49 (m, 1H), 8.04 – 8.01 (m, 1H), 7.35 – 7.31 (m, 1H), 6.95 – 6.90 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, MeOD/10%  $[\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD])  $\delta$  175.94, 151.91, 143.36, 132.62, 131.92, 124.17, 123.51, 120.95, 119.97 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3082, 1672, 1602, 1489, 1447, 1216, 746, 520  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI-):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ : 350.0105; found 349.0934  $[\text{M}-\text{H}]^-$ . M.p.: 228 - 323 °C (dec.).

#### Dimethyl 3,7-bis(phenylamino)naphthalene-2,6-dicarboxylate **78**

Compound **78** was prepared from dimethyl 3,7-bis(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-naphthalene-2,6-dicarboxylate **77** (1.00 g, 1.85 mmol, 1.00 eq.) freshly distilled aniline **45** (517 mg, 507  $\mu\text{L}$ , 5.55 mmol, 3.00 eq.), cesium carbonate (2.40 g, 7.40 mmol, 4.00 eq.) RuPhosG1 (75.5 mg, 92.5  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The reaction mixture was stirred at 120 °C for 3 h and then at 100 °C overnight, was quenched with  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$  and extracted with ethyl acetate.

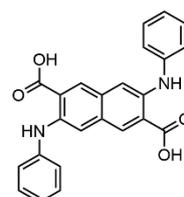


The combined organic phases were dried, evaporated under reduced pressure and purified using silica gel column chromatography. As the eluent DCM:PE (1:1) was chosen. The combined fractions were diluted with methanol before evaporating the eluent and filtered. The product was obtained as a red solid (703 mg, 1.65 mmol, 89%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.92 (s, 2H), 8.30 (s, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.34 – 7.23 (m, 8H), 7.07 (m, 2H), 3.95 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.52, 141.91, 140.67, 131.62, 129.72, 129.56, 122.67, 121.07, 119.00, 110.14, 52.41 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3307, 3279, 2952, 1692, 1578, 1548, 1495, 1434, 1373, 1321, 1167, 783  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ : 426.1580; found 449.1473  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . M.p.: 210 - 215 °C.

#### 3,7-bis(phenylamino)naphthalene-2,6-dicarboxylic acid **79**

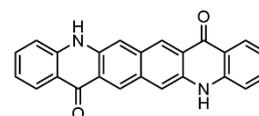
Compound **79** was synthesized according to **GP2** using **78** (680 mg, 1.59 mmol, 1.00 eq.) and KOH (3.00 g, 53.5 mmol, 33.5 eq.). The product was obtained as a blue solid (612 mg, 1.53 mmol, 96%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  13.53 (s, 2H), 9.19 (s, 2H), 8.42 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.40 – 7.24 (m, 8H), 7.02 – 6.97 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  169.47, 141.76, 139.48, 131.52, 129.42, 129.26, 121.62, 119.89, 119.24, 110.31 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3369, 1650, 1590, 1544, 1361, 1253, 1160, 911, 744, 457  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI-):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ : 398.1267; found 397.1185  $[\text{M}-\text{H}]^-$ . M.p.: >300 °C.

#### 5,13-dihydroacridino[3,2-b]acridine-8,16-dione **26**

Compound **26** was synthesized according to **GP3** using **79** (300 mg, 752  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and 6 mL Eaton's reagent. The product was obtained as a petrol-blue solid (257 mg, 710  $\mu\text{mol}$ , 94%) and used without further purification.

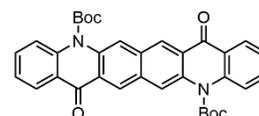


Due to the low solubility, no NMR spectra could be obtained.

IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3270, 2981, 1624, 1559, 1523, 1471, 1312, 1156, 755  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(EI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ : 362.1055; found 362.1065 [M-H]<sup>-</sup>. M.p.: >300°C.

#### Di-tert-butyl 8,16-dioxo-8,16-dihydroacridino[3,2-b]acridine-5,13-dicarboxylate **80**

In a heat-gun dried Schlenk tube under argon, powdered compound **80** (50.0 mg, 138  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and NaH (90% purity) (66.2 mg, 2.76 mmol, 20.0 eq.) were suspended in dry THF and stirred at room temperature for at least 1 h. Then, DMAP

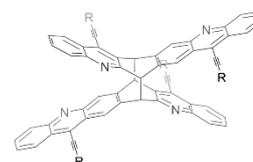


(33.7 mg, 276  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq.) and  $\text{Boc}_2\text{O}$  (301 mg, 1.38 mmol, 10.0 eq.) were added and stirred at 50 °C for 3 d. The reaction was quenched using dilute  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution and extracted with DCM. The combined organic phases were dried, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was adsorbed on celite and purified using silica gel column chromatography. As the eluent, a mixture of DCM and PE (1:15) was chosen. The product was obtained as a dark solid (13.0 mg, 23.1  $\mu\text{mol}$ , 16.7%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.94 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 8.33 (m, 2H), 7.79 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 2H), 1.67 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  180.76, 152.17, 141.02, 135.80, 133.70, 131.13, 127.82, 127.16, 124.70, 124.19, 121.48, 119.88, 85.56, 82.14, 28.14 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2359, 1749, 1652, 1606, 1591, 1466, 1358, 1233, 1137  $\text{cm}^{-1}$ . MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ : 562.2104; found 563.2176 [M+H]<sup>+</sup>. M.p.: >300°C.

#### 8,16-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)acridino[3,2-b]acridine-Dimer **4**

In an oven-dried Schlenk tube under argon atmosphere, 2.5 M *n*-BuLi in *n*-hexane (51.3 mg, 319  $\mu\text{L}$ , 799  $\mu\text{mol}$ , 18.00 eq.) was slowly added to a solution of TIPS-acetylene (162 mg, 200  $\mu\text{L}$ , 888 mmol, 20.0 eq.) in dry THF at -78 °C. After stirring for 1 h, **80**



(25 mg, 44.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was added to the solution and the reaction was allowed

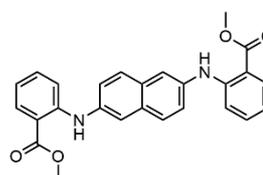
to stir overnight while thawing. The reaction was subsequently quenched with methyl iodide (126 mg, 54.8  $\mu\text{L}$ , 888  $\mu\text{mol}$ , 20.0 eq.) and stirred for 3 h. A small volume of saturated aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution was added and the layers were separated and extracted with DCM. After concentrating in vacuo, the crude product was filtered over a short silica column that was flushed with PE before eluting the product with DCM. The resulting crude oil was then dissolved in little DCM and TFA (172 mg, 116  $\mu\text{L}$ , 1.78 mmol, 40.0 eq.) was added to the stirring mixture at 0 °C. After stirring for 10 min an excess of saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution was added and stirred for 5 min. The layers were separated and the organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated under reduced pressure.

The crude product was purified using silica gel column chromatography (DCM). The product was obtained as a light-yellow solid (15.0 mg, 15.7  $\mu\text{mol}$ , 35%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.34 (dd,  $J = 8.7, 1.4$  Hz, 2H), 8.27 (s, 2H), 8.06 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.97 (dd,  $J = 8.4, 1.4$  Hz, 2H), 7.81 (dd,  $J = 8.5, 1.2$  Hz, 2H), 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 5.95 (s, 2H), 5.61 (s, 2H), 1.41 – 1.30 (m, 84H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.56, 148.59, 147.98, 146.06, 142.64, 138.59, 134.48, 130.04, 129.92, 129.37, 128.96, 127.71, 127.16, 127.01, 126.85, 126.74, 126.64, 126.43, 126.13, 125.98, 125.88, 108.82, 107.00, 100.88, 100.69, 56.12, 50.38, 19.18, 19.13, 11.76, 11.66 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 2944, 2864, 1458, 1217, 1053, 997, 880, 758, 678$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{92}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{Si}_4$ : 562.2104; found 1380.7598 [ $\text{M}^+$ ]. M.p.: 200 - 205  $^\circ\text{C}$  (dec.).

#### Dimethyl 2,2'-(naphthalene-2,6-diylbis(azanediyl))dibenzoate **93**

Compound **93** was synthesized according to **GP1** from 2,6-dibromonaphthalene **92** (1.00 g, 3.50 mmol, 1.00 eq.), methylantranilate **47** (1.32 g, 1.30 mL, 8.74 mmol, 2.50 eq.), cesium carbonate (3.99 g, 12.24 mmol, 3.50 eq.) and RuPhos-Pd G1 (142 mg, 175  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The reaction mixture was stirred at

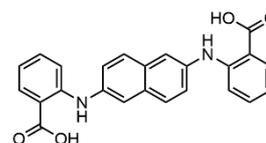


120  $^\circ\text{C}$  overnight and was directly poured on a silica gel column packed with toluene and eluted with toluene. The pure product was obtained as a beige solid (1.35 g, 3.17 mmol, 91%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.62 (s, 2H), 8.01 – 7.08 (m, 2H), 7.73 – 7.70 (m, 2H), 7.64 – 7.63 (m, 2H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.35 – 7.32 (m, 4H), 6.79 – 6.74 (m, 2H), 3.93 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.11, 148.16, 137.53, 134.30, 131.82, 131.45, 128.39, 123.91, 118.60, 117.39, 114.34, 112.21, 51.94 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3319, 1680, 1581, 1494, 1442, 1314, 1246, 1082, 879, 749$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ : 426.1580; found 426.1651 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . M.p.: 163 - 168  $^\circ\text{C}$ .

#### 2,2'-(naphthalene-2,6-diylbis(azanediyl))dibenzoic acid **94**

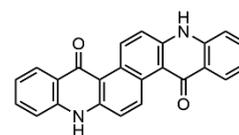
Compound **94** was synthesized according to **GP2** using **93** (1.07 g, 2.51 mmol, 1.00 eq.) and KOH (4.22 g, 75.3 mmol, 30.0 eq.). The product was obtained as an off white solid (970 mg, 2.44 mmol, 97%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, MeOD/10% [ $\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD])  $\delta$  7.97 – 7.94 (m, 2H), 7.63 – 7.59 (m, 2H), 7.54 – 7.52 (m, 2H), 7.35 – 7.32 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 6.75 – 6.71 m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, MeOD/10% [ $\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD])  $\delta$  167.14, 137.71, 130.39, 123.66, 122.63, 122.59, 119.24, 114.16, 113.53, 108.91, 106.33, 105.68 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3324, 1654, 1577, 1496, 1448, 1294, 1163, 881, 748, 652$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI-):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ : 398.1267; found 397.1189 [ $\text{M}-\text{H}$ ] $^-$ . M.p.: 280 - 300  $^\circ\text{C}$  (dec.).

### 8,16-dihydroacridino[2,1-a]acridine-5,13-dione **95**

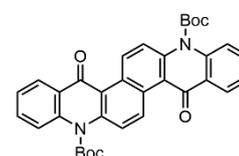
Compound **95** was synthesized according to **GP3** using **94** (200 mg, 502  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and 4 mL Eaton's reagent. The product was obtained as a dark solid (180 mg, 501  $\mu\text{mol}$ , 100%).



$^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ )  $\delta$  10.40 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H), 8.60 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 8.38 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H), 8.34 – 8.25 (m, 1H), 8.19 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 8.05 – 7.93 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ )  $\delta$  169.06, 141.55, 138.72, 138.15, 137.39, 128.21, 121.60, 120.31, 119.05, 115.94, 110.63 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3269, 3102, 2981, 1613, 1533, 1476, 1163, 1046, 745, 527$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(EI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ : 362.1055; found 362.1021  $[\text{M}]^+$ . M.p.:  $>300^\circ\text{C}$ .

### Di-tert-butyl 5,13-dioxo-5,13-dihydroacridino[2,1-a]acridine-8,16-dicarboxylate **96**

Compound **96** was synthesized according to **GP4** using **95** (250 mg, 690  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.),  $\text{Boc}_2\text{O}$  (1.50 g, 6.90 mmol, 10.0 eq.), DMAP (84.3 mg, 690  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.)

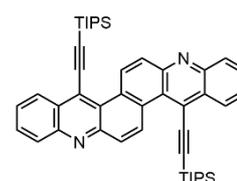


and 2,6-Lutidine (368 mg, 400  $\mu\text{L}$ , 3.45  $\mu\text{mol}$ , 5.00 eq.) and DCM as the solvent. The product was precipitated two times from methanol to obtain a yellow solid (160 mg, 284  $\mu\text{mol}$ , 41%).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.56 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 8.57 – 8.51 (m, 2H), 7.80 (d,  $J = 9.6$  Hz, 2H), 7.73 – 7.65 (m, 4H), 7.46 – 7.40 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  180.28, 151.83, 139.69, 137.71, 133.28, 133.18, 128.41, 127.48, 125.04, 123.78, 119.87, 116.57, 115.40, 87.21, 27.84 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 2986, 1753, 1626, 1598, 1517, 1466, 1244, 1146, 1117, 744$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ : 562.2104; found 563.2189  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 230 - 240  $^\circ\text{C}$  (dec.).

### 5,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)acridino[2,1-a]acridine **5**

In an oven-dried Schlenk tube under argon atmosphere, 2.5 M *n*-BuLi in *n*-hexane (327 mg, 2.05 mL, 5.12 mmol, 8.00 eq.) was slowly added to a solution of TIPS-acetylene (1.05 g, 1.29 mL, 5.76 mmol, 9.00 eq.) in dry THF at  $-78^\circ\text{C}$ . After stirring for 1 h, **96** (360 mg, 640  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was added to the solution and the reaction was



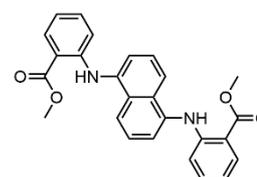
allowed to stir overnight while thawing. The reaction was subsequently quenched with methyl iodide (1.82 g, 796  $\mu\text{L}$ , 12.8 mmol, 20.0 eq.) and stirred for 8 h. 2 mL of saturated aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution was added and the layers were separated. After concentrating in vacuo, the crude product was redissolved in DCM and washed with water, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The solid was then dissolved in little DCM and TFA (2.48 g, 1.67 mL, 25.6 mmol, 40.0 eq.) was added to the stirring mixture at  $0^\circ\text{C}$ . After stirring for 30 min an excess of saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution was added and stirred for 5 min. The layers were separated and the organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified using silica gel column chromatography. The column was flushed with petrol ether before increasing the polarity to PE:EE 95:5. The product is obtained as a yellow solid (108 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 24%). For use in OFET, the

solid was recrystallized three times by layering HPLC-grade methanol, ethyl acetate and *n*-hexane over a solution of **5** in HPLC-grade DCM.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.73 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 8.84 – 8.81 (m, 2H), 8.35 – 8.24 (m, 4H), 7.90 – 7.86 (m, 2H), 7.74 – 7.70 (m, 2H), 1.43 – 1.35 (m, 6H), 1.30 (d,  $J = 7.2$  Hz, 36H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.81, 147.79, 130.78, 130.15, 130.09, 129.60, 128.62, 128.23, 127.39, 127.20, 126.63, 123.76, 113.09, 104.26, 19.01, 11.65 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 2934, 2861, 2132, 1525, 1457, 1008, 879, 757, 668, 505$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2$ : 690.3826; found 691.3897  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 270 - 280 °C (dec.). Elemental analysis [%] = calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2$ : C 79.94, H 7.88, N 4.05, Si 8.13; found: C 79.98, H 7.73, N 3.75.

#### Dimethyl 2,2'-(naphthalene-1,5-diylbis(azanediyl))dibenzoate **98**

Compound **98** was synthesized according to **GP1** from 1,5-dibromonaphthalene **97** (1.25 g, 4.37 mmol, 1.00 eq.), methylanthranilate (1.98 g, 1.94 mL, 13.1 mmol, 3.00 eq.), cesium carbonate (5.70 g, 17.48 mmol, 4.00 eq.) and RuPhos-Pd G1

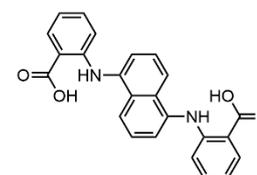


(143 mg, 175  $\mu\text{mol}$ , 4 mol%). The reaction mixture was stirred at 120 °C overnight, washed with water, extracted with DCM, dried and evaporated under reduced pressure. The crude product was then precipitated twice from methanol by dissolving it in DCM, diluting with methanol and removing the DCM under reduced pressure to furnish the product as yellow crystals (1.69 g, 3.96 mmol, 91%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.83 (s, 2H), 8.05 – 8.00 (m, 2H), 7.97 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.55 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 7.50 – 7.43 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 3H), 6.99 – 6.95 (m, 2H), 6.77 – 6.70 (m, 2H), 3.97 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.42, 149.54, 137.30, 134.38, 131.67, 131.34, 126.24, 121.44, 119.95, 117.00, 114.51, 111.73, 51.99 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 2954, 1677, 1578, 1521, 1255, 1226, 1089, 736, 515$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ : 426.1580; found 449.1472  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . M.p.: 235 - 240°C.

#### 2,2'-(naphthalene-1,5-diylbis(azanediyl))dibenzoic acid **99**

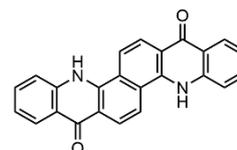
Compound **99** was synthesized according to **GP2** using **98** (1.50 g, 3.52 mmol, 1.00 eq.) and KOH (5.92 g, 105 mmol, 30.0 eq.). The product was obtained as a beige solid (1.38 g, 3.52 mmol, 99%).



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO)  $\delta$  13.23 (s, 2H), 10.13 (s, 2H), 7.98 – 7.95 (m, 2H), 7.84 – 7.81 (m, 2H), 7.61 – 7.54 (m, 4H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 6.98 – 6.95 (m, 2H), 6.80 – 6.77 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$  170.43, 148.37, 136.91, 134.28, 131.83, 130.04, 126.52, 119.98, 118.36, 117.29, 113.97, 112.38 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3307, 2735, 2638, 1658, 1577, 1415, 1247, 1157, 737, 517$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI-):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ : 398.1267; found 397.1196  $[\text{M}-\text{H}]^-$ . M.p.: >300 °C.

### 5,13-dihydroacridino[4,3-c]acridine-8,16-dione **100**

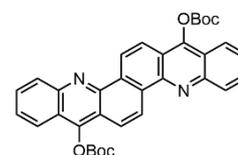
Compound **100** was synthesized according to **GP3** using **99** (1.00 g, 2.51 mmol, 1.00 eq.) and 20 mL Eaton's reagent. The product was obtained as a brown solid (880 mg, 2.43 mmol, 97%).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ )  $\delta$  9.08 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 8.99 (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H), 8.70 – 8.66 (m, 2H), 8.47 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 8.41 – 8.34 (m, 2H), 8.05 – 7.99 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ )  $\delta$  168.27, 140.64, 139.12, 138.13, 128.67, 125.75, 123.08, 122.79, 119.65, 119.08, 115.87, 114.82 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3277, 3190, 3068, 3007, 1574, 1531, 1430, 1185, 745, 487$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(APCI):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ : 362.1055; found 36.1123  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.:  $>300^\circ\text{C}$ .

### Acridino[4,3-c]acridine-8,16-diyl di-tert-butyl bis(carbonate) **101a**

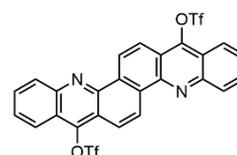
Compound **101a** was synthesized according to **GP4** using powdered **100** (500 mg, 1.38 mmol, 1.00 eq.),  $\text{Boc}_2\text{O}$  (3.01 g, 13.8 mmol, 10.0 eq.), DMAP (33.7 mg, 275  $\mu\text{mol}$ , 0.20 eq.) and 2,6-Lutidine (591 mg, 639  $\mu\text{L}$ , 5.52 mmol, 4.00 eq.) and DCM as the solvent. The product was precipitated two times from methanol and filtered over a silica pad (DCM) to obtain a yellow solid (380 mg, 675  $\mu\text{mol}$ , 49%).



$^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.66 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H), 8.47 – 8.43 (m, 2H), 8.29 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H), 8.20 – 8.17 (m, 2H), 7.90 – 7.86 (m, 2H), 7.71 – 7.66 (m, 2H), 1.64 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.19, 150.96, 149.34, 147.85, 132.09, 130.42, 130.37, 127.05, 124.21, 121.60, 120.47, 120.25, 119.28, 85.29, 27.80 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3067, 2967, 1759, 1599, 1369, 1243, 1139, 763, 719, 656$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ : 562.2104; found 585.1997  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . M.p.:  $> 300^\circ\text{C}$ .

### Acridino[4,3-c]acridine-8,16-diyl bis(trifluoromethanesulfonate) **101b**

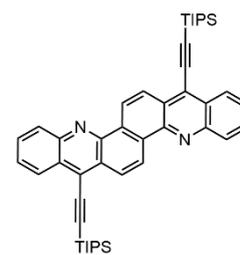
In a heat-gun dried Schlenk tube under argon with fine glass shards, powdered compound **100** (200 mg, 551  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was suspended in 30 mL dry DCM. The suspension was cooled down to  $0^\circ\text{C}$  and DMAP (27.0 mg, 221  $\mu\text{mol}$ , 0.40 eq.), 2,6-lutidine (1.18 g, 1.28 mL, 11.0 mmol, 20.0 eq.) and freshly distilled (over  $\text{P}_2\text{O}_5$ )  $\text{Tf}_2\text{O}$  (1.56 g, 926  $\mu\text{L}$ , 5.52 mmol, 10.0 eq.) were added. The reaction mixture was stirred for 2 h at  $0^\circ\text{C}$  before letting it thaw to room temperature and stirring overnight. The resulting yellow suspension was pipetted onto a Buchner filter paying attention not to take up glass shards. The filter cake was washed with cold DCM and methanol to afford the pure product as a bright yellow solid (310 mg, 495  $\mu\text{mol}$ , 89%).



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 9.81 – 9.76 (m, 2H), 8.57 – 8.52 (m, 2H), 8.52 – 8.47 (m, 2H), 8.39 – 8.35 (m, 2H), 8.01 – 7.95 (m, 2H), 7.86 – 7.80 (m, 2H) ppm. Due to low solubility, no  $^{13}\text{C}$  NMR could be recorded.  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (283 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -72.10 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 1625, 1409, 1212, 1130, 1004, 896, 757, 721, 639, 500$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ : 626.0041; found 627.0110  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.:  $200 - 210^\circ\text{C}$  (dec.).

### 8,16-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)acridino[4,3-c]acridine **6**

In a heat-gun dried Schlenk tube under argon with fine glass shards compound **101b** (150 mg, 239  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was suspended in 20 mL dry, degassed THF. Then freshly prepared TIPS-ethynyltrimethylstannane (1.65 g, 4.79 mmol, 20.0 eq.),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (21.9 mg, 23.9  $\mu\text{mol}$  10 mol%) and tri-*tert*-butylphosphinetetrafluoroborate (13.8 mg, 47.8  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) were added. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 7 d. The resulting suspension was filtered and eluted with DCM to separate from the glass shards.

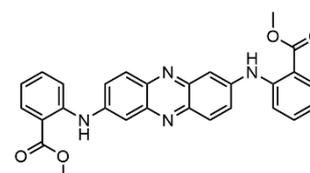


The filtrate was evaporated, adsorbed on celite and purified using silica gel column chromatography. The column was flushed with petrol ether before increasing the polarity to PE:DCM 9:1. The product is obtained as a bright yellow solid (87.0 mg, 123  $\mu\text{mol}$ , 51%). For use in OFET, the solid was recrystallized three times by layering HPLC-grade methanol, ethyl acetate and hexane over a solution of **6** in HPLC-grade DCM.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.66 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H), 8.73 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H), 8.58 – 8.53 (m, 2H), 8.44 – 8.39 (m, 2H), 7.89 – 7.82 (m, 2H), 7.70 – 7.64 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.85, 146.36, 132.27, 130.63, 130.08, 127.53, 127.26, 127.18, 127.03, 126.61, 125.40, 124.51, 108.65, 101.35, 19.04, 11.64 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 2938, 2864, 1581, 1477, 1258, 1013, 930, 880, 750, 676$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2$ : 690.3826; found 691.3891  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: >300 °C. Elemental analysis [%] = calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2$ : C 79.94, H 7.88, N 4.05, Si 8.13; found: C 80.13, H 8.06, N 3.74.

### Dimethyl 2,2'-(phenazine-2,7-diylbis(azanediyl))dibenzoate **128**

Compound **128** was synthesized according to **GP1** from 2,7-dibromophenazine **1127** (500 mg, 1.48 mmol, 1.00 eq.), **47** (670 mg, 573  $\mu\text{L}$ , 4.44 mmol, 3.00 eq.), cesium carbonate (1.93 g, 5.92 mmol, 4.00 eq.) and bis-(tri-*tert*-butylphosphine)-palladium (37.8 mg, 73.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The reaction mixture was stirred at

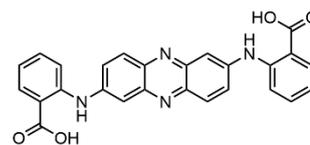


120 °C for 3 d, washed with water, extracted with DCM, dried and evaporated under reduced pressure. The resulting red solid was adsorbed on celite and purified using silica gel column chromatography. The column was flushed with DCM until all the product has dissolved from the celite before adding 0.1% TEA and 1% acetone to the eluent mixture. The product is obtained as a bright red solid (516 mg, 1.08 mmol, 73%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.98 (s, 2H), 8.08 – 8.03 (m, 4H), 7.96 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.79 – 7.75 (m, 2H), 7.64 – 7.59 (m, 2H), 7.50 – 7.46 (m, 2H), 6.96 – 6.91 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.96, 145.41, 143.70, 142.07, 141.51, 134.44, 131.95, 130.19, 128.18, 119.76, 116.54, 114.58, 111.65, 52.23 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3296, 1681, 1589, 1533, 1544, 1260, 1232, 1135, 1080, 737$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ : 478.1641; found 479.1715  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 225 - 230 °C.

### 2,2'-(phenazine-2,7-diylbis(azanediyl))dibenzoic acid **129**

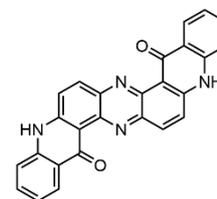
Compound **129** was synthesized according to **GP2** using **128** (740 mg, 1.55 mmol, 1.00 eq.) and KOH (2.60 g, 46.4 mmol, 30.0 eq.). The product was obtained as a dark purple solid (621 mg, 1.38 mmol, 89%).



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD])  $\delta$  8.05 – 8.03 (m, 2H), 7.91 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 2H), 7.76 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 2H), 7.69 – 7.67 (m, 2H), 7.66 – 7.64 (m, 2H), 7.42 – 7.39 (m, 2H), 6.97 – 6.93 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD])  $\delta$  175.86, 144.99, 144.18, 144.12, 141.56, 133.24, 132.22, 129.66, 129.57, 125.44, 121.25, 117.55, 106.91 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3155, 3081, 1673, 1586, 1535, 1489, 1447, 1221, 1141, 741 cm<sup>-1</sup>. HR-MS(ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 450.1328; found 449.1246 [M+H]<sup>+</sup>. M.p.: >300 °C.

### 9,18-dihydrodiquinolino[3,2-a:3',2'-h]phenazine-5,14-dione **130**

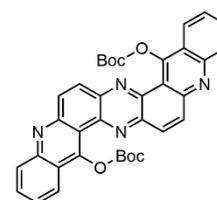
Compound **130** was synthesized according to **GP3** using **129** (620 mg, 1.38 mmol, 1.00 eq.) and 12 mL Eaton's reagent. The product was obtained as a brown solid (530 mg, 1.28 mmol, 93%).



$^1\text{H}$  NMR (301 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  $\delta$  12.95 (s, 2H), 9.14 (d,  $J$  = 9.7 Hz, 2H), 8.94 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 8.85 (d,  $J$  = 9.7 Hz, 2H), 8.53 – 8.47 (m, 2H), 8.36 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 8.19 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  $\delta$  168.27, 140.64, 139.12, 138.13, 128.67, 125.75, 123.08, 122.79, 119.65, 119.08, 115.87, 114.82 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3399, 3266, 2916, 1628, 1564, 1474, 1340, 761, 744, 552 cm<sup>-1</sup>. HR-MS(EI<sup>+</sup>):  $m/z$  calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 414.1117; found 414.1123 [M]<sup>+</sup>. M.p.: >300°C.

### Di-tert-butyl diquinolino[3,2-a:3',2'-h]phenazine-5,14-diyl bis(carbonate) **131**

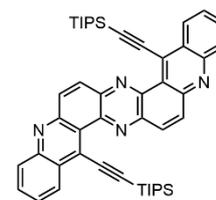
Compound **131** was synthesized according to **GP4** using powdered **130** (520 mg, 1.25 mmol, 1.00 eq.), Boc<sub>2</sub>O (2.74 g, 12.55 mmol, 10.0 eq.), DMAP (76.6 mg, 627  $\mu$ mol, 0.50 eq.) and 2,6-lutidine (672 mg, 726  $\mu$ L, 6.27 mmol, 5.00 eq.) and DCM as the solvent. The product was precipitated two times from methanol and filtered over a silica pad and eluted with DCM to obtain a bright yellow solid (500 mg, 813  $\mu$ mol, 65%).



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.47 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 8.44 – 8.41 (m, 4H), 8.39 – 8.37 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.99 – 7.94 (m, 2H), 7.80 – 7.76 (m, 2H), 1.58 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  154.40, 151.81, 150.54, 141.71, 141.52, 135.03, 132.60, 131.85, 129.77, 127.76, 122.57, 122.25, 116.07, 84.84, 65.90, 28.14 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2970, 1755, 1584, 1371, 1241, 1131, 1098, 825, 742, 589 cm<sup>-1</sup>. HR-MS(MALDI<sup>+</sup>):  $m/z$  calcd. for C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: 614.2165; found 634-2049 [M+Na]<sup>+</sup>. M.p.: 210 - 225 °C (dec.).

### 5,14-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)diquinolono[3,2-a:3',2'-h]phenazine **90**

In an oven-dried Schlenk tube under argon atmosphere, 2.5 M *n*-BuLi in *n*-hexane (250 mg, 1.56 mL, 3.90 mmol, 12.00 eq.) was slowly added to a solution of TIPS-acetylene (890 mg, 1.09 mL, 4.88 mmol, 15.00 eq.) in dry THF at -78 °C. After stirring for 1 h, **131** (200 mg, 325 μmol, 1.00 eq.) was added to the solution and the reaction was allowed to stir overnight while thawing. The reaction was then heated to 50 °C and stirred for an

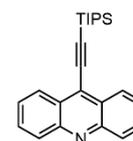


additional 8 h. 2 mL of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution was added and the layers were separated. After concentrating *in vacuo*, the crude product was redissolved in DCM and washed with water, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified using silica gel column chromatography. The column was flushed with petrol ether before increasing the polarity to pure DCM. The product was obtained as a golden yellow crystalline solid (30.0 mg, 40.3 μmol, 12%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.99 – 8.96 (m, 2H), 8.41 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 8.37 – 8.32 (m, 4H), 7.96 – 7.91 (m, 2H), 7.81 – 7.76 (m, 2H), 1.52 – 1.40 (m, 6H), 1.33 (d, *J* = 7.1 Hz, 36H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.57, 148.46, 142.13, 141.17, 134.60, 132.20, 131.11, 130.08, 128.84, 128.28, 127.80, 127.57, 123.72, 112.76, 103.81, 19.16, 11.86 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2938, 2859, 1536, 1334, 1066, 1027, 823, 749, 666 cm<sup>-1</sup>. HR-MS(MALDI+): *m/z* calcd. for C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: 742.3887; found 743.3950 [M+H]<sup>+</sup>. M.p.: 285 - 300 °C (dec.). Elemental analysis [%] = calcd. for C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: C 77.58, H 7.32, N 7.54, Si 7.56; found: C 77.64, H 7.05, N 7.66.

### 9-((triisopropylsilyl)ethynyl)acridine **91**

Compound **91** was synthesized from *n*-Boc-Acrindone. In an oven-dried Schlenk tube under argon atmosphere, 2.5 M *n*-BuLi in *n*-hexane (173 mg, 1.08 mL, 2.71 mmol, 4.00 eq.) was slowly added to a solution of TIPS-acetylene (617 mg, 759 μL, 3.39 mmol, 5.00 eq.) in dry THF at -78 °C. After stirring for 1 h, *N*-Boc-acridone (200 mg, 677 μmol, 1.00 eq.) was added to the solution and the



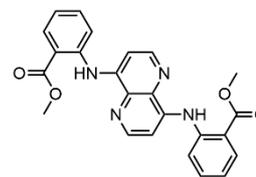
reaction was allowed to stir overnight while thawing. The reaction was subsequently quenched with methyl iodide (961 mg, 417 μL, 6.77 mmol, 10.0 eq.) and stirred for 8 h. 2 mL of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution was added and the layers were separated. After concentrating *in vacuo*, the crude product was redissolved in DCM and washed with water, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The solid was then dissolved in little DCM and TFA (2.63 g, 1.76 mL, 27.09 mmol, 40.0 eq.) was added to the stirring mixture at 0 °C. After stirring for 30 min an excess of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> solution was added and stirred for 5 min. The layers were separated and the organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified using silica gel column chromatography. The column was flushed with petrol ether before increasing the polarity to pure DCM. The product is obtained as a reddish yellow oil that solidified under high vacuum overnight (140 mg, 395 μmol, 58%).

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.52 (d, *J* = 8.6, 1.3 Hz, 2H), 8.25 (d, 2H), 7.82 – 7.78 (m, 2H), 7.64 – 7.61 (m, 2H), 1.36 – 1.29 (m, 3H), 1.27 (d, *J* = 7.0 Hz, 18H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.59, 130.50, 129.98, 128.15, 127.08, 126.85, 126.81, 109.12, 100.99, 18.97, 11.53 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 2941, 2866, 1555, 1463, 1408,

1060, 879, 861, 755, 653  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NSi}$ : 359.2069; found 360.2150  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 71 - 74  $^{\circ}\text{C}$ .

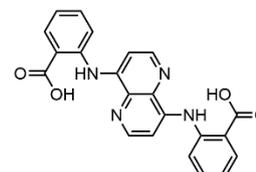
#### Dimethyl 2,2'-((1,5-naphthyridine-4,8-diyl)bis(azanediyl))dibenzoate **A1**

This compound was synthesized according to **GP1** from 1,5-dibromonaphthyridine (120 mg, 416  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.), methylantranilate (189 mg, 185  $\mu\text{L}$ , 1.25 mmol, 3.00 eq.), cesium carbonate (543 mg, 1.67 mmol, 4.00 eq.), RuPhos-Pd G1 (34.0 mg, 41.6  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (6.30 mg, 41.7  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) and XPhos (19.9 mg, 41.7  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%). The reaction mixture was stirred at 120  $^{\circ}\text{C}$  for 7 d, washed with water, extracted with DCM, dried and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified using silica gel column chromatography (DCM). The product was obtained as a light yellow crystalline solid (37.0 mg, 86.3  $\mu\text{mol}$ , 21%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.22 (s, 2H), 8.65 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H), 8.11 – 8.08 (m, 2H), 7.86 – 7.80 (m, 2H), 7.59 – 7.53 (m, 2H), 7.50 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H), 7.11 – 7.04 (m, 2H), 3.97 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.87, 149.05, 145.83, 142.77, 136.05, 133.83, 132.21, 121.64, 119.05, 118.32, 104.01, 52.48 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3278, 2949, 1694, 1535, 1255, 1082, 832, 756, 730, 627$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ : 428.1485; found 429.1557  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 245 - 250  $^{\circ}\text{C}$ .



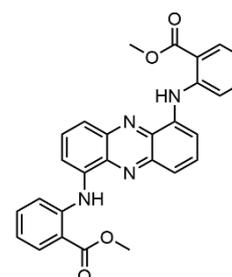
#### 2,2'-((1,5-naphthyridine-4,8-diyl)bis(azanediyl))dibenzoic acid **A2**

This compound was synthesized according to **GP2** using **A1** (320 mg, 746  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and KOH (1.26 g, 22.4 mmol, 30.0 eq.). The product was obtained as a yellow solid (287 mg, 716  $\mu\text{mol}$ , 96%).  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz, DMSO)  $\delta$  13.38 (s, 2H), 11.21 (s, 2H), 8.59 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 8.06 – 8.02 (m, 2H), 7.87 – 7.85 (m, 2H), 7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.58 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H), 7.17 – 7.13 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$  168.72, 149.00, 144.95, 141.77, 135.21, 133.74, 131.96, 121.65, 118.90, 118.74, 104.01 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu} = 3496, 3279, 1699, 1577, 1535, 1452, 1267, 1242, 1216, 744$   $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI-):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ : 400.1172; found 399.1100  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: >300  $^{\circ}\text{C}$ .



#### Dimethyl 2,2'-((phenazine-1,6-diyl)bis(azanediyl))dibenzoate **A3**

Compound **A3** was synthesized according to **GP1** from 1,6-dibromophenazine (250 mg, 739  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.), methylantranilate (335 mg, 286  $\mu\text{L}$ , 2.22 mmol, 3.00 eq.), cesium carbonate (963 mg, 2.96 mmol, 4.00 eq.) and RuPhos-Pd G1 (30.2 mg, 36.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The reaction mixture was stirred at 120  $^{\circ}\text{C}$  for 8 h, washed with water, extracted with DCM, dried and evaporated under reduced pressure. The resulting red solid was precipitated two times from methanol by dissolving it in DCM, diluting with methanol



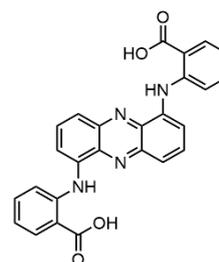
and removing the DCM under reduced pressure. The product is obtained as a wine-red solid (324 mg, 678  $\mu\text{mol}$ , 92%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.18 (s, 2H), 8.12 – 8.08 (m, 2H), 7.93 – 7.89 (m, 2H), 7.89 – 7.86 (m, 2H), 7.78 – 7.68 (m, 4H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 6.98 – 6.93 (m, 2H), 4.01 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.32, 144.70, 142.44, 138.62, 137.14, 133.92, 132.25, 130.71, 120.77, 119.76, 117.07, 116.52, 109.66, 52.26 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3250, 3067, 2947, 1697, 1578, 1435, 1212, 1080, 727, 698  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(MALDI+):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ : 478.1641; found 478.1639  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . M.p.: 230 – 240  $^\circ\text{C}$ .

#### 2,2'-(phenazine-1,6-diylbis(azanediyl))dibenzoic acid **A4**

Compound **A4** was synthesized according to **GP2** using **A3** (280 mg, 585  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and KOH (984  $\mu\text{g}$ , 17.6 mmol, 30.0 eq.). The product was obtained as a dark red solid (255 mg, 566  $\mu\text{mol}$ , 97%).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, MeOD/10% [ $\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD])  $\delta$  8.02 – 7.99 (m, 2H), 7.81 – 7.78 (m, 4H), 7.70 – 7.68 (m, 4H), 7.42 – 7.38 (m, 2H), 6.96 – 6.91 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, MeOD/10% [ $\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD])  $\delta$  175.86, 144.99, 144.18, 144.12, 141.56, 133.24, 132.22, 129.66, 129.57, 125.44, 121.25, 117.55, 106.91 ppm. IR (neat)  $\tilde{\nu}$  = 3024, 2867, 2722, 2631, 1661, 1578, 1535, 1242, 1146, 729  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS(ESI-):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ : 450.1328; found 449.1258  $[\text{M}-\text{H}]^-$ . M.p.:  $>300$   $^\circ\text{C}$ .



## 6 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> M. Chu, J. X. Fan, S. Yang, D. Liu, C. F. Ng, H. Dong, A. M. Ren, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1803467.
- <sup>2</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse von Dreuw *et al.*
- <sup>3</sup> H. Shirakawa, A. McDiarmid, A. Heeger, *Chem. Comm.* **2003**, 1-4.
- <sup>4</sup> a) H. Ling, S. Liu, Z. Zheng, F. Yan, *Small Methods* **2018**, *2*. b) N. Sun, C. Jiang, Q. Li, D. Tan, S. Bi, J. Song, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, *31*, 20688-20729.
- <sup>5</sup> M. A. M. Leenen, V. Arning, H. Thiem, J. Steiger, R. Anselmann, *phys. status solidi (a)* **2009**, *206*, 588-597.
- <sup>6</sup> [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Foldable\\_Smartphones.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Foldable_Smartphones.jpg), abgerufen am 12.02.2022.
- <sup>7</sup> Fiore, P. Battiato, S. Abdinia, S. Jacobs, I. Chartier, R. Coppard, G. Klink, E. Cantatore, E. Ragonese, G. Palmisano, *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.* **2015**, *62*, 1668-1677.
- <sup>8</sup> C. Zhang, P. Chen, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2087-2107.
- <sup>9</sup> a) T. Minami, T. Sato, T. Minamiki, K. Fukuda, D. Kumaki, S. Tokito, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *74*, 45-48.
- <sup>10</sup> Y. H. Lee, M. Jang, M. Y. Lee, O. Y. Kweon, J. H. Oh, *Chem* **2017**, *3*, 724-763.
- <sup>11</sup> X. Wu, Y. Ma, G. Zhang, Y. Chu, J. Du, Y. Zhang, Z. Li, Y. Duan, Z. Fan, J. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2138-2146.
- <sup>12</sup> L. Wilbraham, D. Smajli, I. Heath-Apostolopoulos, M. A. Zwijnenburg, *Commun. Chem.* **2020**, *3*.
- <sup>13</sup> M. Müller, L. Ahrens, V. Brosius, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14011-14034.
- <sup>14</sup> K. Ryan, J. Lengyel, M. Shatruk, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10158-10168.
- <sup>15</sup> E. Clar, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1939**, *72*, 2137-2139.
- <sup>16</sup> U. H. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676-1686.
- <sup>17</sup> E. K. Lee, M. Y. Lee, C. H. Park, H. R. Lee, J. H. Oh, *Adv. Mater.* **2017**, *29*.
- <sup>18</sup> a) O. Hinsberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 4051-4054. b) O. Fischer, E. Hepp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2787-2789.
- <sup>19</sup> S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4990-4993.
- <sup>20</sup> U. H. Bunz, J. U. Engelhart, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4680-4689.
- <sup>21</sup> J. Wu, G. Lai, Z. Li, Y. Lu, T. Leng, Y. Shen, C. Wang, *Dyes Pigm.* **2016**, *124*, 268-276.
- <sup>22</sup> J. P. Heiskanen, P. Vivo, N. M. Saari, T. I. Hukka, T. Kastinen, K. Kaunisto, H. J. Lemmetyinen, O. E. Hormi, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1535-1546.
- <sup>23</sup> E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellstrom, W. Mammo, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4470-4473.
- <sup>24</sup> C. Wagner, F. Kreis, D. Popp, O. Hubner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10336-10347.
- <sup>25</sup> A. B. Marco, D. Cortizo-Lacalle, C. Gozalvez, M. Olano, A. Atxabal, X. Sun, M. Melle-Franco, L. E. Hueso, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10754-10757.
- <sup>26</sup> H. Reiss, L. Ji, J. Han, S. Koser, O. Tverskoy, J. Freudenberg, F. Hinkel, M. Moos, A. Friedrich, I. Krummenacher, C. Lambert, H. Braunschweig, A. Dreuw, T. B. Marder, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9543-9547.
- <sup>27</sup> J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460-492.

- 
- <sup>28</sup> "AMD Ryzen 7 5800H", [www.techpowerup.com/cpu-specs/ryzen-7-5800h.c2368](http://www.techpowerup.com/cpu-specs/ryzen-7-5800h.c2368), Abgerufen am 06.02.2022.
- <sup>29</sup> R. Kories, H. Schmidt-Walter, *Taschenbuch der Elektrotechnik: Grundlagen und Elektronik* **2008**, Verlag Harri Deutsch.
- <sup>30</sup> F. Eder, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2673-2675.
- <sup>31</sup> P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muires, S. D. Theiss, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3964-3966.
- <sup>32</sup> S. R. Forrest, *Organic Electronics: Foundations to Applications* **2020**, Oxford University Press.
- <sup>33</sup> F. Vidor, T. Meyers, U. Hilleringmann, *Electronics* **2015**, *4*, 480-506.
- <sup>34</sup> a) I. G. Hill, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 163505. b) P. V. Necludov, M. S. Shur, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, J. *Appl. Phys.* **2000**, *88*, 6594. b) C. H. Kim, Y. Bonnassieux, G. Horowitz, *IEEE Electron Device Letters* **2011**, *32*, 1302-1304.
- <sup>35</sup> D. Liu, Z. He, Y. Su, Y. Diao, S. C. Mannsfeld, Z. Bao, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7190-7196.
- <sup>36</sup> X. Xu, Y. Yao, B. Shan, X. Gu, D. Liu, J. Liu, J. Xu, N. Zhao, W. Hu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5276-5283.
- <sup>37</sup> H. Phan, M. J. Ford, A. T. Lill, M. Wang, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707221
- <sup>38</sup> H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus, V. Podzorov, *Nat. Mater.* **2017**, *17*, 2-7.
- <sup>39</sup> V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952.
- <sup>40</sup> D. Moia, V. Vaissier, I. López-Duarte, T. Torres, M. K. Nazeeruddin, B. C. O'Regan, J. Nelson, P. R. F. Barnes, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 281-290.
- <sup>41</sup> J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- <sup>42</sup> J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15-18.
- <sup>43</sup> Q. Miao, *Synlett* **2012**, *23*, 326-336.
- <sup>44</sup> P. V. Bedworth, J. W. Perry, S. R. Marder, *Chem. Comm.* **1997**, 1353-1354.
- <sup>45</sup> S. Hahn, P. Biegger, M. Bender, F. Rominger, U. H. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 869-873.
- <sup>46</sup> A. L. Appleton, S. Miao, S. M. Brombosz, N. J. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, B. M. Lawrence, K. I. Hardcastle, U. H. Bunz, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5222-5225.
- <sup>47</sup> T. E. Gorelik, C. Czech, S. M. Hammer, M. U. Schmidt, *Cryst. Eng. Comm.* **2016**, *18*, 529-535.
- <sup>48</sup> F. Ullmann, R. Maag, *Ber. chem. Ges.* **1906**, *39*, 1693-1696.
- <sup>49</sup> M. Tomida, S. Kusabayashi, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1305-1308.
- <sup>50</sup> J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1665-1667.
- <sup>51</sup> Z.-X. Xu, H.-F. Xiang, V. A. L. Roy, S. S.-Y. Chui, Y. Wang, P. T. Lai, C.-M. Che, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*.
- <sup>52</sup> C. Wang, Z. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9918-9936.
- <sup>53</sup> T. Jia, S. Huang, H. Bohra, M. Wang, *Dyes Pigm.* **2019**, *165*, 223-230.
- <sup>54</sup> A. Borissov, I. Marques, J. Y. C. Lim, V. Felix, M. D. Smith, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4119-4129.
- <sup>55</sup> Y. Shi, T. Suguri, C. Dohi, H. Yamada, S. Kojima, Y. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10672-10689.
- <sup>56</sup> A. Eckert, F. Seidel, *J. Prakt. Chem.* **1921**, *102*, 338-360.
- <sup>57</sup> H. Min, I. S. Park, T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7643-7648.
- <sup>58</sup> A. V. Lunchev, S. A. Morris, R. Ganguly, A. C. Grimsdale, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1819-1823.
- <sup>59</sup> D. Sparfel, F. Gobert, J. Rigaudy, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2225-2235.
- <sup>60</sup> R. C. Garcia, M. J. Pech, R. Sommer, C. B. Gorman, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15079-15086.

- 
- <sup>61</sup> Z. Hloušková, M. Klikar, O. Pytela, N. Almonasy, A. Růžička, V. Jandová, F. Bureš, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 23797-23809.
- <sup>62</sup> N. Sato, S. Fukuya, *J. Het. Chem.* **2012**, *49*, 675-677.
- <sup>63</sup> A.-C. Knall, R. S. Ashraf, M. Nikolka, C. B. Nielsen, B. Purushothaman, A. Sadhanala, M. Hurhangee, K. Broch, D. J. Harkin, J. Novák, M. Neophytou, P. Hayoz, H. Sirringhaus, I. McCulloch, *Adv. Funct. Mat.* **2016**, *26*, 6961-6969.
- <sup>64</sup> S. Miao, S. M. Brombosz, P. V. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339-7344.
- <sup>65</sup> M. Porz, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5962-5965.
- <sup>66</sup> M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.
- <sup>67</sup> O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H. J. Himmel, U. H. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3557-3560.
- <sup>68</sup> T. Wiesner, L. Ahrens, F. Rominger, J. Freudenberger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4553-4556.
- <sup>69</sup> J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15089-15092.
- <sup>70</sup> P. Markov, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 69-96.
- <sup>71</sup> I. Negron-Encarnacion, R. Arce, *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 6771-6783.
- <sup>72</sup> a) R. Einholz, T. Fang, R. Berger, P. Gruninger, A. Fruh, T. Chasse, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435-4442. b) R. Einholz, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9818-9820.
- <sup>73</sup> a) B. T. Haire, K. W. Heard, M. S. Little, A. V. Parry, J. Raftery, P. Quayle, S. G. Yeates, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9970-9974. b) D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5981-6013. c) J. O. Ona-Ruales, Y. Ruiz-Morales, *J. Phys. Chem. A.* **2014**, *118*, 12262-12273.
- <sup>74</sup> a) Z. Wang, R. Li, Y. Chen, Y.-Z. Tan, Z. Tu, X. J. Gao, H. Dong, Y. Yi, Y. Zhang, W. Hu, K. Müllen, L. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1308-1312. b) K. Sbagoud, M. Mamada, T. Jousselein-Oba, Y. Takeda, S. Tokito, A. Yassar, J. Marrot, M. Frigoli, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5076-5080. c) Z. Wang, R. Li, Y. Chen, Y.-Z. Tan, Z. Tu, X. J. Gao, H. Dong, Y. Yi, Y. Zhang, W. Hu, K. Müllen, L. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1308-1312.
- <sup>75</sup> a) S. L. Broman, C. L. Andersen, T. Jousselein-Oba, M. Manso, O. Hammerich, M. Frigoli, M. B. Nielsen, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 807-811. b) L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A. L. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J. L. Bredas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9248-9251.
- <sup>76</sup> a) T. Jousselein-Oba, M. Mamada, K. Wright, J. Marrot, C. Adachi, A. Yassar, M. Frigoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112794.; b) T. Jousselein-Oba, M. Mamada, J. Marrot, A. Maignan, C. Adachi, A. Yassar, M. Frigoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**; c) L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A. L. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J. L. Bredas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9248-9251.
- <sup>77</sup> a) K. N. Winzenberg, P. Kemppinen, G. Fanchini, M. Bown, G. E. Collis, C. M. Forsyth, K. Hegedus, T. Birendra Singh, S. E. Watkins, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5701-5703. b) L. Zhang, B. Walker, F. Liu, N. S. Colella, S. C. B. Mannsfeld, J. J. Watkins, T.-Q. Nguyen and A. L. Briseno, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4266-4268.
- <sup>78</sup> a) J. Li, K. Zhang, X. Zhang, K.-W. Huang, C. Chi, J. Wu *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 856-863; b) A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021-11023
- <sup>79</sup> A. Omist, G. Ricci, A. Derradji, A. J. Perez-Jimenez, E. San-Fabian, Y. Olivier, J. C. Sancho-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 24016-24028.
- <sup>80</sup> a) L. Ahrens, S. Hahn, F. Rominger, J. Freudenberger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14522-14526. b) L. Ahrens, S. Maier, E. Misselwitz, T. Oeser, F. Rominger, J. Freudenberger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 192

- 
- 10569-10573. c) K. Kotwica, P. Bujak, L. Skorka, T. Jaroch, R. Nowakowski, *Synth. Met.* **2017**, *232*, 117-122. d) L. Zhang, A. Fonari, Y. Zhang, G. Zhao, V. Coropceanu, W. Hu, S. Parkin, J. L. Bredas, A. L. Briseno, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17907-17916.
- <sup>81</sup> Q. Li, C. Moussallem, F. Castet, L. Muccioli, M. A. Dourges, T. Toupance, Y. Nicolas, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 344-348.
- <sup>82</sup> R. A. Pascal, Jr., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4809-4819.
- <sup>83</sup> A. Bedi, O. Gidron, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2482-2490.
- <sup>84</sup> M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 19-32.
- <sup>85</sup> C. Blanchard, J.-M. Fabre, C. Montginoul, B. A. Chaffia, E. Torreilles, L. Giral, *J. Het. Chem.* **1978**, *15*, 149-153.
- <sup>86</sup> J. B. Bongui, A. Elomri, D. Cahard, F. Tillequin, B. Pfeiffer, A. Pierre, E. Seguin, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **2005**, *53*, 1540-1546.
- <sup>87</sup> M. Álvarez, L. Feliu, W. Ajana, J. A. Joule, José L. Fernández-Puentes, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 849-855.
- <sup>88</sup> K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna-Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10700-10708.
- <sup>89</sup> F. Selzer, C. Falkenberg, M. Hamburger, M. Baumgarten, K. Müllen, K. Leo, M. Riede, *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 054515.
- <sup>90</sup> a) K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna-Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10700-10708. b) K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Ueno, T. Kawai, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10333-10336.
- <sup>91</sup> S. Hahn, S. Koser, M. Hodecker, O. Tverskoy, F. Rominger, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, *Chemistry* **2017**, *23*, 8148-8151.
- <sup>92</sup> K. Zhao, G. Long, W. Liu, D. S. Li, W. Gao, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 291-295.
- <sup>93</sup> G. H. Cookson, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1953**, 1328-1331
- <sup>94</sup> S. D. Ha, B. R. Kaafarani, S. Barlow, S. R. Marder, A. Kahn, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10493-10497.
- <sup>95</sup> E. Vitaku, C. N. Gannett, K. L. Carpenter, L. Shen, H. D. Abruna, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16-20.
- <sup>96</sup> a) O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061-3063. b) Z.-T. Huang, G.-B. Xue, J.-K. Wu, S. Liu, H.-B. Li, Y.-H. Yang, F. Yan, P. K. L. Chan, H.-Z. Chen, H.-Y. Li, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1781-1787.
- <sup>97</sup> H. Li, G. Giri, J. B. H. Tok, Z. Bao, *MRS Bull.* **2013**, *38*, 34-42.
- <sup>98</sup> C. Wang, Z. Liang, Y. Liu, X. Wang, N. Zhao, Q. Miao, W. Hu, J. Xu, *J. of Mater. Chem.* **2011**, *21*.
- <sup>99</sup> Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535-1539.
- <sup>100</sup> D. Liu, Z. He, Y. Su, Y. Diao, S. C. Mannsfeld, Z. Bao, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7190-7196.
- <sup>101</sup> X. Xu, Y. Yao, B. Shan, X. Gu, D. Liu, J. Liu, J. Xu, N. Zhao, W. Hu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5276-5283.
- <sup>102</sup> H. Reiss, L. Ji, J. Han, S. Koser, O. Tverskoy, J. Freudenberg, F. Hinkel, M. Moos, A. Friedrich, I. Krummenacher, C. Lambert, H. Braunschweig, A. Dreuw, T. B. Marder, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9543-9547.
- <sup>103</sup> a) C. H. Li, C. H. Huang, M. Y. Kuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11148-11155. b) H. Y. Chen, I. Chao, *Chemphyschem* **2006**, *7*, 2003-2007.

- 
- <sup>104</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse von Prof. Dr. A. Dreuw.
- <sup>105</sup> M. Schaffroth, *Dissertation, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg* **2015**.
- <sup>106</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse von Prof. Dr. A. Dreuw.
- <sup>107</sup> H.Reiss, *Dissertation, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg* **2019**.
- <sup>108</sup> Y. H. Ha, J. G. Oh, S. Park, S.-K. Kwon, T. K. An, J. Jang, Y.-H. Kim, *Org. Electron.* **2018**, *63*, 250-256.
- <sup>109</sup> M. Elter, L. Ahrens, S. M. Luo, F. Rominger, J. Freudenberger, D. D. Cao, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12284-12288.
- <sup>110</sup> C. Wagner, F. Kreis, D. Popp, O. Hubner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10336-10347.
- <sup>111</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Wallingford, CT, 2016.
- <sup>112</sup> a) R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214-3220; b) D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758-3772.
- <sup>113</sup> C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.
- <sup>114</sup> G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179
- <sup>115</sup> M. Balkenhohl, R. Greiner, I. S. Makarov, B. Heinz, K. Karaghiosoff, H. Zipse, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13046-13050.
- <sup>116</sup> T. Suzuki, H. Okada, T. Nakagawa, K. Komatsu, C. Fujimoto, H. Kagi, Y. Matsuo, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 475-482.

## 7 Appendix

### 7.1 NMR-Spectra

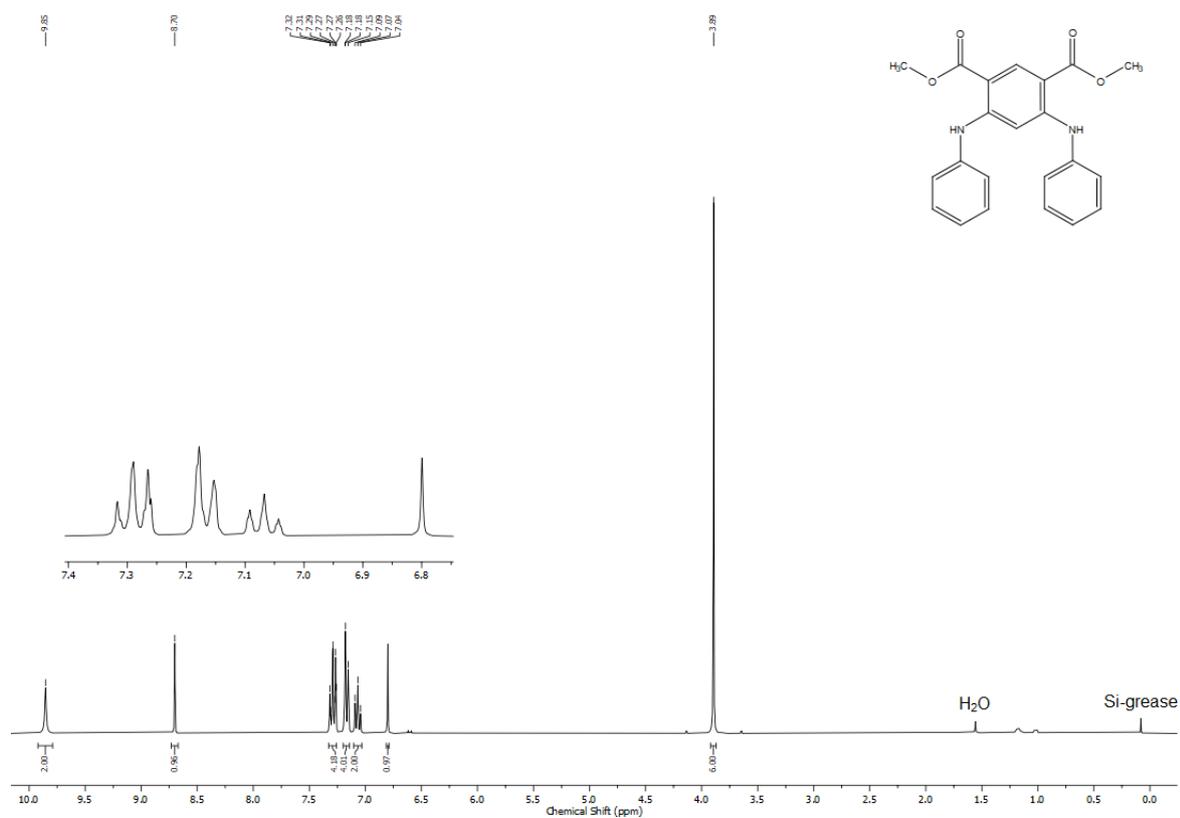


Figure A1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **37**.

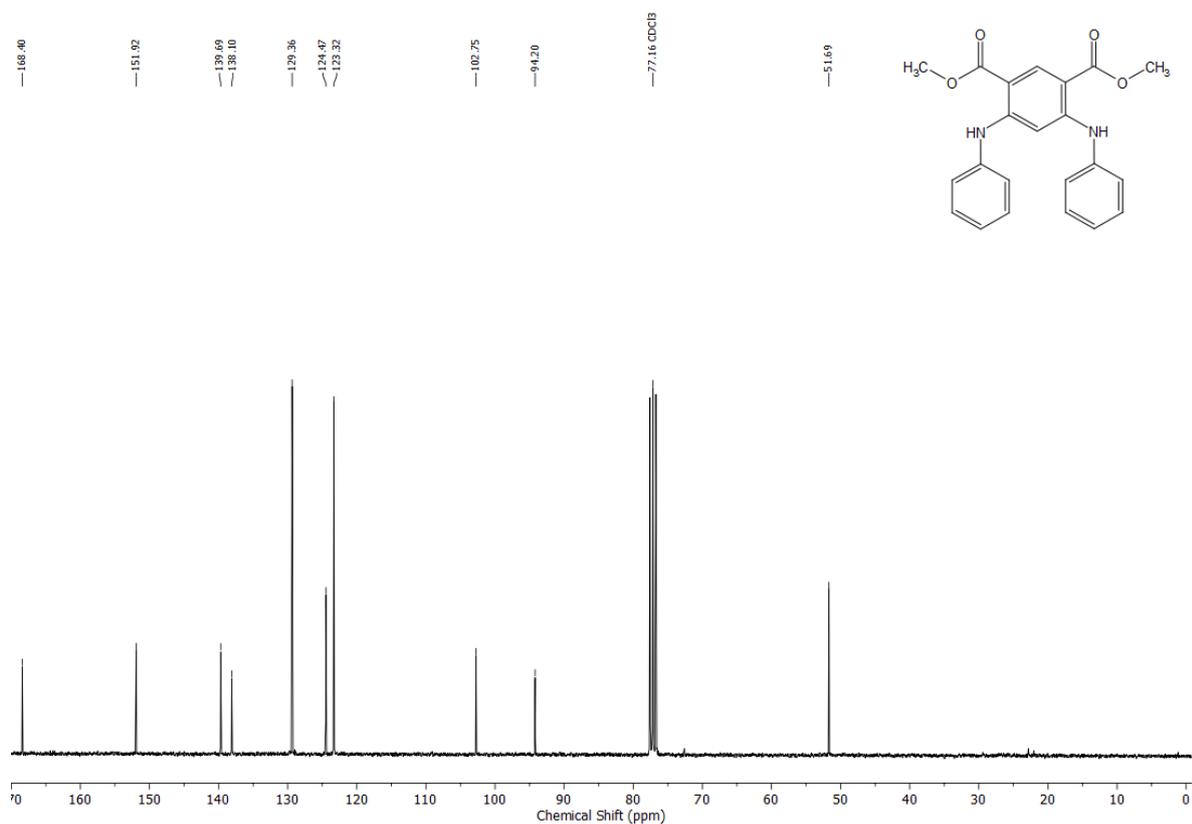


Figure A2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **37**.

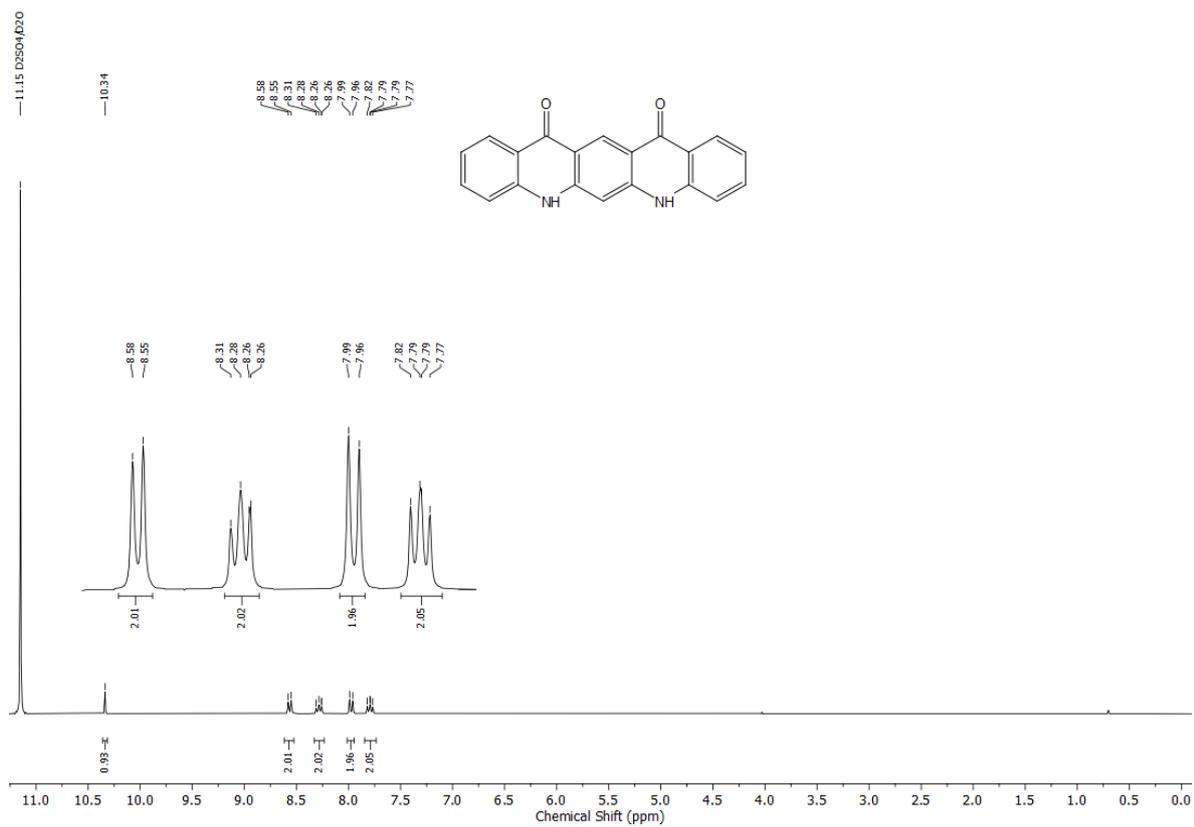


Figure A3. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, 95% D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 5% D<sub>2</sub>O) of **38**. One proton is masked by the solvent residual signal.

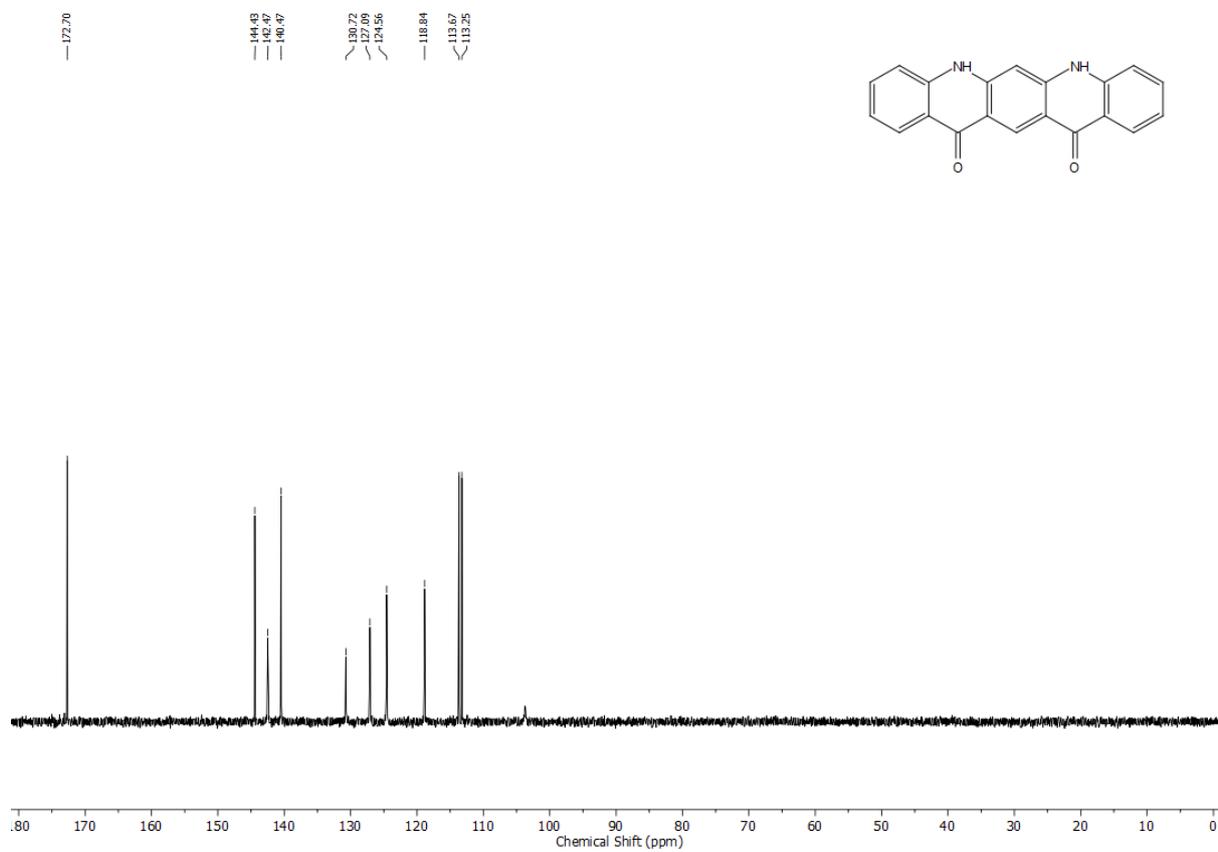


Figure A4. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **38**.

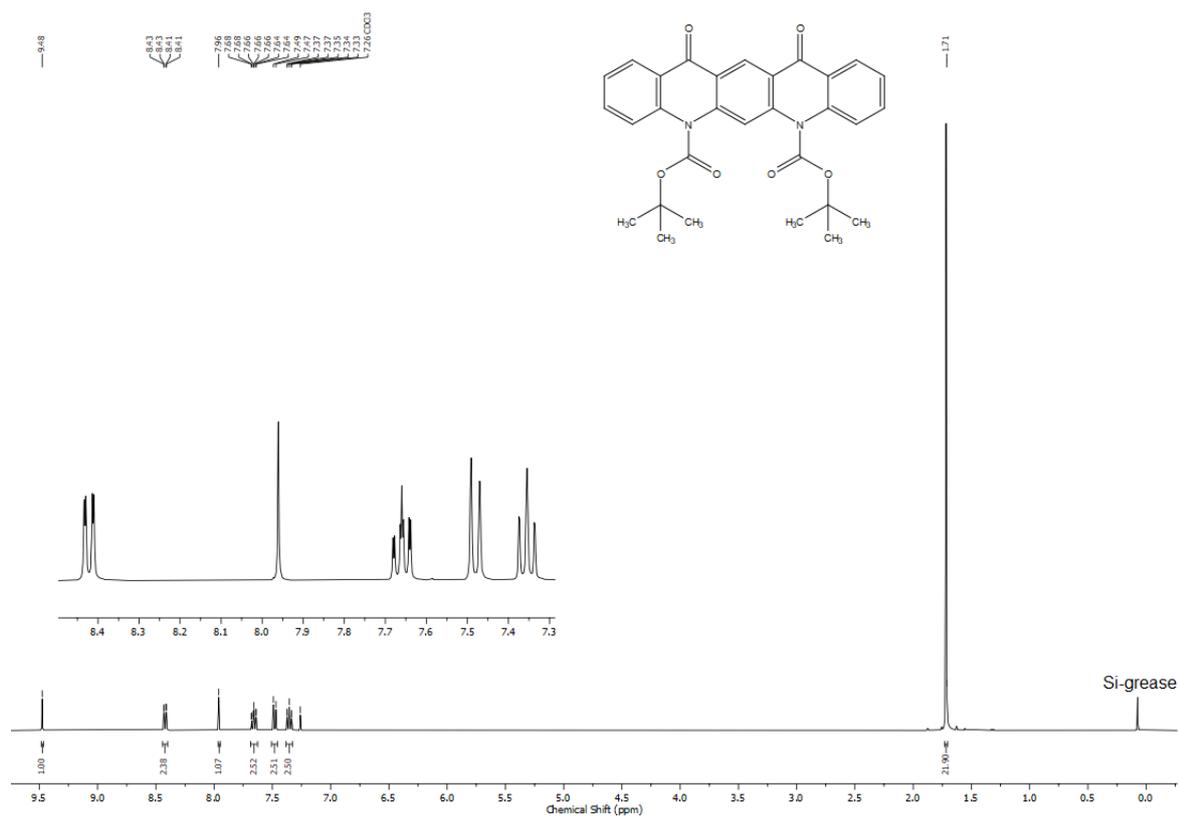


Figure A5. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **39**.

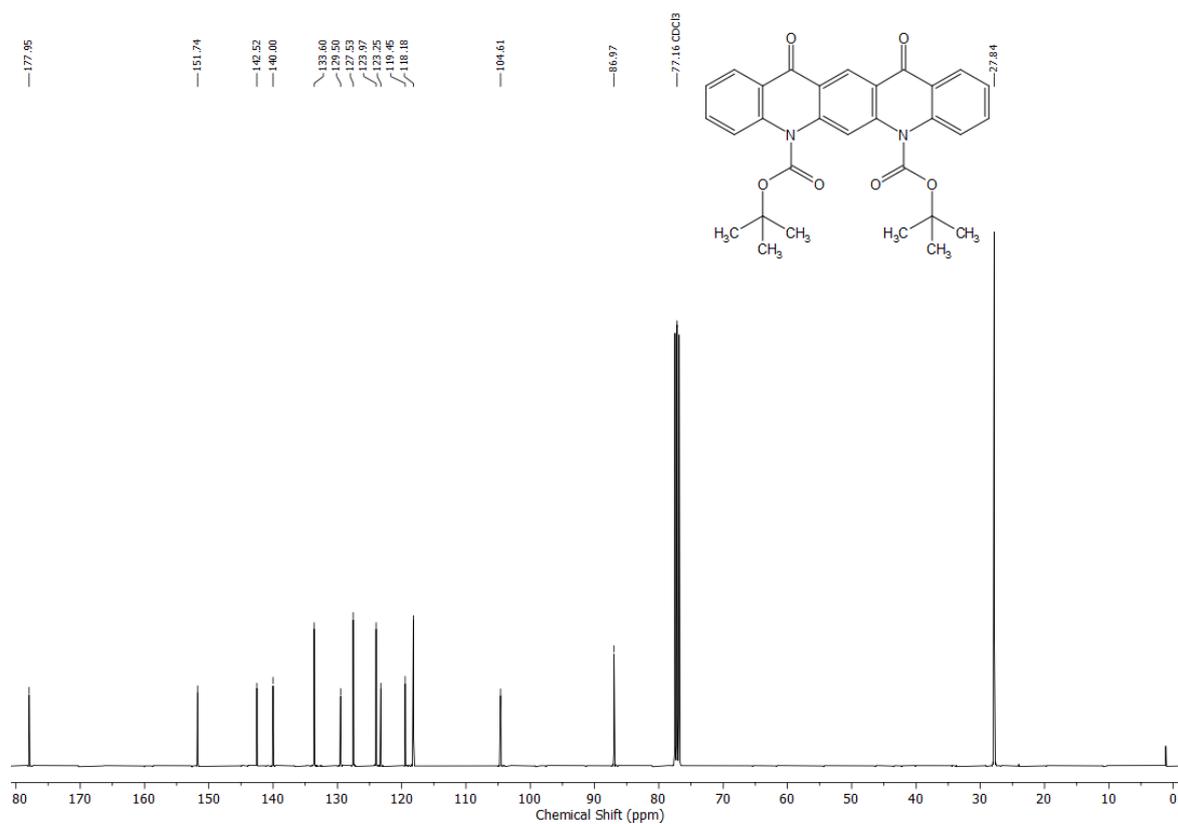


Figure A6. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **39**.

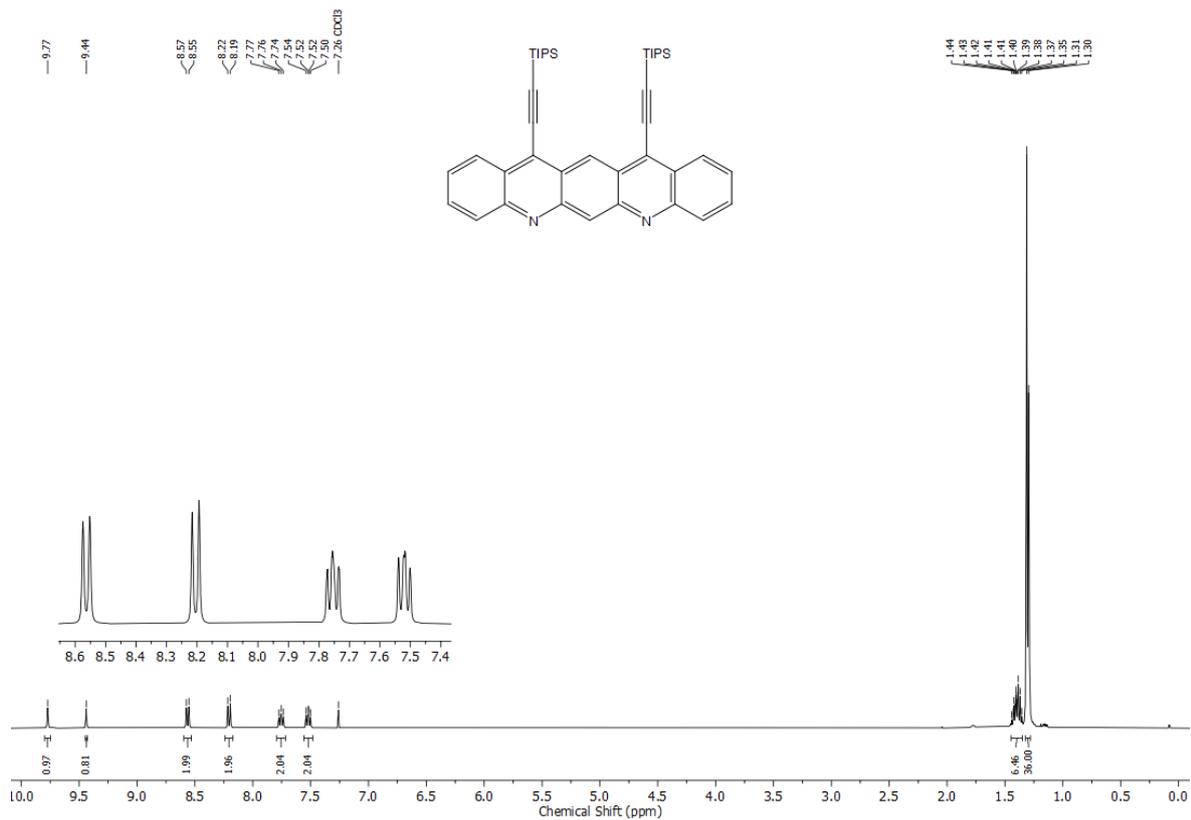


Figure A7.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2a**.

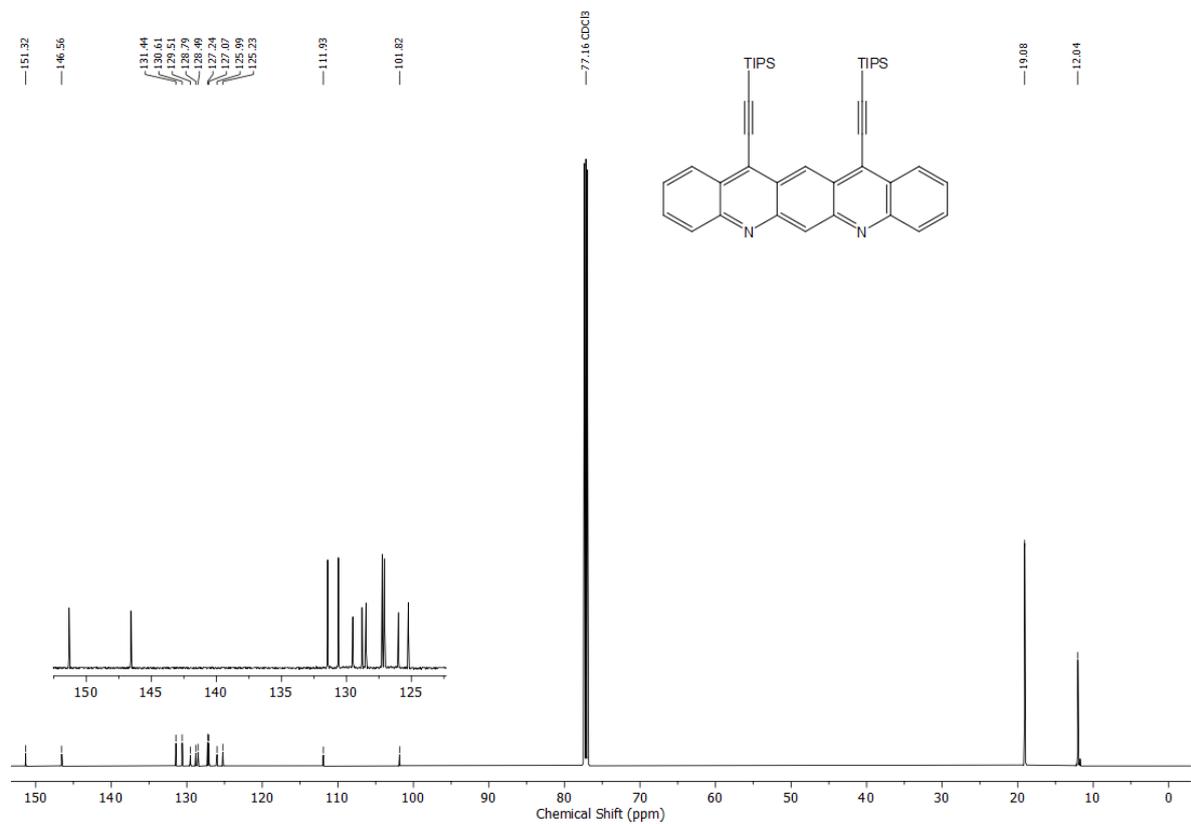


Figure A8.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2a**.

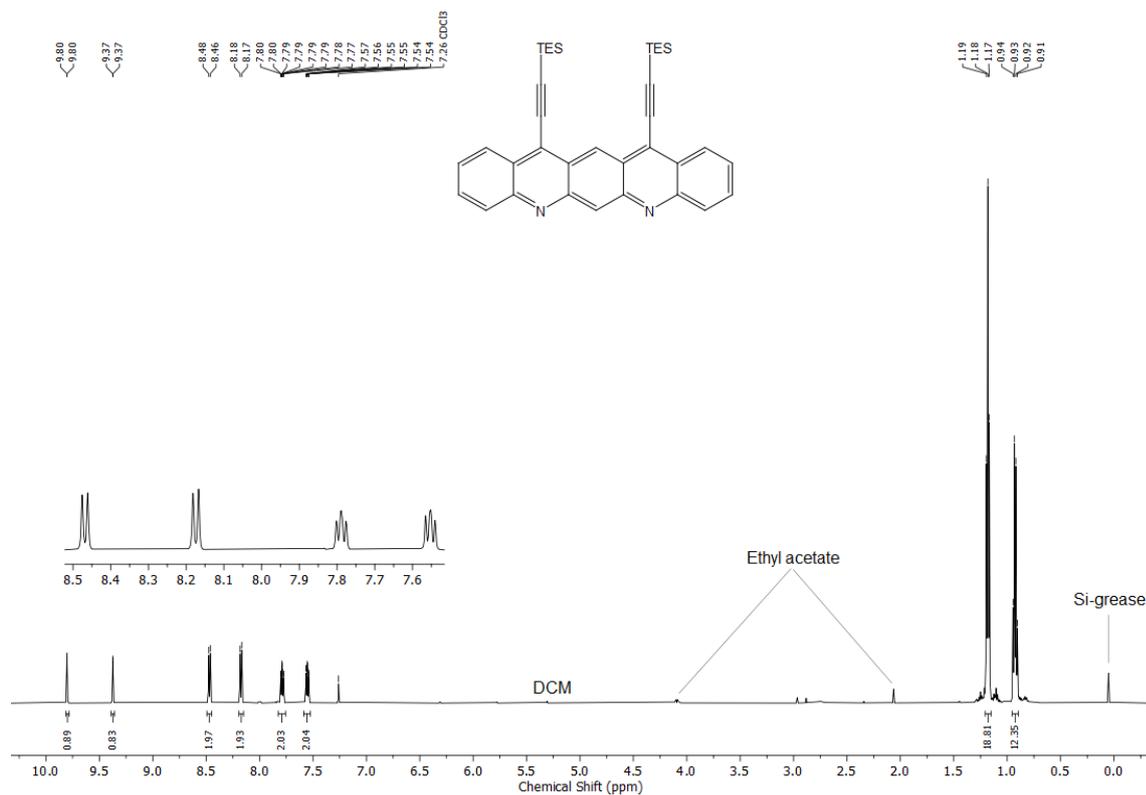


Figure A9. Low Temperature  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2b** at  $-30^\circ\text{C}$ .

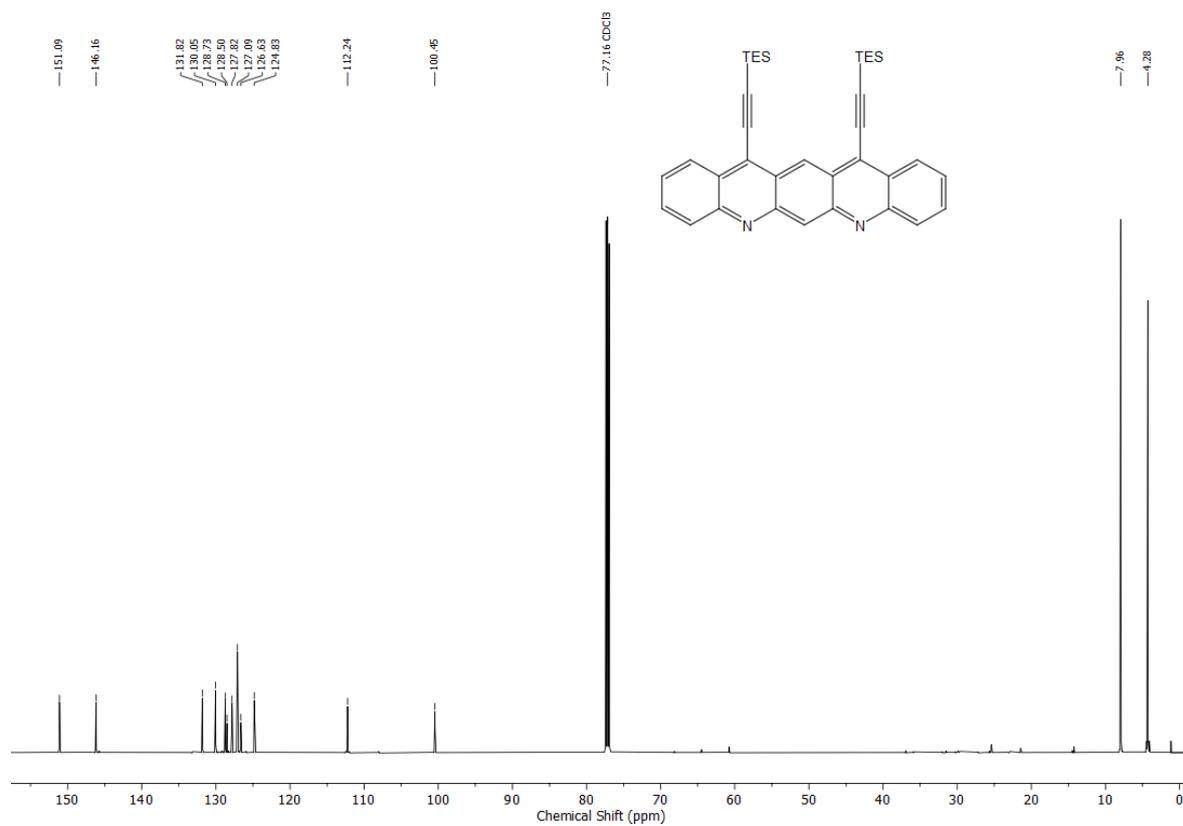


Figure A10.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2b**.

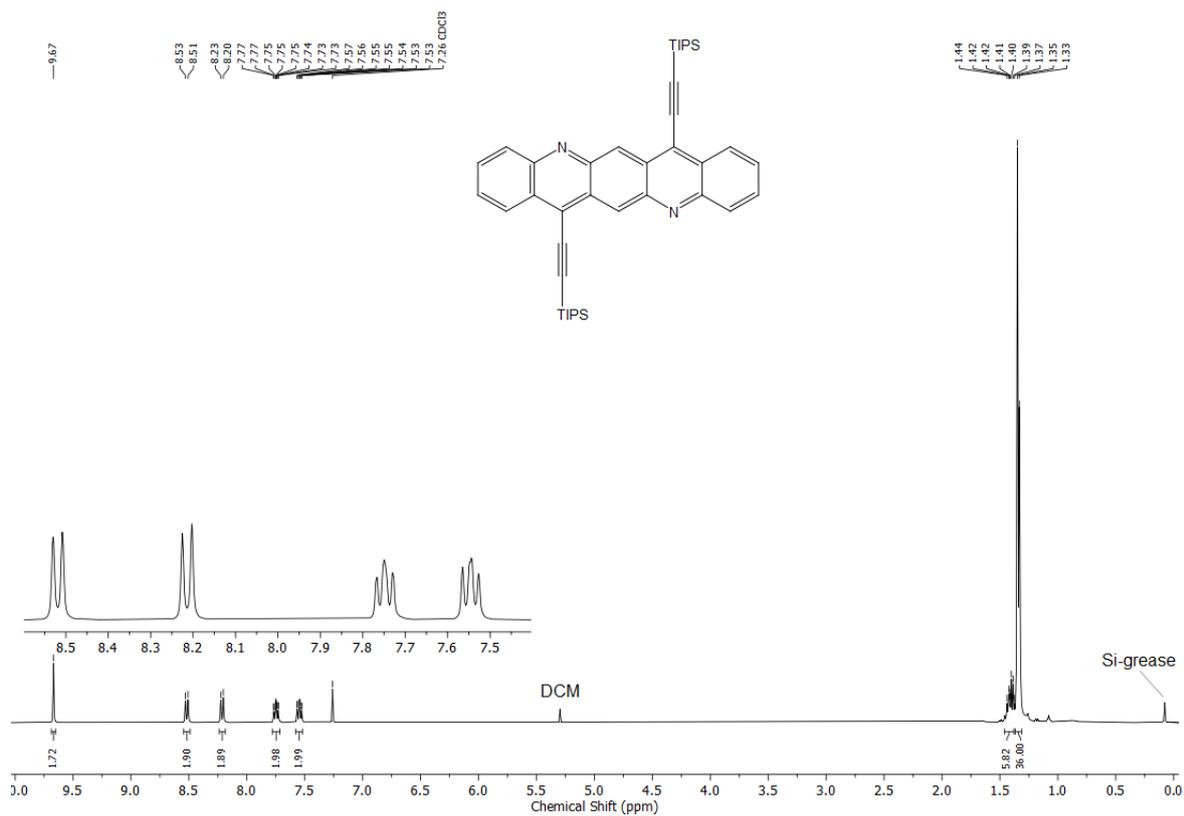


Figure A11. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **1a**.

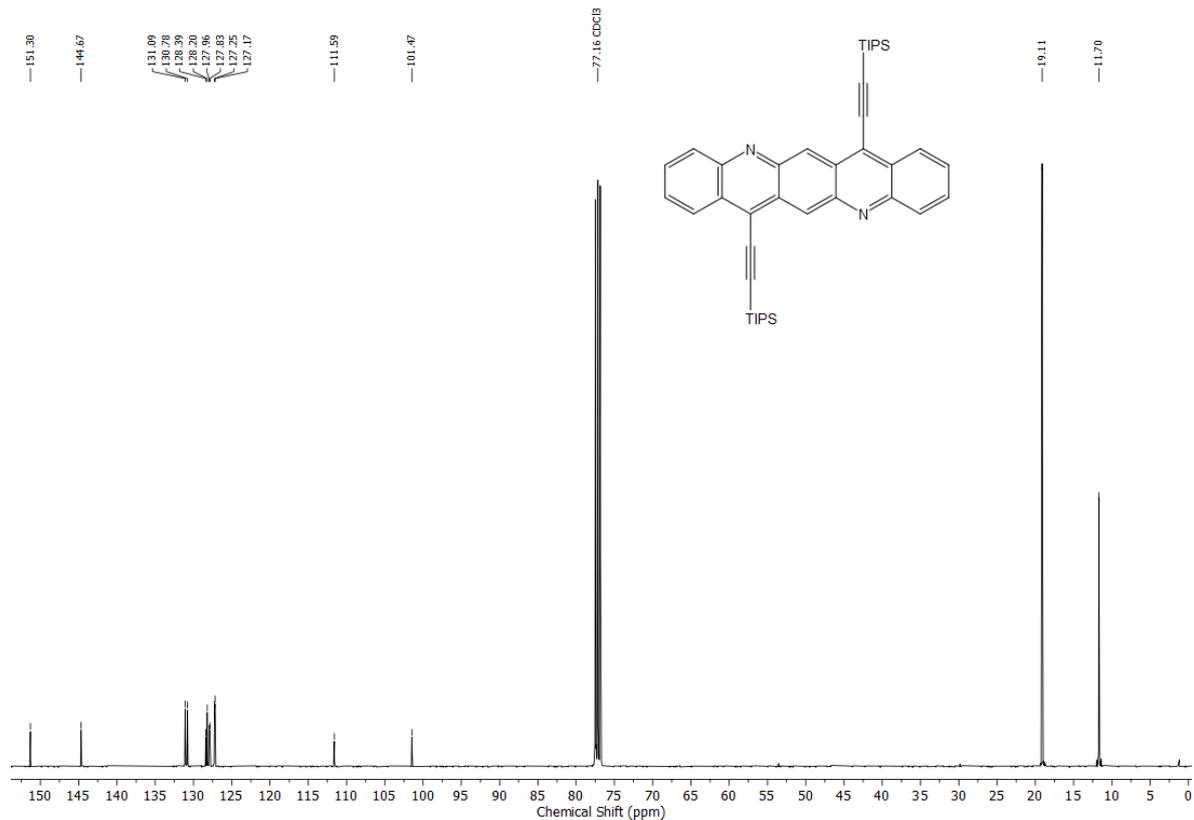


Figure A12. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **1a**.

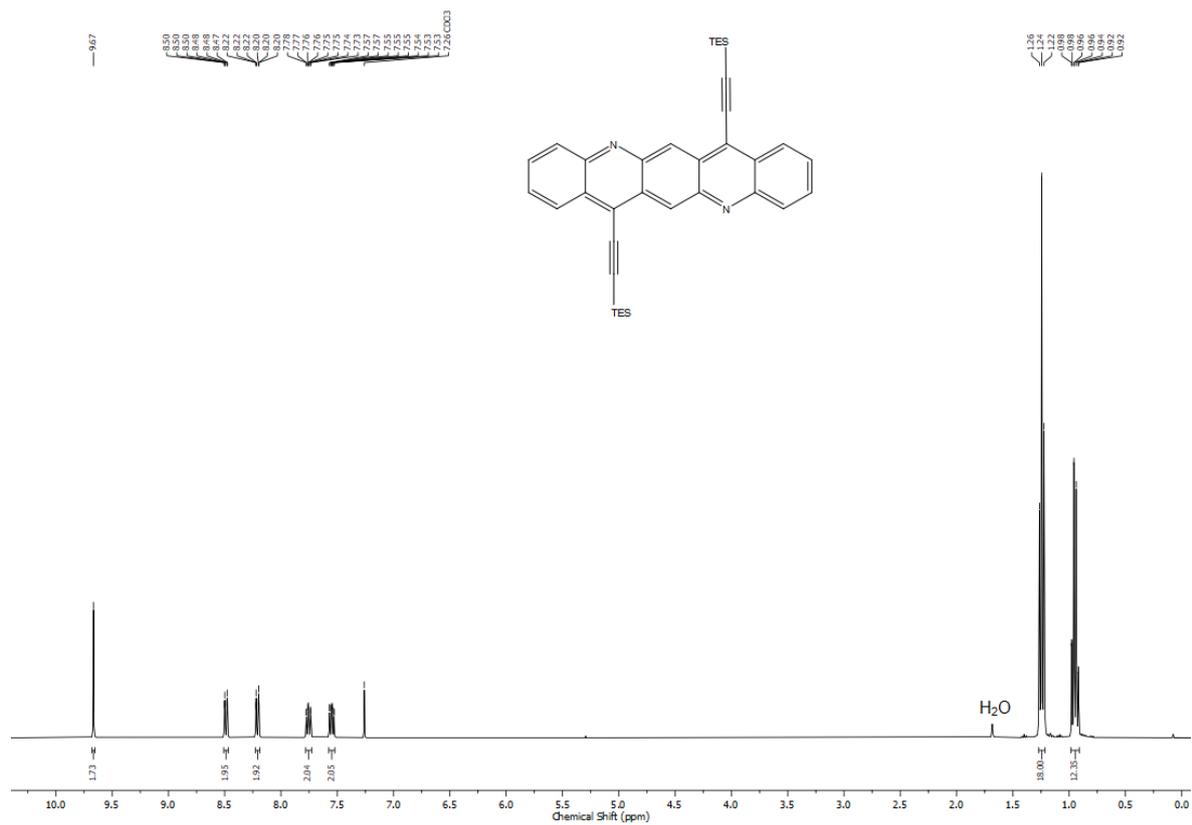


Figure A13.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **1b**.

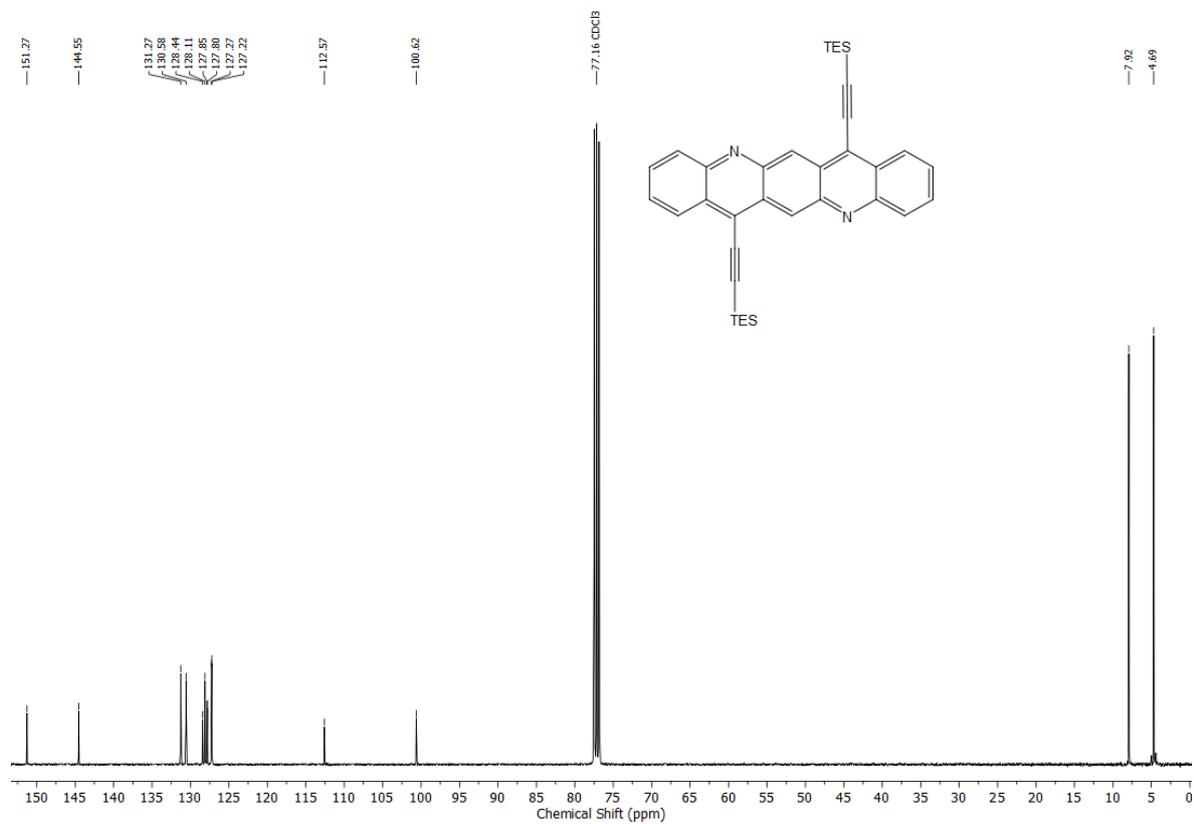


Figure A14.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **1b**.

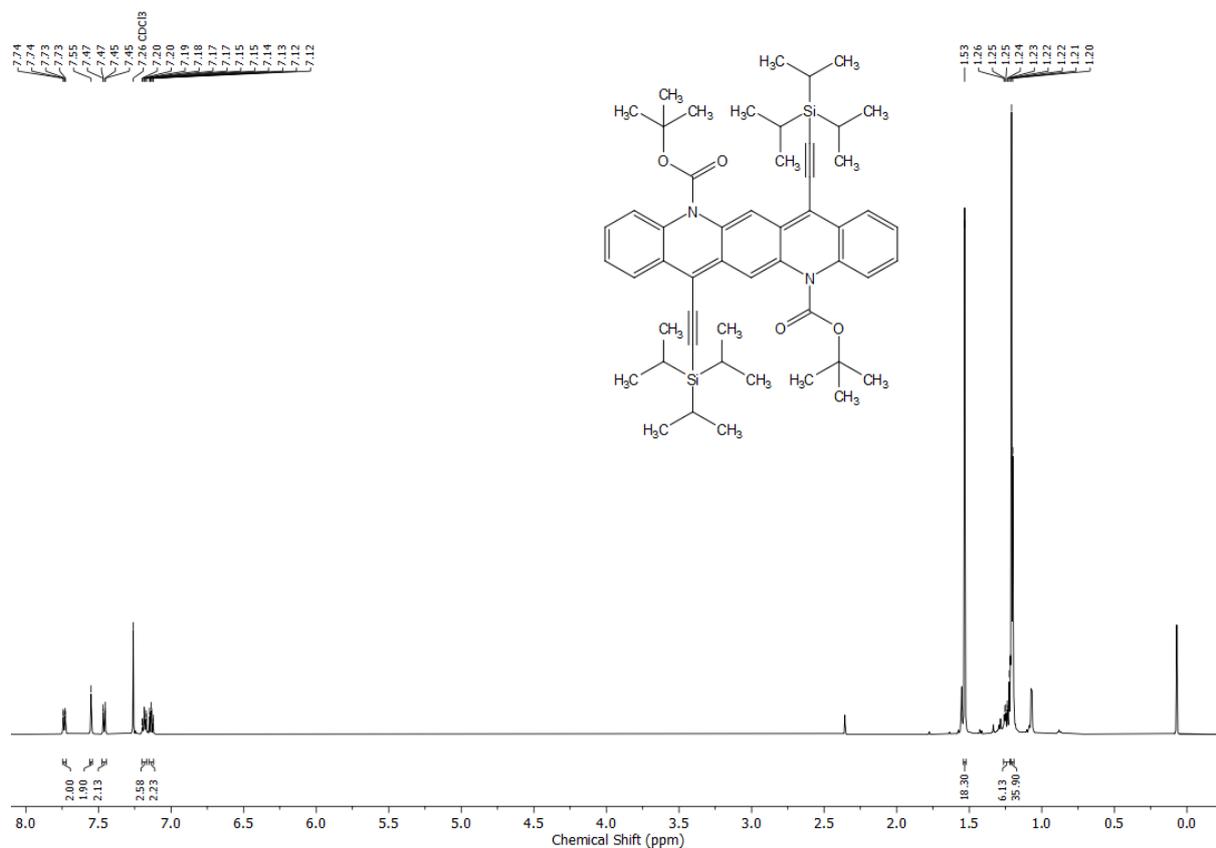


Figure A15. <sup>1</sup>H NMR spectrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **32a**.

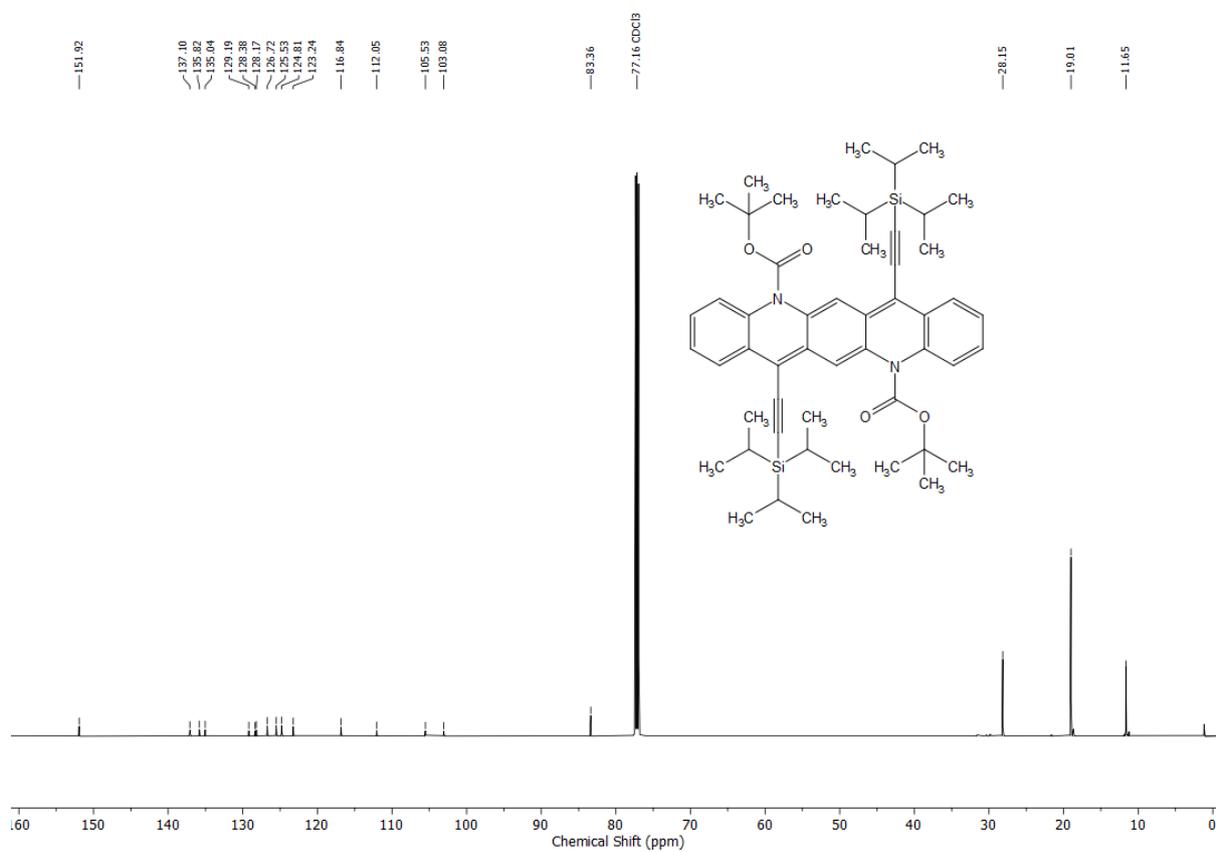


Figure A16. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **32a**.

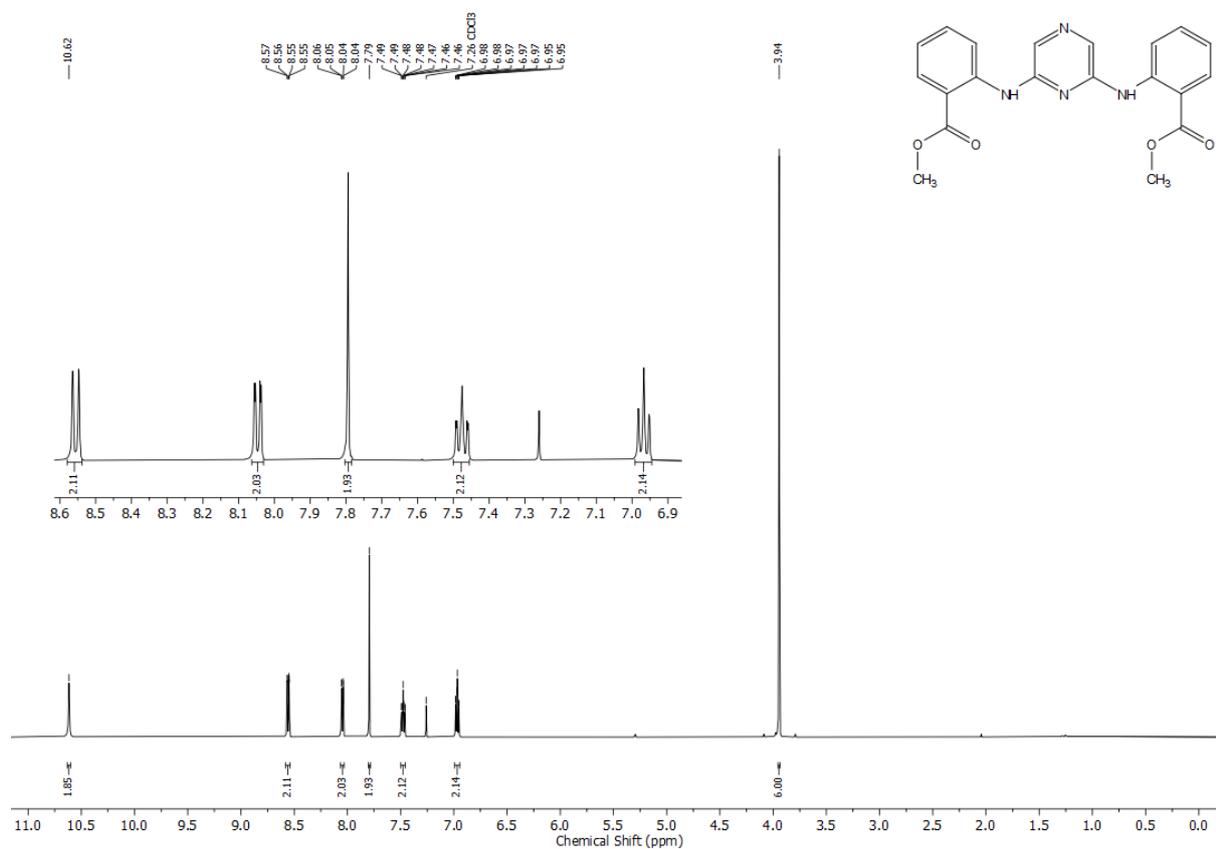


Figure A17. <sup>1</sup>H NMR spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **48**.

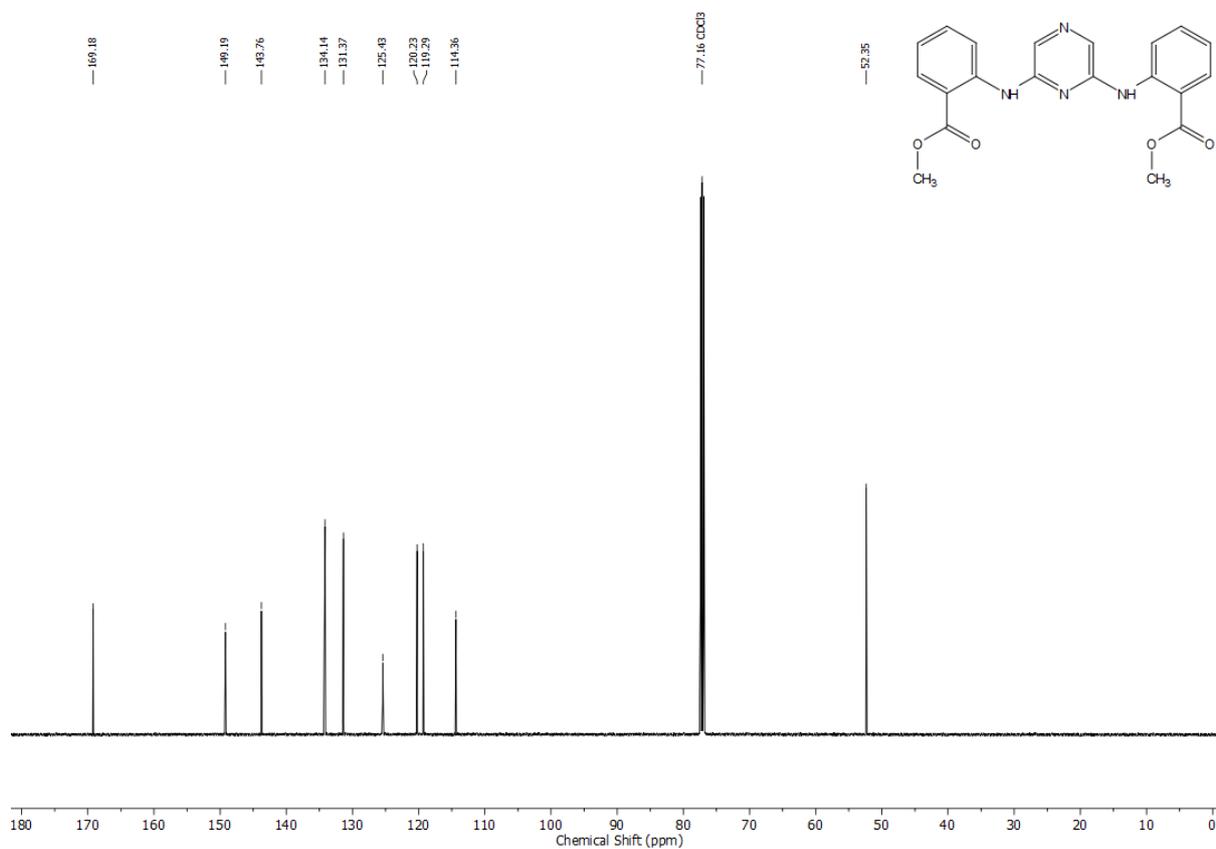


Figure A18. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **48**.

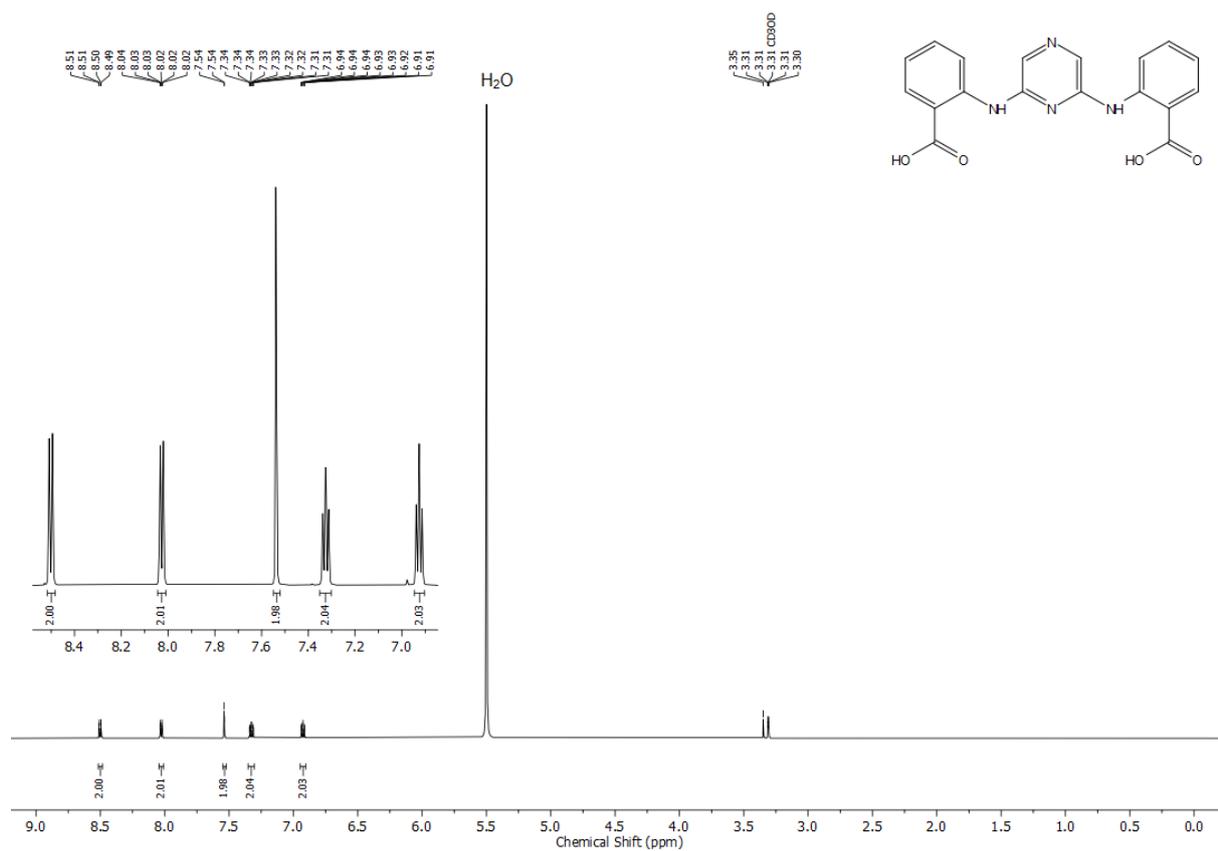


Figure A19. <sup>1</sup>H NMR spectrum (600 MHz, MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD]) of 49.



Figure A20. <sup>13</sup>C NMR spectrum (150 MHz, MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD]) of 49.

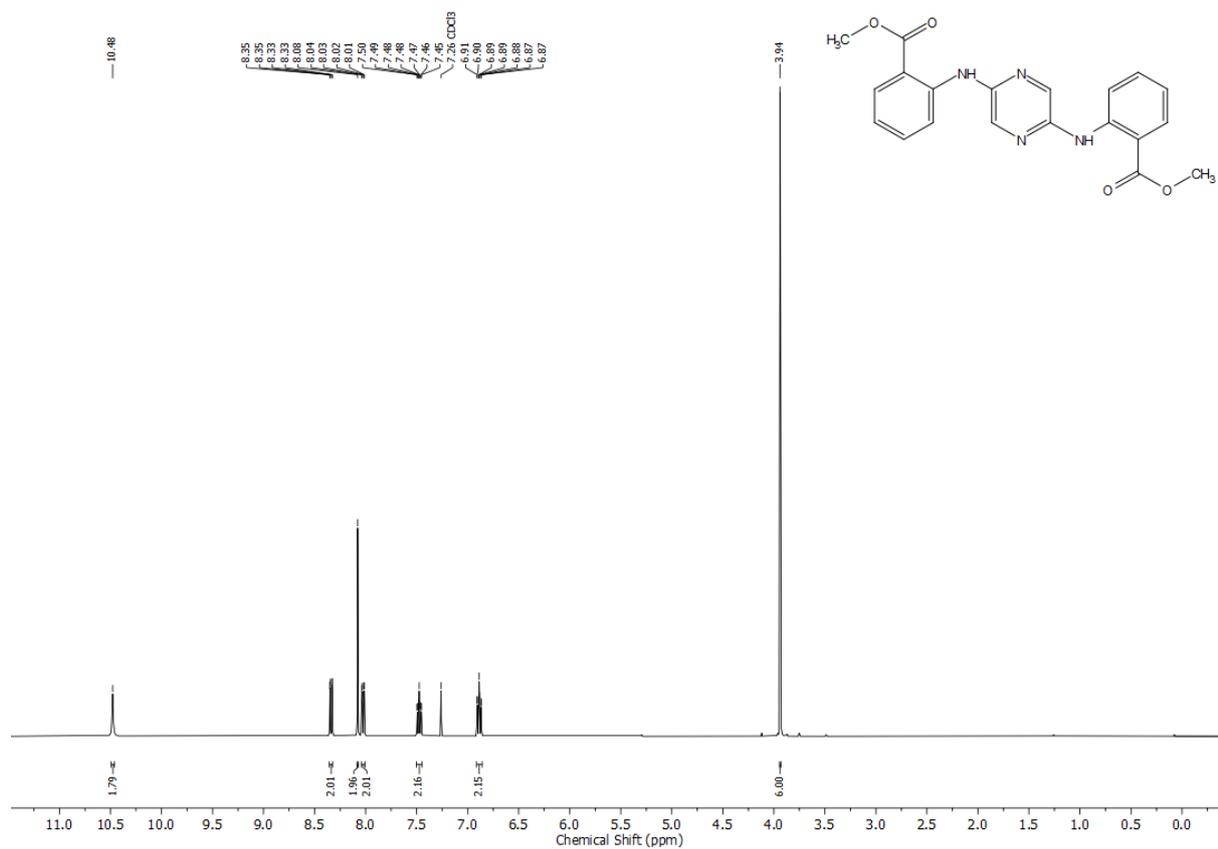


Figure A21.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **51**.



Figure A22.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **51**.

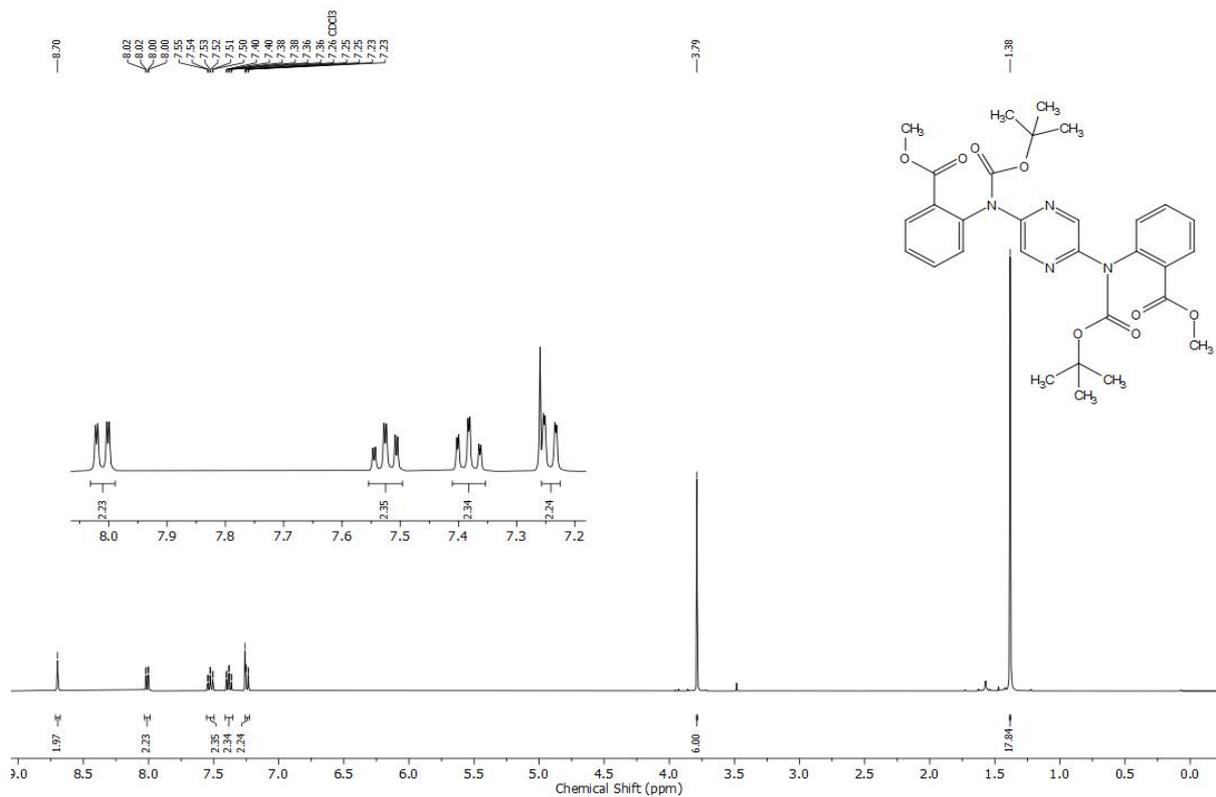


Figure A23.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **53**.

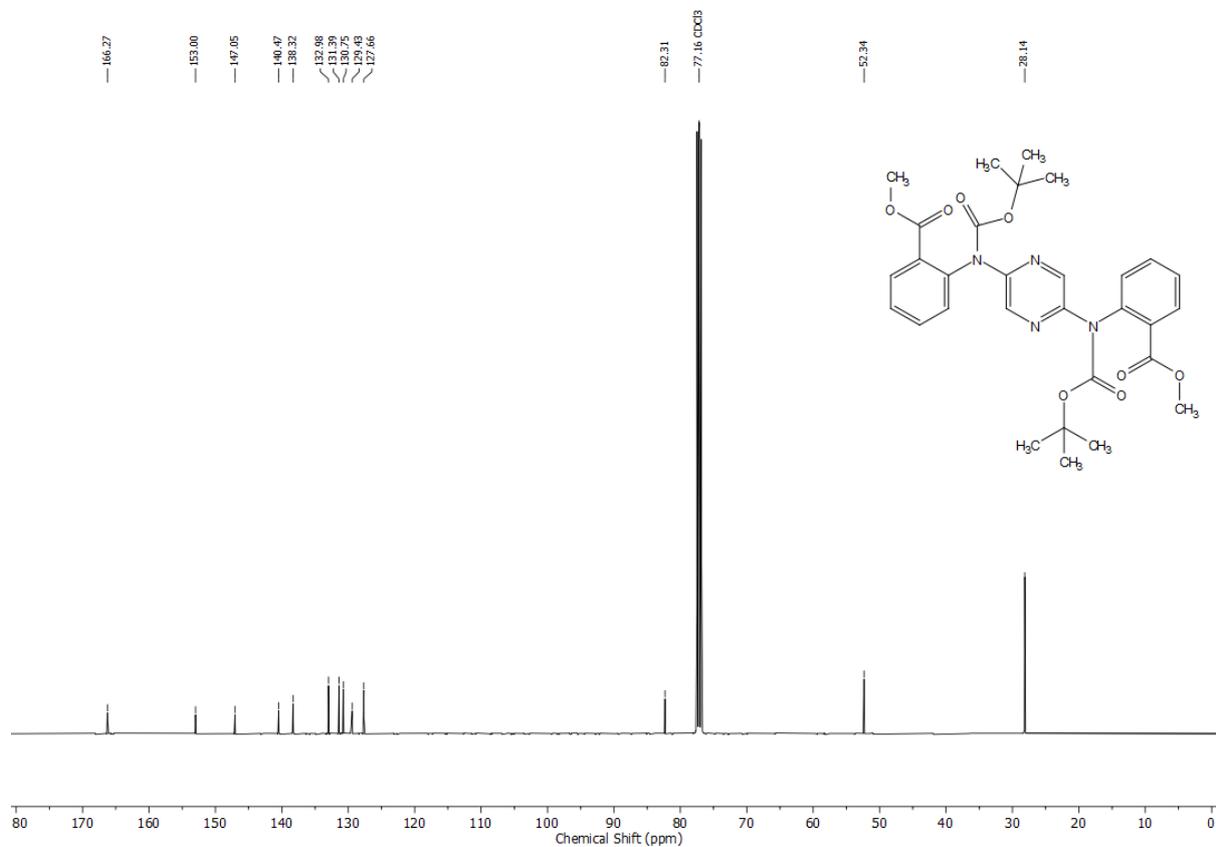


Figure A24.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **53**.

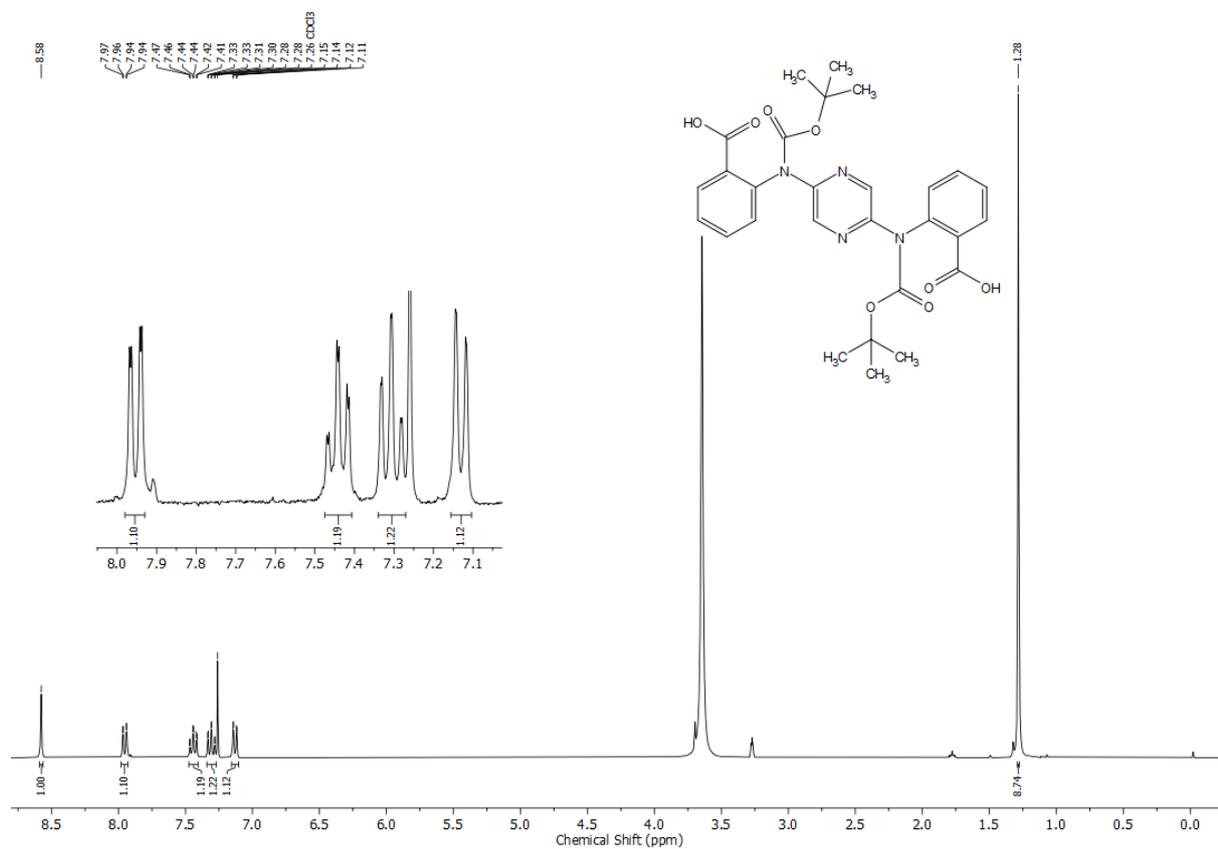


Figure A25. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **54**.

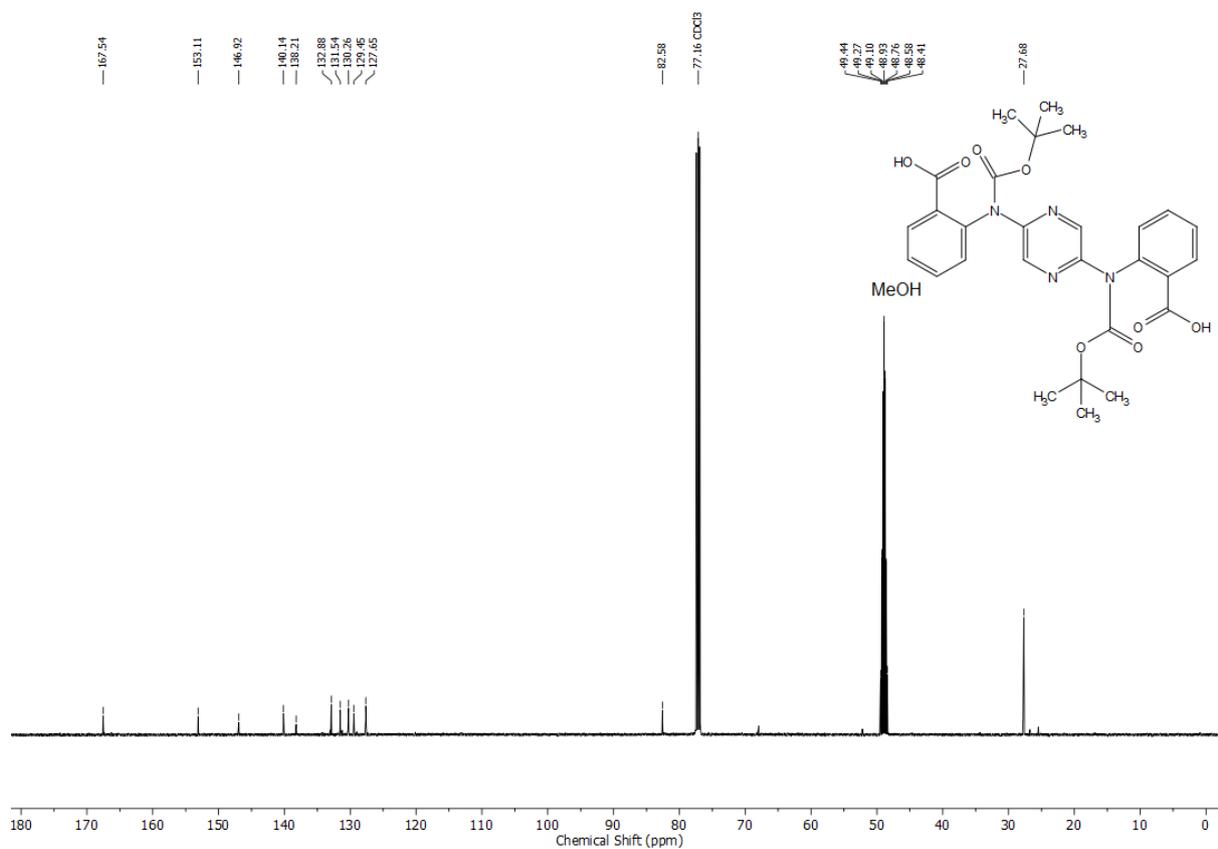


Figure A26. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **54**.

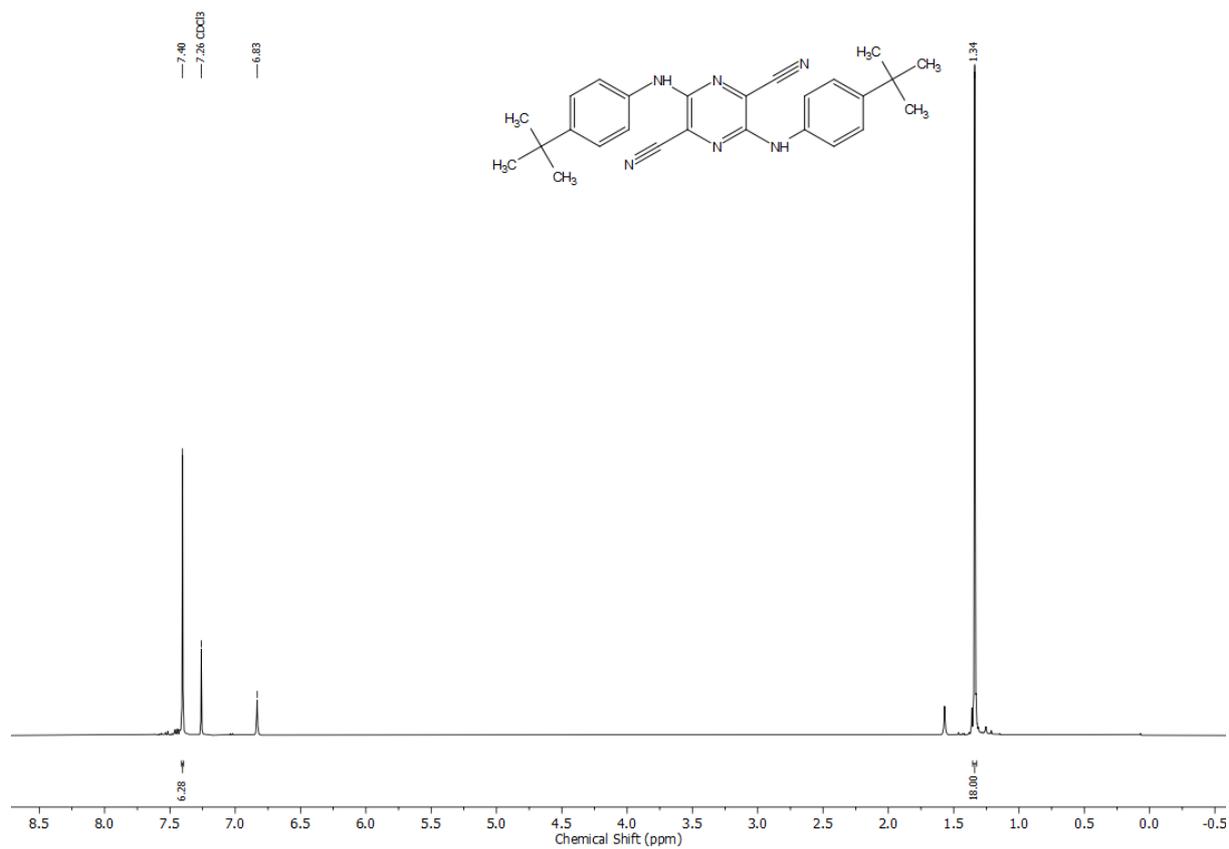


Figure A27. <sup>1</sup>H NMR spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **56**.

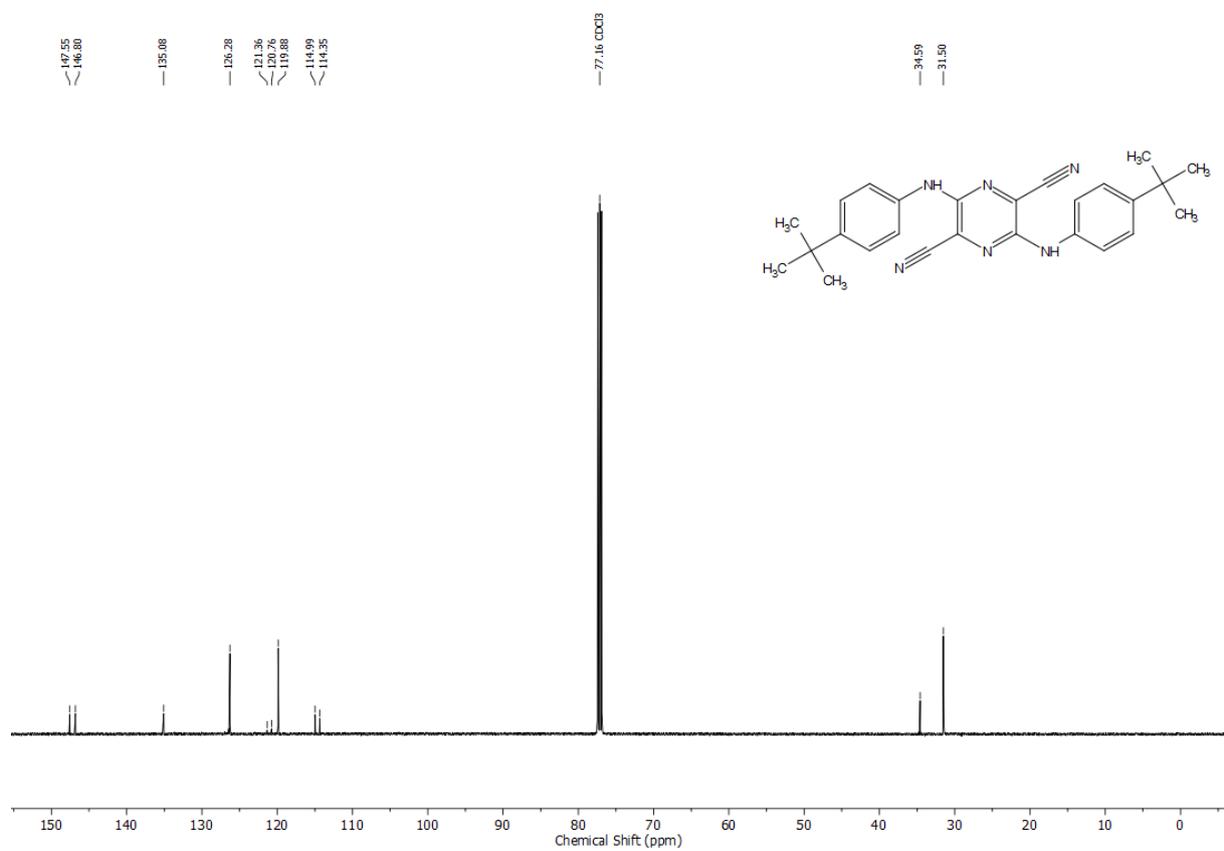


Figure A28 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **56**.

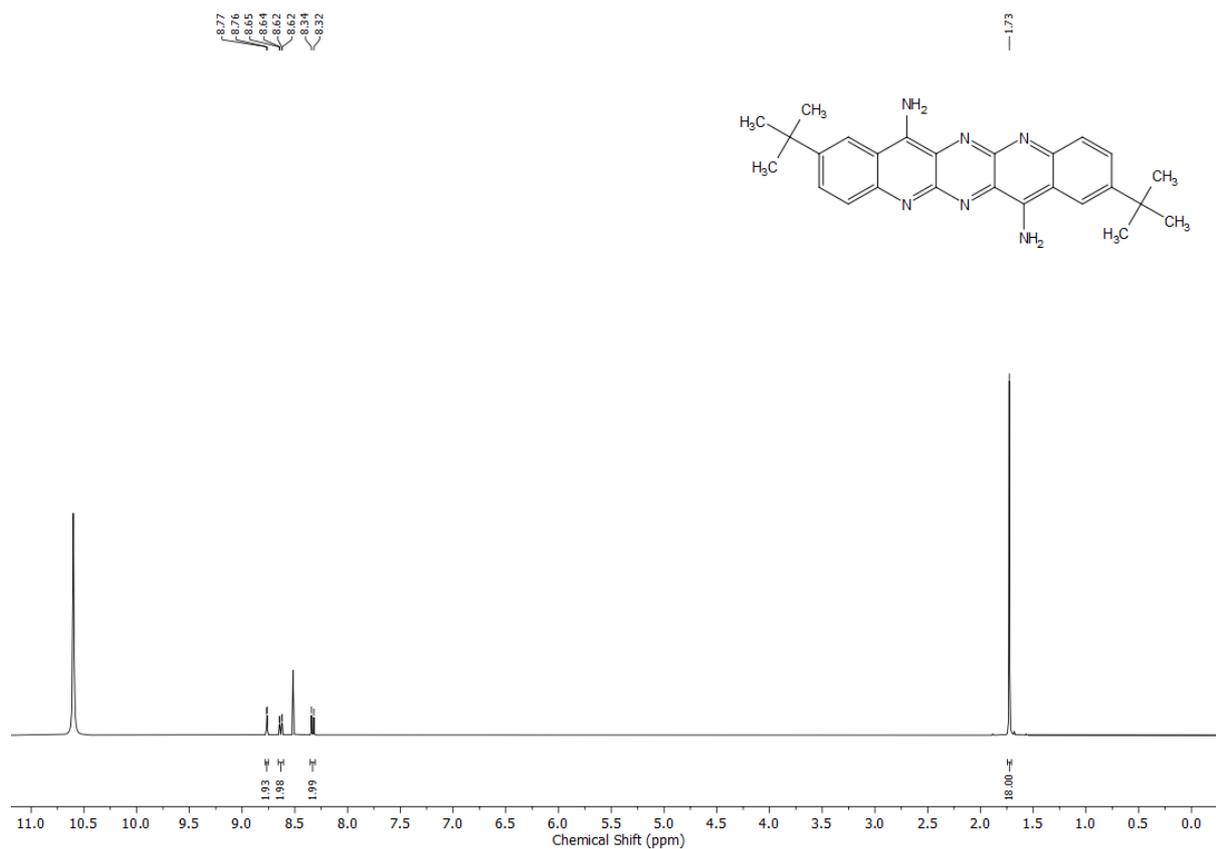


Figure A29.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) of **57**.

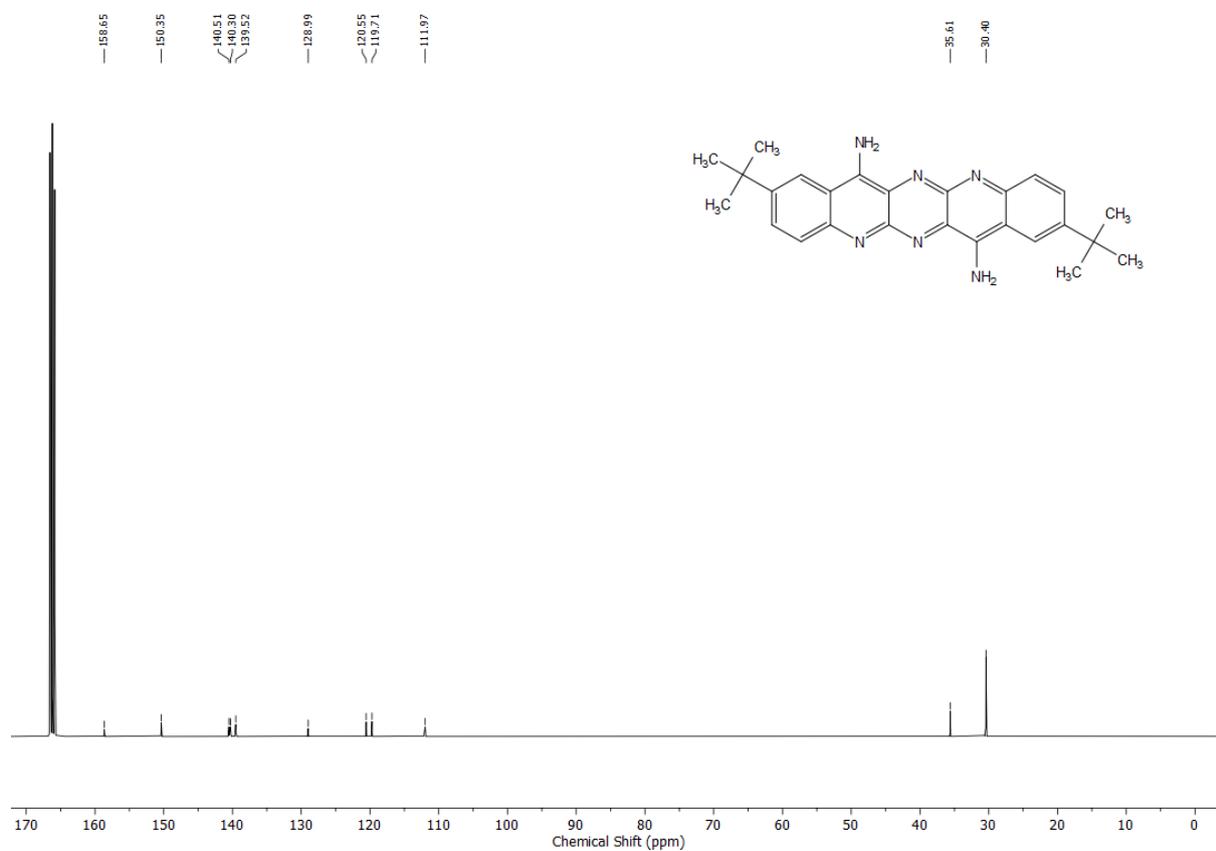


Figure A30.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **57**.

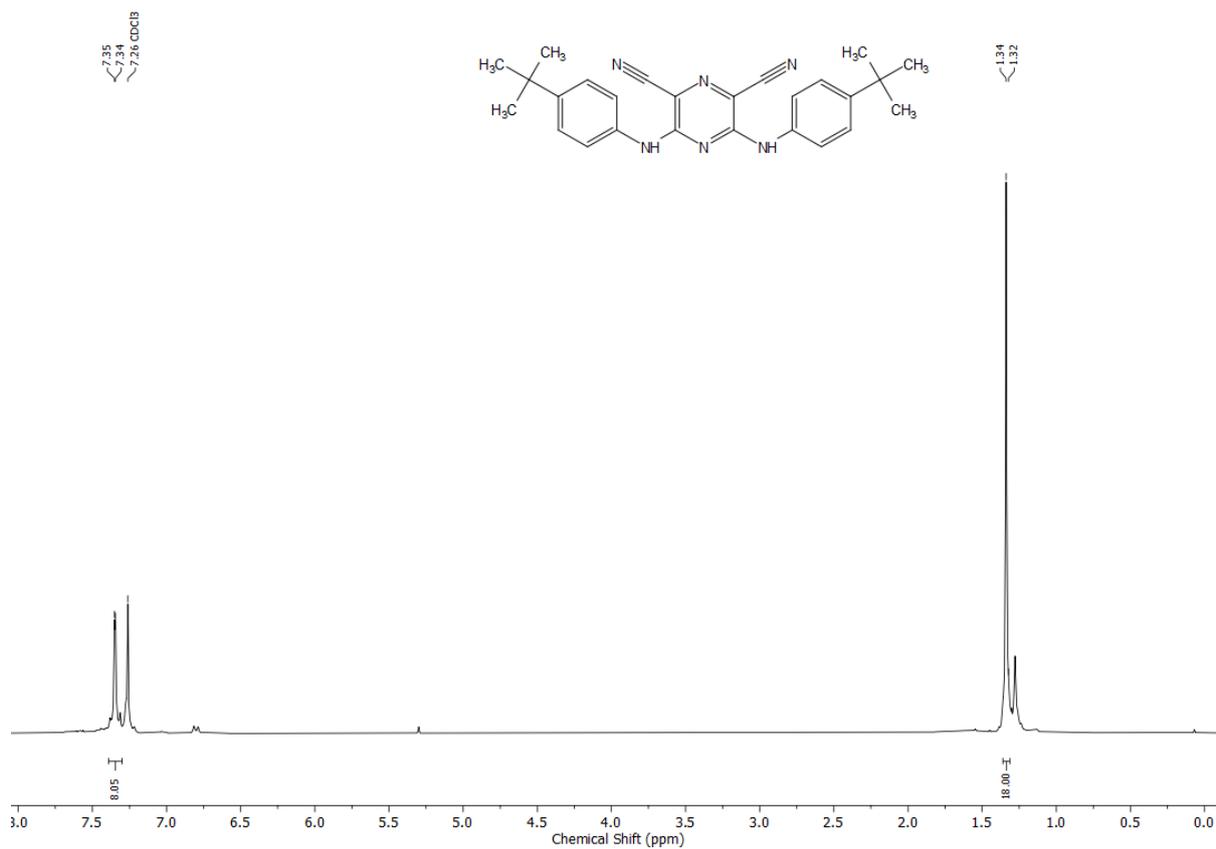


Figure A31. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **75**.

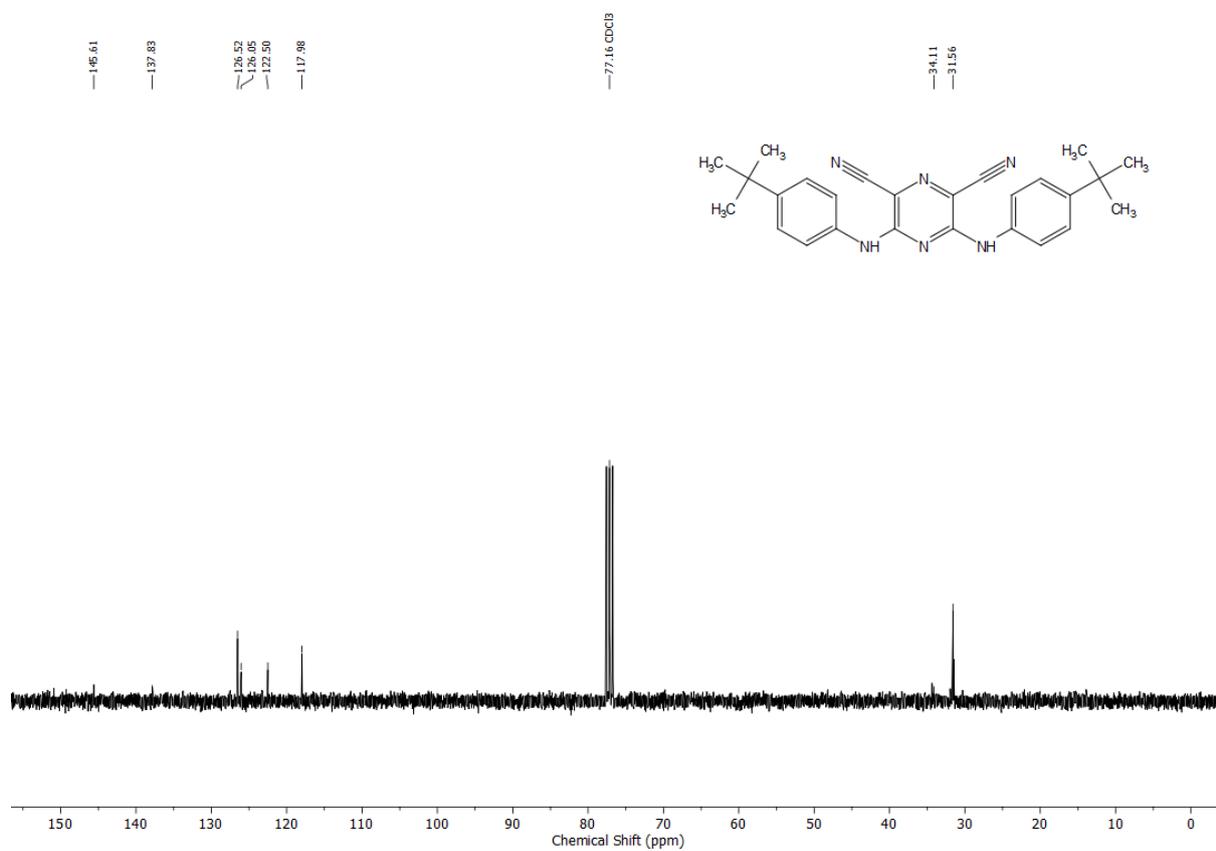


Figure A32. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **75**.

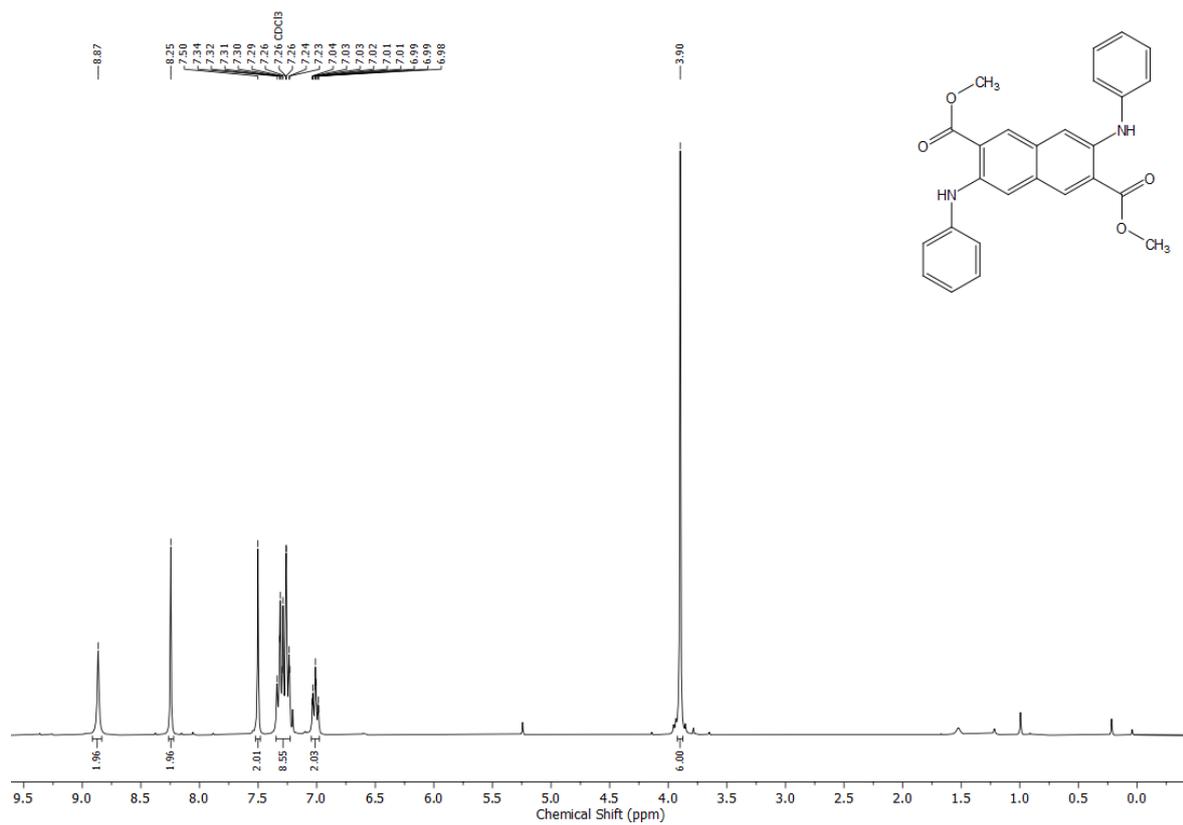


Figure A33. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **78**.

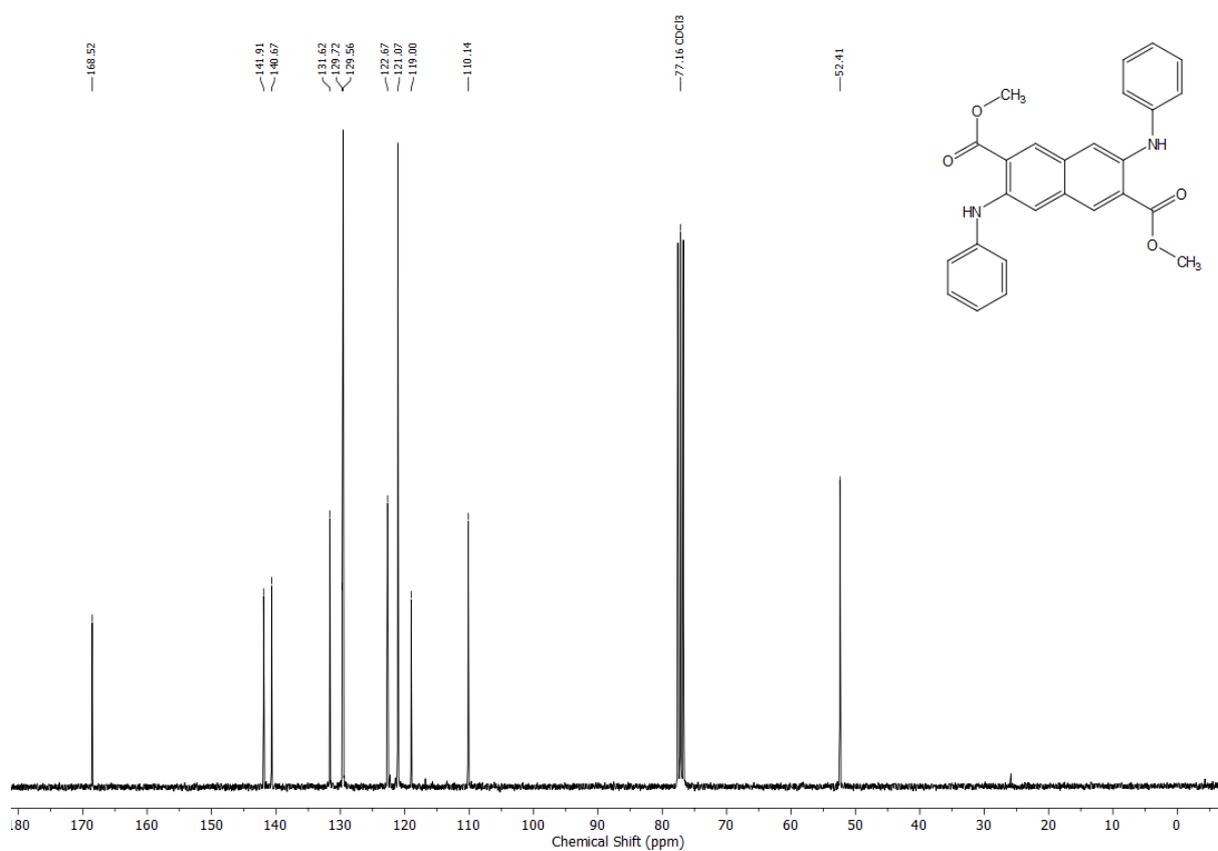


Figure A34. <sup>13</sup>C NMR spectrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **78**.

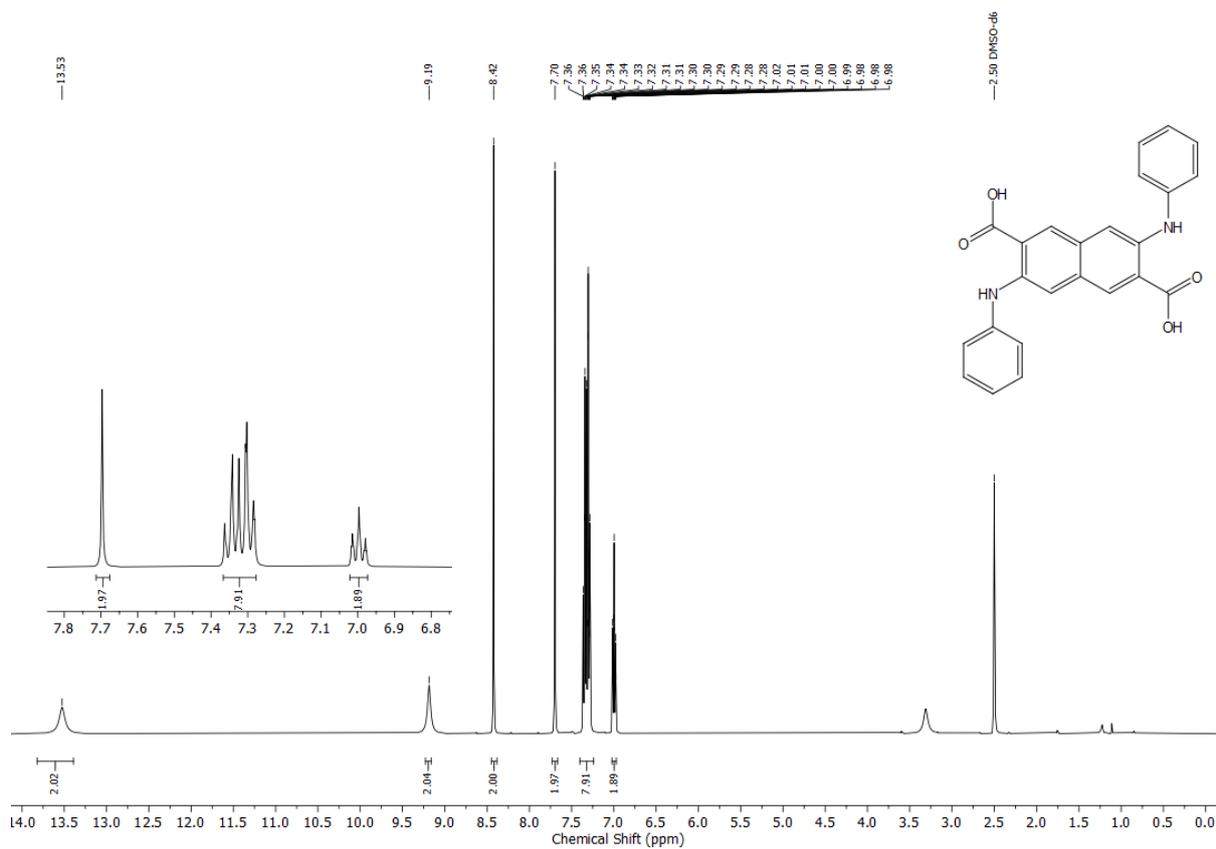


Figure Aa35. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, DMSO) of 79.

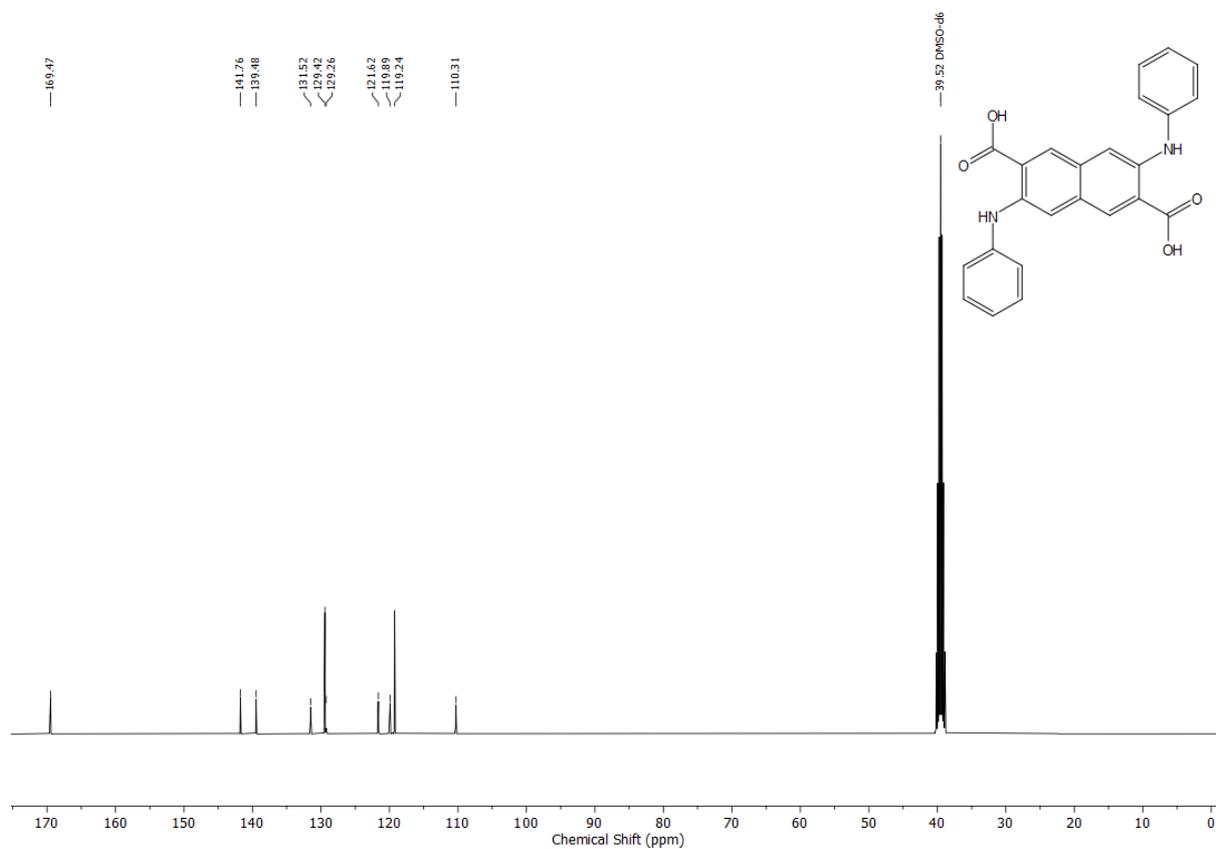


Figure A36. <sup>13</sup>C NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 79.

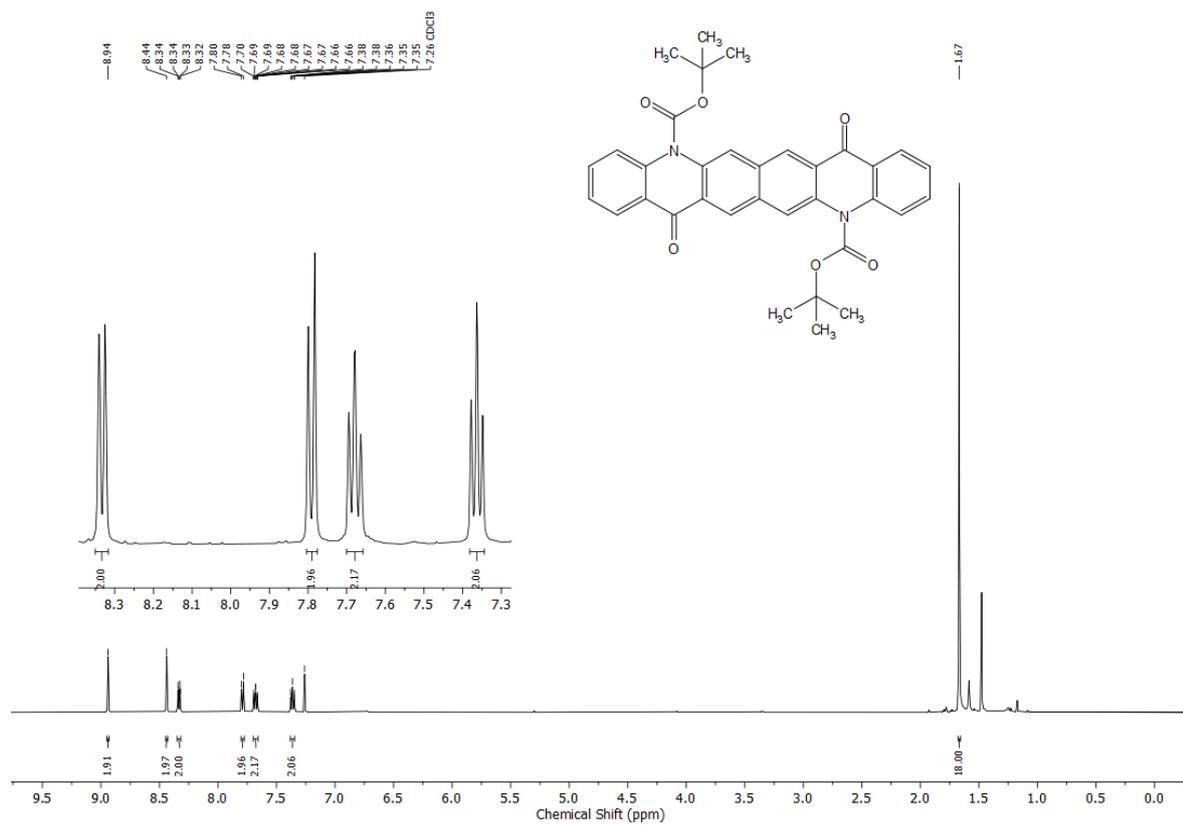


Figure A37. <sup>1</sup>H NMR spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **26**.

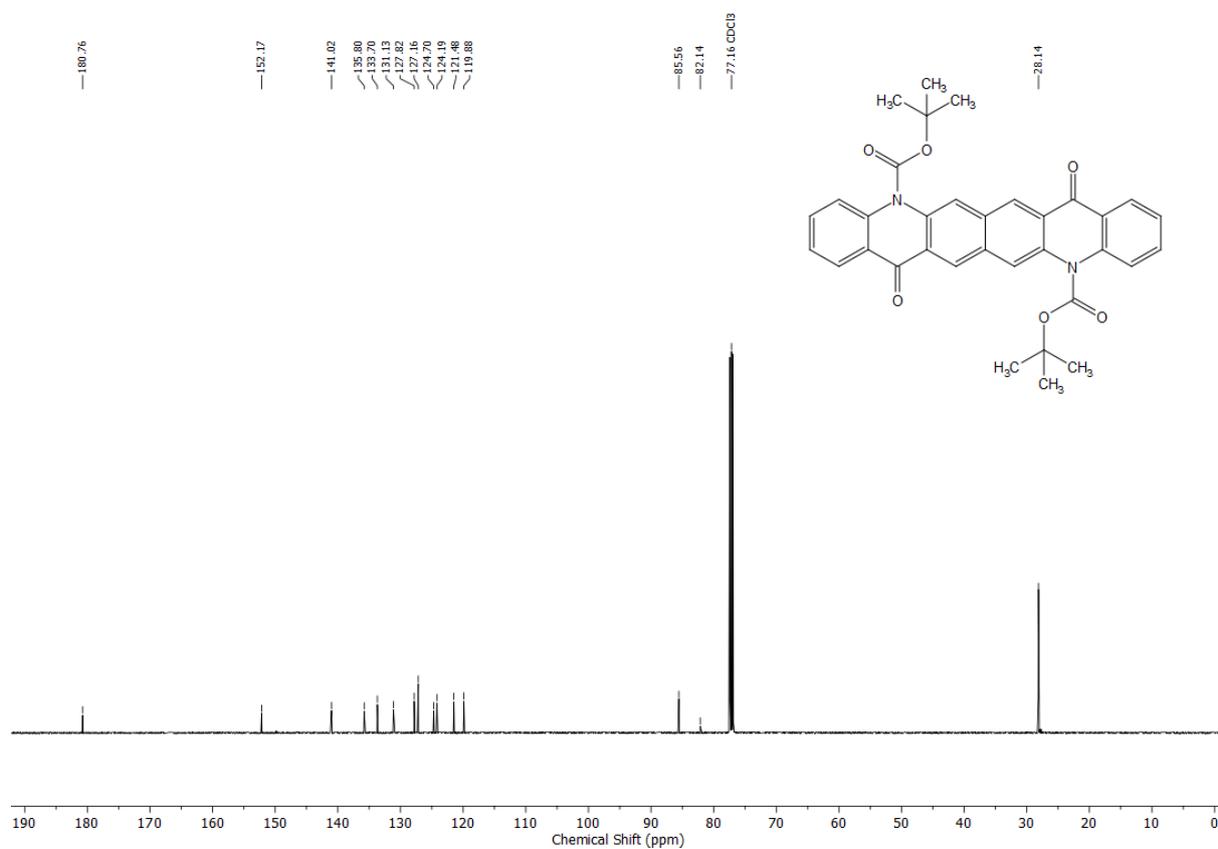


Figure A38. <sup>13</sup>C NMR spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **26**.

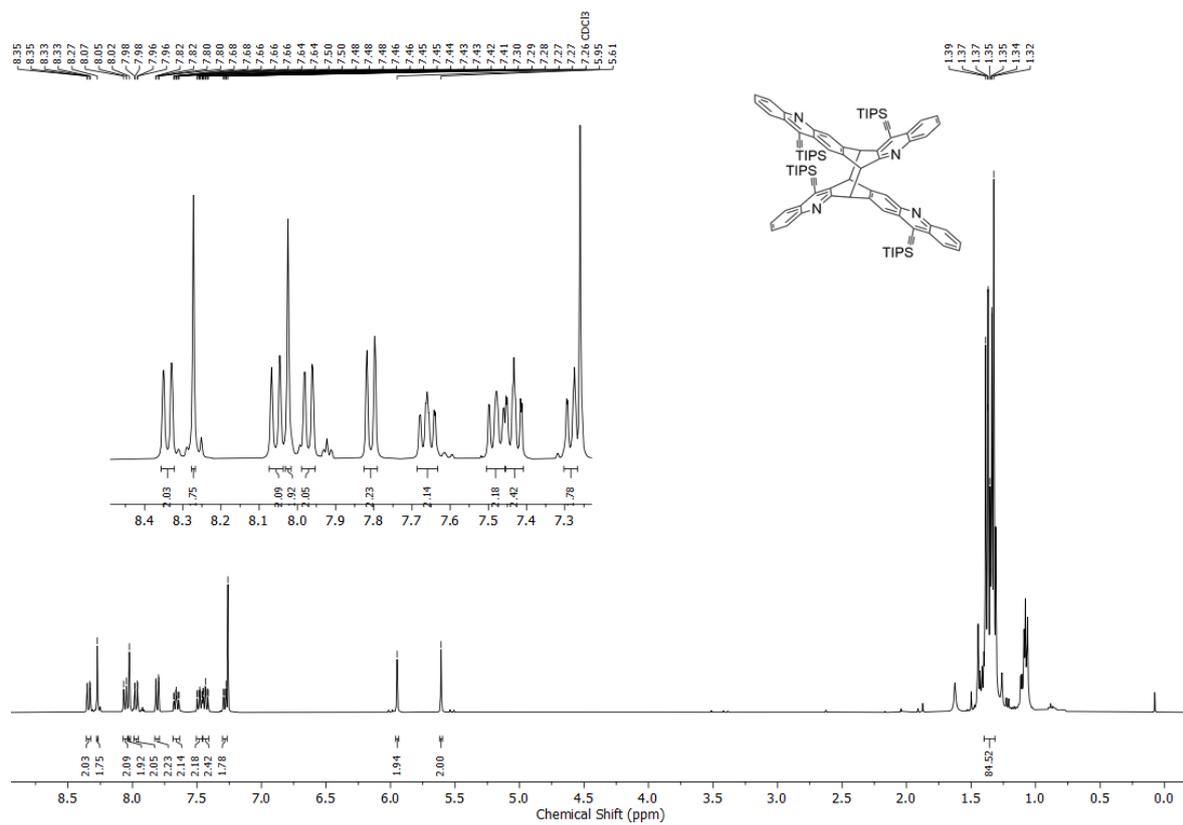


Figure A39.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **4**.

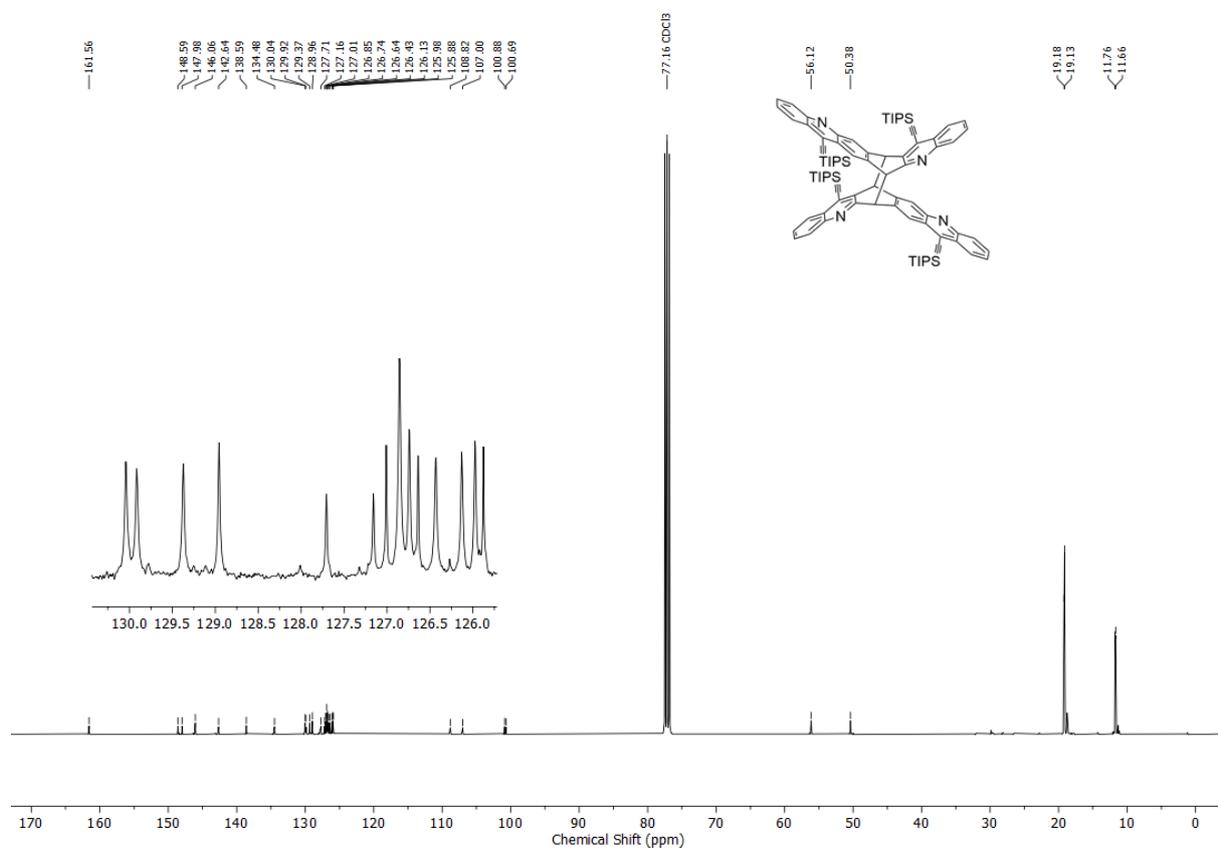


Figure A40.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **4**.

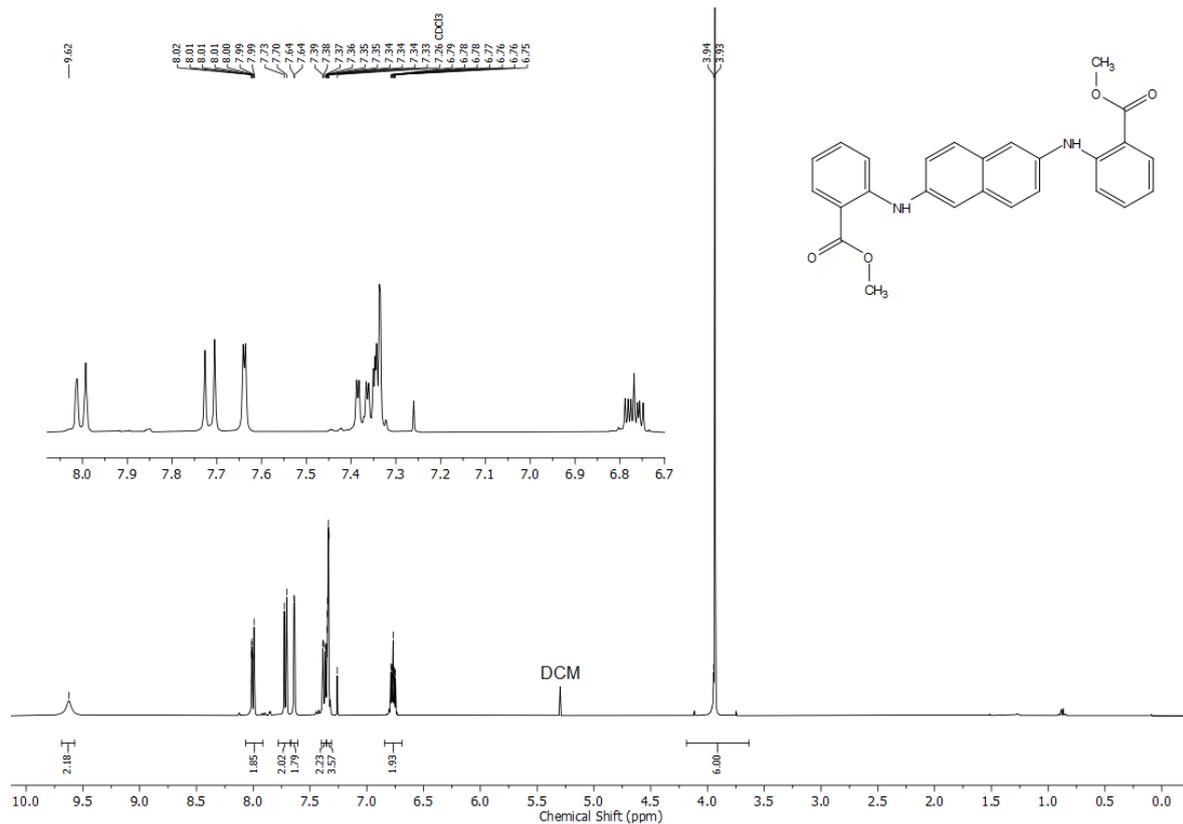


Figure A41. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **93**.

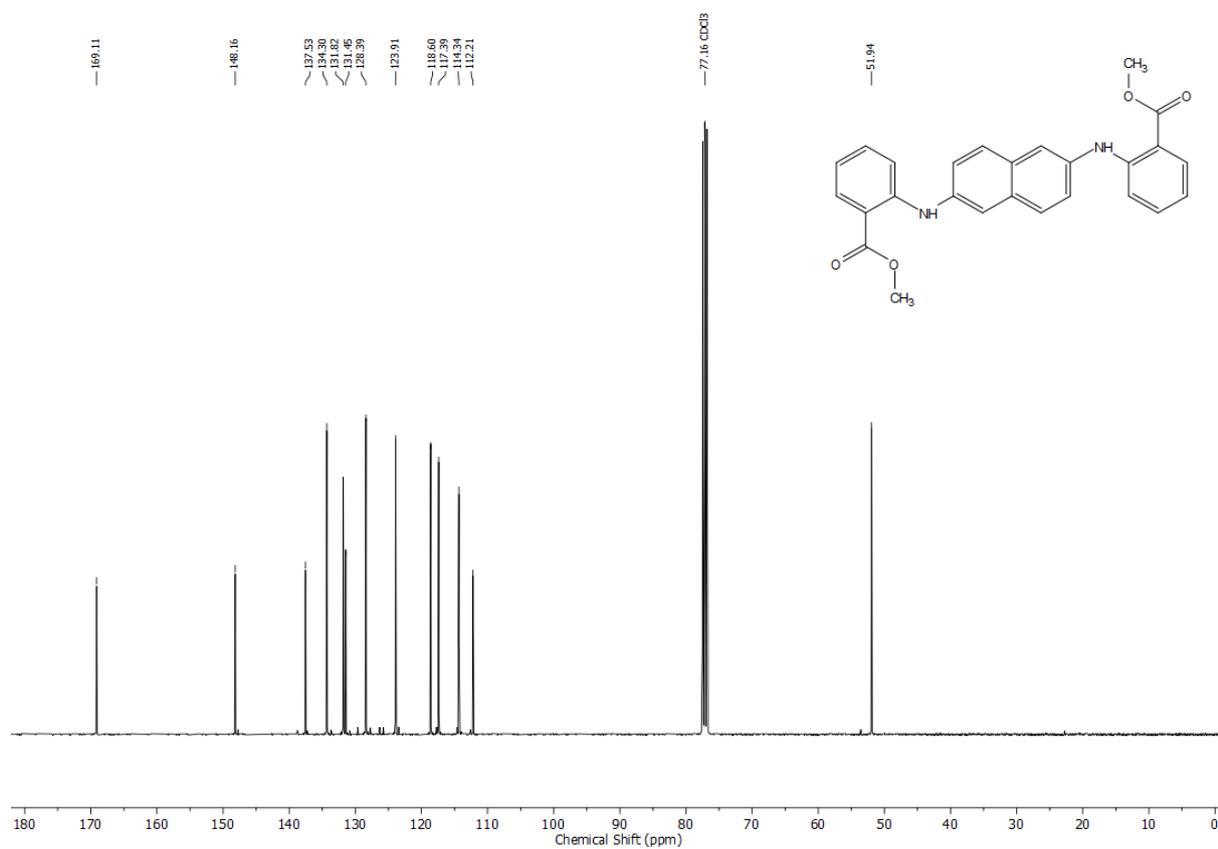


Figure A42. <sup>13</sup>C NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **93**.

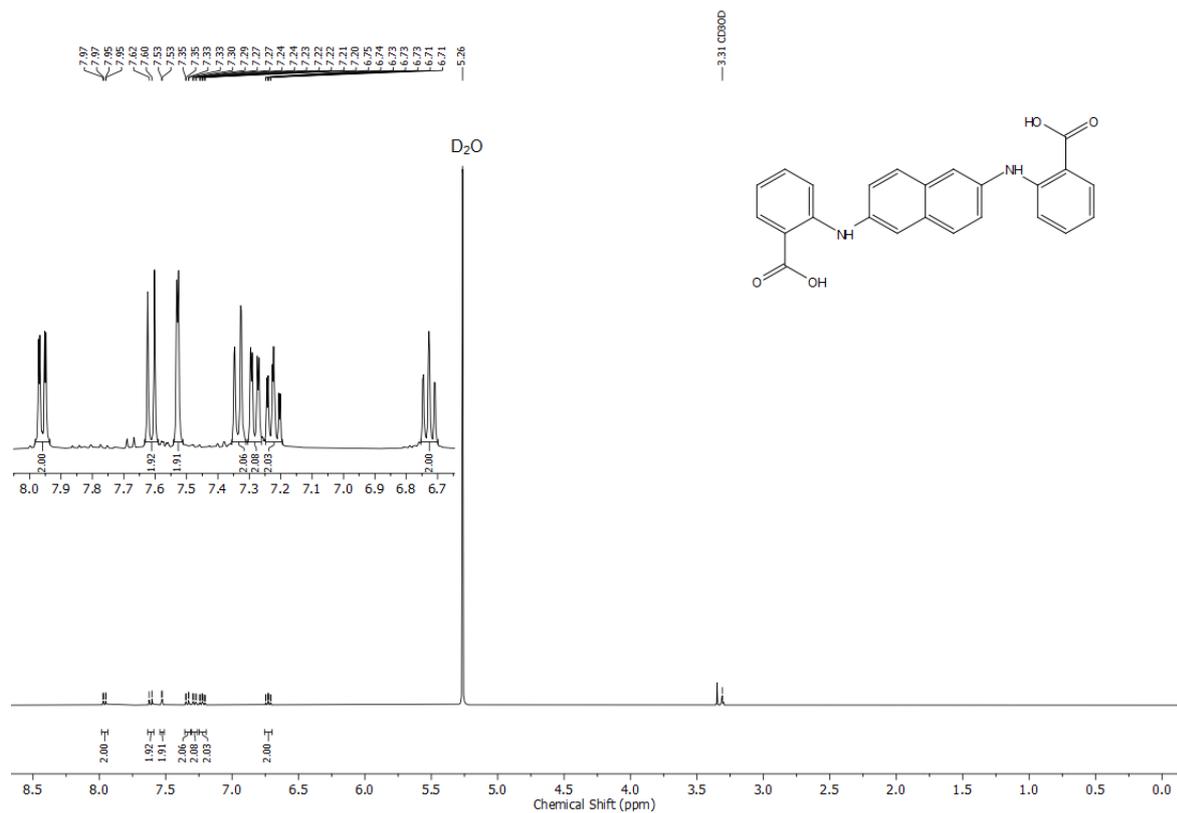


Figure A43. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD]) of **94**.

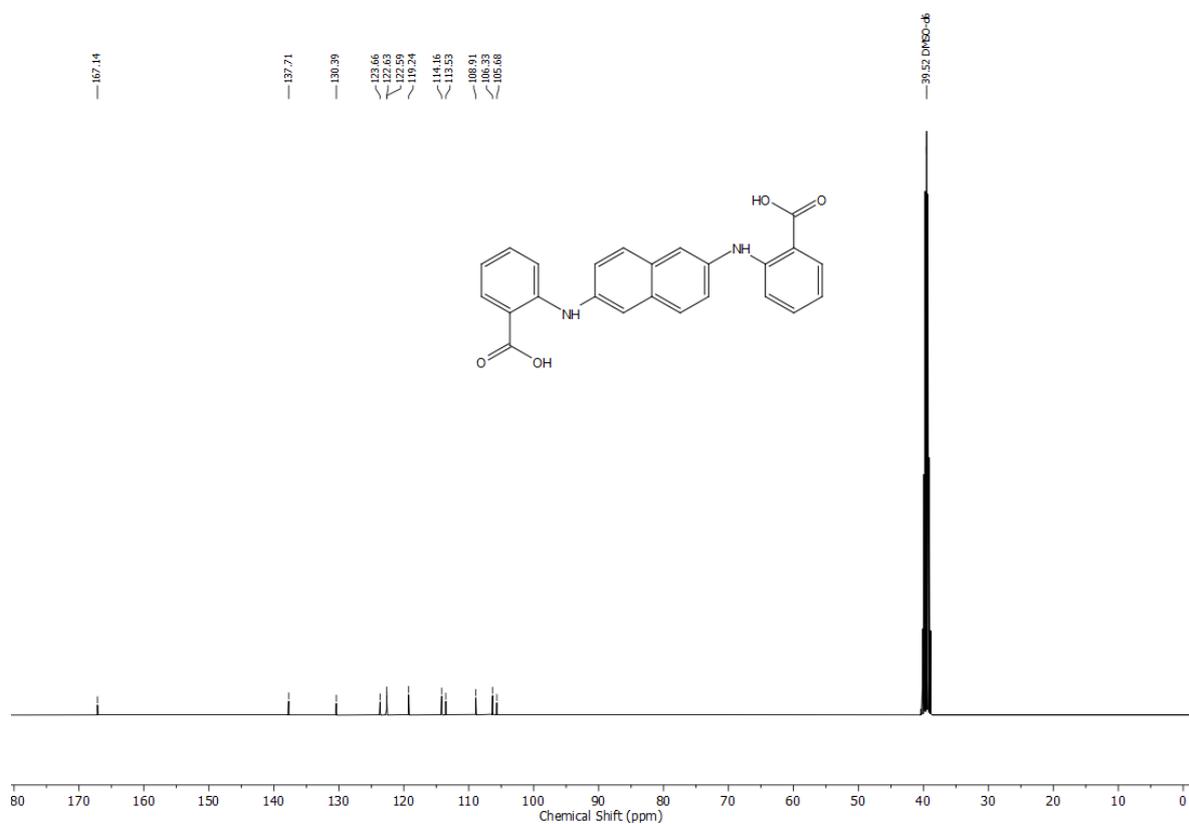


Figure A44. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (101 MHz, MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD]) of **94**.

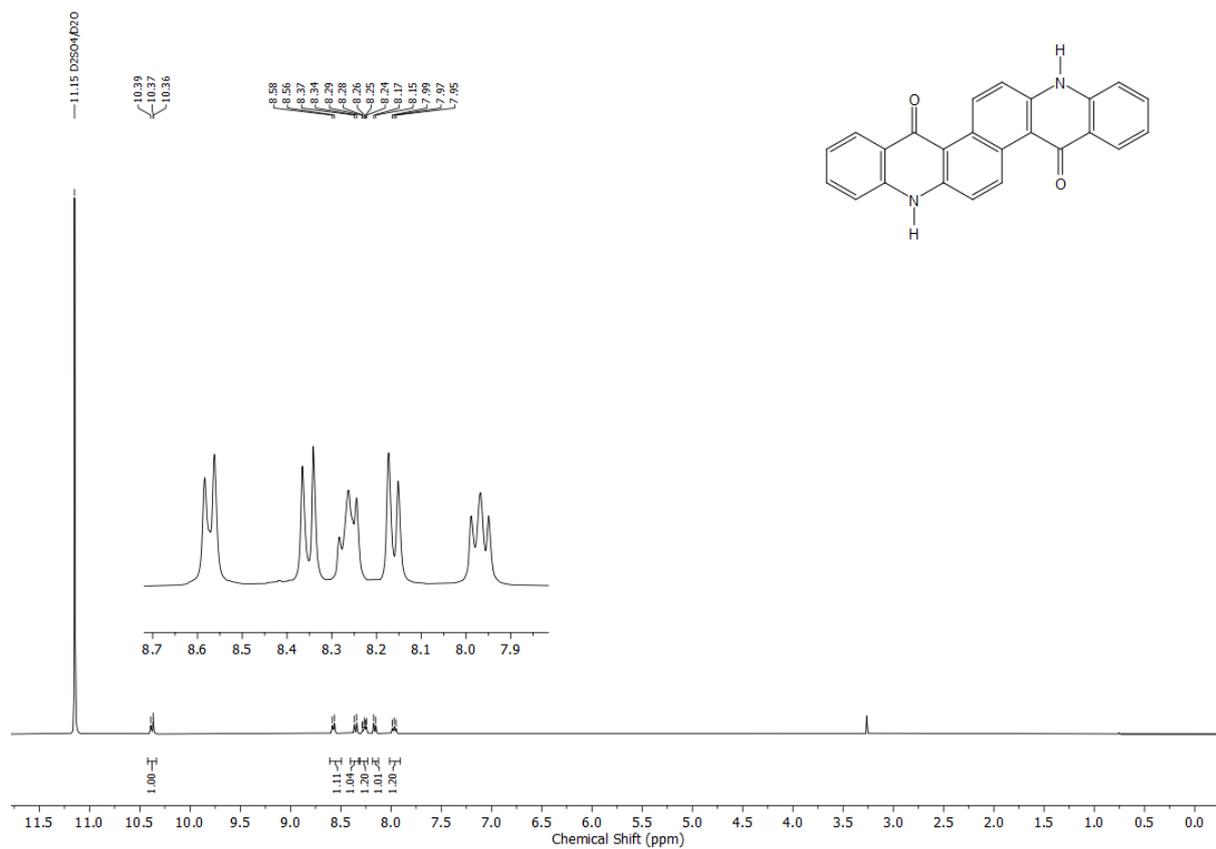


Figure A45.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz, 95%  $\text{D}_2\text{SO}_4$  / 5%  $\text{D}_2\text{O}$ ) of **95**. One proton is masked by the solvent residual signal.

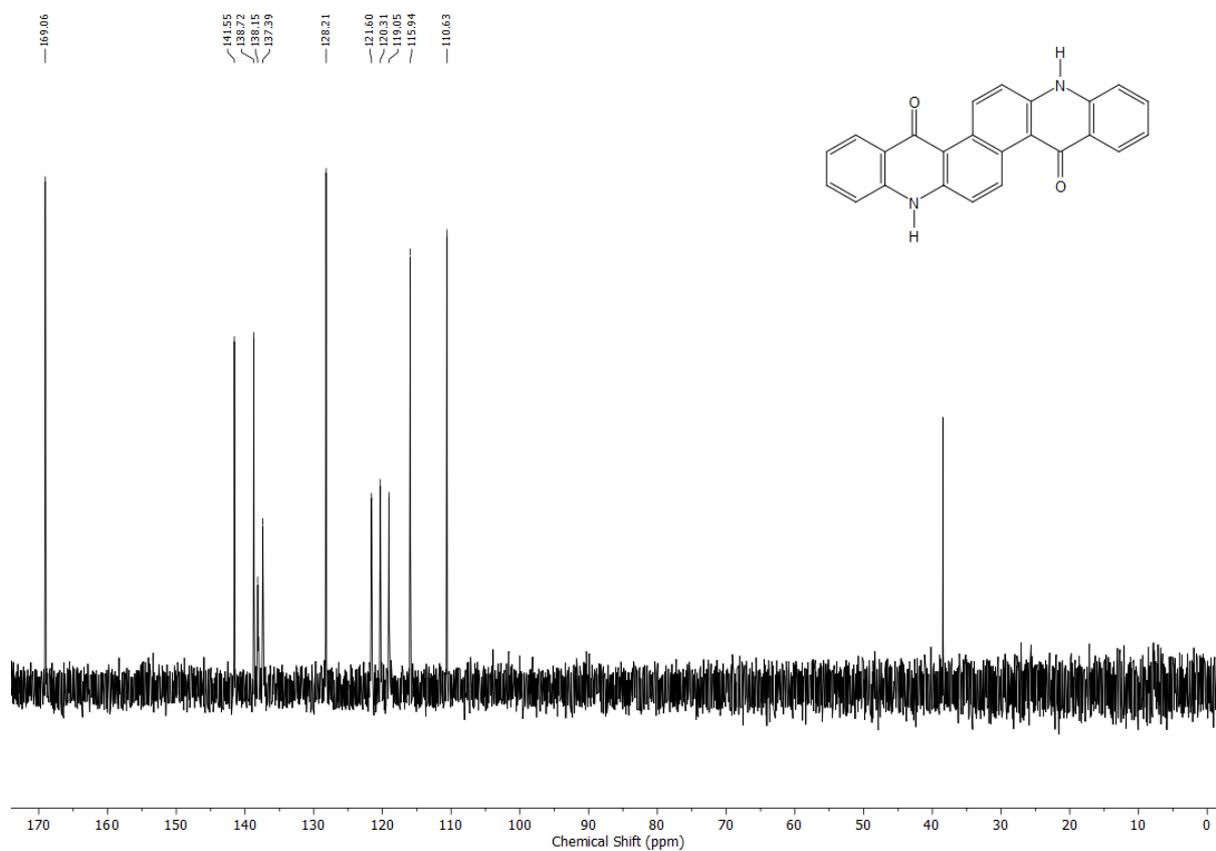


Figure A46.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (101 MHz 95%  $\text{D}_2\text{SO}_4$  / 5%  $\text{D}_2\text{O}$ ) of **95**.

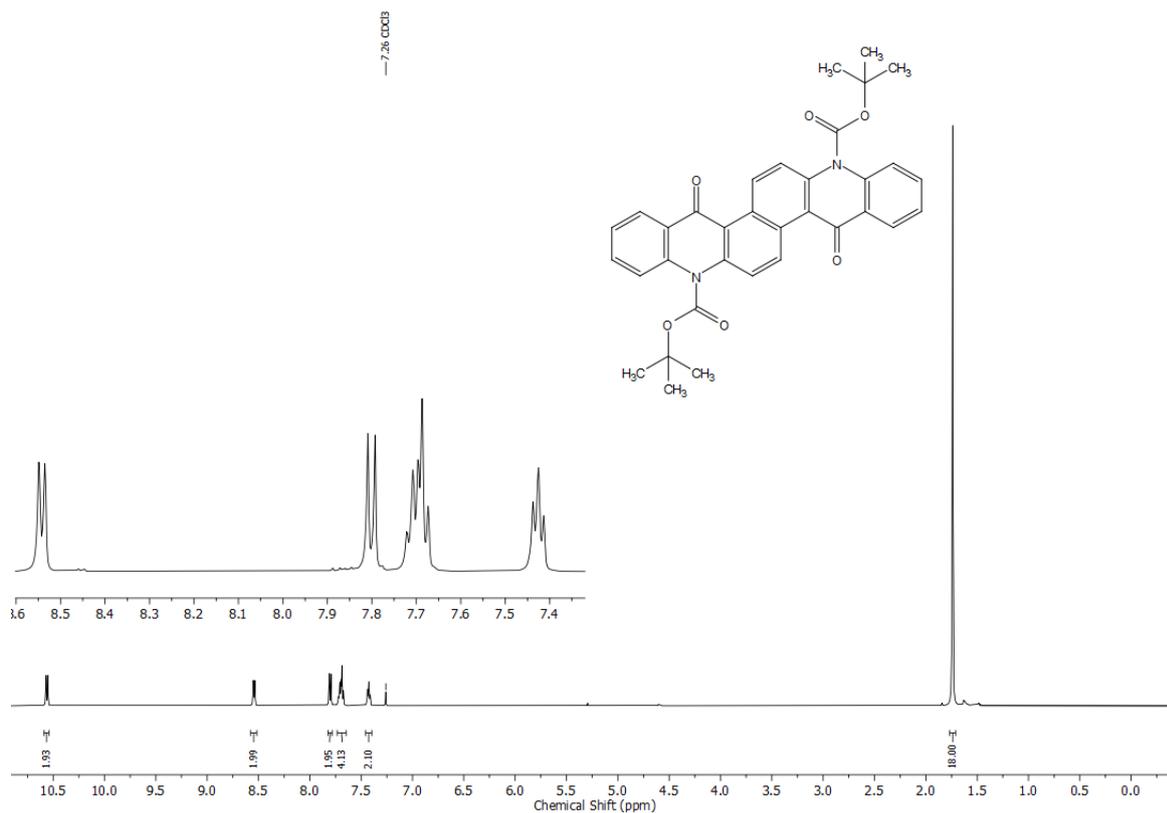


Figure A47. <sup>1</sup>H NMR spectrum (600 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) of **96**.

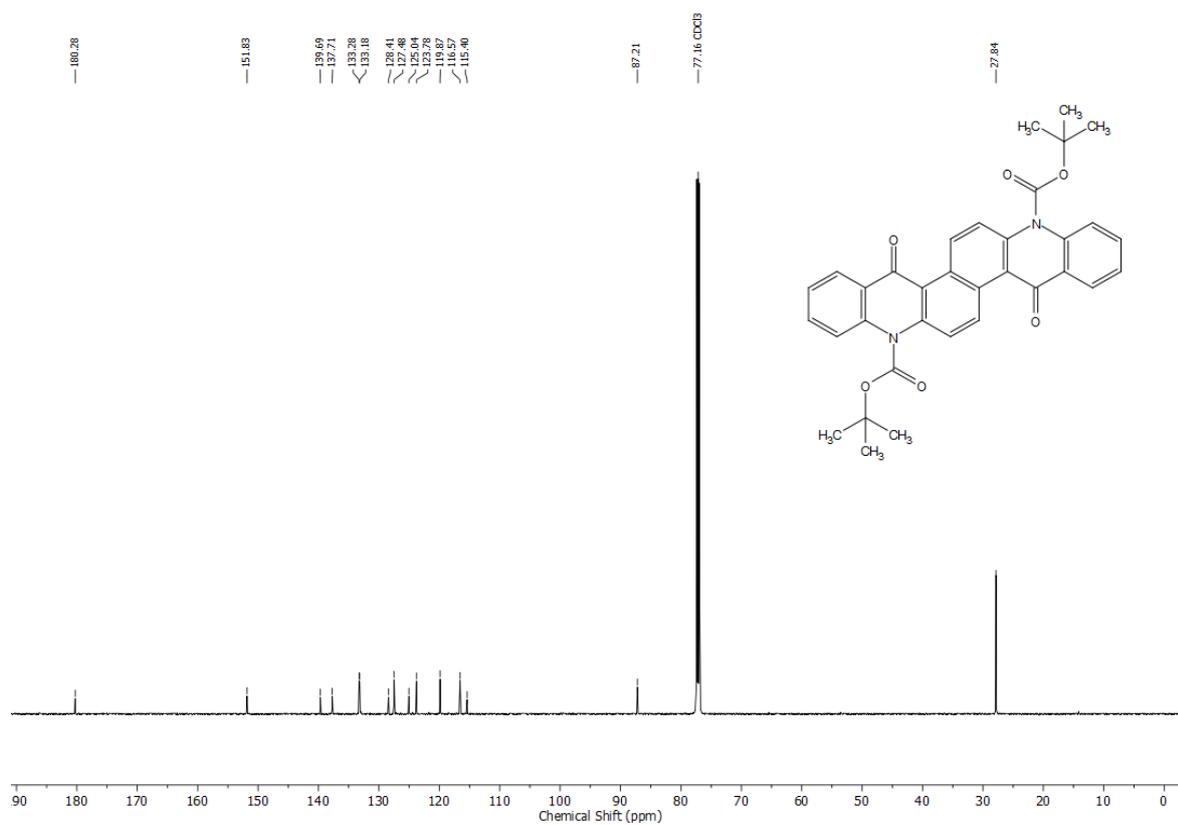


Figure A48. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (151 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) of **96**.

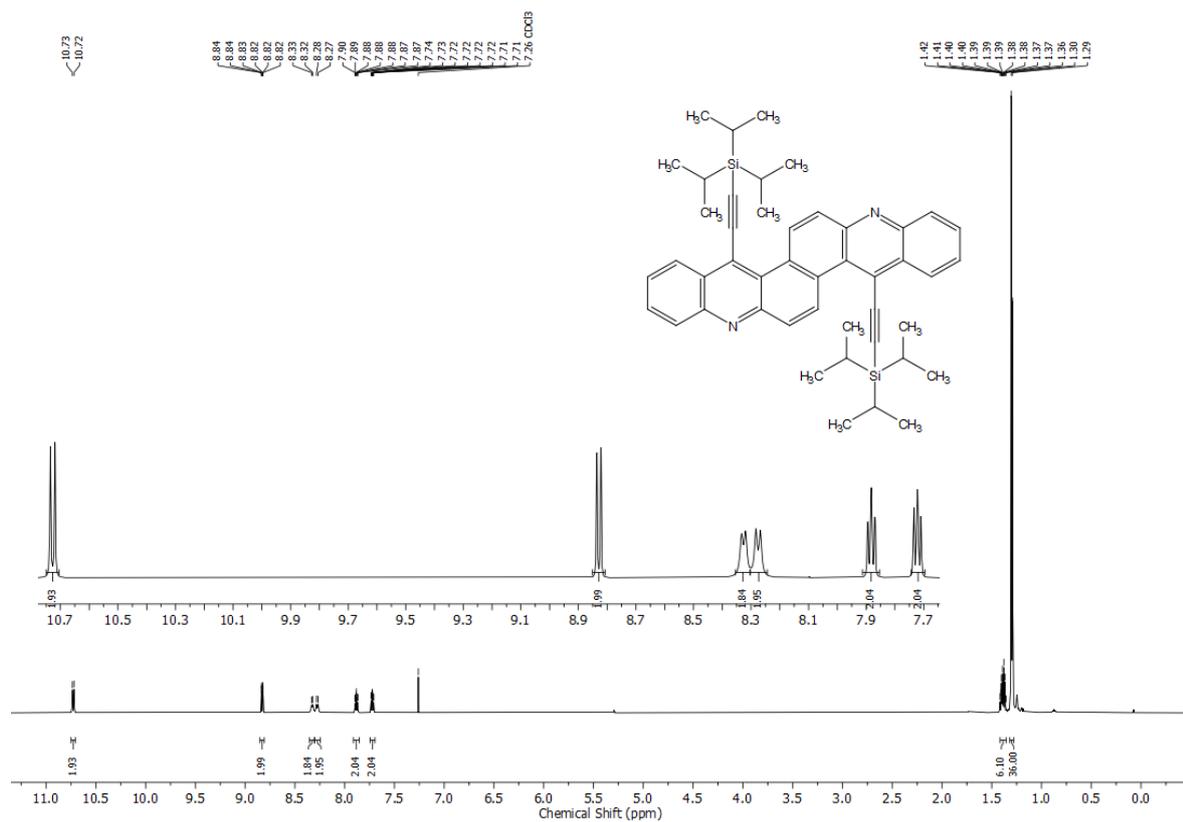


Figure A49.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **5**.

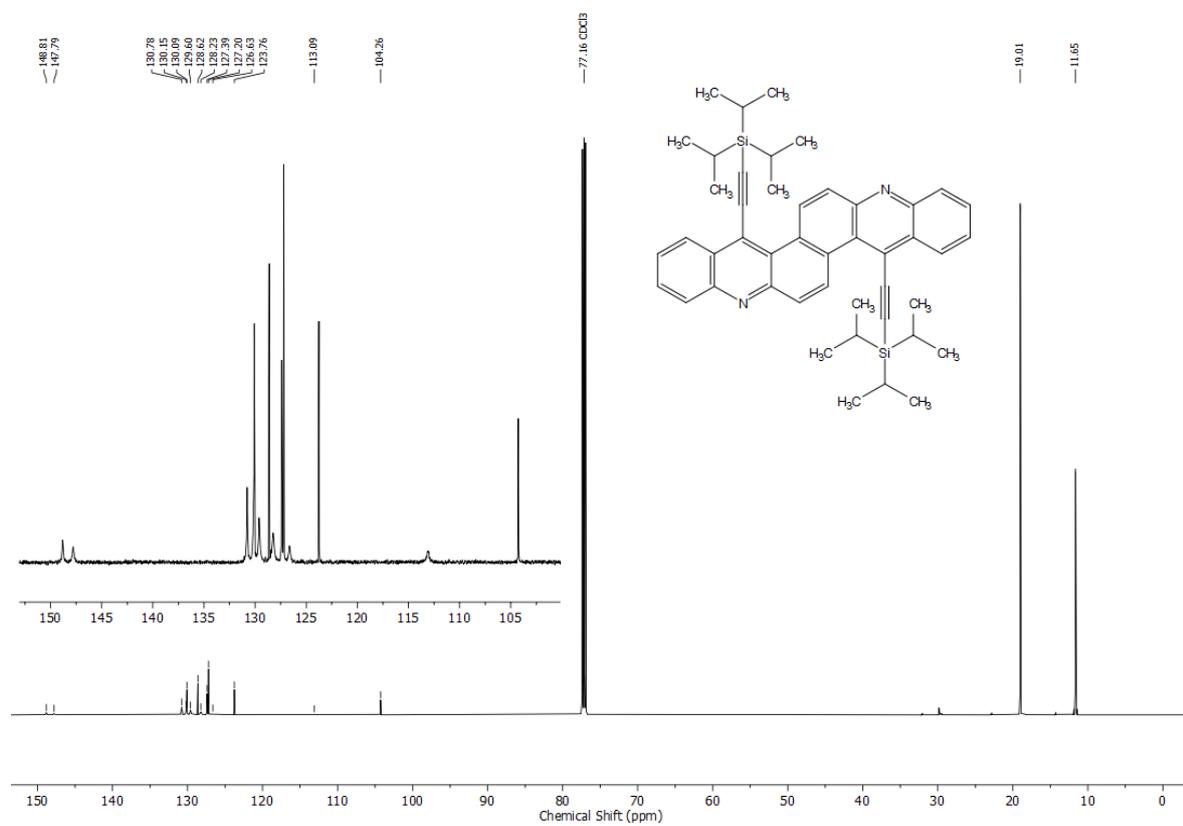


Figure A50.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **5**.

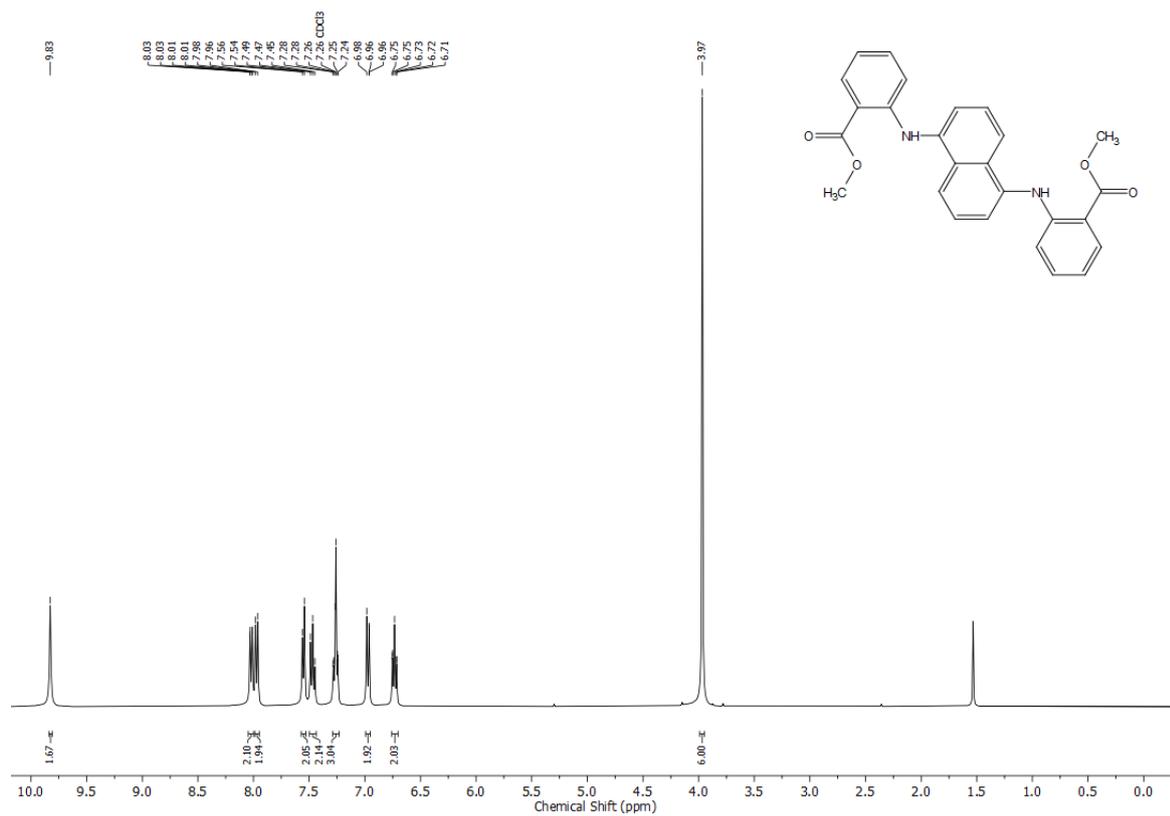


Figure A51. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **98**.

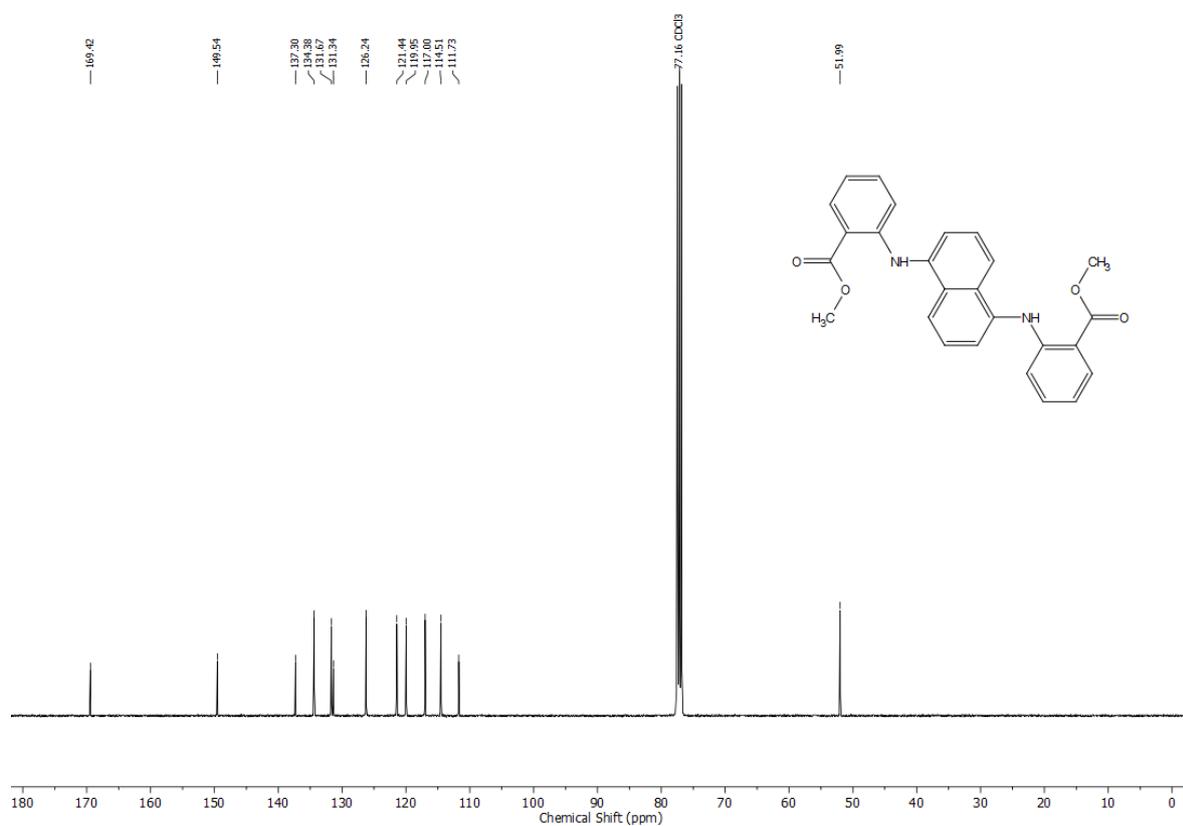


Figure A52. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **98**.

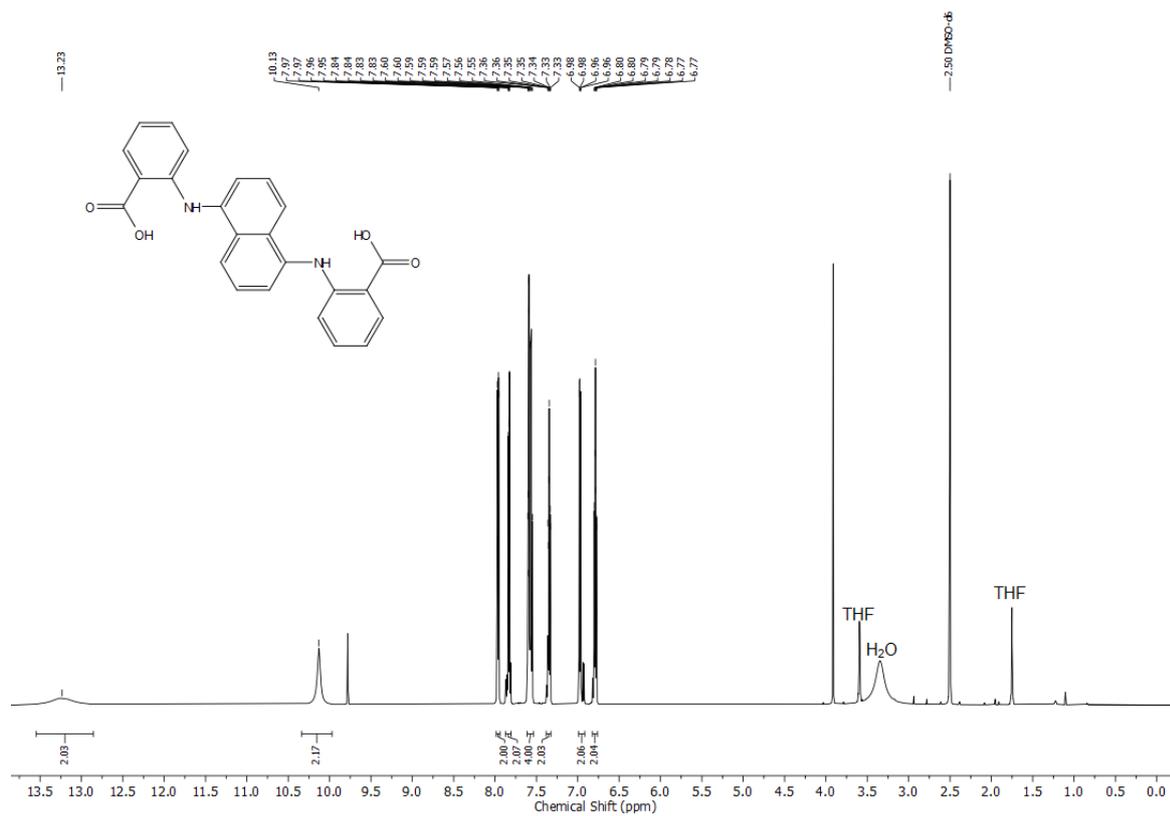


Figure A53. <sup>1</sup>H NMR spectrum (600 MHz, DMSO) of 99.

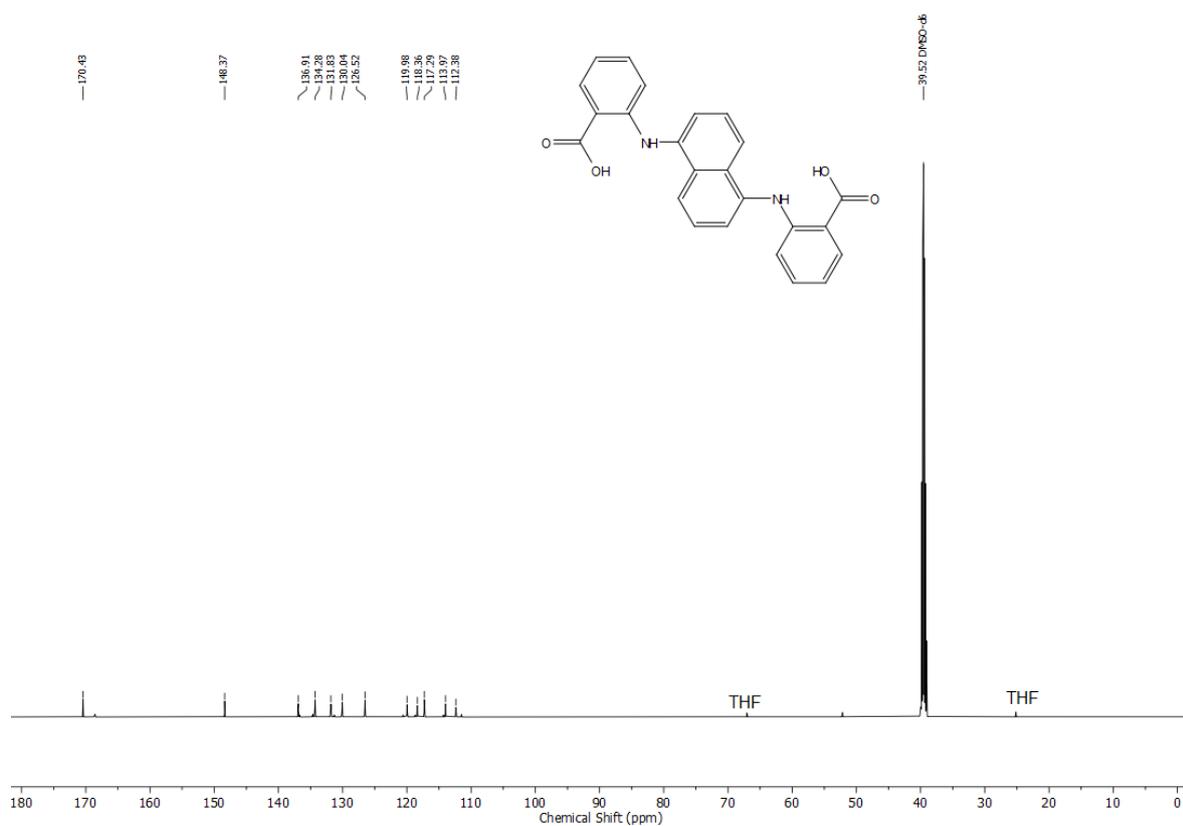


Figure A54. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (151 MHz, DMSO) of 99.

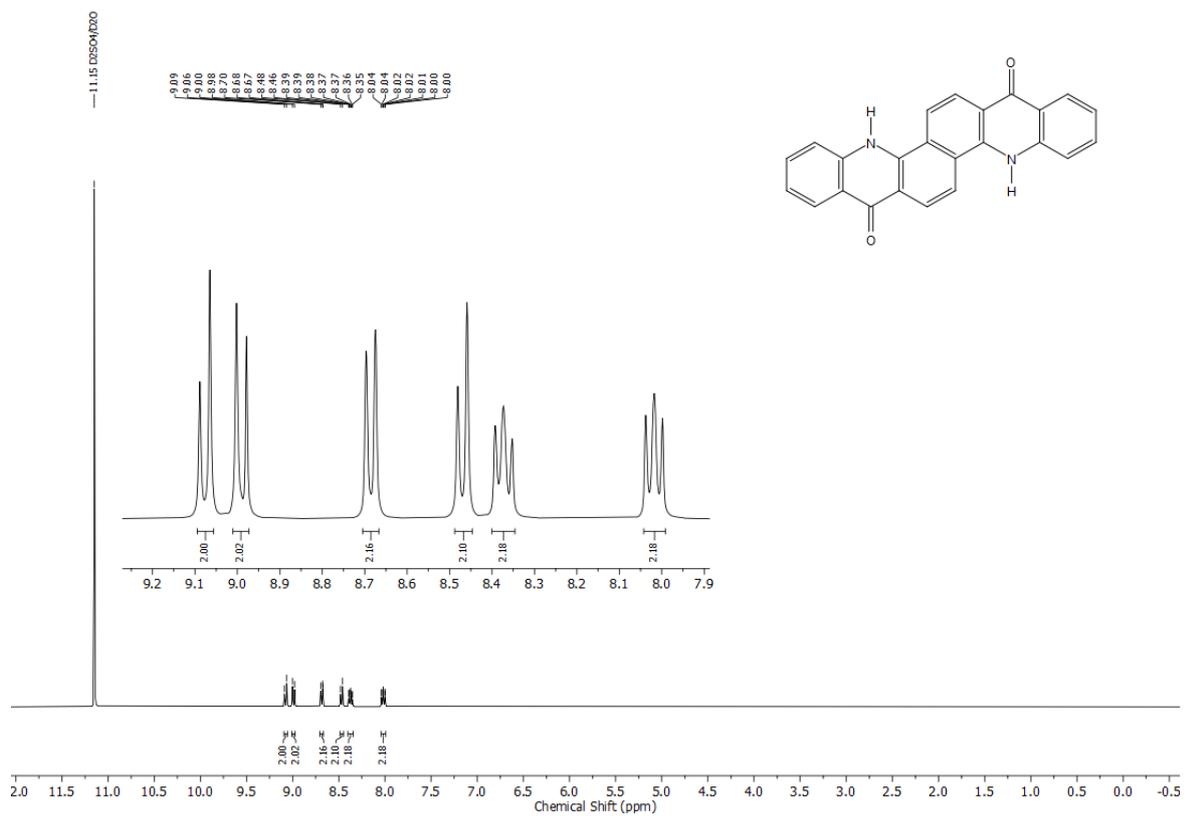


Figure A55. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) of **100**.

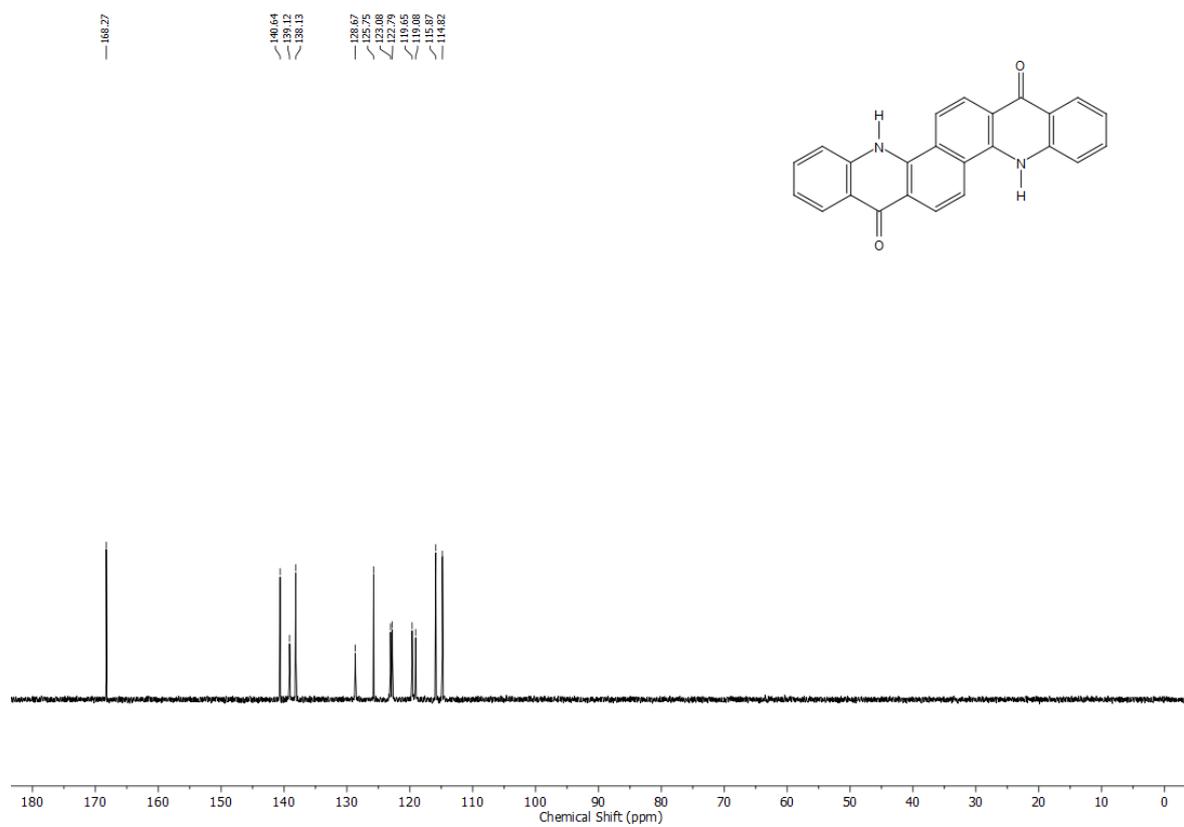


Figure A56. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (101 MHz, D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) of **100**.

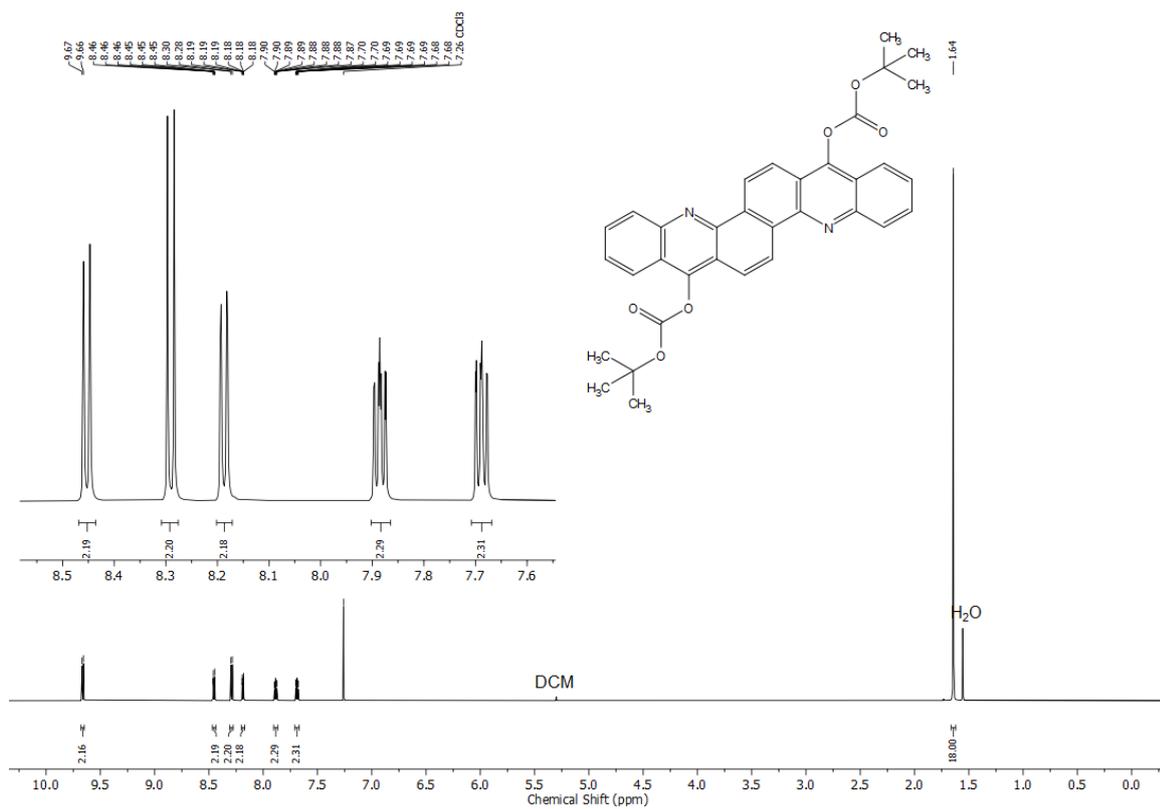


Figure A57. <sup>1</sup>H NMR spectrum (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **101a**.

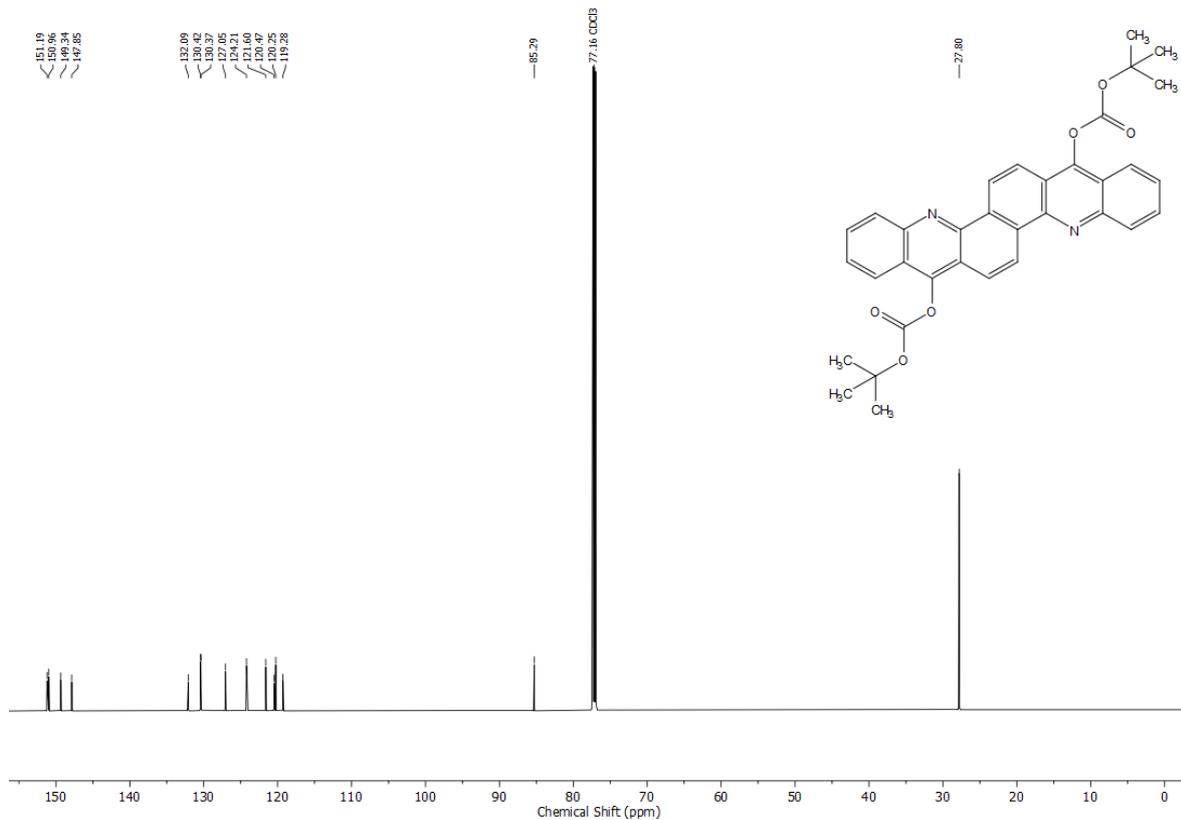


Figure A58. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **101a**.

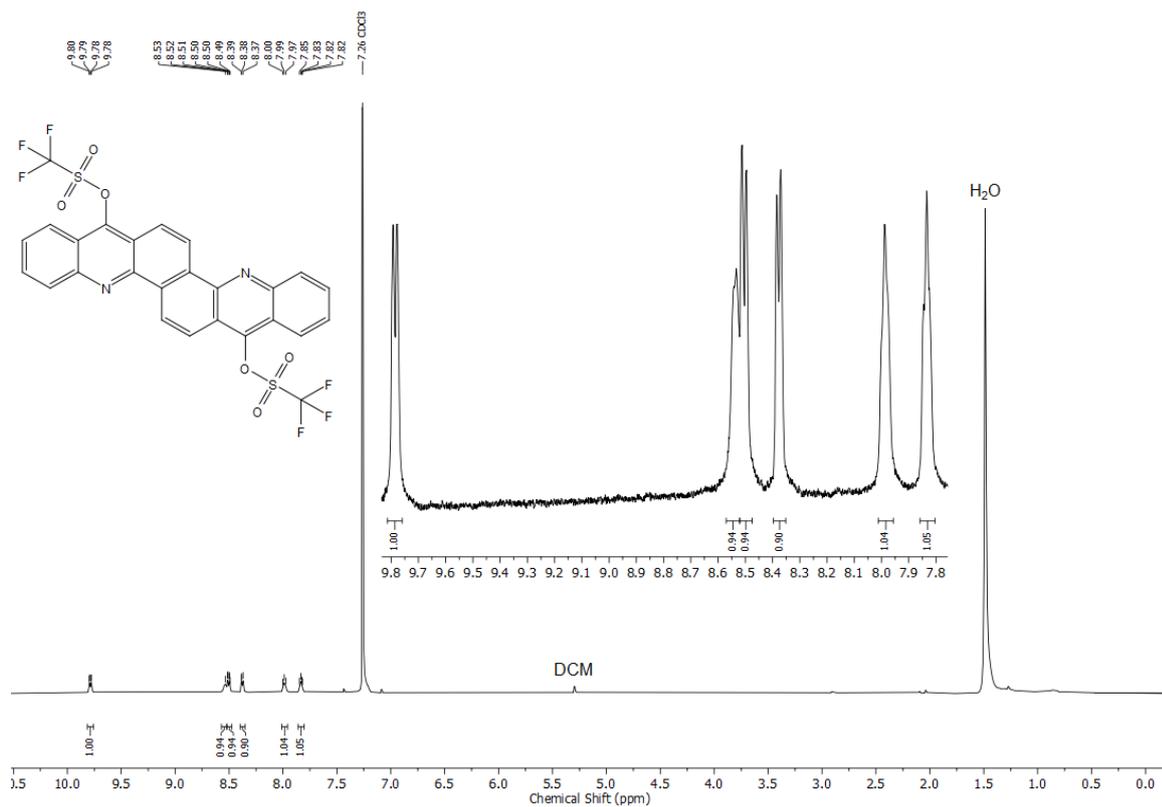


Figure A59. <sup>1</sup>H NMR spectrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **101b**.

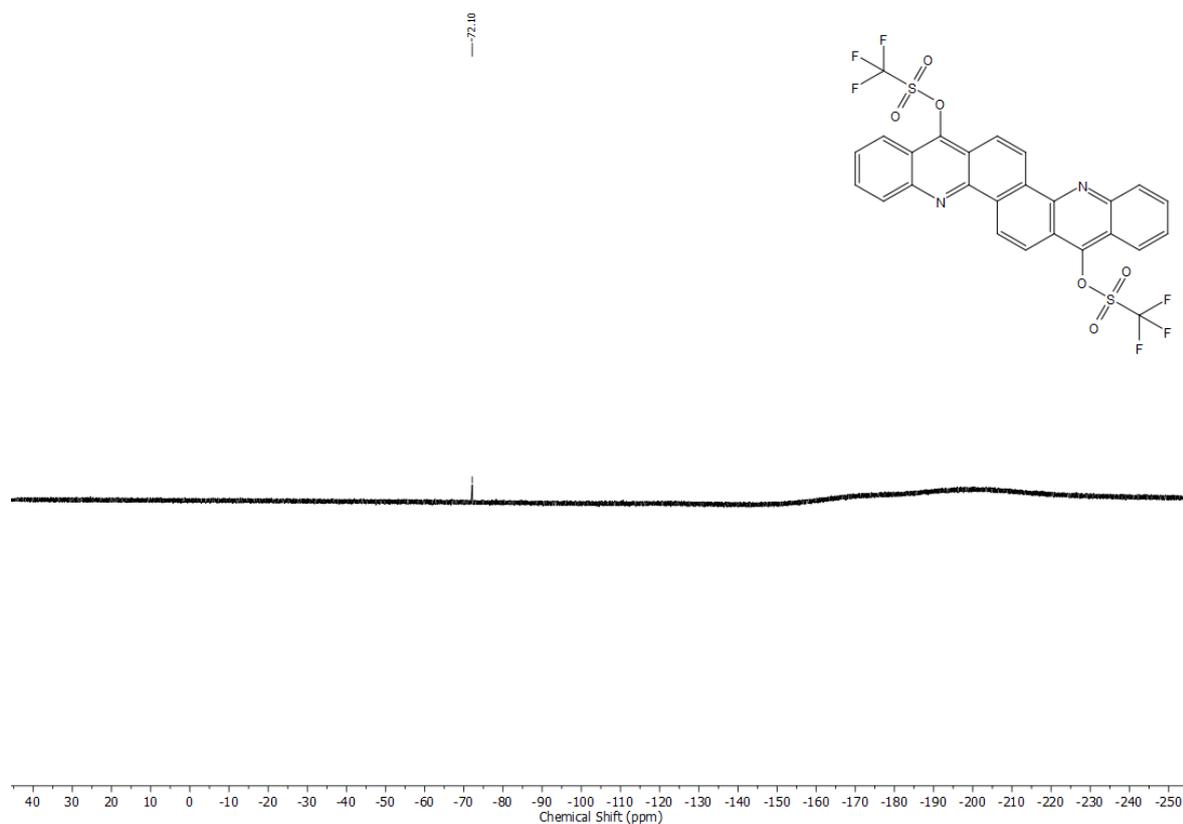


Figure A60. <sup>13</sup>C NMR spectrum (283 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **101b**.

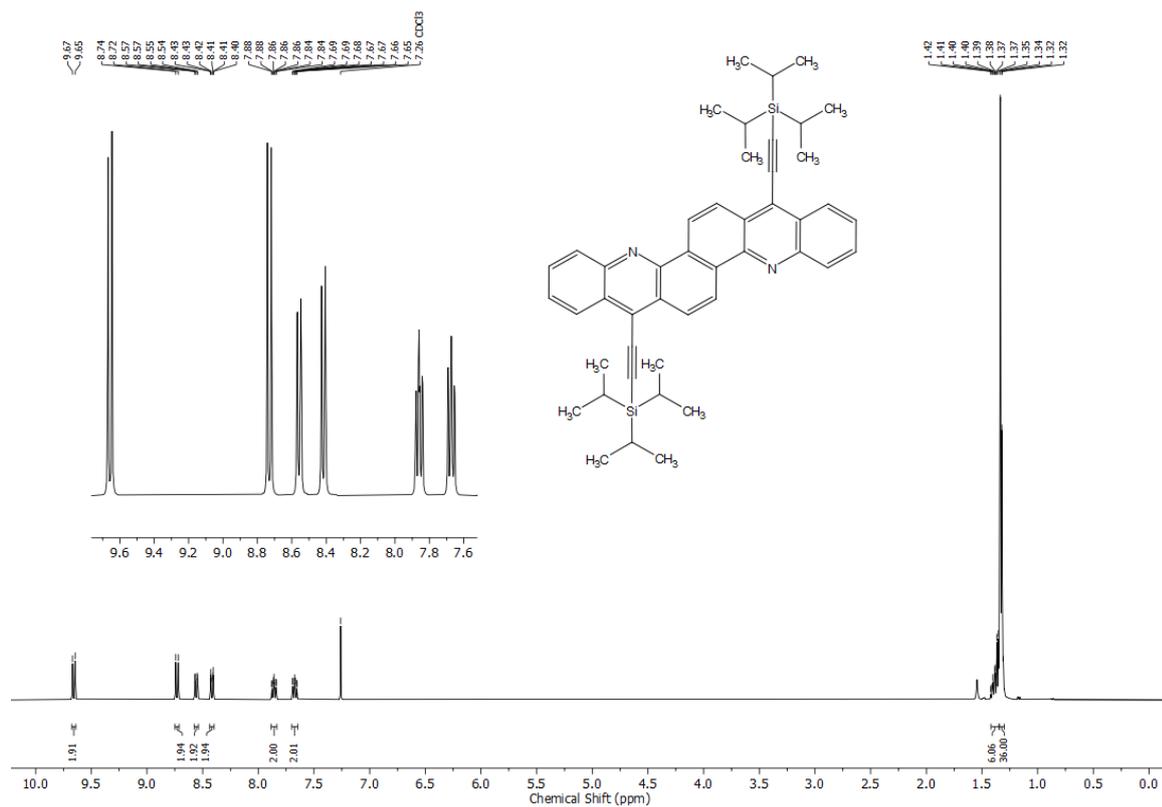


Figure A61. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 6.

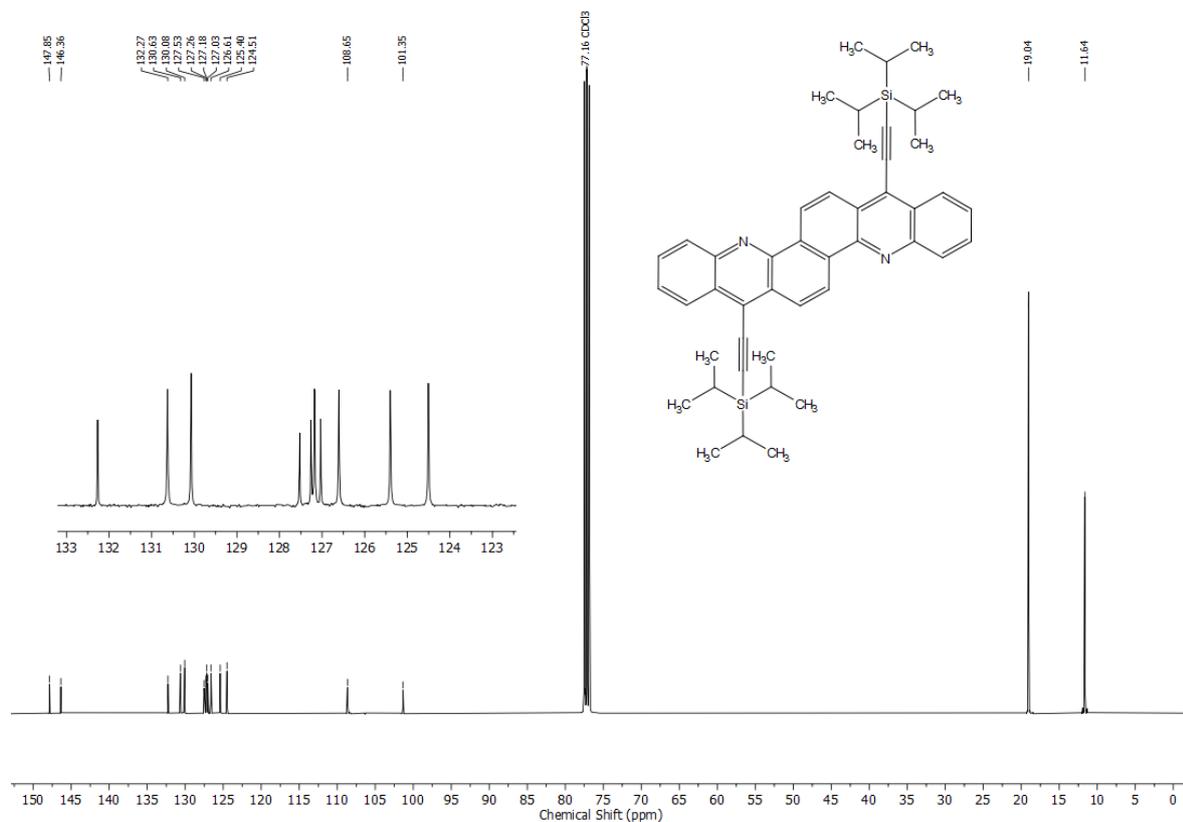


Figure A62. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 6.

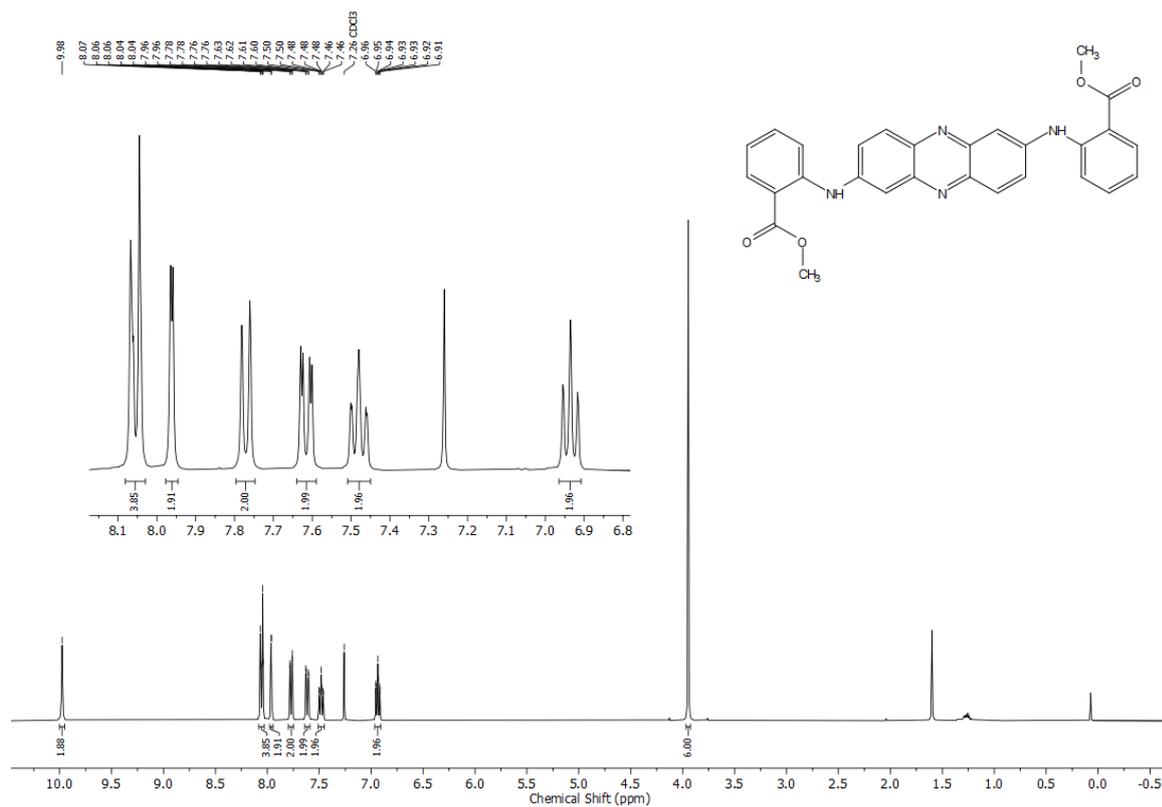


Figure A63.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **128**.

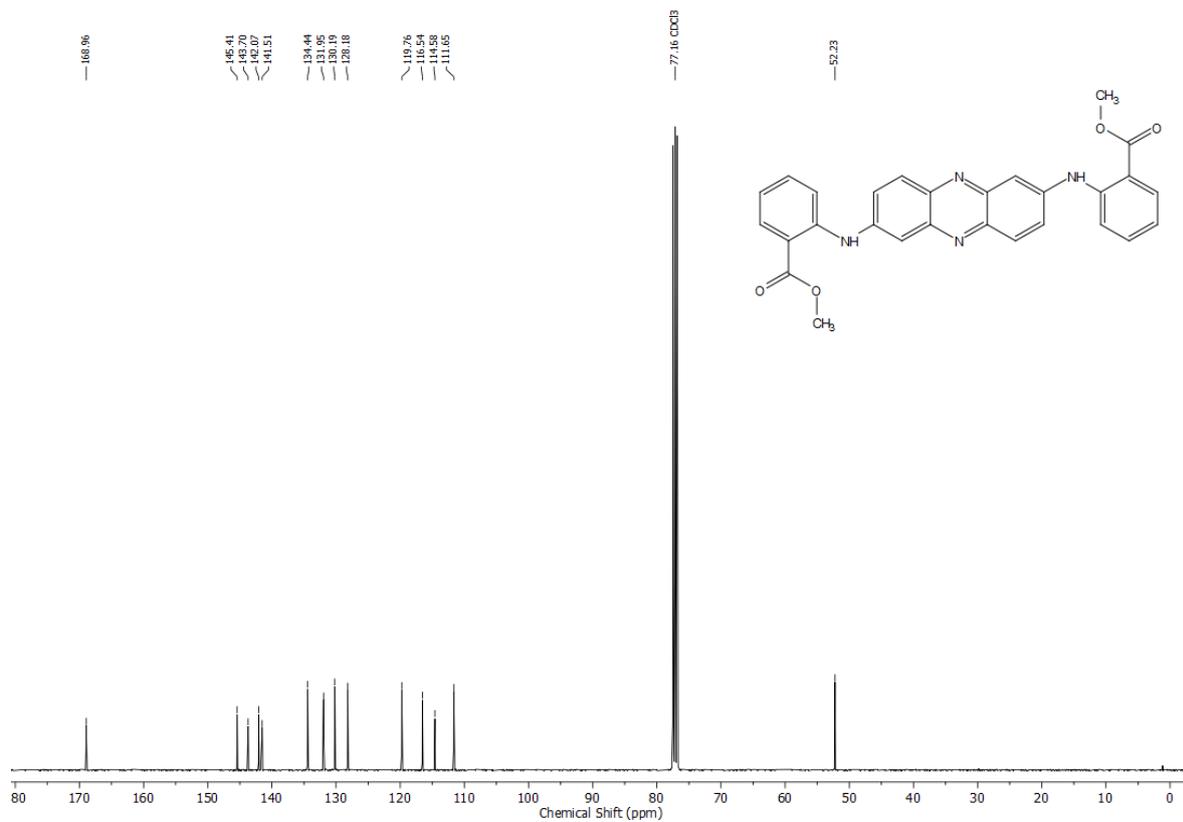


Figure A64.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **128**.

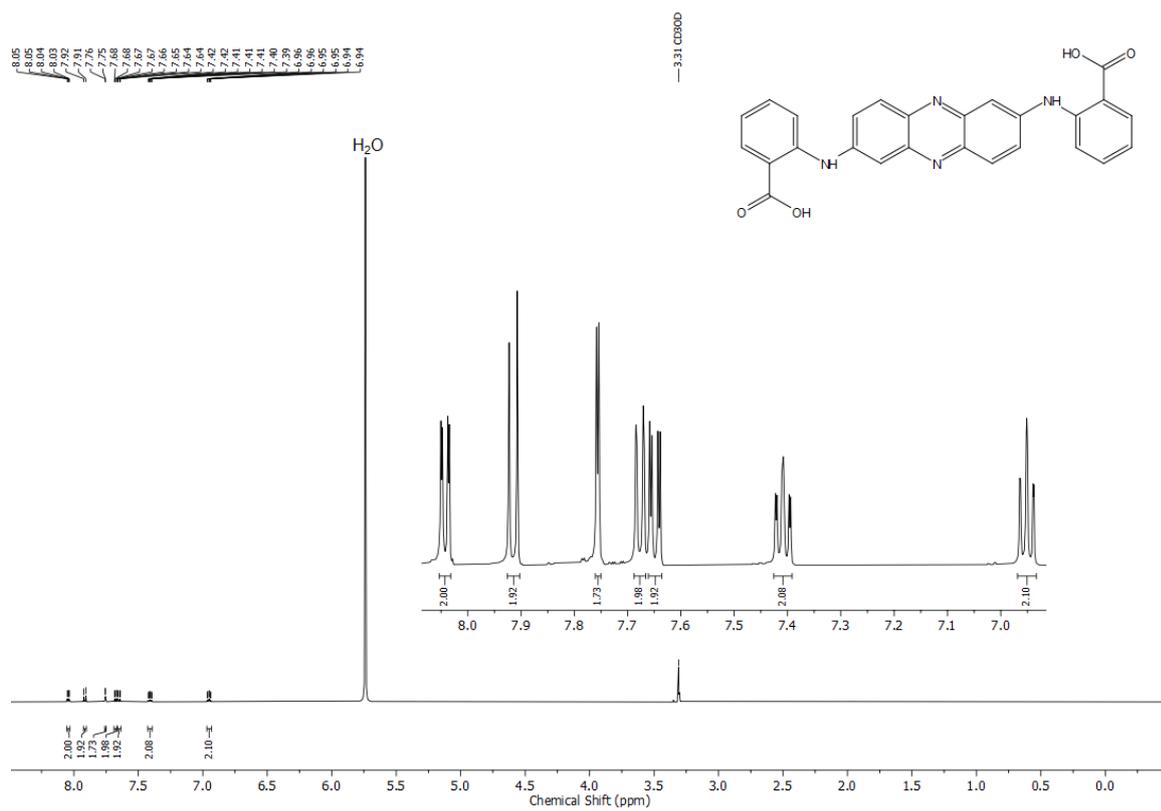


Figure A65. <sup>1</sup>H NMR spectrum (600 MHz, MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD]) of **129**.

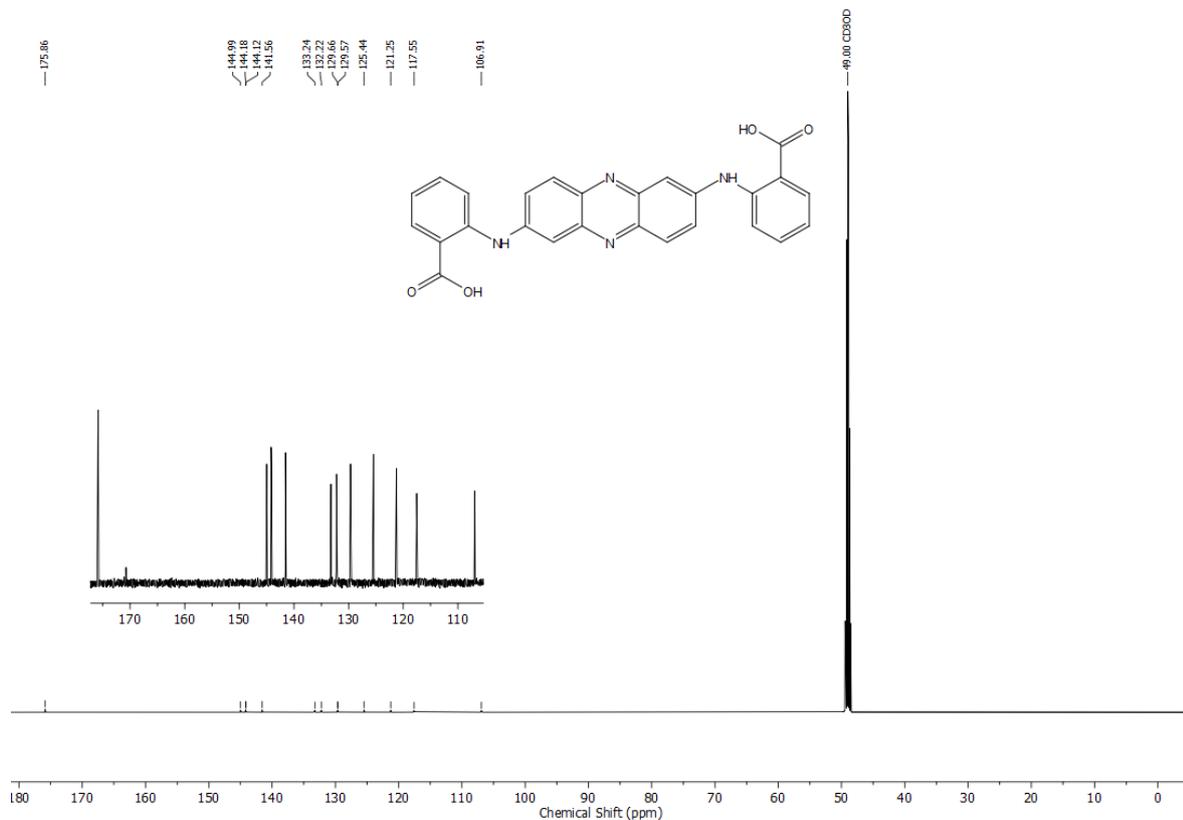


Figure A66. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (151 MHz, MeOD/10% [D<sub>2</sub>O 30% w/w NaOD]) of **129**.

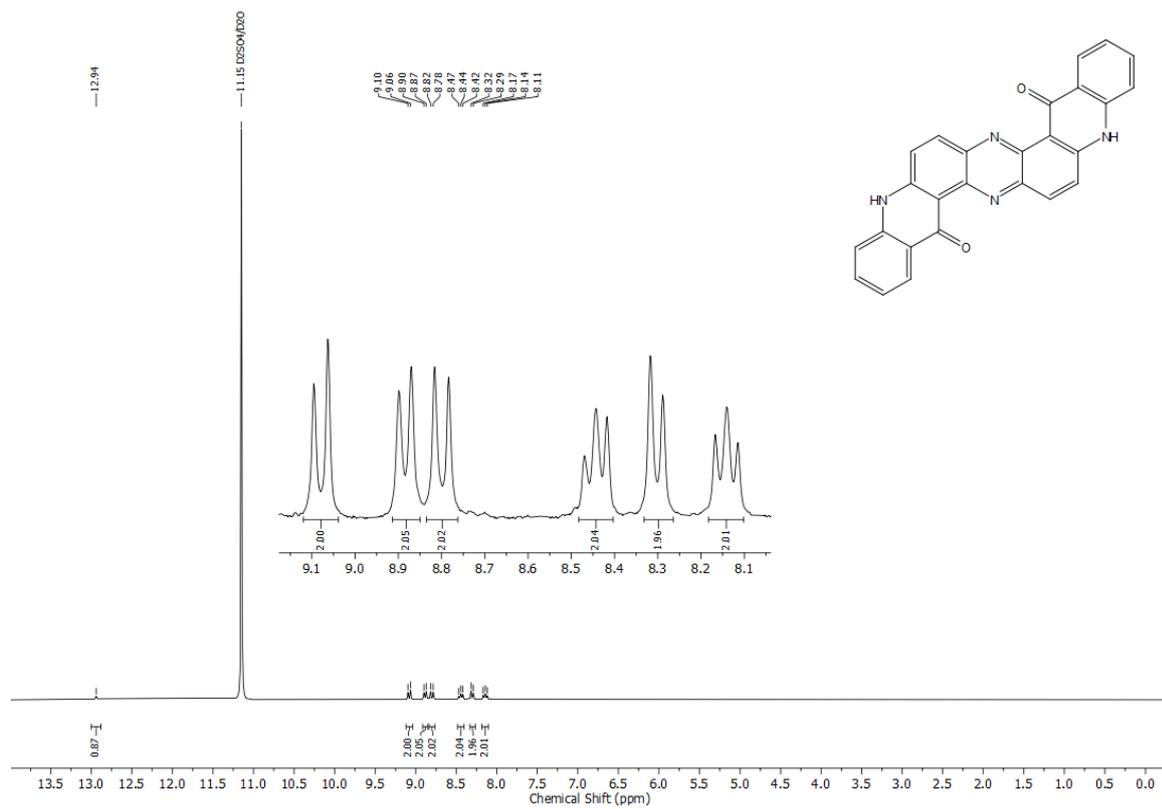


Figure A67.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ ) of **130**.

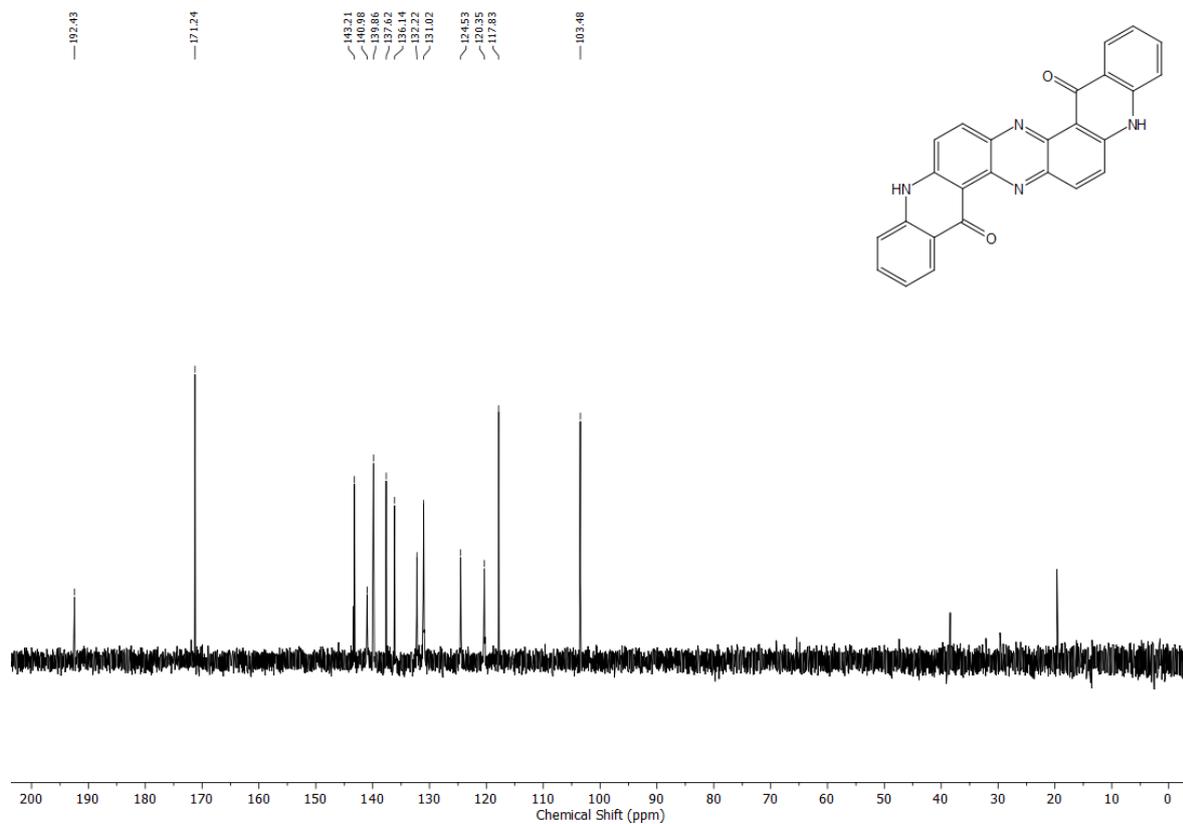


Figure A68.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ ) of **130**.

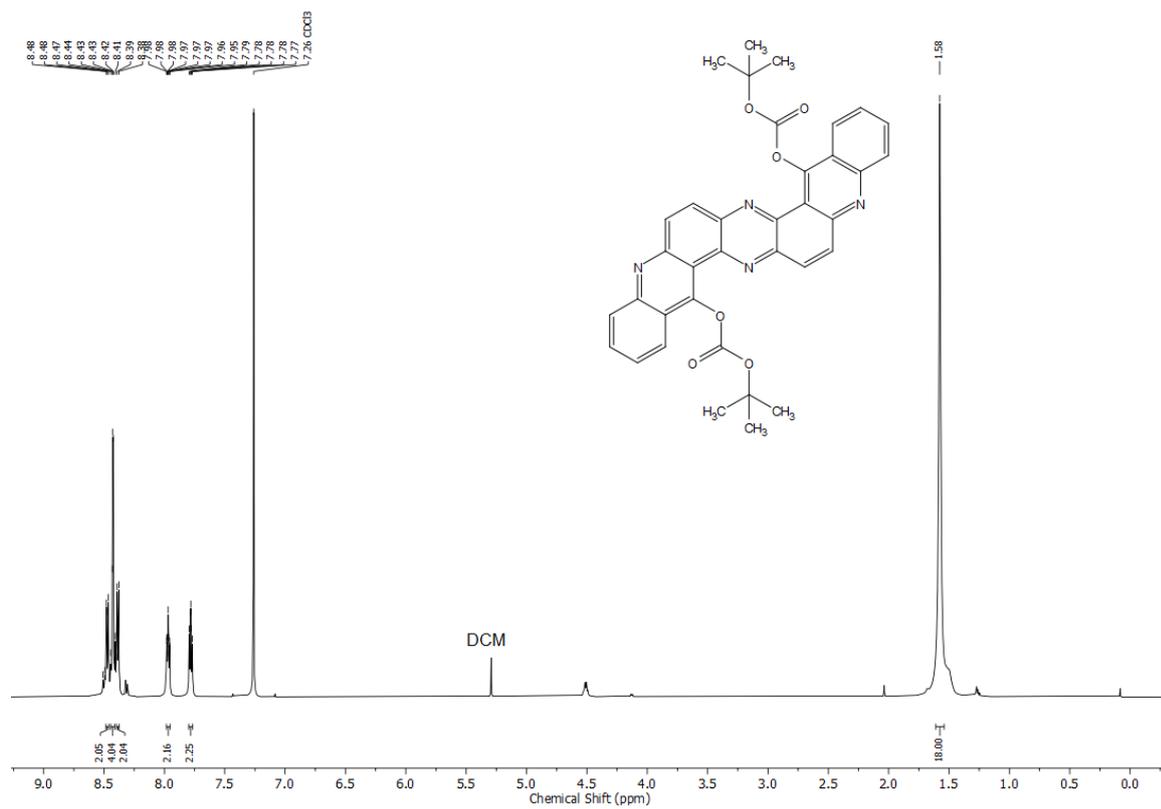


Figure A69.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **131**.

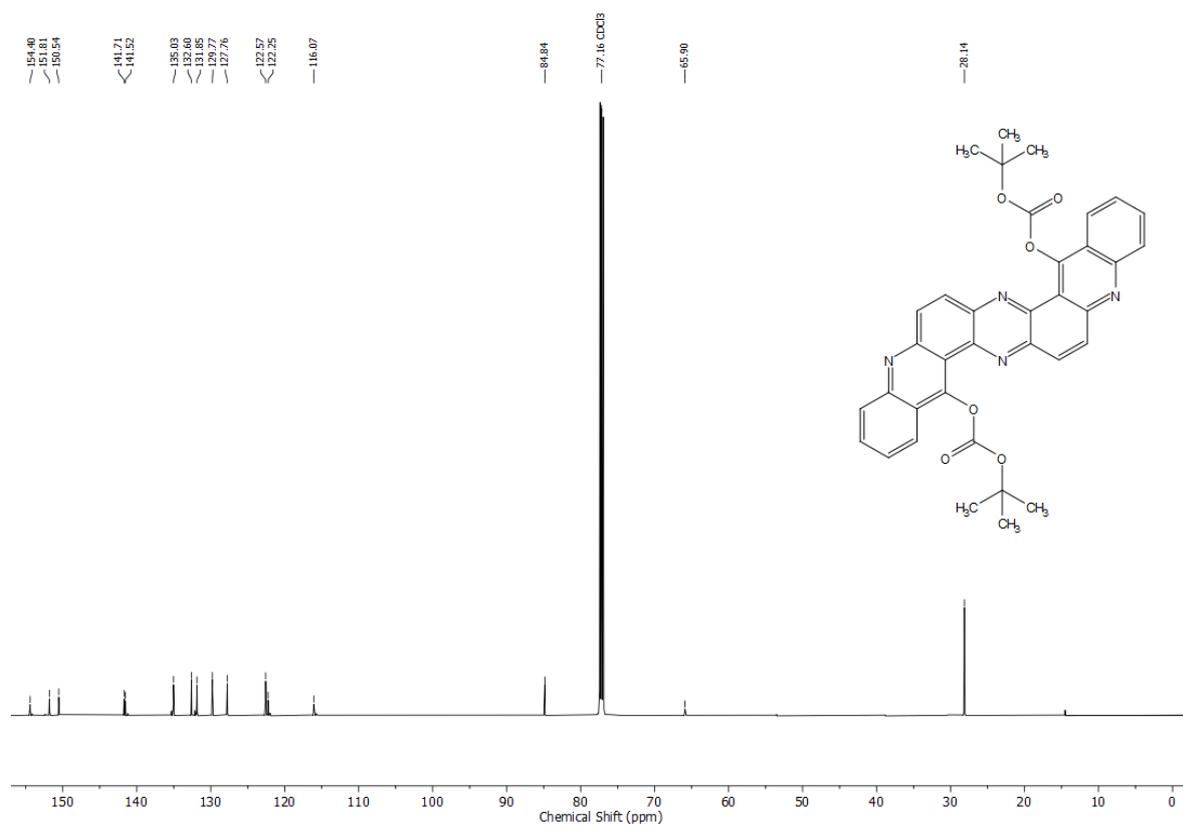


Figure A70.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **131**.

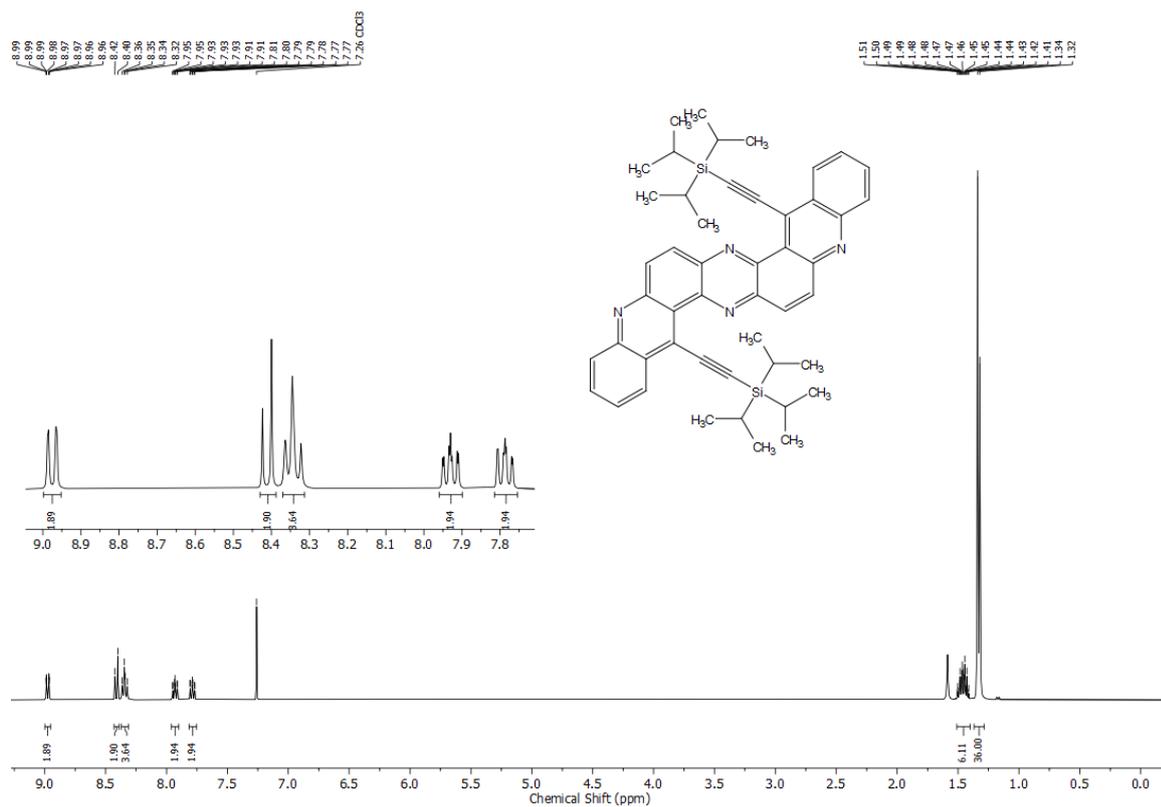


Figure A71.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **90**.

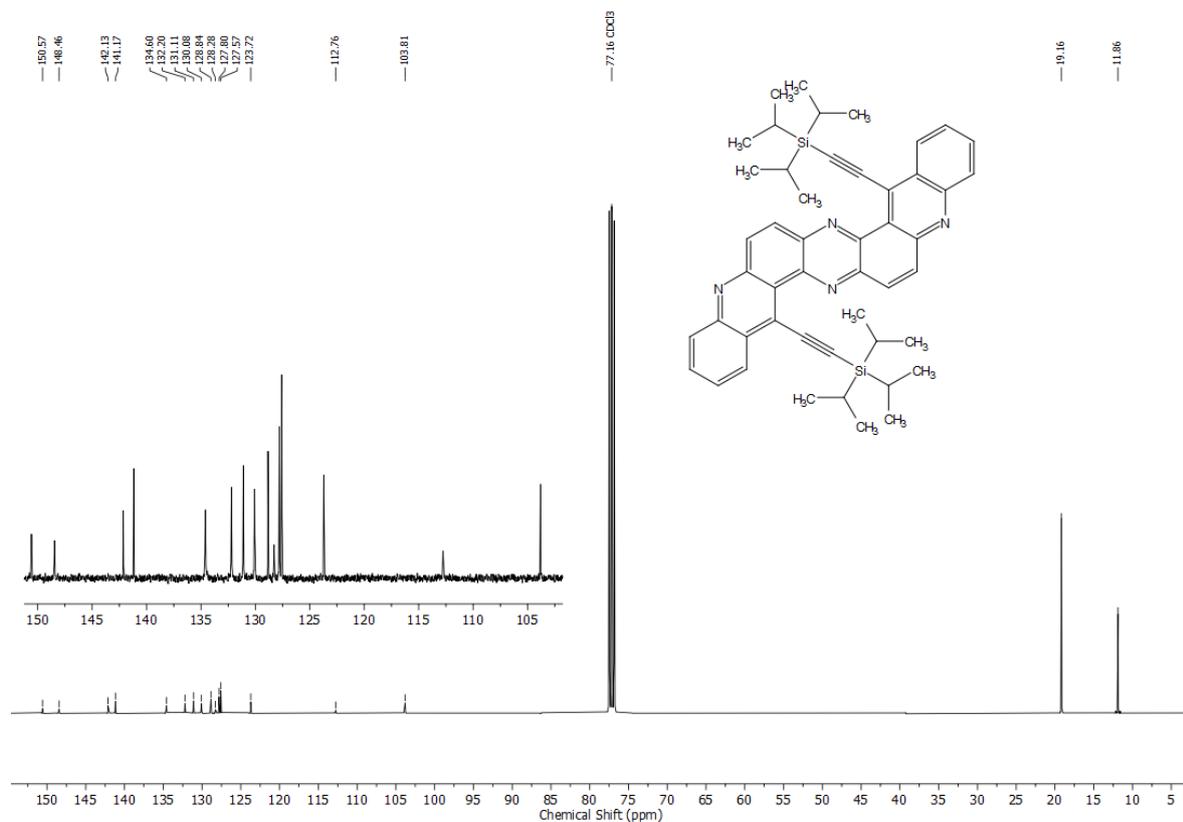


Figure A72.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **90**.

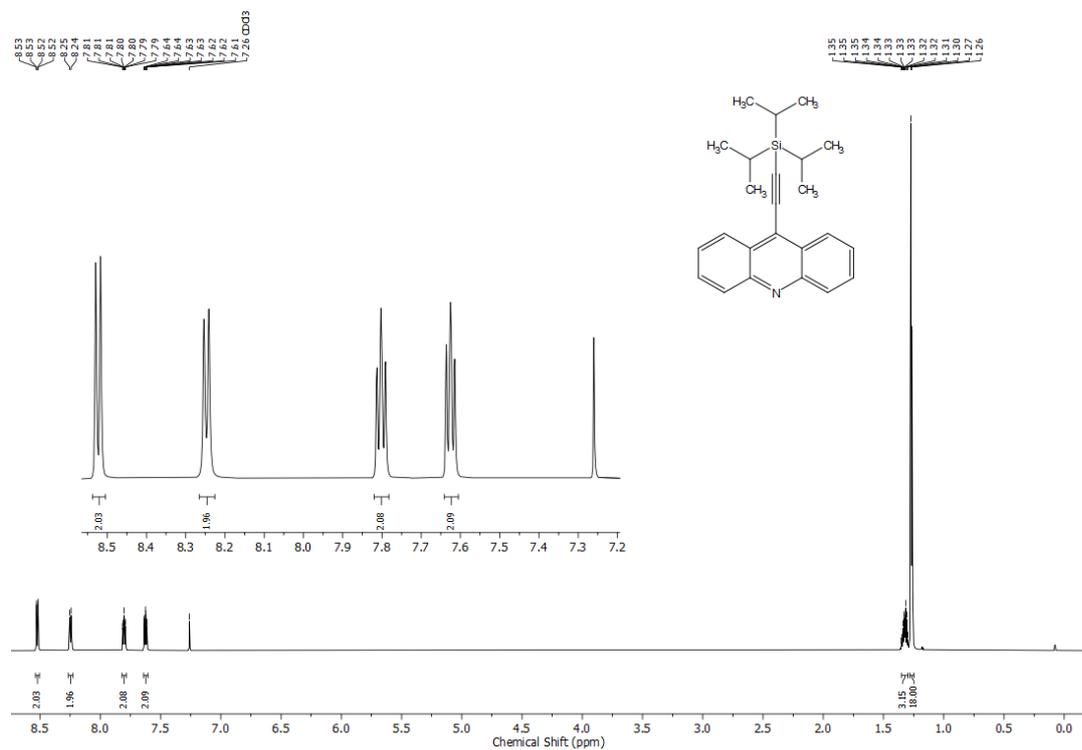


Figure A73. <sup>1</sup>H NMR spectrum (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 91.

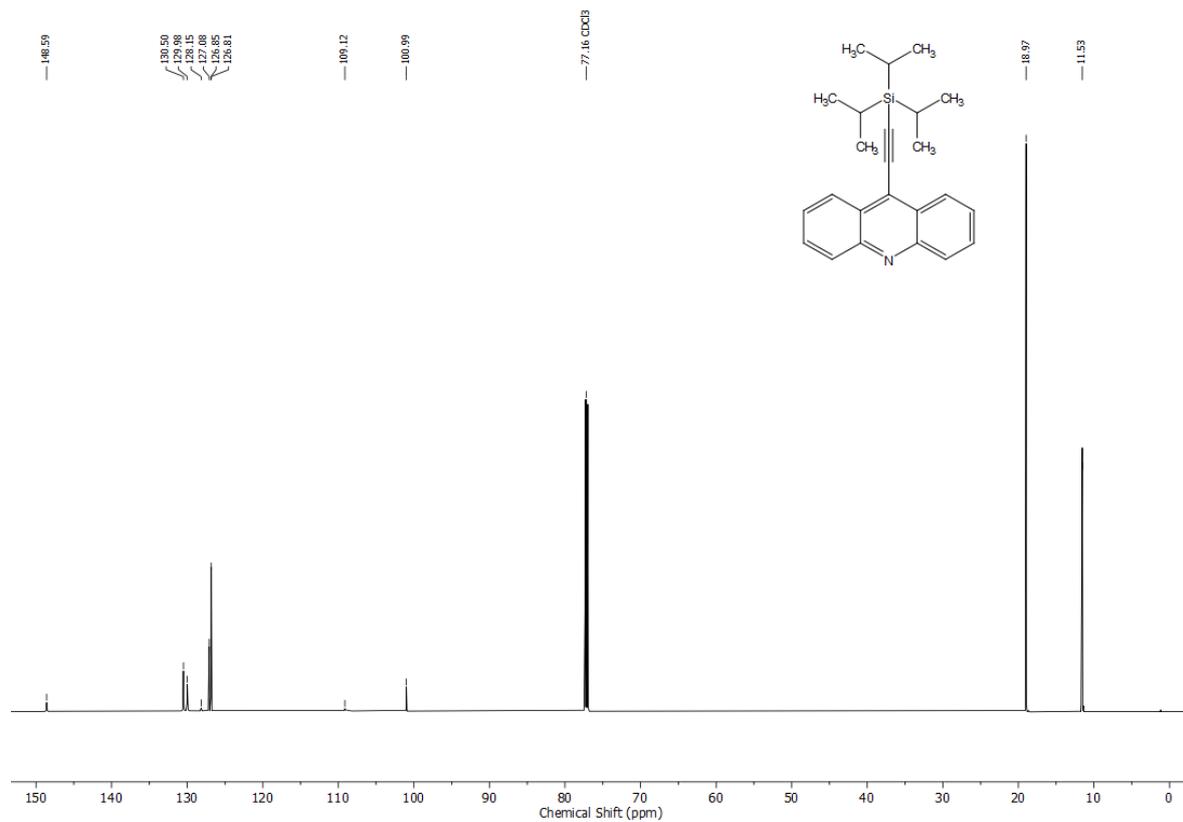


Figure A74. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 91.

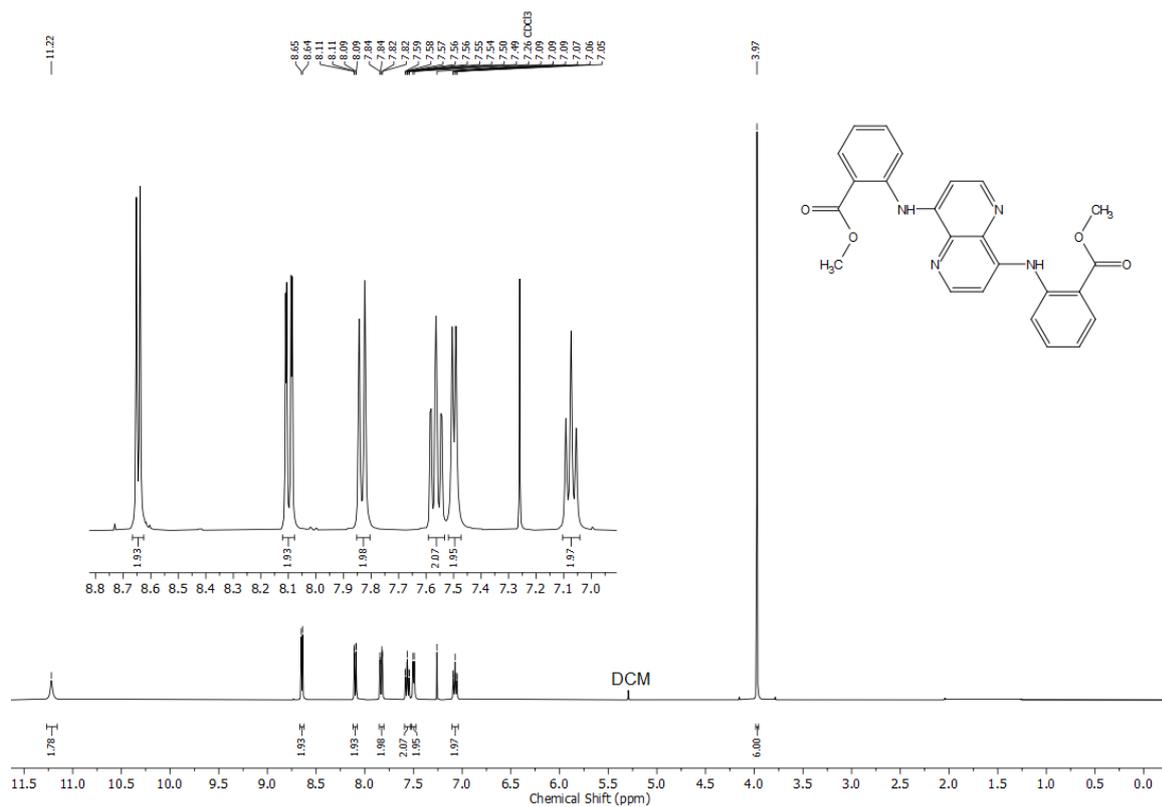


Figure A75. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **A1**.

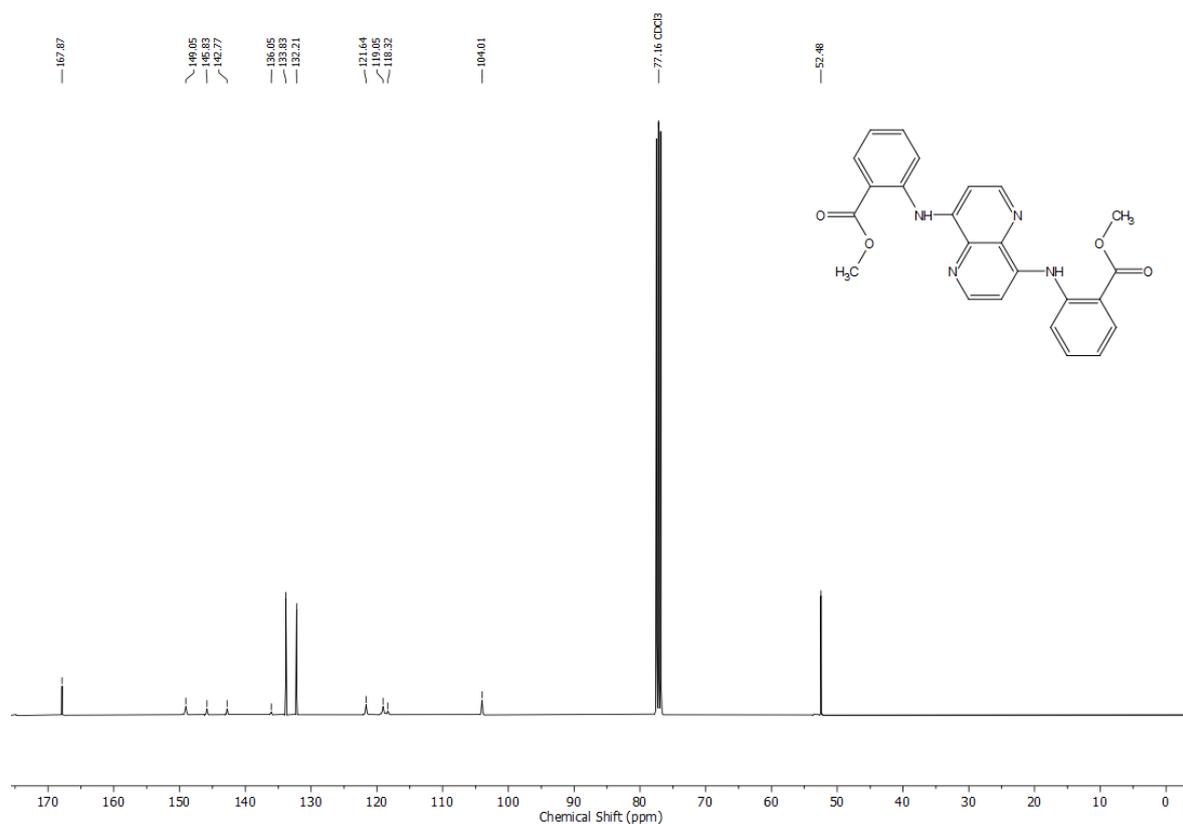


Figure A76. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **A1**.

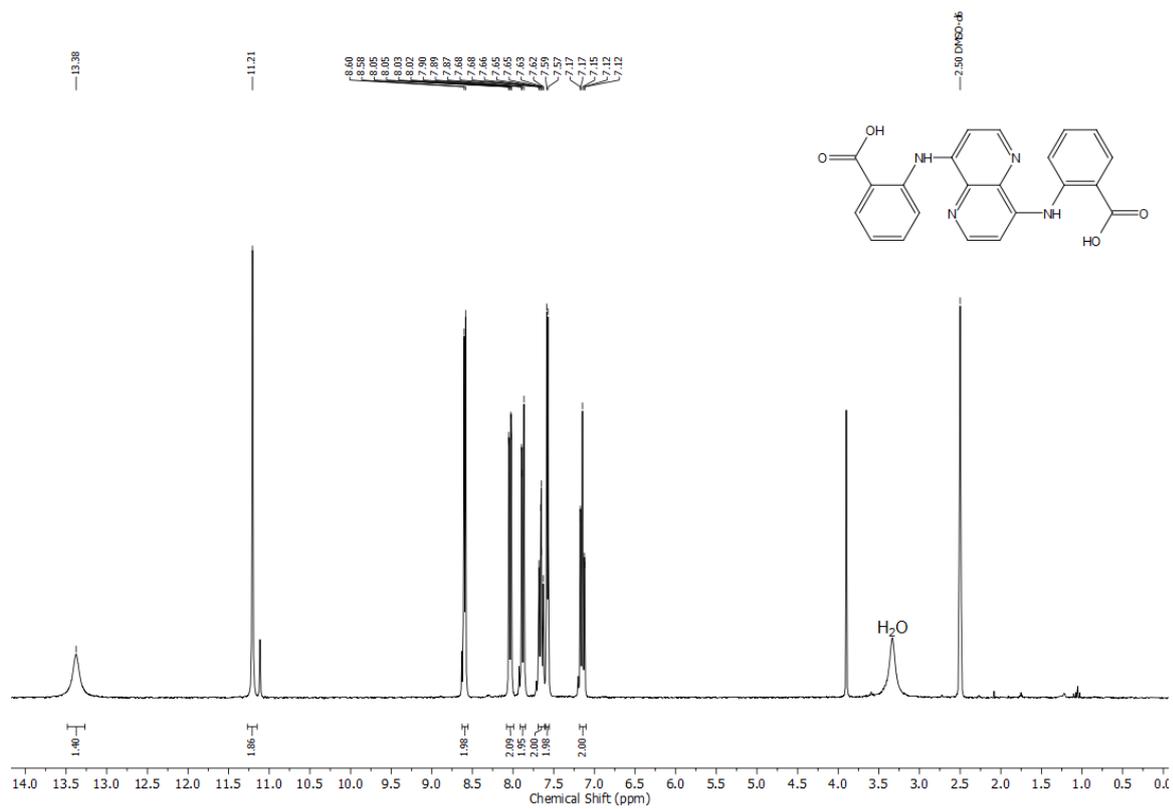


Figure A77. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, DMSO) of A2.

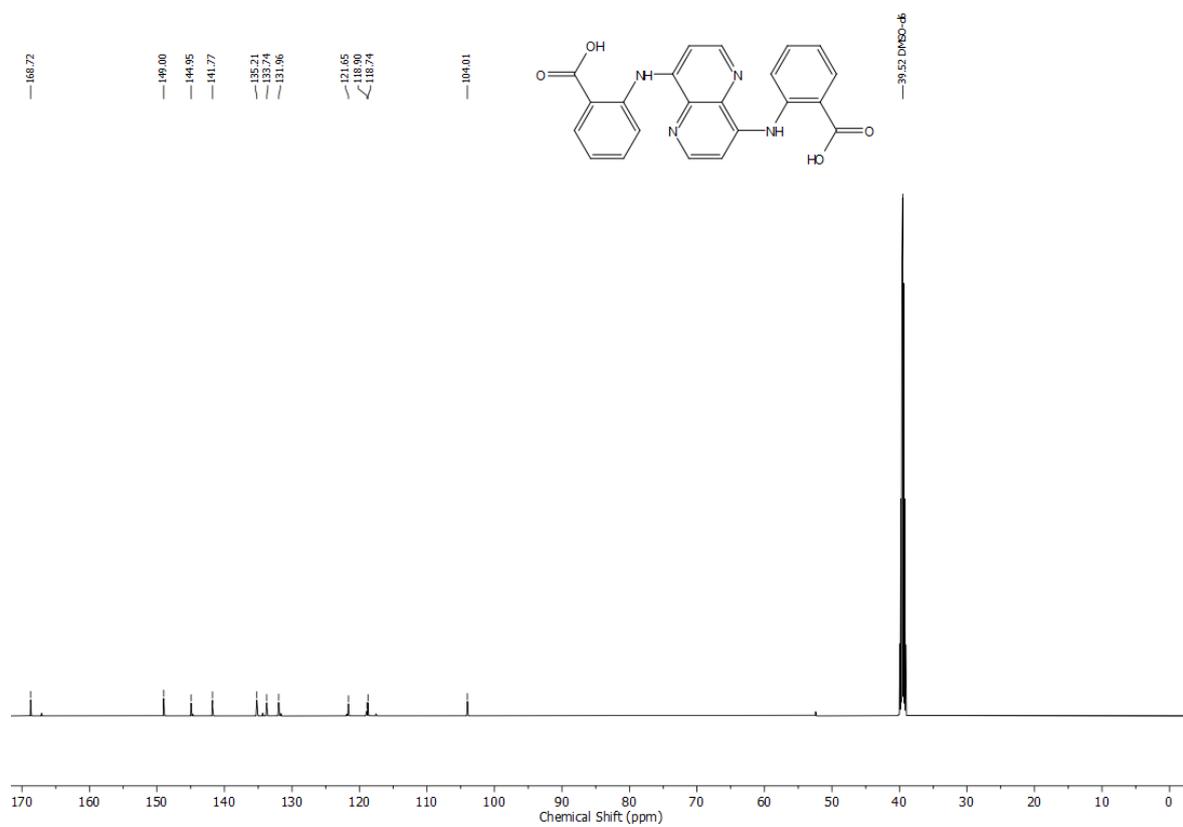


Figure A78. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (151 MHz, DMSO) of A2.

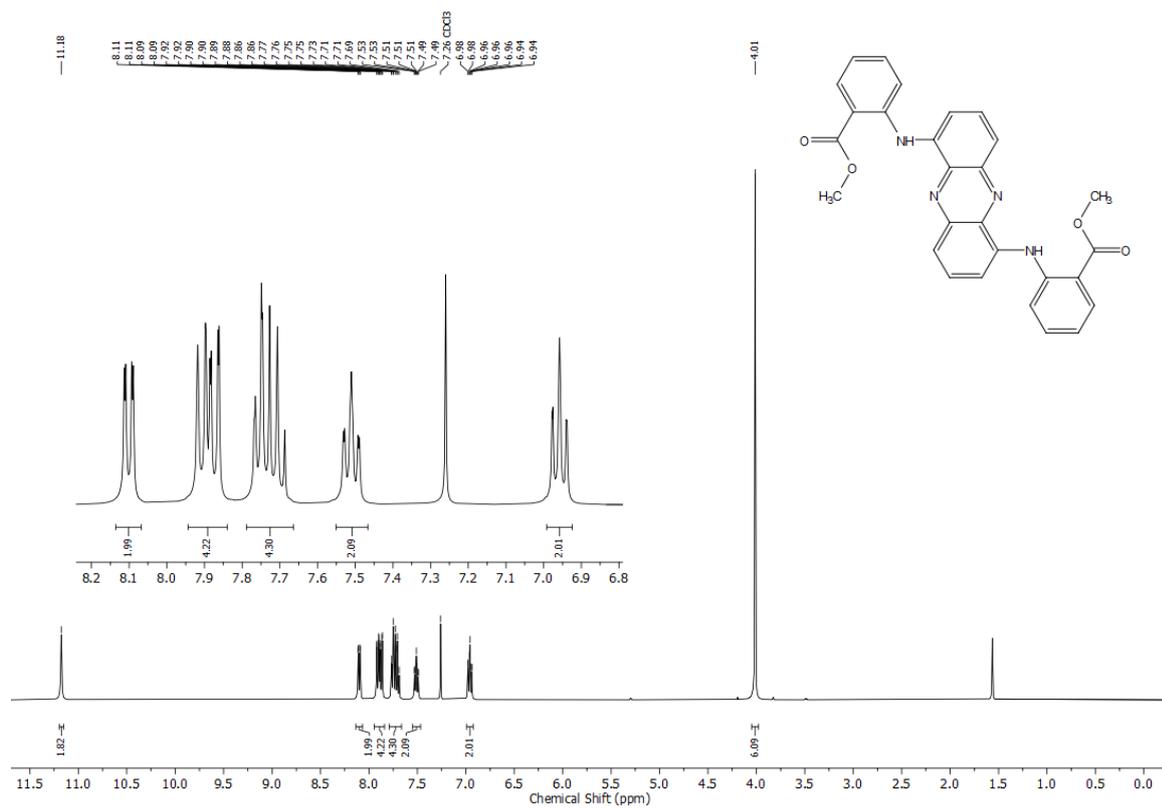


Figure A79. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **A3**.

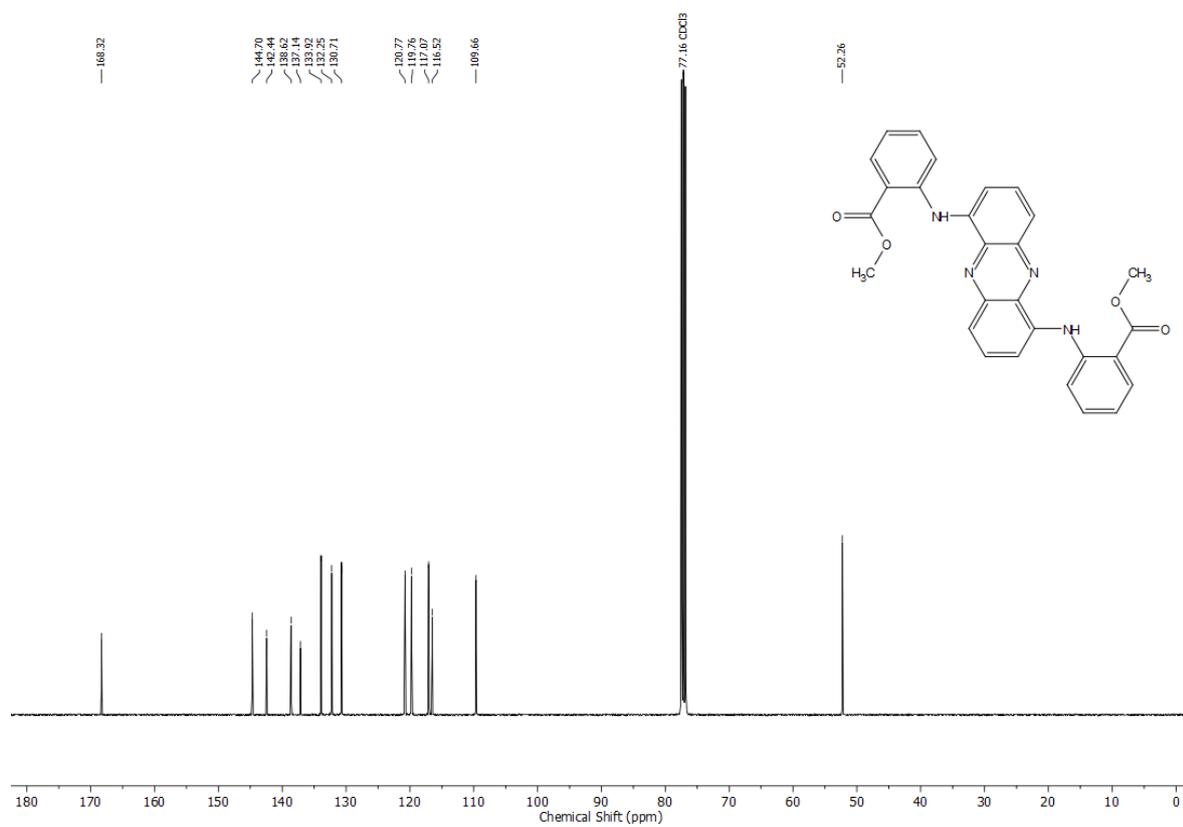


Figure A80. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **A3**.

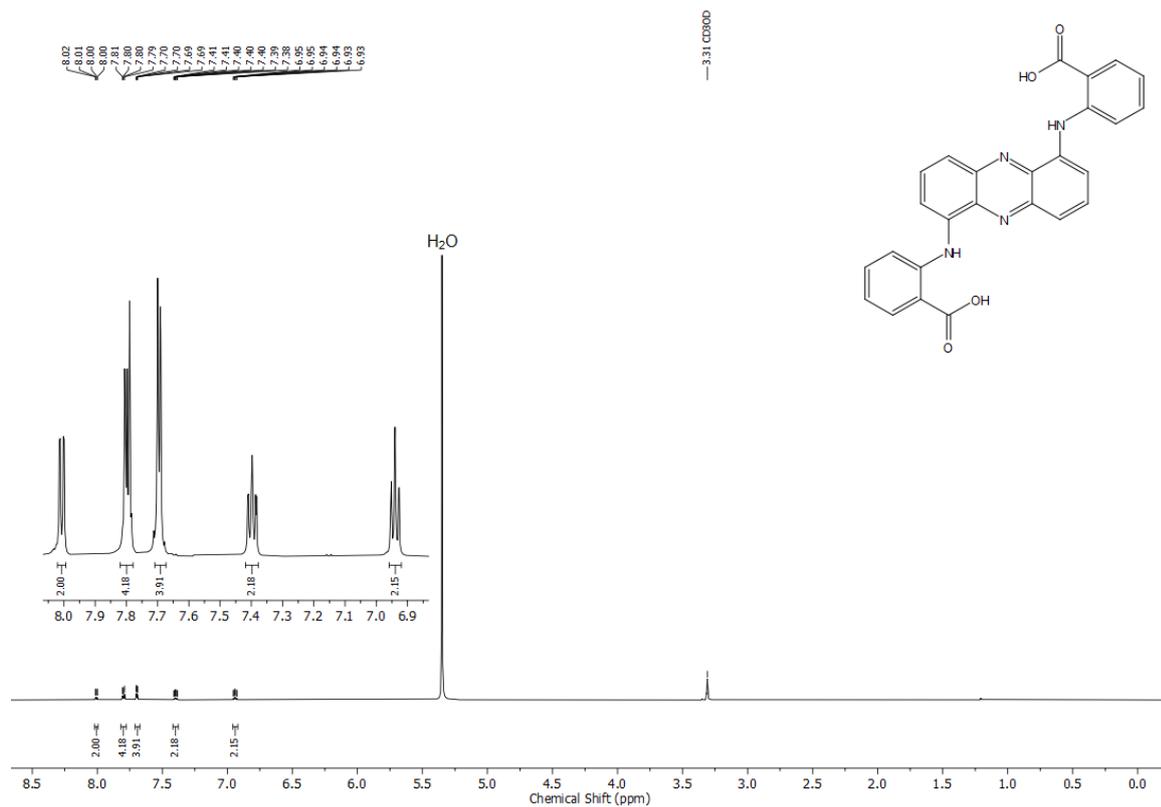


Figure A81.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz, MeOD/10% [ $\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD]) of **A4**.

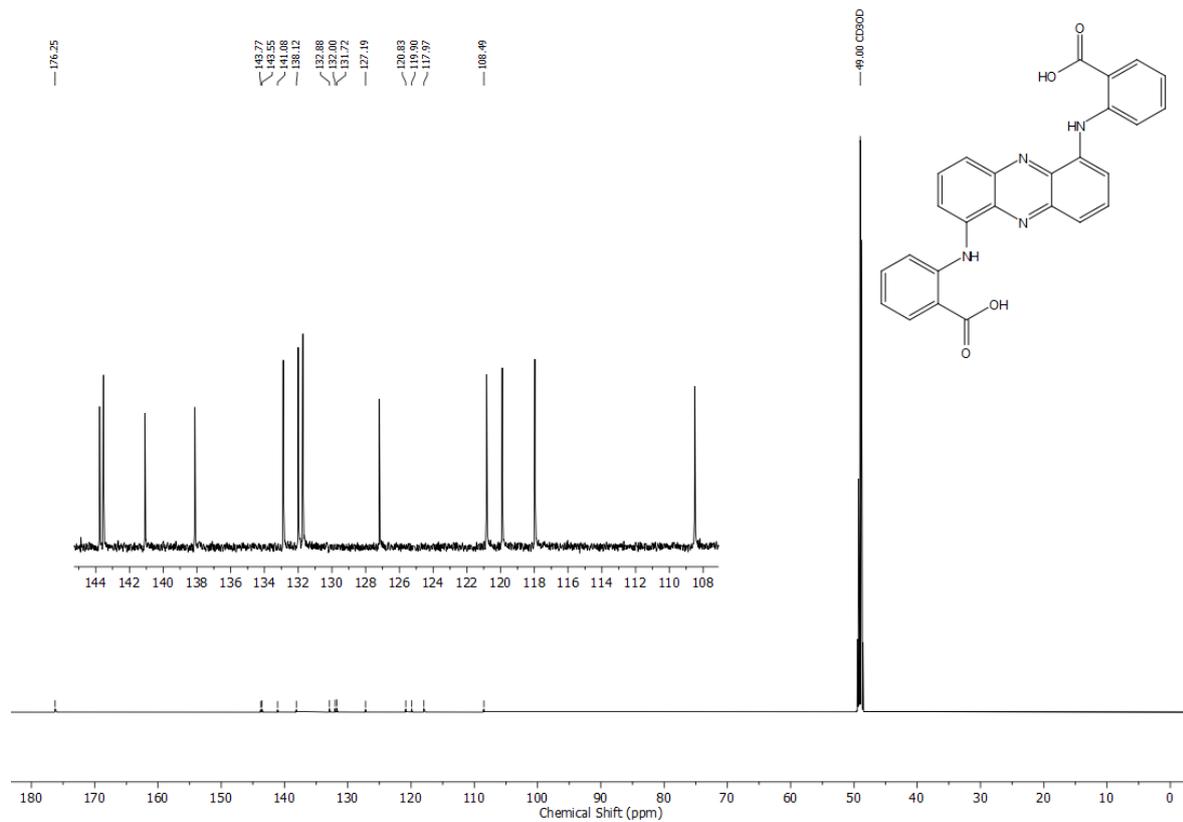


Figure A82.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum (151 MHz, MeOD/10% [ $\text{D}_2\text{O}$  30% w/w NaOD]) of **A4**.

## 7.2.1 UV-Vis

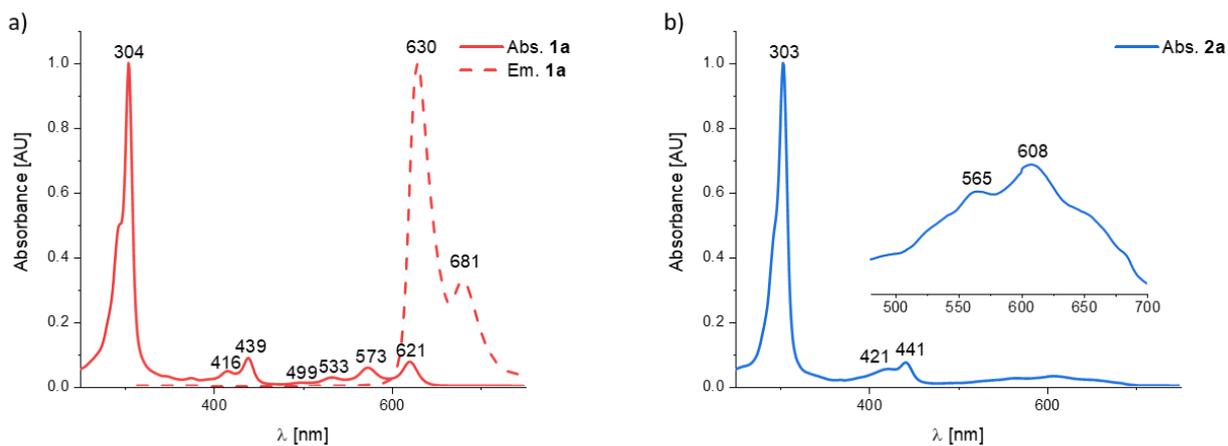


Figure A83. Absorption and emission spectra for a) **1a** and b) **2a** in DCM. **2a** is non-emissive.

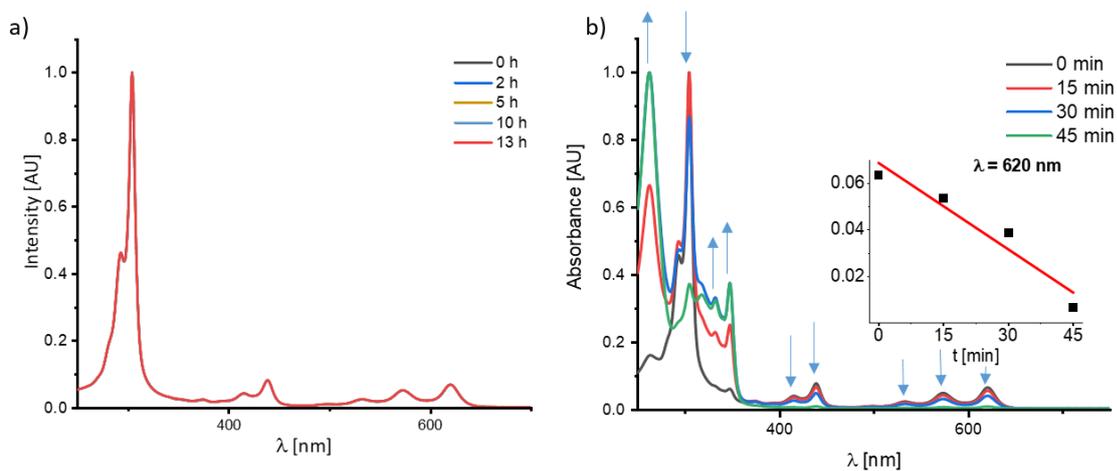


Figure A84. Stability of **1a** in DCM a) in the dark under air and b) under ambient conditions.

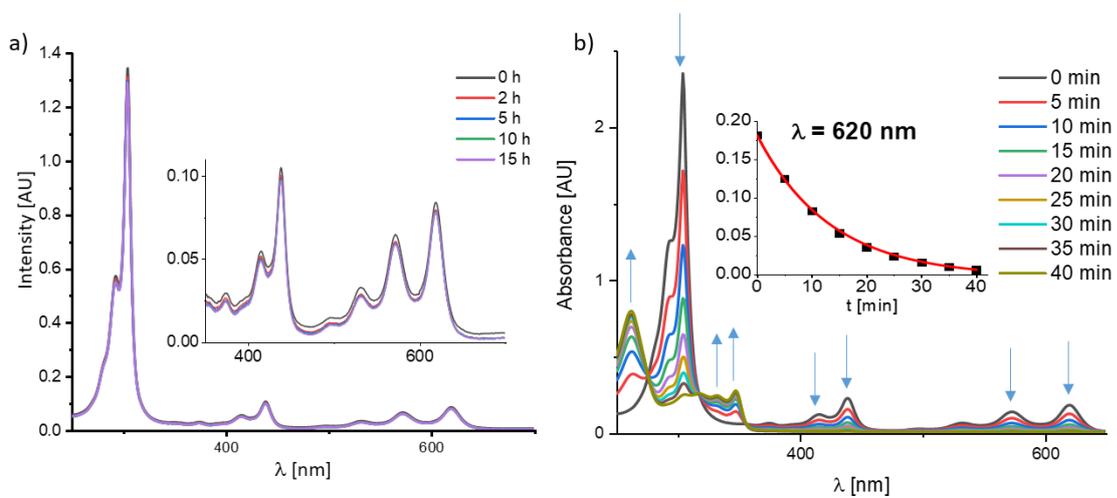


Figure A85. Stability of **1b** in DCM a) in the dark under air and b) under ambient conditions.

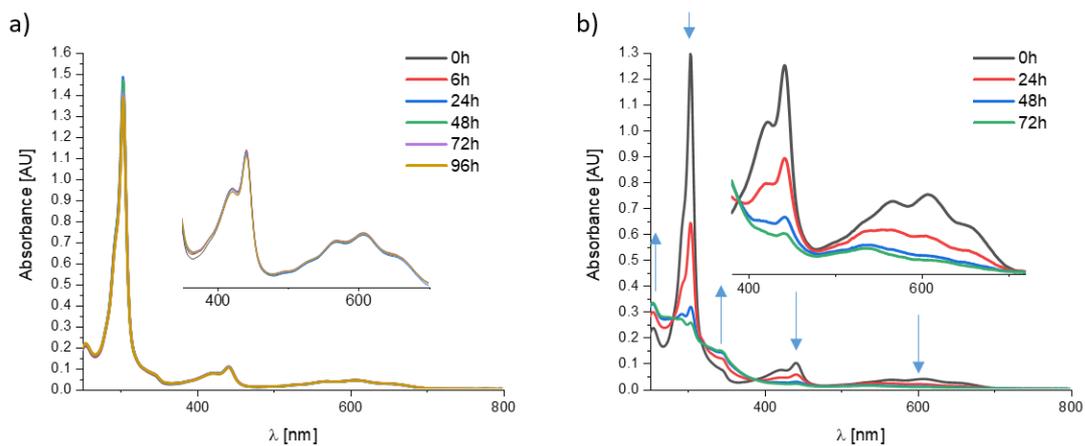


Figure A86. Stability of **2a** in DCM a) in the dark under air and b) under ambient conditions.

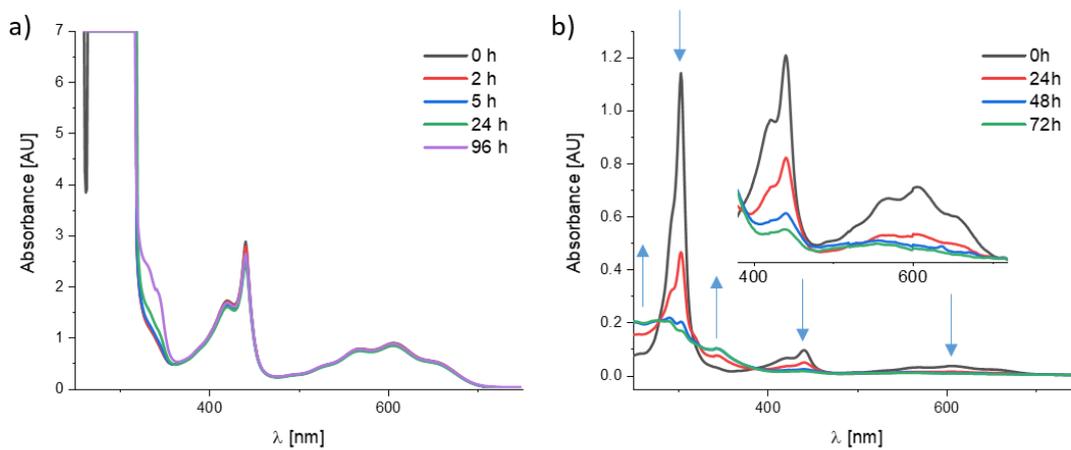


Figure A87. a) Stability of **2b** in DCM in the dark on air at an elevated concentration of  $0.28 \text{ mgmL}^{-1}$  (hence detector saturation below 350 nm) and b) under ambient conditions.

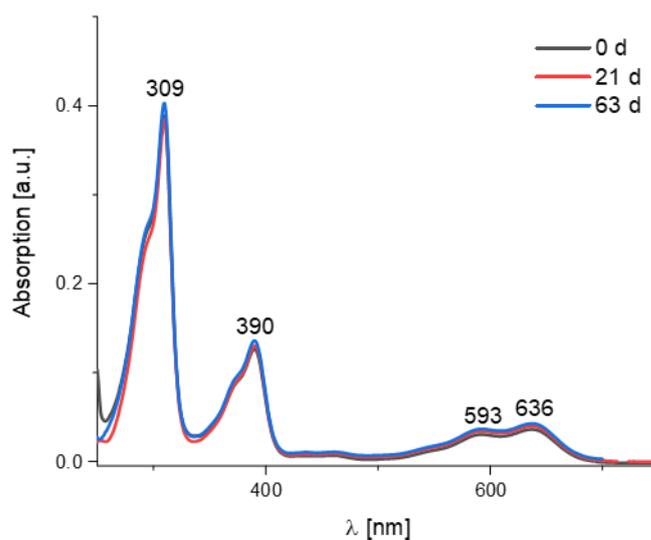


Figure A88. Stability of **3** in formic acid under ambient conditions.

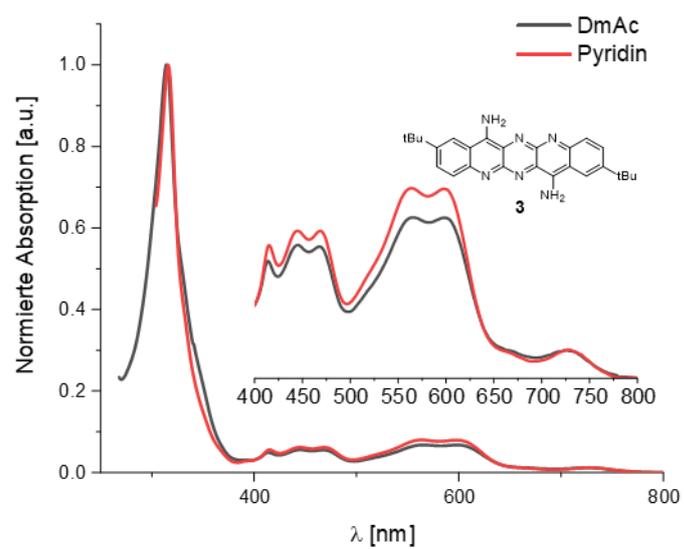


Figure A89. Absorption of **3** in DmAc and Pyridine

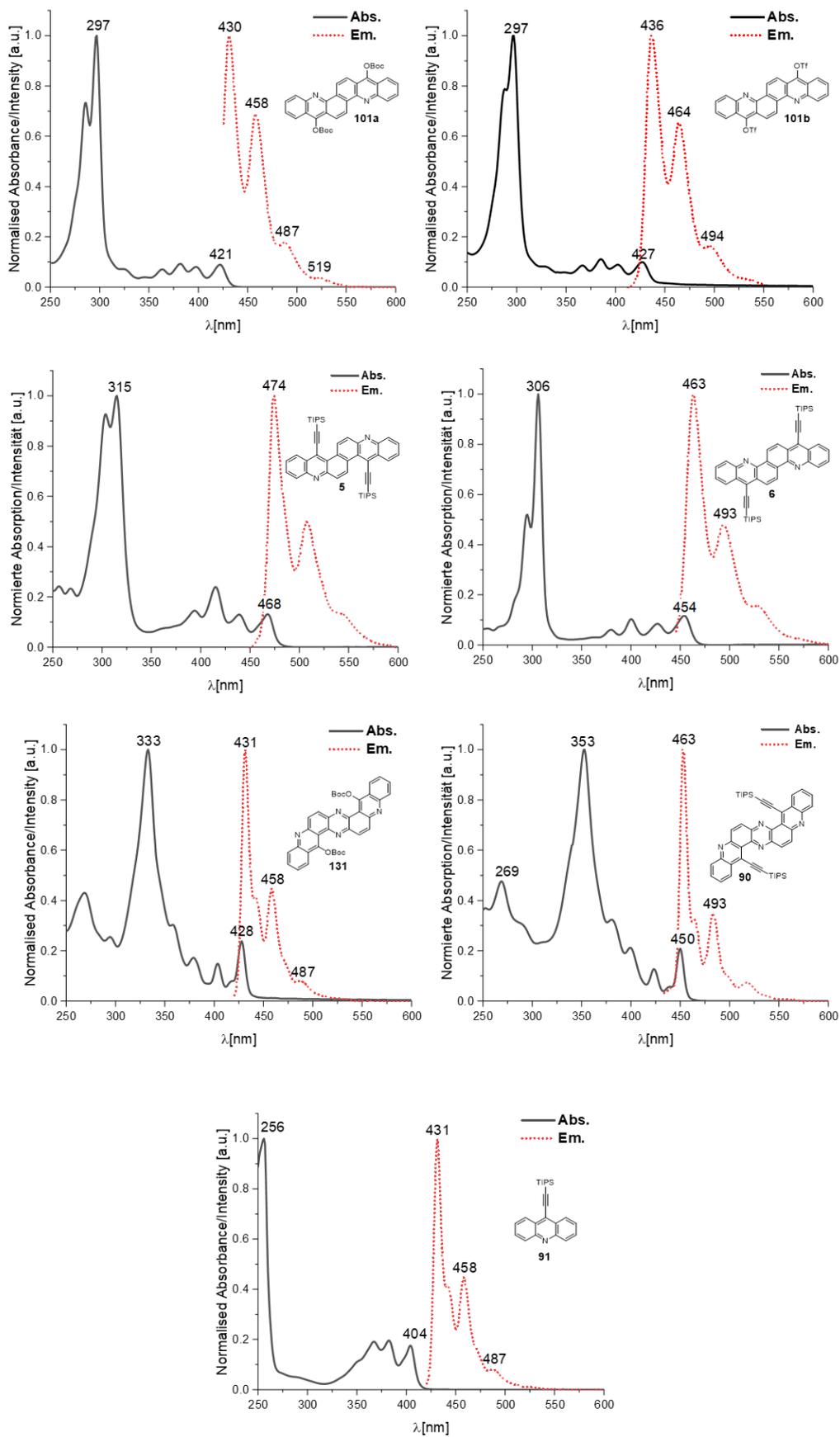


Figure A90. Absorption and emission spectra of all Acenoacenes and the reference compound reported in chapter 3.2.

## 7.2.2 DOSY-NMR

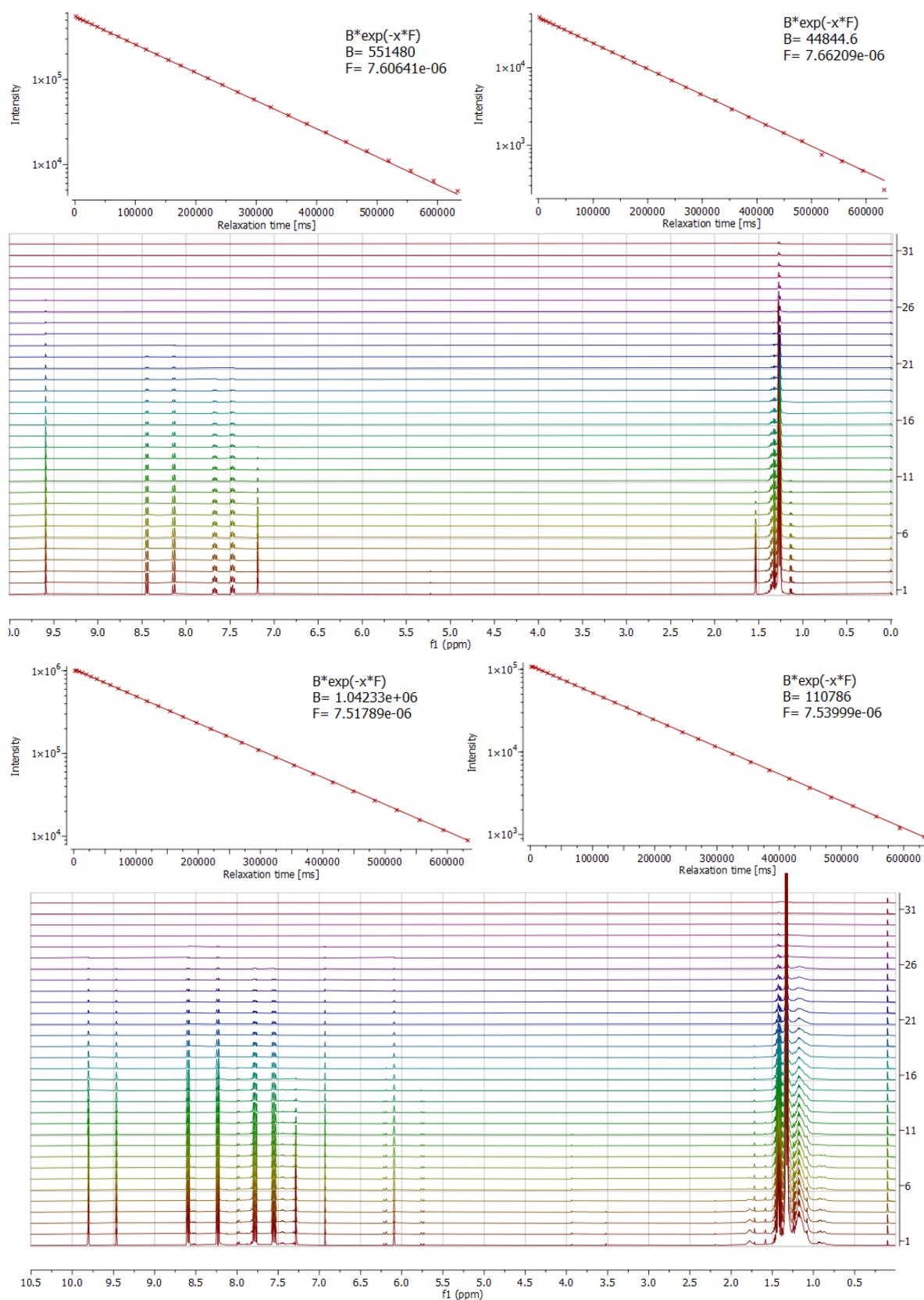


Figure A91. DOSY NMR spectra of **1a** (top) and **2a** (bottom) show no significant difference in diffusion coefficient  $F$  between the two isomers. The left fit corresponds to an aromatic singlet signal, the right one to the signal of the TIPS-groups.

## 7.2.3 Mass spectrometry

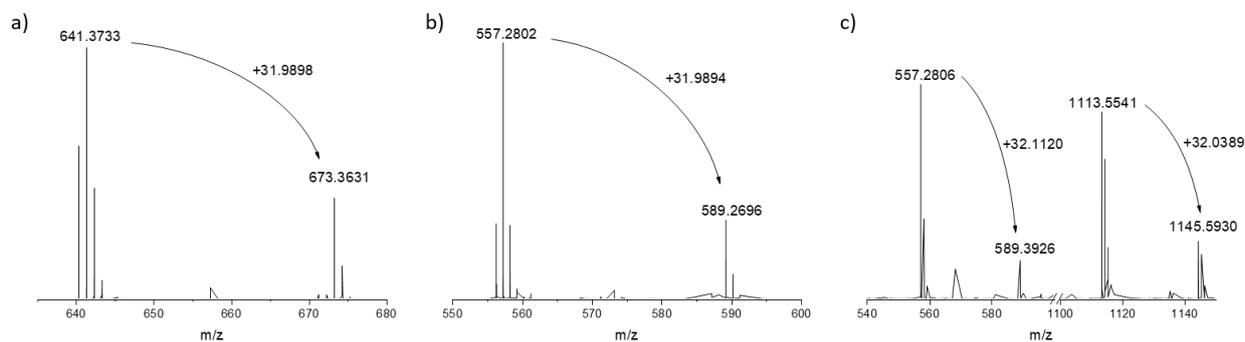


Figure A92. a) Mass spectrum (MALDI) of partly degraded **1a**, b) mass spectrum (MALDI) of partly degraded **1b**, c) Mass spectrum (MALDI) of partly dimerized/degraded **2b**.

## 7.2.4 Cyclic voltammetry

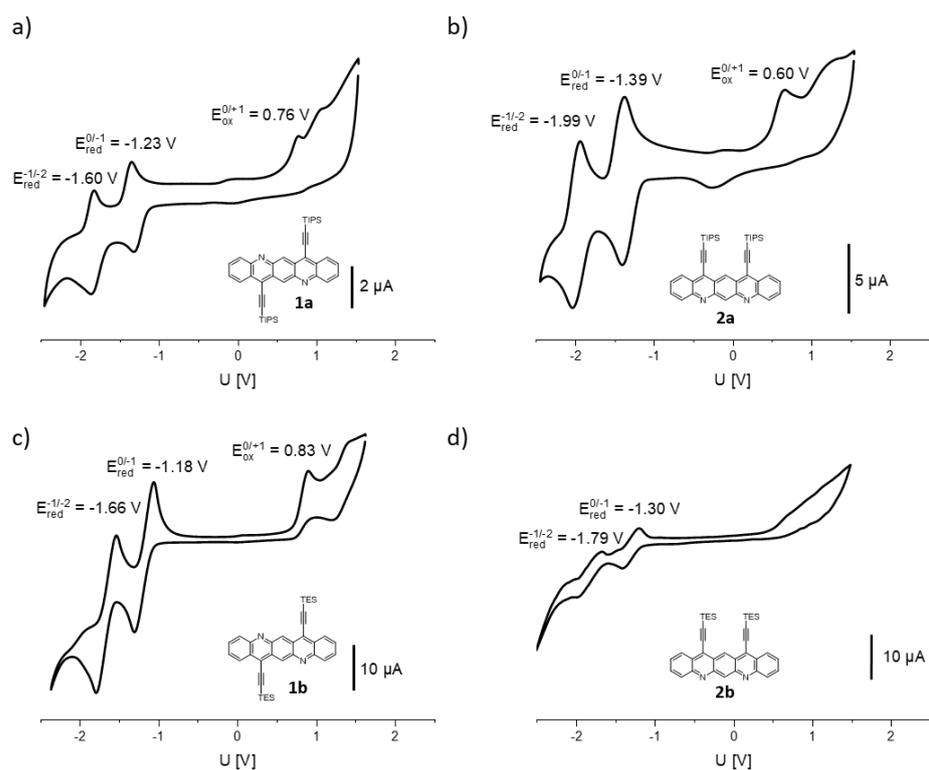


Figure A93. Cyclic voltammograms for the reported structures **1a**, **1b** and **2a**, **2b**.

## 7.2.5 X-Ray single crystal analysis

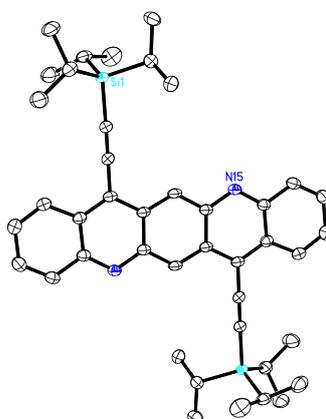


Figure A94. Crystal structure of **1a**.

Table A1. Crystal data and structure refinement for **1a**

CCDC entry	2040676	
Identification Code	thw2	
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	641.03	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	1	
Unit cell dimensions	a = 7.7038(5) Å	$\alpha$ = 71.3229(13) deg.
	b = 10.9264(8) Å	$\beta$ = 75.4368(13) deg.
	c = 11.9091(9) Å	$\gamma$ = 83.8811(14) deg.
Volume	918.77(11) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.16 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.13 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	plank	
Crystal size	0.145 x 0.054 x 0.035 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	brown	
Theta range for data collection	1.9 to 26.9 deg.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	16653	
Independent reflections	3949 (R(int) = 0.0359)	
Observed reflections	3201 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.93	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	3949 / 0 / 214	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.05	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.041, wR2 = 0.101	
Largest diff. peak and hole	0.28 and -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	

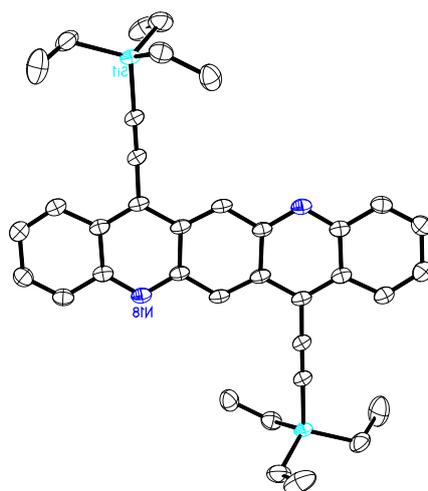


Figure A95. Crystal structure of **1b**.

Table A2. Crystal data and structure refinement for **1b**.

CCDC entry	2040677	
Identification Code	thw6	
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	556.88	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	1	
Unit cell dimensions	a = 7.9027(5) Å	$\alpha$ = 79.7763(11) deg.
	b = 8.8057(6) Å	$\beta$ = 83.3797(12) deg.
	c = 11.5790(8) Å	$\gamma$ = 84.5614(12) deg.
Volume	785.41(9) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.18 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.14 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	plank	
Crystal size	0.135 x 0.075 x 0.055 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	violet	
Theta range for data collection	1.8 to 26.8 deg.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	14192	
Independent reflections	3359 (R(int) = 0.0251)	
Observed reflections	2902 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.93	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	3359 / 0 / 184	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.06	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.038, wR2 = 0.099	
Largest diff. peak and hole	0.29 and -0.20 eÅ <sup>-3</sup>	

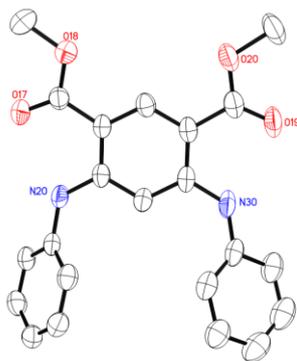


Figure A96. Crystal structure of **37**.

Table A3. Crystal data and structure refinement for **37**.

Identification code	thw4	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	376.40	
Temperature	197(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 9.8554(2) Å	$\alpha$ = 89.4373(17) deg.
	b = 9.9968(2) Å	$\beta$ = 73.4129(16) deg.
	c = 10.1498(3) Å	$\gamma$ = 89.9988(16) deg.
Volume	958.32(4) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.30 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.09 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	needle	
Crystal size	0.140 x 0.045 x 0.038 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	colourless	
Theta range for data collection	2.0 to 27.5 deg.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	14134	
Independent reflections	4350 (R(int) = 0.0357)	
Observed reflections	2734 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.91	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	4350 / 0 / 255	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.04	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.102	
Largest diff. peak and hole	0.16 and -0.17 eÅ <sup>-3</sup>	

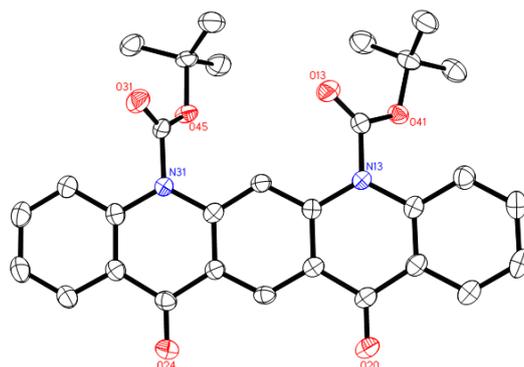


Figure A 97. Crystal structure of **39**.

Table A 4. Crystal data and structure refinement for **39**.

Identification code	thw8	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	512.54	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 10.3222(6) Å	$\alpha$ = 98.2740(14) deg.
	b = 11.2209(6) Å	$\beta$ = 109.1551(13) deg.
	c = 12.2130(7) Å	$\gamma$ = 106.1571(14) deg.
Volume	1239.59(12) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.37 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.10 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	brick	
Crystal size	0.238 x 0.080 x 0.074 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	colourless	
Theta range for data collection	1.8 to 25.1 deg.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	16023	
Independent reflections	4418 (R(int) = 0.0339)	
Observed reflections	3222 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.92	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	4418 / 0 / 349	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.06	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.043, wR2 = 0.109	
Largest diff. peak and hole	0.24 and -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

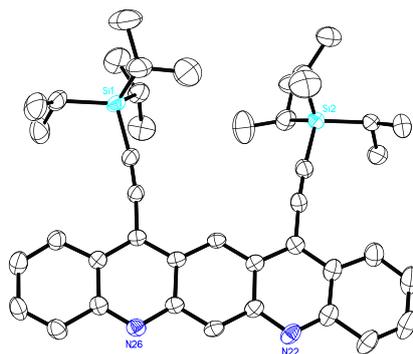


Figure A98. Crystal structure of **2a**.

Table A5. Crystal data and structure refinement for **2a**.

CCDC entry	2040678	
Identification Code	thw5	
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	641.03	
Temperature	197(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 8.4825(5) Å	$\alpha$ = 111.0094(13) deg.
	b = 15.0143(8) Å	$\beta$ = 90.4215(14) deg.
	c = 16.0126(8) Å	$\gamma$ = 95.1440(14) deg.
Volume	1894.39(18) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.12 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.12 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	brick	
Crystal size	0.096 x 0.078 x 0.044 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	brown	
Theta range for data collection	1.4 to 25.1 deg.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	30376	
Independent reflections	6709 (R(int) = 0.0464)	
Observed reflections	4616 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.91	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	6709 / 586 / 427	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.057, wR2 = 0.136	
Largest diff. peak and hole	0.51 and -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

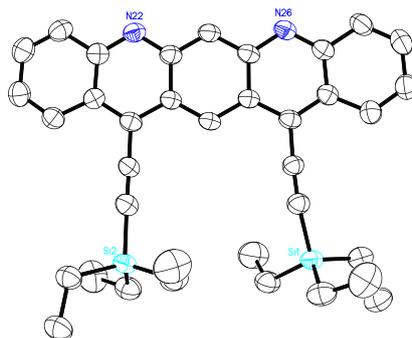


Figure A99. Crystal structure of **2b**.

Table A6. Crystal data and structure refinement for **2b**

CCDC entry	2040679	
Identification Code	thw17	
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	556.88	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Z	8	
Unit cell dimensions	a = 31.893(3) Å	α = 90 deg.
	b = 9.5605(4) Å	β = 110.245(6) deg.
	c = 22.2308(19) Å	γ = 90 deg.
Volume	6359.8(8) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.16 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.20 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	column	
Crystal size	0.134 x 0.105 x 0.043 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	dark blue	
Theta range for data collection	3.0 to 72.0 deg.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 39, -9 ≤ k ≤ 11, -26 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	15471	
Independent reflections	5910 (R(int) = 0.0501)	
Observed reflections	3838 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	3.21 and 0.38	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	5910 / 421 / 367	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.10	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.070, wR2 = 0.195	
Largest diff. peak and hole	0.38 and -0.65 eÅ <sup>-3</sup>	

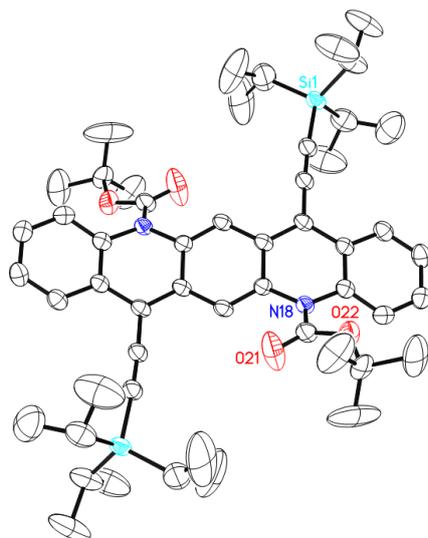


Figure A100. Crystal structure of **32a**.

Table A7. Crystal data and structure refinement for **32a**.

Identification code	thw13	
Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	843.28	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 11.3692(4) Å	$\alpha$ = 87.539(3) deg.
	b = 13.0543(5) Å	$\beta$ = 86.974(3) deg.
	c = 16.4567(6) Å	$\gamma$ = 89.791(3) deg.
Volume	2436.80(16) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.15 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.00 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	plate	
Crystal size	0.160 x 0.073 x 0.030 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	red	
Theta range for data collection	3.4 to 67.1 deg.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	23040	
Independent reflections	8370 (R(int) = 0.0583)	
Observed reflections	4635 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.50 and 0.62	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	8370 / 87 / 585	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.93	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.121	
Largest diff. peak and hole	0.35 and -0.29 eÅ <sup>-3</sup>	

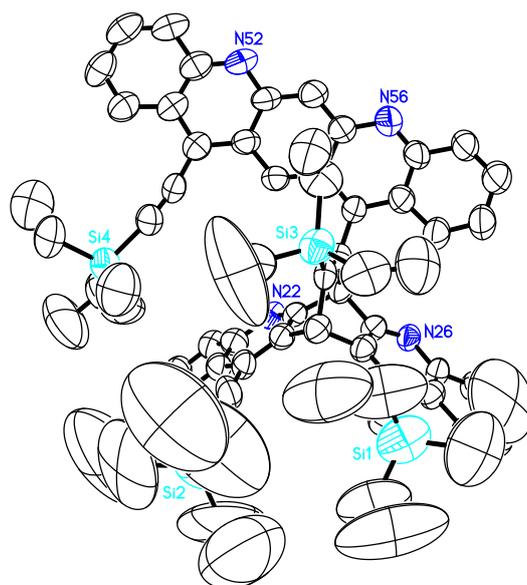


Figure A101. Crystal structure of **40**.

Table A8. Crystal data and structure refinement for **40**.

CCDC entry	2040680
Empirical formula	$C_{36}H_{40}N_2Si_2$
Formula weight	556.88
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Z	8
Unit cell dimensions	$a = 19.0490(14)$ Å $\alpha = 93.718(6)$ deg. $b = 21.1705(16)$ Å $\beta = 109.596(6)$ deg. $c = 21.3655(16)$ Å $\gamma = 113.261(6)$ deg.
Volume	$7261.0(10)$ Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.02 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.05 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	brick
Crystal size	0.106 x 0.053 x 0.028 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	violet
Theta range for data collection	2.3 to 44.5 deg.
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-16 \leq l \leq 19$
Reflections collected	37943
Independent reflections	11322 ( $R(\text{int}) = 0.2153$ )
Observed reflections	5723 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.60 and 0.41
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	11322 / 2590 / 1441
Goodness-of-fit on $F^2$	1.04
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.117$ , $wR2 = 0.247$
Largest diff. peak and hole	0.52 and $-0.27$ eÅ <sup>-3</sup>

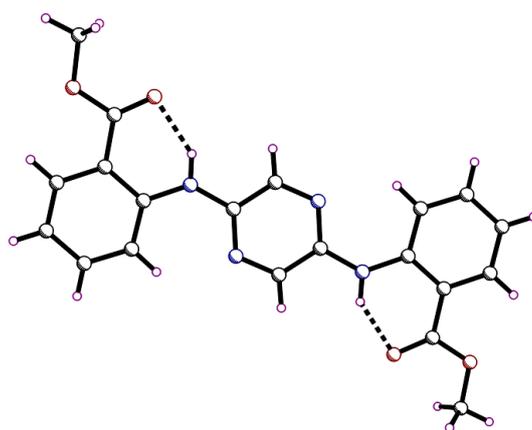


Figure A102. Crystal structure of **53**.

Table A9. Crystal data and structure refinement for **53**.

Identification code	thw7	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	378.38	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 7.5147(2) Å	α = 90 deg.
	b = 7.5251(2) Å	β = 102.501(1) deg.
	c = 15.6706(4) Å	γ = 90 deg.
Volume	865.15(4) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.45 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.10 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	brick	
Crystal size	0.140 x 0.091 x 0.060 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	2.7 to 32.8 deg.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	12051	
Independent reflections	3178 (R(int) = 0.0327)	
Observed reflections	2218 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.75 and 0.70	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	3178 / 0 / 132	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.05	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.134	
Largest diff. peak and hole	0.38 and -0.27 eÅ <sup>-3</sup>	

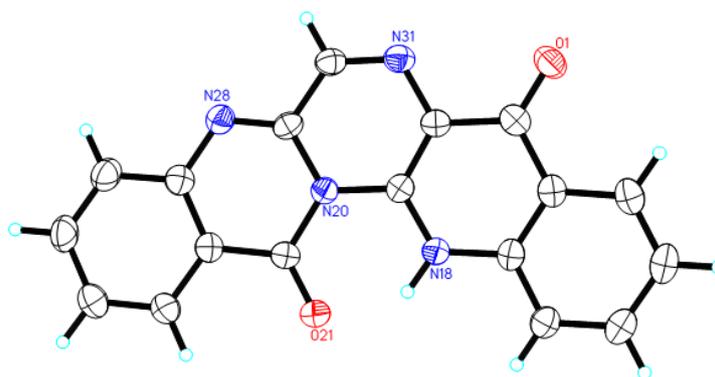


Figure A103. Crystal structure of **50**.

Table A 10. Crystal data and structure refinement for **50**.

Identification code	thw24	
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	314.30	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 13.5568(7) Å	α = 90 deg.
	b = 7.7385(3) Å	β = 98.559(4) deg.
	c = 13.2305(7) Å	γ = 90 deg.
Volume	1372.54(12) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.52 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.85 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	rhombic	
Crystal size	0.110 x 0.088 x 0.022 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	3.3 to 67.0 deg.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 14, -5 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	8603	
Independent reflections	2369 (R(int) = 0.0194)	
Observed reflections	1707 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.38 and 0.75	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	2369 / 0 / 221	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.99	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.035, wR2 = 0.086	
Largest diff. peak and hole	0.11 and -0.23 eÅ <sup>-3</sup>	

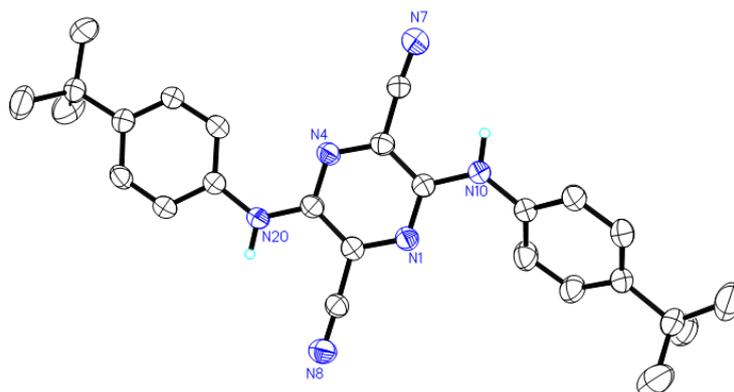


Figure A 104. Crystal structure of **56**.

Table A11. Crystal data and structure refinement for **56**.

Identification code	thw35
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub>
Formula weight	424.54
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
Z	8
Unit cell dimensions	a = 6.8900(2) Å      α = 90 deg. b = 16.6147(5) Å      β = 90 deg. c = 41.7653(18) Å      γ = 90 deg.
Volume	4781.1(3) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.18 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.57 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	plate
Crystal size	0.191 x 0.093 x 0.018 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	orange
Theta range for data collection	5.3 to 61.9 deg.
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -18 ≤ k ≤ 7, -41 ≤ l ≤ 47
Reflections collected	13404
Independent reflections	3572 (R(int) = 0.0268)
Observed reflections	2760 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99 and 0.47
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	3572 / 0 / 301
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.11
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.074, wR2 = 0.217
Largest diff. peak and hole	0.44 and -0.28 eÅ <sup>-3</sup>

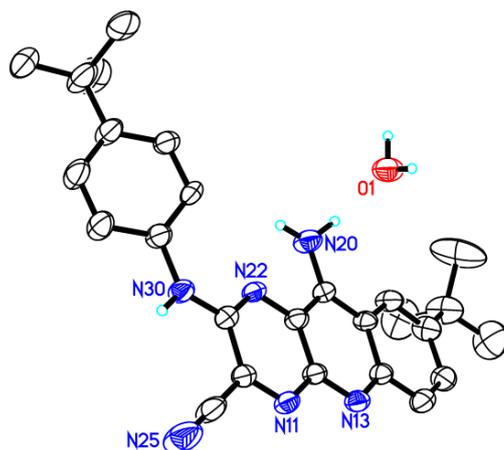


Figure A105. Crystal structure of **71**.

Table A 12. Crystal data and structure refinement for **71**.

Identification code	thw39
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> O <sub>0.50</sub>
Formula weight	433.55
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$\bar{1}$
Z	4
Unit cell dimensions	a = 12.8627(7) Å      α = 108.736(5) deg. b = 14.3474(9) Å      β = 106.627(4) deg. c = 14.8948(8) Å      γ = 98.298(5) deg.
Volume	2408.3(3) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.20 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.59 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	plate
Crystal size	0.066 x 0.040 x 0.022 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	red
Theta range for data collection	3.4 to 62.4 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	22931
Independent reflections	7628 (R(int) = 0.1140)
Observed reflections	4046 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99 and 0.55
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	7628 / 976 / 684
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.15
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.101, wR2 = 0.165
Largest diff. peak and hole	0.33 and -0.30 eÅ <sup>-3</sup>

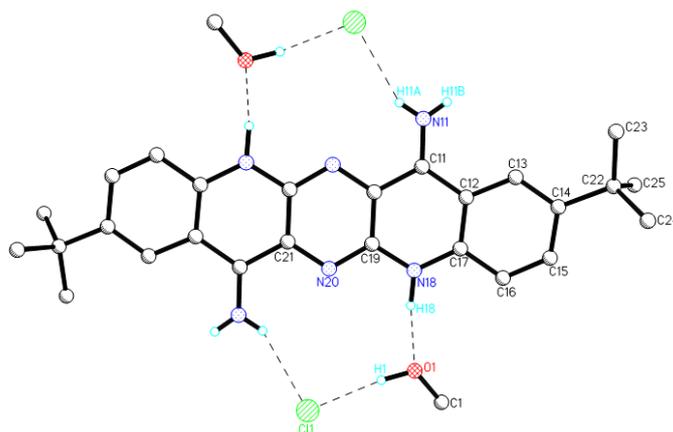


Figure A 106. Crystal structure of the hydrochloride of **3**.

Table A 13. Crystal data and structure refinement for the hydrochloride of **3**.

Identification code	thw46	
Empirical formula	$C_{28}H_{38}Cl_2N_6O_2$	
Formula weight	561.54	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 13.2828(7) Å	$\alpha = 90$ deg.
	b = 11.3078(4) Å	$\beta = 96.500(4)$ deg.
	c = 9.4467(4) Å	$\gamma = 90$ deg.
Volume	1409.77(11) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.32 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.37 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	oval plate	
Crystal size	0.210 x 0.080 x 0.038 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	dark blue	
Theta range for data collection	3.3 to 69.3 deg.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 5	
Reflections collected	8619	
Independent reflections	2550 (R(int) = 0.0187)	
Observed reflections	2145 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.59	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	2550 / 46 / 204	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.11	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.062, wR2 = 0.182	
Largest diff. peak and hole	0.73 and -0.47 eÅ <sup>-3</sup>	

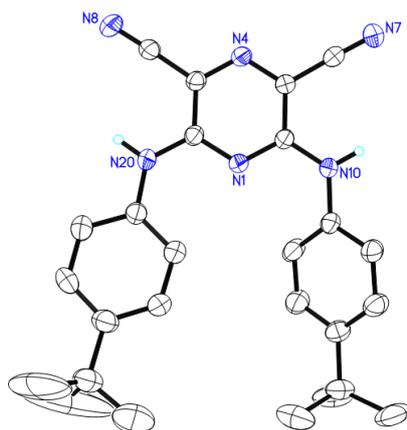


Figure A107. Crystal structure of **74**.

Table A14. Crystal data and structure refinement for **74**.

Identification code	thw36sq	
Empirical formula	C <sub>26.50</sub> H <sub>28.50</sub> Cl <sub>1.50</sub> N <sub>6</sub>	
Formula weight	484.23	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 10.9617(6) Å	$\alpha$ = 93.9805(14) deg.
	b = 15.6585(9) Å	$\beta$ = 107.3394(14) deg.
	c = 17.4555(10) Å	$\gamma$ = 103.2752(14) deg.
Volume	2752.7(3) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.17 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.21 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	plate	
Crystal size	0.360 x 0.210 x 0.040 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	1.2 to 25.0 deg.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	43822	
Independent reflections	9699 (R(int) = 0.0642)	
Observed reflections	5540 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.74	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	9699 / 0 / 613	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.02	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.083, wR2 = 0.215	
Largest diff. peak and hole	0.87 and -0.54 eÅ <sup>-3</sup>	

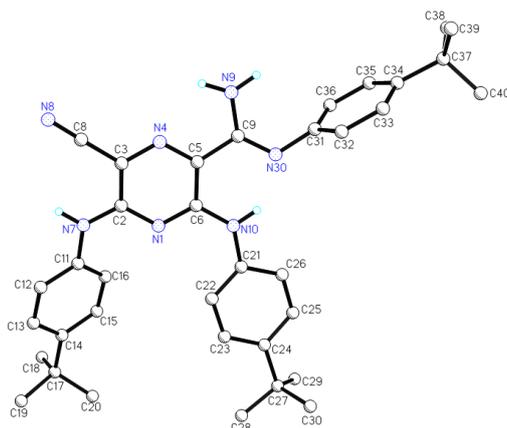


Figure A108. Crystal structure of **71**.

Table A15. Crystal data and structure refinement for **71**.

Identification code	thw42	
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>43</sub> N <sub>7</sub>	
Formula weight	573.77	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 6.7045(5) Å	$\alpha$ = 105.426(2) deg.
	b = 20.9350(17) Å	$\beta$ = 96.960(2) deg.
	c = 25.795(2) Å	$\gamma$ = 95.875(2) deg.
Volume	3429.9(5) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.11 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.07 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	needle	
Crystal size	0.300 x 0.047 x 0.027 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	0.8 to 22.7 deg.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -22 ≤ k ≤ 22, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	36553	
Independent reflections	9211 (R(int) = 0.0707)	
Observed reflections	5408 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.90	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	9211 / 1774 / 818	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.069, wR2 = 0.160	
Largest diff. peak and hole	0.37 and -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

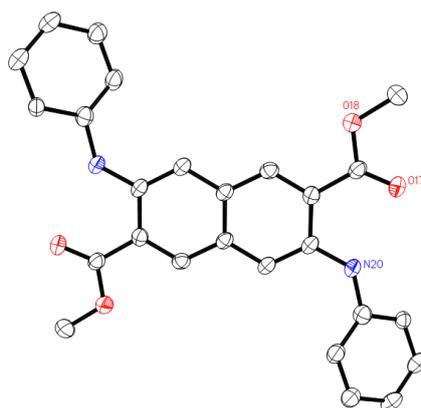


Figure A109. Crystal structure of **78**.

Table A16. Crystal data and structure refinement for thw9.

Identification code	thw9
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	426.45
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
Z	4
Unit cell dimensions	a = 22.6260(13) Å    α = 90 deg. b = 4.8141(3) Å    β = 96.150(2) deg. c = 19.0380(12) Å    γ = 90 deg.
Volume	2061.8(2) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.37 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.09 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	needle
Crystal size	0.246 x 0.024 x 0.019 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	red
Theta range for data collection	1.8 to 26.4 deg.
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 25, -6 ≤ k ≤ 5, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	9560
Independent reflections	2109 (R(int) = 0.0901)
Observed reflections	1247 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.86
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	2109 / 84 / 181
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.05
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.055, wR2 = 0.113
Largest diff. peak and hole	0.19 and -0.21 eÅ <sup>-3</sup>

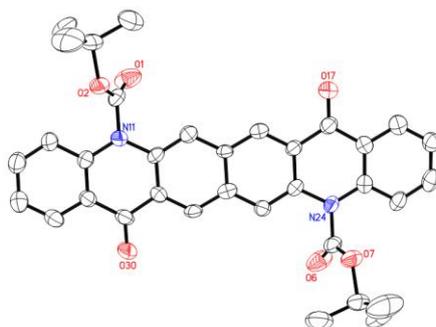


Figure A 110. Crystal structure of **80**.

Table A 17. Crystal data and structure refinement for **80**.

Identification code	thw22	
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	562.60	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	Pn	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 13.9547(6) Å	α = 90 deg.
	b = 10.2851(3) Å	β = 96.652(3) deg.
	c = 19.4163(8) Å	γ = 90 deg.
Volume	2767.97(18) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.35 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.76 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	plank	
Crystal size	0.106 x 0.045 x 0.031 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	orange	
Theta range for data collection	4.3 to 62.2 deg.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	15368	
Independent reflections	5699 (R(int) = 0.0391)	
Observed reflections	3286 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.26 and 0.70	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	5699 / 507 / 769	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.89	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.043, wR2 = 0.084	
Absolute structure parameter	0.17(18)	
Largest diff. peak and hole	0.21 and -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

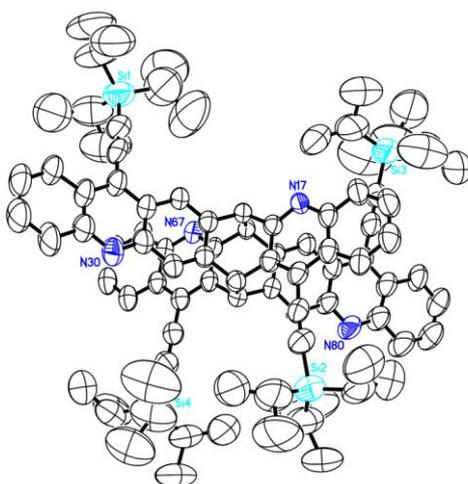


Figure A 111. Crystal structure of **4**.

Table A 18. Crystal data and structure refinement for **4**.

Identification code	thw37sq
Empirical formula	C <sub>92</sub> H <sub>108</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Formula weight	1382.18
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
Z	4
Unit cell dimensions	a = 15.2424(8) Å      α = 90 deg. b = 33.2183(12) Å    β = 111.304(4) deg. c = 19.4177(9) Å     γ = 90 deg.
Volume	9159.9(8) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.00 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.91 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	plate
Crystal size	0.270 x 0.070 x 0.020 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	2.7 to 48.5 deg.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 14, -32 ≤ k ≤ 32, -18 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	33843
Independent reflections	8741 (R(int) = 0.0970)
Observed reflections	4785 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.97 and 0.33
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	8741 / 1396 / 924
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.10
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.105, wR2 = 0.236
Largest diff. peak and hole	0.27 and -0.20 eÅ <sup>-3</sup>

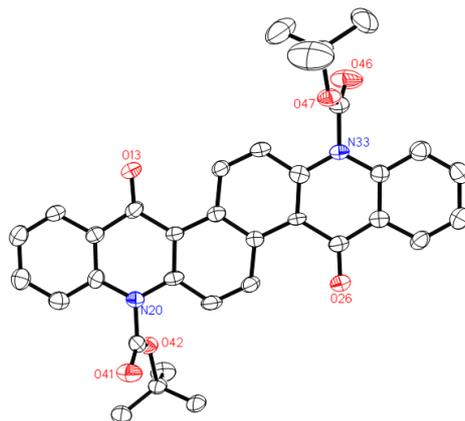


Figure A112. Crystal structure of **96**.

Table A 19. Crystal data and structure refinement for **96**.

Identification code	thw31	
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	562.60	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pca2 <sub>1</sub>	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 21.1570(7) Å	α = 90 deg.
	b = 5.9033(2) Å	β = 90 deg.
	c = 21.8796(10) Å	γ = 90 deg.
Volume	2732.68(18) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.37 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.77 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	needle	
Crystal size	0.343 x 0.031 x 0.020 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	4.2 to 67.1 deg.	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -6 ≤ k ≤ 4, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	9772	
Independent reflections	4002 (R(int) = 0.0470)	
Observed reflections	2861 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.98 and 0.53	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	4002 / 1 / 385	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.96	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.110	
Absolute structure parameter	0.5(4)	
Largest diff. peak and hole	0.42 and -0.20 eÅ <sup>-3</sup>	

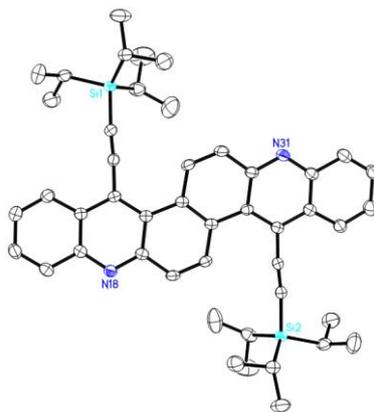


Figure A 113. Crystal structure of 5.

Table A 20. Crystal data and structure refinement for 5.

Identification code	thw29
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Formula weight	691.09
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Z	4
Unit cell dimensions	a = 16.5106(9) Å      α = 90 deg. b = 13.5816(7) Å      β = 90.7208(11) deg. c = 17.4908(9) Å      γ = 90 deg.
Volume	3921.8(4) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.17 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.12 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	plate
Crystal size	0.183 x 0.166 x 0.015 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	1.2 to 29.8 deg.
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	47243
Independent reflections	10545 (R(int) = 0.0696)
Observed reflections	6283 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.91
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	10545 / 0 / 463
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.01
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.122
Largest diff. peak and hole	0.33 and -0.27 eÅ <sup>-3</sup>

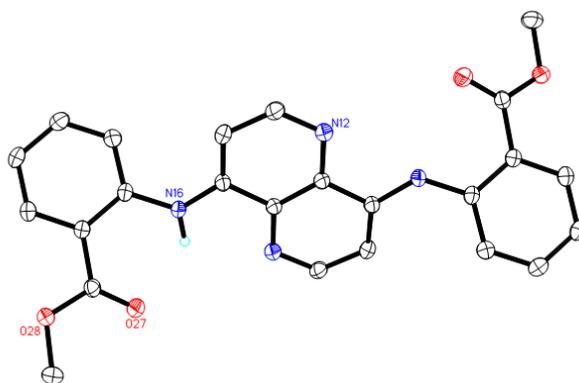


Figure A 114. Crystal structure of **A1**.

Table A 21. Crystal data and structure refinement for **A1**.

Identification code	thw30
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	428.44
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Z	1
Unit cell dimensions	a = 5.0053(5) Å      α = 77.5630(14) deg. b = 8.4041(8) Å      β = 80.9177(15) deg. c = 12.5761(12) Å    γ = 75.5361(15) deg.
Volume	497.19(8) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.43 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.10 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	rhombic
Crystal size	0.180 x 0.117 x 0.046 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	1.7 to 29.7 deg.
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	7970
Independent reflections	2605 (R(int) = 0.0210)
Observed reflections	2281 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.91
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	2605 / 0 / 150
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.06
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.041, wR2 = 0.115
Largest diff. peak and hole	0.36 and -0.24 eÅ <sup>-3</sup>

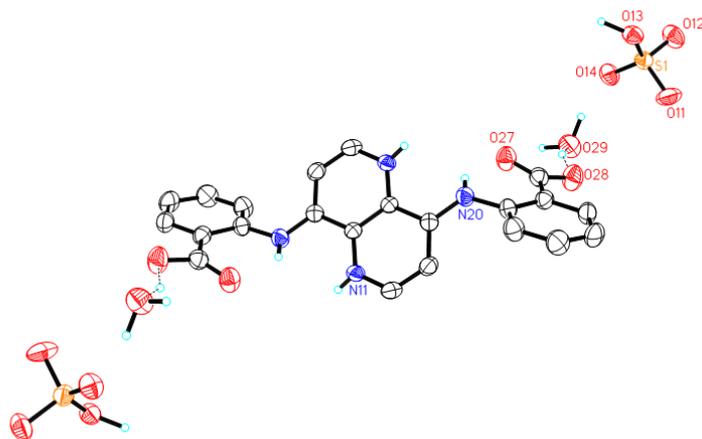


Figure A115. Crystal structure of **A2**.

Table A 22. Crystal data and structure refinement for **A2**.

Identification code	thw40	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	632.57	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	1	
Unit cell dimensions	a = 7.6223(4) Å	$\alpha$ = 78.248(4) deg.
	b = 8.1298(4) Å	$\beta$ = 88.591(4) deg.
	c = 10.8754(5) Å	$\gamma$ = 89.850(4) deg.
Volume	659.60(6) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.59 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.56 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	plate	
Crystal size	0.080 x 0.042 x 0.015 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	4.2 to 66.9 deg.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -6 ≤ k ≤ 9, -10 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5674	
Independent reflections	2238 (R(int) = 0.0213)	
Observed reflections	1809 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.56	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	2238 / 0 / 207	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.10	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.134	
Largest diff. peak and hole	0.71 and -0.31 eÅ <sup>-3</sup>	

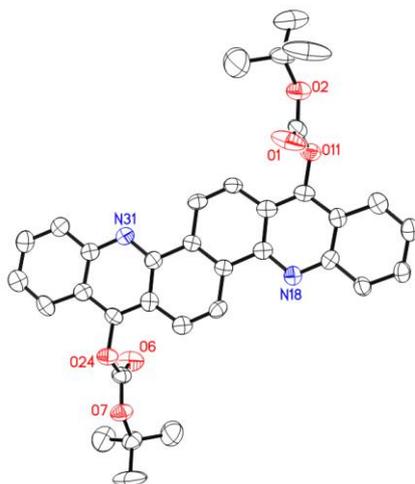


Figure A116. Crystal structure of **101a**.

Table A 23. Crystal data and structure refinement for **101a**.

Identification code	thw43
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	562.60
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pca2 <sub>1</sub>
Z	4
Unit cell dimensions	a = 20.3238(13) Å    α = 90 deg. b = 5.8376(3) Å    β = 90 deg. c = 24.1026(16) Å    γ = 90 deg.
Volume	2859.6(3) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.31 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.73 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	needle
Crystal size	0.365 x 0.015 x 0.015 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	7.6 to 61.5 deg.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 21, -6 ≤ k ≤ 3, -22 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	8418
Independent reflections	3282 (R(int) = 0.0621)
Observed reflections	2013 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99 and 0.34
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	3282 / 904 / 530
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.93
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.111
Absolute structure parameter	-0.1(4)
Largest diff. peak and hole	0.24 and -0.18 eÅ <sup>-3</sup>

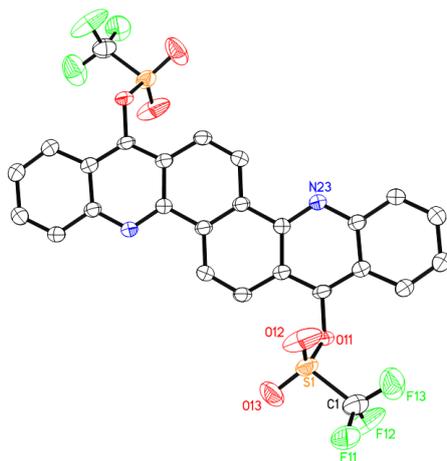


Figure A117. Crystal structure of **101b**.

Table A 24. Crystal data and structure refinement for **101b**.

Identification code	thw41
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	626.50
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Z	1
Unit cell dimensions	a = 5.9285(4) Å $\alpha$ = 87.570(6) deg. b = 7.4547(5) Å $\beta$ = 82.992(6) deg. c = 13.8272(10) Å $\gamma$ = 84.825(6) deg.
Volume	603.75(7) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.72 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.89 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	needle
Crystal size	0.220 x 0.018 x 0.012 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	6.0 to 66.8 deg.
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 4, -8 ≤ k ≤ 8, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	5131
Independent reflections	2036 (R(int) = 0.0325)
Observed reflections	1420 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.21
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	2036 / 12 / 190
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.132
Largest diff. peak and hole	0.43 and -0.39 eÅ <sup>-3</sup>

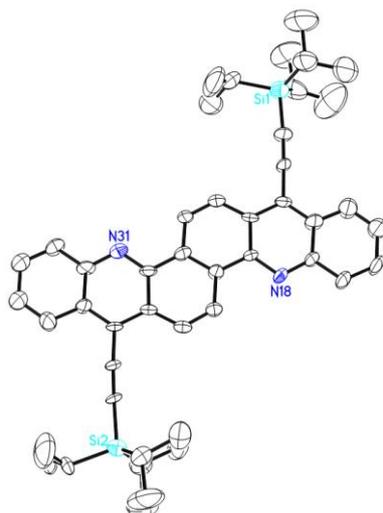


Figure A118. Crystal structure of **6**.

Table A25. Crystal data and structure refinement for **6**.

Identification code	thw49	
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	691.09	
Temperature	294(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 13.624(5) Å	α = 90 deg.
	b = 33.905(11) Å	β = 105.359(9) deg.
	c = 9.136(3) Å	γ = 90 deg.
Volume	4069(2) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.13 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.12 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	plate	
Crystal size	0.080 x 0.047 x 0.032 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	1.5 to 19.8 deg.	
Reflections collected	23495	
Independent reflections	3345 (R(int) = 0.3067)	
Observed reflections	1506 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.88 and 0.80	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	3345 / 632 / 451	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.50	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.182, wR2 = 0.325	
Largest diff. peak and hole	0.56 and -0.39 eÅ <sup>-3</sup>	

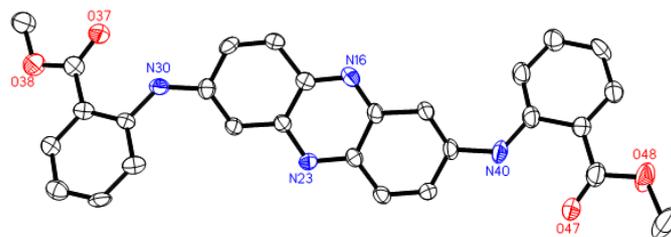


Figure A119. crystal structure of **128**.

Table A 26. Crystal data and structure refinement for **128**.

Identification code	thw12
Empirical formula	C <sub>58.67</sub> H <sub>46.67</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	1275.30
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub>
Z	3
Unit cell dimensions	a = 11.5533(6) Å      α = 90 deg. b = 16.1995(10) Å    β = 100.305(2) deg. c = 23.2301(12) Å    γ = 90 deg.
Volume	4277.6(4) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.49 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.46 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	plank
Crystal size	0.204 x 0.048 x 0.023 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	orange
Theta range for data collection	0.9 to 25.1 deg.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	37837
Independent reflections	15166 (R(int) = 0.0962)
Observed reflections	7648 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.86
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	15166 / 1408 / 1205
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.077, wR2 = 0.176
Absolute structure parameter	0.57(17)
Largest diff. peak and hole	0.40 and -0.89 eÅ <sup>-3</sup>

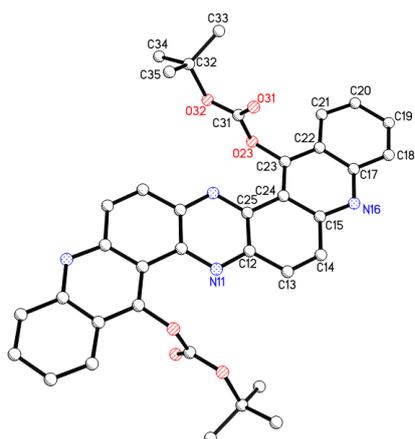


Figure A120. Crystal structure of **131**.

Table A 27. Crystal data and structure refinement for **131**.

Identification code	thw19	
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	614.64	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	1	
Unit cell dimensions	a = 6.0675(4) Å	$\alpha$ = 111.647(6) deg.
	b = 11.5172(9) Å	$\beta$ = 95.979(6) deg.
	c = 11.6830(8) Å	$\gamma$ = 90.993(6) deg.
Volume	753.33(10) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.36 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.77 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	needle	
Crystal size	0.205 x 0.018 x 0.012 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	4.1 to 62.1 deg.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 3, -13 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	5885	
Independent reflections	2273 (R(int) = 0.0317)	
Observed reflections	1451 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.43 and 0.70	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	2273 / 0 / 211	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.04	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.093	
Largest diff. peak and hole	0.16 and -0.20 eÅ <sup>-3</sup>	

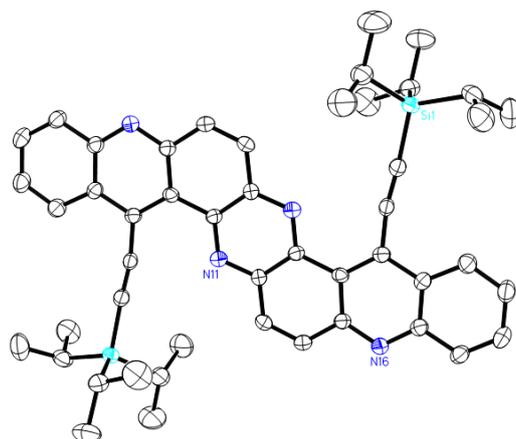


Figure A121. Crystal structure of **90**.

Table A28. Crystal data and structure refinement for **90**.

Identification code	thw20	
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	
Formula weight	743.13	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	1	
Unit cell dimensions	a = 8.1491(5) Å	$\alpha$ = 84.566(5) deg.
	b = 8.3058(5) Å	$\beta$ = 85.850(5) deg.
	c = 15.6583(9) Å	$\gamma$ = 82.709(5) deg.
Volume	1044.58(11) Å <sup>3</sup>	
Density (calculated)	1.18 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.05 mm <sup>-1</sup>	
Crystal shape	pole	
Crystal size	0.220 x 0.014 x 0.012 mm <sup>3</sup>	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	2.8 to 67.0 deg.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 6, -16 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	8908	
Independent reflections	3547 (R(int) = 0.0404)	
Observed reflections	2342 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.43 and 0.65	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	3547 / 0 / 250	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.02	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.053, wR2 = 0.107	
Largest diff. peak and hole	0.23 and -0.21 eÅ <sup>-3</sup>	

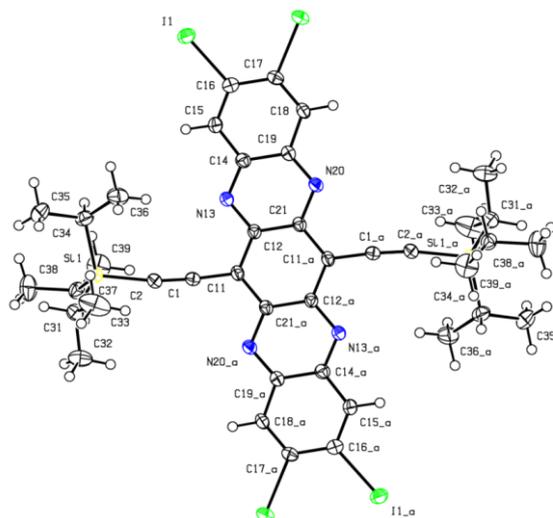


Figure A122. Crystal Structure of **I<sub>4</sub>TAP**.

Table A29. Crystal data and structure refinement for **I<sub>4</sub>TAP**.

CCDC entry	2155635
Identification Code	thw23
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> I <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Formula weight	1146.59
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Z	1
Unit cell dimensions	a = 7.6849(6) Å      α = 86.0743(11) deg. b = 9.8631(7) Å      β = 86.4298(12) deg. c = 14.5286(11) Å    γ = 86.3349(11) deg.
Volume	1094.54(14) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.74 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.93 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	plank
Crystal size	0.261 x 0.040 x 0.015 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	green
Theta range for data collection	1.4 to 30.2 deg.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	22640
Independent reflections	6005 (R(int) = 0.0286)
Observed reflections	4831 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.97 and 0.86
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	6005 / 0 / 232
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.02
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.026, wR2 = 0.050
Largest diff. peak and hole	0.57 and -0.66 eÅ <sup>-3</sup>

## 8 Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Uwe Bunz, für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Vielen Dank für das Vertrauen, mich als Externen aufzunehmen. Ich danke auch für die Geduld und fachliche Gespräche, die „den Karren“ doch immer wieder aus dem Dreck gezogen haben.

Prof. Dr. Milan Kivala danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

I humbly thank Prof. Qian Miao for allowing me to stay with his group in 2019. His guidance and openness for academic collaborations paved the way for the interdisciplinary nature of this thesis. I also thank Ming Chu and Mengna Zhao for teaching me everything they know about OFETs. I thank Sai Ho Pun, Han Chen, Yiqun Zhang, Zeming Xia, Yujing Wang and Man Gao for keeping me company and teaching me loads about Chinese culture, food and language.

Dr. Jan Freudenberg danke ich für nie endenden fachlichen und emotionalen Beistand. Dass du an meine Chemie geglaubt hast als ich es nicht konnte hat mich über so manchen Berg gebracht.

Dr. Kai Seehafer danke ich für seine Rückendeckung und die Durchführung verdeckter Aufträge in Meetings und dass man, wenn es hart auf hart kommt, immer auf ihn zählen kann.

Ich danke Kerstin Brödner und Olena Tverskoy für ihren Einsatz und ihre kompetente Unterstützung meiner Arbeit durch Synthese, Rat und Verständnis. Ohne euch hätte so manches nicht geklappt!

Ich danke Kerstin Windisch für Rückhalt und Organisation, und für zigfaches „das kriegen wir schon alles hin, mach dir keine Sorgen“. Ob bei der Planung meines Aufenthalts in Hong Kong oder der Anschaffung teurer Gerätschaften, auf dich ist immer Verlass!

Ich danke Karl-Philipp Strunk für immerwährende Bereitschaft, mir den Keller und die Physik auch noch Jahre später nahezubringen.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten und Bachelor-Studenten Benjamin Rudin, Marcel Pardon, Leonie Pap, Dario Kowatsch, Julian Haas und Niklas Hauser sowie meinem Masterstudenten Nikolai Hippchen für die gute Zusammenarbeit.

Ich danke dem AK Bunz in seiner Gesamtheit dafür, dass ich diesen verquirlten Haufen verrückter Geister in den letzten dreieinhalb Jahren mein zu Hause nennen durfte. Trotz der großen Unterschiede konnte man sich immer darauf verlassen, dass im AK Bunz jedem Hilfe zuteilwird, der danach fragt.

Ich hoffe sehr, dass mir wenigstens der ein- oder andere von euch langfristig erhalten bleibt.

Ich danke allen, die mich auf meinem Weg hier her begleitet und mich zu dem Menschen gemacht haben, der hier und heute promoviert. Ich denke an Freunde, die mich schon seit dem Kindergarten oder der Grundschule an begleiten, die Framely (es sind dieses Jahr zehn Jahre... Auf die nächsten zehn!) und auch an die, die ich erst in der Promotion kennenlernen durfte.

Besonderer Dank gilt aber meiner Familie, die mir all dies ermöglicht hat. Ihr spendet mir Sicherheit und ein offenes Ohr, Rat und Tat. Ohne euch wäre ich heute nicht hier.

## 9 Eidesstattliche Versicherung

### **Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg**

- (1) Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Neuartige Azaacene – Synthese und Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren*“ handelt es sich um meine, eigenständig erbracht 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 wie folgt/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, 13.04.2022

---

Ort, Datum

Unterschrift