

Große N-Heteroacene: ein alter Hut mit neuen Federn?

Uwe H. F. Bunz,* Jens U. Engelhart, Benjamin D. Lindner und Manuel Schaffroth

Acene · Elektronentransportmaterialien ·
Heteroacene · Polycyclische Heteroarene ·
Stickstoffheterocyclen

Professor Klaus Müllen gewidmet

Azaacene sind seit langem bekannt, entweder als *N,N'*-Dihydroverbindungen oder in ihrer oxidierten Form als $4n + 2\pi$ -Systeme, aber erst seit kurzer Zeit versucht man, prozessierbare und charakterisierbare Derivate zu erhalten. In den letzten drei Jahren wurden neue Synthesewege für größere N-Heteroacene entwickelt. Besonders die Pd-katalysierten Kupplungen aromatischer Diamine mit aktivierten aromatischen Dihalogeniden haben zahlreiche neuartige Azaacene einfach zugänglich gemacht. Seit 2010 konnte eine Vielzahl Azapentacene und stabiler Oligoazahexacene synthetisiert werden, darunter auch ein symmetrisches Tetraazapentacen, das ein ausgezeichnetes Elektronentransportmaterial für Dünnschichttransistoren darstellt.

1. Hintergrund und Abgrenzung

Dieser Übersichtsartikel berichtet über neue Entwicklungen auf dem Gebiet großer N-Heteroacene (Fortschritt seit 2010) und ihren Einsatz in der organischen Elektronik. Bis zum September 2012 sind ca. 5000 wissenschaftliche Artikel über Pentacen und seine Derivate publiziert worden, da dieses (neben Rubren) das Referenzmaterial schlechthin für sublimierbare Lochtransporter in organischen Dünnschichttransistoren ist. Pentacen zeigt eine vorteilhafte Kombination von Molekülstruktur und Festkörperpackung, woraus Lochmobilitäten bis zu $58 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultieren.^[1] Allerdings ist Pentacen unter praktischen Gesichtspunkten ein ungünstiges Elektronentransportmaterial.^[2] Einer der Gründe dafür ist die hohe Empfindlichkeit der entstehenden Pentacen-Radikalanionen, die ihre Ladungen an Fallenzuständen oder an den immer vorhandenen Spuren von Sauerstoff verlieren, die selbst in verkapselten Bauteilen schwer auszuschließen sind.

Wie könnte man Pentacen in einen potenten Elektronentransporter, d. h. einen n-Kanalhalbleiter, verwandeln? In einem stark vereinfachten Bild müsste man Pentacen nehmen und sowohl das HOMO als auch das LUMO stabilisieren, sodass Radikalanionen (delokalisierte Ladungsträger im kristallinen Festkörper) die sich nach Ladungsinjektion bilden, energetisch unterhalb möglicher Fallenzustände und des

Reduktionspotentials von Sauerstoff liegen. Brauchbare Wege dazu wären entweder der Austausch der Pentacen-Wasserstoffs substituenten gegen elektronegative Halogensubstituenten oder andere Akzeptoren^[3] oder die

Einführung elektronegativer Elemente in das Molekülgerüst. Dabei liegt die Substitution von CH-Einheiten durch Stickstoffatome nahe, um Pyridin- oder Pyrazinringe einzuführen. Die resultierenden N-Heteroacene sollten attraktive elektronische und elektrische Eigenschaften zeigen, die komplettär zu denen der „normalen“ Acene sind.

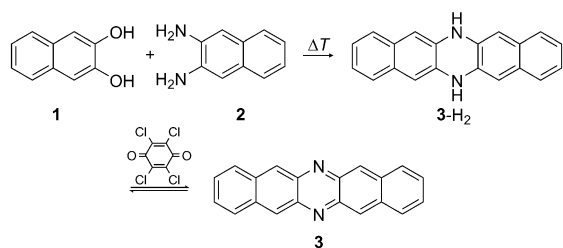
Im Zuge der letzten fünf Jahre waren beachtenswerte Aktivitäten in der Synthese und Charakterisierung großer N-Heteroacene zu verzeichnen, und einige Übersichtsarbeiten sind erschienen.^[4] Die rasche Expansion des Gebietes macht einen neueren Überblick aber dringend nötig. Wichtige Teilaspekte sind neue Syntheserouten, physikalische und optische Eigenschaften, aber auch Anwendungen von N-Heteroacenen in Bauteilen der organischen Elektronik. Hier präsentieren wir die Entwicklung des Gebietes seit 2010.

2. Historischer Überblick

Pentacen wurde erstmals 1935 von Clar synthetisiert.^[5] Die größeren reduzierten N-Heteroacene (*N,N'*-Dihydroverbindungen) sind aber deutlich älter und wurden zuerst von Hinsberg^[6] sowie von Fischer und Hepp^[7] unabhängig voneinander hergestellt wie für *N,N'*-Dihydrooligoazapentacene **3-H₂** gezeigt (Schema 1). Erst 1966–1967 konnten Zimmermann et al.^[8] und Leete et al.^[9] **3-H₂** zum Diazapentacen **3** dehydrieren. Dazu eignen sich Chloranil, Kupfer(II)-Salze oder PbO₂; allerdings wird **3-H₂** auch durch Luftsauerstoff spontan, aber sehr langsam zu **3** oxidiert.

Ähnliche Oxidationen machten die Tetraazaacene **4** und **5** ausgehend von ihren *N,N'*-Dihydrovorstufen **4-H₂** und **5-H₂**

[*] Prof. U. H. F. Bunz, Dipl.-Chem. J. U. Engelhart,
Dipl.-Chem. B. D. Lindner, M. Sc. M. Schaffroth
Organisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de



Schema 1. Synthese des Diazapentacens **3** über **3-H₂**.

zugänglich. Diese Azaacene wurden allerdings nur durch UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Später konnten Nuckolls et al. zeigen, dass **3-H₂** ein möglicher Ersatz für Pentacen ist und als p-Halbleiter, d.h. Lochtransportmaterial, in einem Dünnschichttransistor funktioniert. Mobilitäten zwischen 0.30 und 0.45 cm² V⁻¹ s⁻¹[10] wurden erreicht.

3. Klassifikation der N-Heteroacene und die Frage nach ihrer Aromatizität

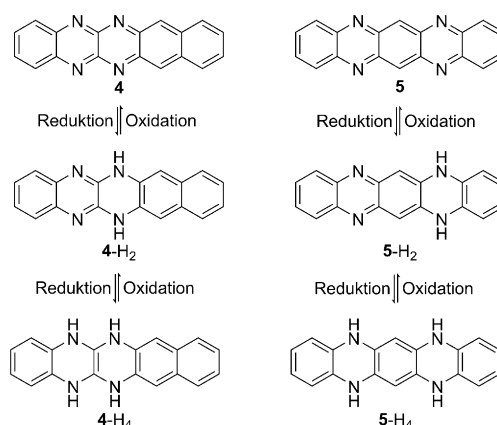
Ein wichtiger Aspekt der N-Heteroacene ist ihre Aromatizität.^[11] Diaza- oder Tetraazapentazene sind sowohl in ihrer reduzierten als auch in ihrer oxidierten Form persistent. In einem rein formalen Sinne sind die *N,N'*-Dihydroazaacene **3-H₂**, **4-H₂** und **5-H₂** antiaromatisch. Kernunabhängige chemische Verschiebungen (NICS) und thermochemische Rechnungen zeichnen aber ein komplexeres Bild.

Die Aromatizität der *N,N'*-Dihydroazaacene ist geringer als die der Azaacene, sie sind aber dennoch stabilisiert, da die

Aufspaltung eines großen aromatischen Systems in zwei kleinere nach der Clarschen Regel energetisch vorteilhaft ist. Allerdings ist eine weitere Reduktion von **4-H₂** oder **5-H₂** zu **4-H₄** bzw. **5-H₄** (Schema 2) kaum möglich; **3-H₄**–**5-H₄** sind unbekannt. Die *N,N'*-Dihydrooligoazaacene bilden also demnach eine energetische Senke.

Eine wichtige Frage für Spezies wie **4-H₂** und **5-H₂** ist die Position und Verteilung der Wasserstoffsubstituenten auf die Stickstoffatome, da beide Verbindungen im Prinzip auch in einer chinoiden Form existieren könnten. Allerdings zeigen NMR-Experimente und quantenchemische Rechnungen, dass die gezeigten Formen stabiler sind als alternative Tautomere.^[12]

Auch nach der Clarschen Regel sollten die Dihydropyrazineinheiten so nahe wie möglich an der Molekülmitte lie-



Schema 2. Oxidationszustände der Tetraazaacene **4** und **5**.



Uwe Bunz promovierte 1990 (Prof. G. Szeimies, LMU München). Darauf folgten ein Postdoc-Aufenthalt in Berkeley (1991–1992, Prof. K. P. C. Vollhardt) und die Habilitation in Mainz (1997, Prof. K. Müllen). 1997 wurde er zum Associate Professor (1997–2001) und dann zum Full Professor (2001–2002) an der University of South Carolina ernannt. Er wechselte als Full Professor an das Department of Chemistry and Biochemistry am Georgia Institute of Technology (2003–2010). Seit 2010 ist er Professor (Lehrstuhl I) am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Seine Forschungsinteressen sind π -konjugierte Materialien.

stitut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Seine Forschungsinteressen sind π -konjugierte Materialien.



Benjamin D. Lindner studierte Chemie in Marburg und Heidelberg (Diplom 2010, Prof. G. Helmchen, enantioselektive Synthese). Als Doktorand in der Gruppe von U. Bunz entwickelt er zurzeit Synthesemethoden für neue große N-Heteroacene, die im Bereich der organischen Elektronik von Interesse sind.



Jens U. Engelhart studierte Chemie in Heidelberg und Bristol (Diplom 2011, Prof. U. Bunz, Diaminophenazine). Aktuell arbeitet er auf dem Gebiet der großen N-Heteroacene als Stipendiat der Deutsche Telekom Stiftung an seiner Promotion in der Gruppe von U. Bunz. Er entwickelt neuartige Pd-basierende Zugänge und Syntheserouten zu Elektronentransportmaterialien auf der Grundlage großer N-Heteroacene.



Manuel Schaffroth studierte Chemie in Heidelberg (M. Sc. 2011, Bunz, Fluorubine). Seit Dezember 2011 arbeitet er als Doktorand in der Gruppe von U. Bunz an Synthesen für neuartige große N- und O-Heteroacene.

gen, um zwei etwa gleich große aromatische Systeme zu bilden.

Miao et al.^[13] synthetisierten die Isomere **6** und **7** (Abbildung 1), mit denen gezeigt werden konnte, dass die NH-Einheiten in **7** deutlich stärker abgeschirmt sind als die in **6**, wie durch NMR- und UV/Vis-Experimente überzeugend dargelegt wurde. Beide Isomere sind allerdings persistent.

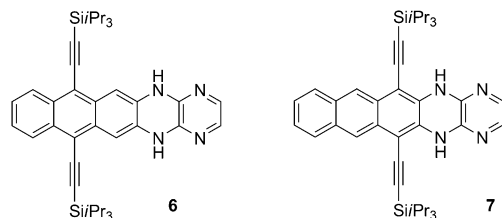


Abbildung 1. Isomere Dihydrotetraazapentacene **6** und **7**.

4. Quantenchemische Rechnungen

Schon früh identifizierten Chao et al.^[14] eine Serie von Azaacenen, nämlich **8–13** (Abbildung 2), die potenziell interessante Materialien zur Anwendung als Elektronentransporter in Dünnschichttransistoren darstellen. Diese Heterocyclen zeigen kleine berechnete Reorganisationsenergien λ (0.15–0.2 eV) und attraktive Ionisationspotentiale.

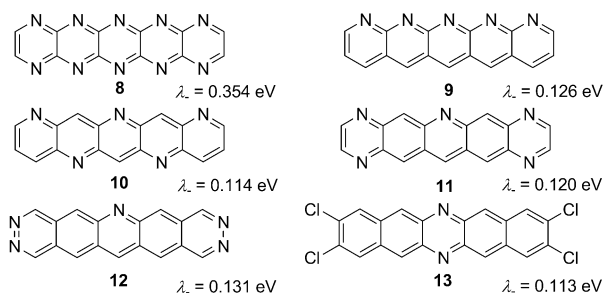


Abbildung 2. Theoretische Studie vielversprechender Azaacene von Chao et al.

Houk und Winkler^[15] erweiterten dieses Thema und berechneten N-Heteroacene im Detail; die Einführung von Nitrilsubstituenten gäbe **14–19** (Abbildung 3), welche selbst-assoziiieren dürften und niedrige LUMO-Energien aufweisen sollten. Die berechneten λ -Werte lagen zwischen 0.13 und 0.15 eV, ähnlich denen die von Chao et al. für verwandte Zielstrukturen erhalten wurden.

Kürzlich konnten Shuai et al.^[16] durch Rechnungen die elektronische Struktur einer Serie von N-Heteroacenen und ihren *N,N'*-Dihydroderivaten (Abbildung 4) mit und ohne Triisopropylsilyl(TIPS)-Ethynyl-Substituenten aufklären. Die Oxidation der *N,N'*-Dihydroverbindungen führt zu einer deutlichen Stabilisierung des LUMO und des HOMO, allerdings wird das LUMO stärker stabilisiert beim Übergang von der Dihydroverbindung zum aromatischen System, was zu

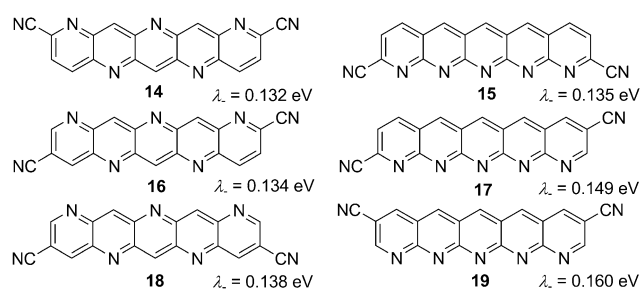


Abbildung 3. Theoretische Studie vielversprechender Azaacene durch Houk und Winkler.

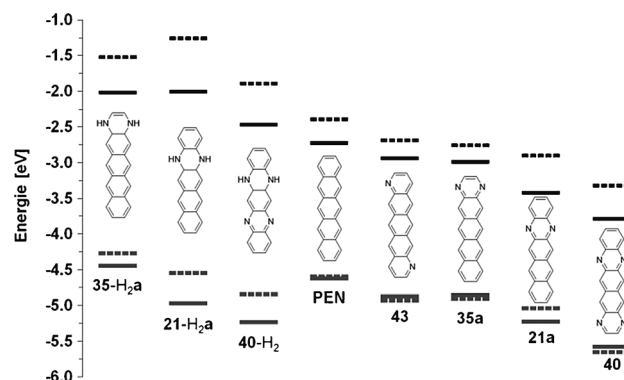


Abbildung 4. Berechnete FMO-Lagen (B3LYP 6-31G*) ausgewählter *N,N'*-Dihydroazaacene nach Shuai et al. —: TIPS-ethynylierte Azaacene; ----: nichtsubstituierte Azaacene.^[16]

den beobachteten rotverschobenen Absorptionsbanden führt.

Die absolute Lage der Grenzorbitale (FMOs) ist abhängig von der Position der Stickstoffatome innerhalb des Acensystems. Dies wurde von Miao et al. für eine Reihe von Azaacenen bewiesen.^[17] Die Verbindungen **21a** und **40** mit innenliegendem Pyrazinring weisen niedrigere FMO-Energien auf als ihre Analoga, in denen die Pyrazineinheiten weiter außen liegen (**35a,b**).

Shuai et al. fanden ebenfalls, dass die Reorganisationsenergien der *N,N'*-Dihydroazaacene größer sind als die der „echten“ Azaacene. Festkörperpackung, Ladungsinjektion und Ladungstransport wurden ebenfalls von Chen et al.^[18] untersucht, während Kuo die Ionisationspotentiale und Reorganisationsenergien einer Serie von Azaacenen und ihrer Verwandten berechnete.^[19] Die λ -Werte lagen dabei zwischen 0.19–0.24 eV. Für zwei Verbindungen wurden besonders attraktive Eigenschaften vorhergesagt, und zwar für Octafluor- und Octachlortetraazapentacene (**20a,b**; Abbildung 5). Beide haben laut Rechnungen kleine Reorganisationsenergien und wären leicht zu den entsprechenden Radikalanionen zu reduzieren.

Allerdings muss man sich bewusst sein, dass Ladungsträgerinjektion, Ladungstransport und Luftstabilität nicht nur abhängig von den FMO-Lagen eines einzelnen Moleküls sind, da die Redox Eigenschaften eines Materials in Lösung nur einen bedingten Bezug haben zu den Vielpolaronenzuständen, die für den Ladungstransport in dicht gepackten orga-

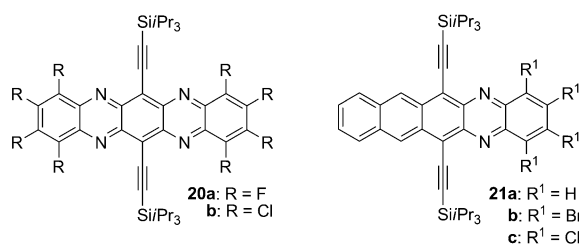


Abbildung 5. Strukturen verschiedener funktionalisierter Azapentacene **20** und **21**.

nischen Kristallen verantwortlich sind. Das Bild einer isolierten Ladung (Elektron oder Loch), die von Molekül zu Molekül hüpft, ist ein übervereinfachtes aber bequemes Modell, das wahrscheinlich nicht einmal streng für ideale Kristalle ohne Domängengrenzen gilt.

Die berechneten Azaacene stellen faszinierende Synthesziele dar, allerdings gab es bis vor kurzem kaum entsprechende Methoden, um diese Zielmoleküle herzustellen. Dies hat sich in den letzten Jahren geändert.

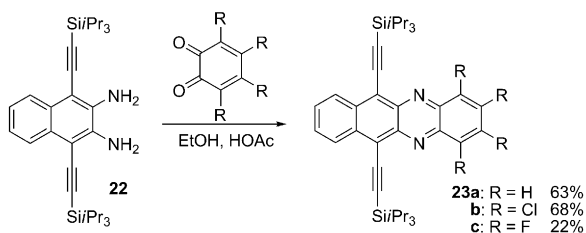
5. Synthesen

5.1. Direkte Kondensation von Diaminen mit *ortho*-Chinonen oder aromatischen 1,2-Dihydroxyverbindungen

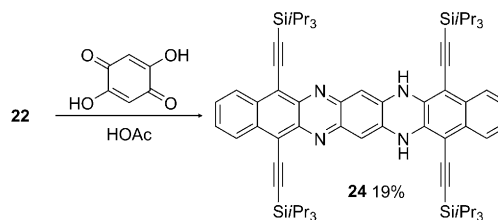
Der älteste Weg zu Diazaacenen ist die Kondensation von *ortho*-Chinonen oder *ortho*-Dihydroxyarenen mit aromatischen *ortho*-Diaminen, die Azaacene wie **21** in mäßigen, aber verlässlichen Ausbeuten nach Oxidation der intermediär entstandenen *N,N'*-Dihydroverbindungen liefern.^[20] Attraktiv ist die Synthese des Tetrafluordiazatetracens **23c** ausgehend von **22** und Tetrafluoranil (Schema 3).^[21] Die Ausbeuten sind nur mäßig, da **23c** mit Ethanol eine nukleophile aromatische Substitution eingeht (isoliert in weiteren 25 % Ausbeute).

Eine analoge Kondensation wurde für die Synthese von **24** durch die Reaktion von **22** mit 2,5-Dihydroxybenzochinon angewendet (Schema 4).^[22] Miao et al. synthetisierten **6** (siehe Abbildung 1),^[13] indem sie ein Dihydroxyanthracenderivat mit einem Diaminopyrazin kuppelten. Die direkte Kondensation funktioniert, wenn beide Partner sterisch nicht belastet sind: Die TIPS-Ethynylgruppe ist im Ausgangsmaterial relativ weit vom Reaktionszentrum entfernt.

Der Kondensationsweg ist generell anwendbar, die Ausbeuten sind aber oft nur mäßig. Eine Ausnahme sind 1,2-

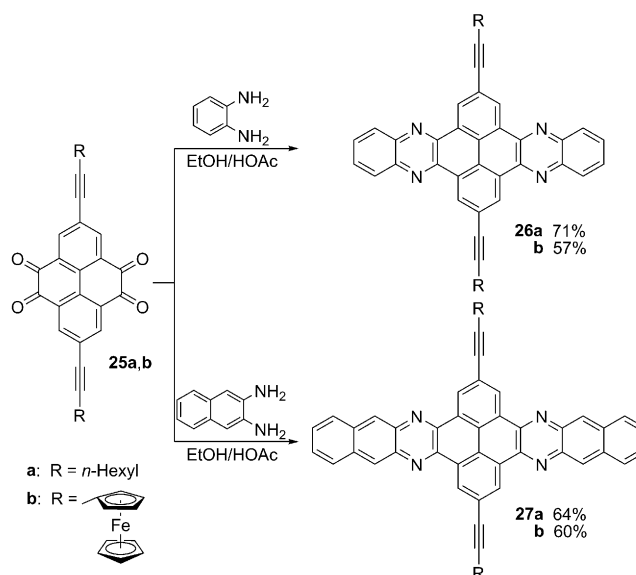


Schema 3. Diazatetracene durch Kondensationen.



Schema 4. Doppelte Kondensation zur Synthese von **24**.

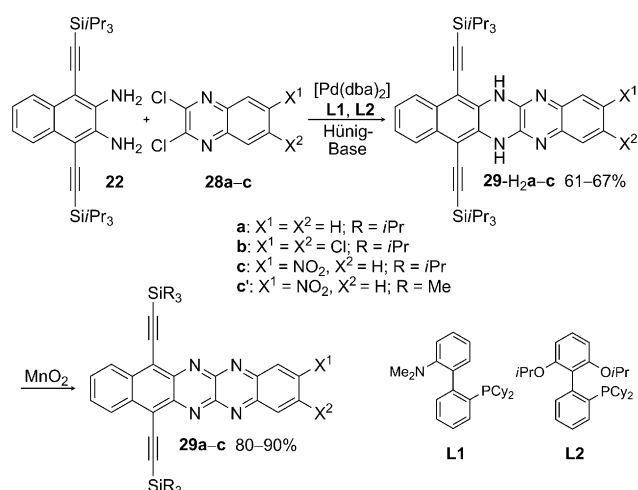
Diketone mit Pyrengerüst, denn mit **25a,b** als Kupplungspartner gelang Mateo-Alonso et al., und vor ihnen Müllen et al. die einfache Synthese großer Azaacene mit eingebauten Pyreneinheiten (Schema 5).^[23] Die Synthese von **27a,b** und verwandten Verbindungen funktioniert glatt, da jedes Azaacen – separiert durch die Pyreneinheit – im Clarschen Sinne isoliert von seinem Nachbarn vorliegt. Deshalb erscheinen die NH-Verbindungen, sonst Teil einer jeden Synthese längerer linearer Azaacene, hier nicht. Der Einsatz von Pyrenbausteinen könnte auch den einfachen Aufbau neuartiger konjugierter Leiterpolymere ermöglichen, in die Pyrazin- bzw. Phenazineinheiten eingebettet sind.



Schema 5. Synthese pyrenhaltiger Azaacene.

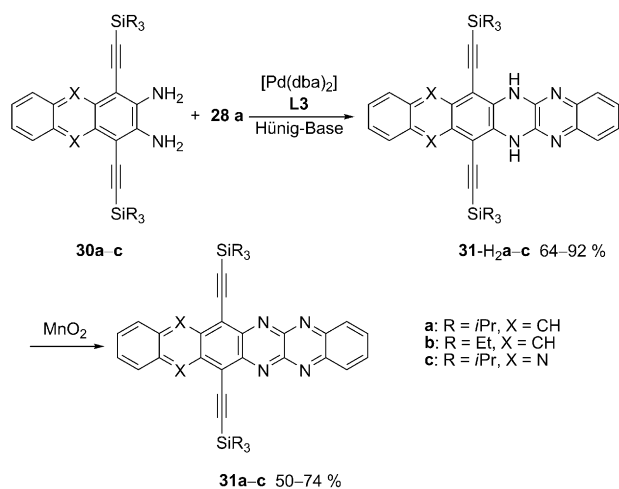
5.2. Pd-katalysierte Kupplungen aromatischer Diamine an aktivierte aromatische *ortho*-Dihalogenide: Synthese von Azapentacenen und Azahexacenen

Eine neuartige Methode zur Synthese großer Azaacene mit bis zu sechs Stickstoffatomen im aromatischen Gerüst verwendet eine Buchwald-Kupplung.^[24] Die Pd-katalysierte Kupplung von **22** mit den Dichlorchinoxalinderivaten **28a-c** in Hünig-Basis ergibt **29-H2a-c** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten (Schema 6). Ähnlich können Tetraazatetracene erhalten werden.^[25] Versuche, diese Kupplung ohne Pd-Katalyse zu erreichen, d.h. allein oder in der Gegenwart ver-



Scheme 6. Pd-katalysierte Aminierung und folgende Oxidation zu **29**.

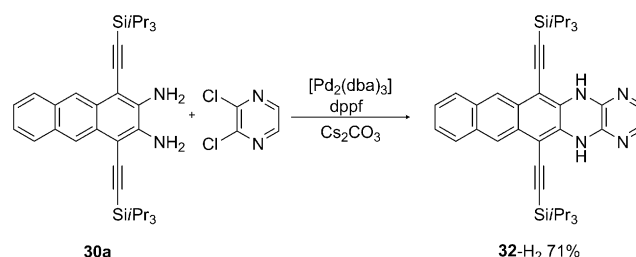
schiedener Basen, waren wenig erfolgreich. Die Oxidation von **29-H₂a-c** mit MnO_2 lieferte **29a-c**. Der Aufbau von *N,N'*-Dihydroazaacenen durch Pd-katalysierte Kupplungen ist eine einfache aber wirksame Methode. Substituierte Chinoxaline kuppeln glatt an aromatische Diamine und liefern nach Oxidation die entsprechenden Azaacene. Mithilfe dieser Methode kann man auch Tetraaza- und Hexaazahexacene herstellen.^[26] Statt eines substituierten Diaminonaphthalins wird einfach ein Diaminoanthracen **30a** oder **30b** oder ein Diaminophenazin **30c** mit den entsprechenden Dichlorchinoxalinen umgesetzt (Schema 7).



Scheme 7. Synthese von Azahexacenen durch Pd-Katalyse.

Die Pd-katalysierte Kupplung ergibt **31a-c** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten nach Oxidation von **31-H₂a-c** mit Braunstein. In den Tetraaza- und Hexaazahexacenen **31a-c** sind TIPS-Ethynylgruppen ausreichend, um den Hexacenen-Kern angemessene zu stabilisieren. Im Fall der entsprechenden Kohlenwasserstoffe sind Silylgruppen mit größeren Substituenten (*tert*-Butyl, Trimethylsilyl) notwendig, um die Acene von der Dimerisierung abzuhalten.^[27]

Die Pd-Katalyse mit dppf als Ligand wurde von Miao et al. verwendet, um das *N,N'*-Dihydrotetraazapentacen **32-H₂** durch die Vereinigung von **30a** mit 2,3-Dichlorpyrazin zu erhalten (Schema 8).^[28] Die Oxidation von **32-H₂** gelang uns allerdings nicht,^[21] statt dessen beobachteten wir die Bildung terminaler Bisamide. Solche Pyridone entstehen anscheinend, wenn Dihydroazaacene mit terminalen Pyridin-/Pyrazinringen mit MnO_2 umgesetzt werden.^[29]

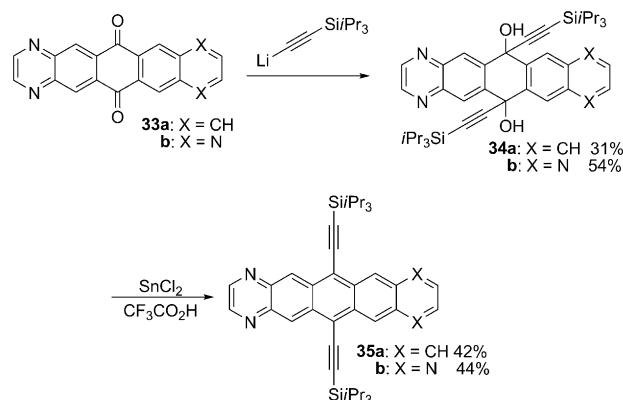


Scheme 8. Pd-katalysierte Bildung von **32-H₂**.

5.3. Andere Syntheserouten

5.3.1. Verfahren über Chinone

Eine brauchbare Route ist die Reaktion von Chinon-Vorstufen^[17,30] wie **33a,b** (Schema 9), **37**, **39**, **42** oder **45a,b**^[31] mit TIPS-Ethynyllithium oder TIPS-Ethynylmagnesiumsal-

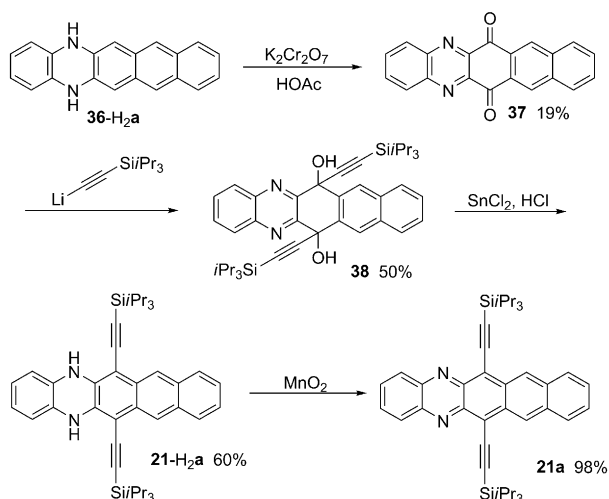


Scheme 9. Ethynylierung und Desoxygenierung von **33** in **35**.

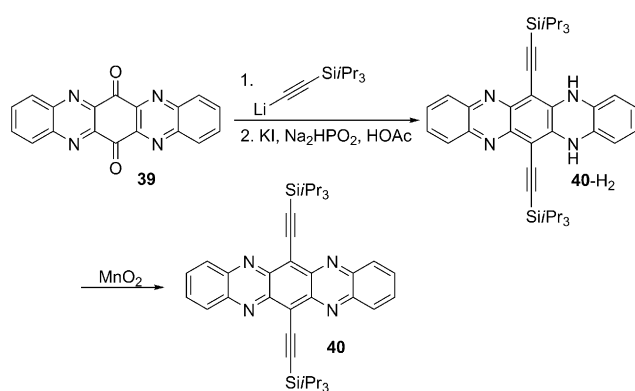
zen, gefolgt von einer Desoxygenierung entweder mit SnCl_2 oder mit einer Mischung aus $\text{KI}/\text{Na}_2\text{HPO}_2$ in Essigsäure, welche z.B. **40-H₂** liefert (Schema 11). Diese Methode ist analog der von Anthony entwickelten, die für die Synthese größerer Acene verwendet wird.^[32]

Im Fall von **37** und **39** isoliert man **21-H₂a** und **40-H₂** (Schemata 10 und 11), welche sodann durch Braunstein zu **21a** bzw. **40** oxidiert wurden, während für **33a,b** (Schema 9) und **42** die Azaacene direkt entstehen und die *N,N'*-Dihydroverbindungen nicht beobachtet werden.

Ein „konventioneller“ Zugang zu Heteroacenen wurde von Zhang et al. entwickelt.^[33] Eine Kondensation des Pyridinbisaldehydes **41** mit Cyclohexandion oder einem 1,4-An-



Scheme 10. Bildung von **21a** aus **36-H₂a**.



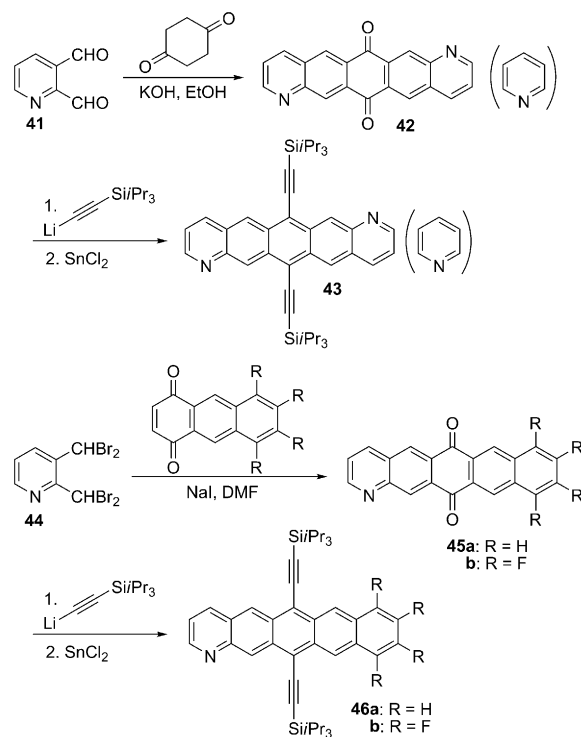
Scheme 11. Synthese des symmetrischen Tetraazapentacens **40**.

thrachinon gab die entsprechenden Vorstufen, die nach Desoxygenierung durch Zinnchlorid **43** und **46** ergaben (Schema 12).

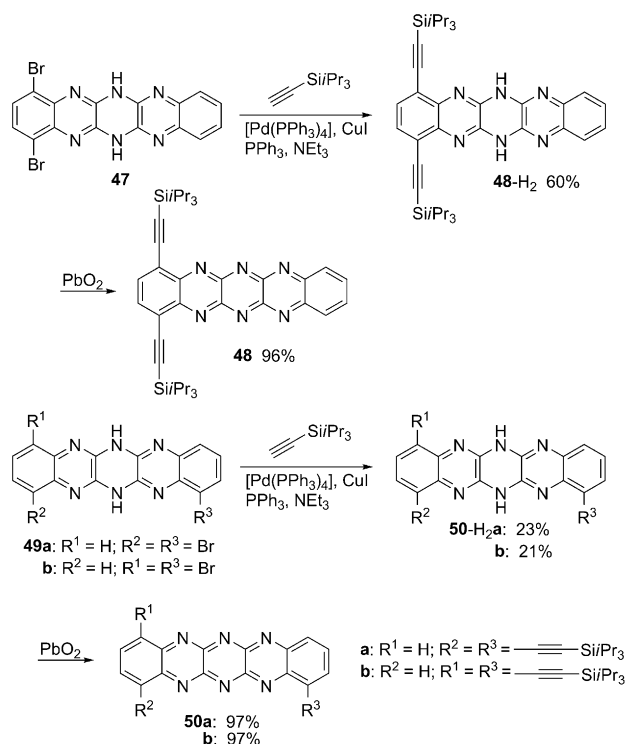
5.3.2. Andere Zielstrukturen, andere Methoden

Ausgehend von den Dibromiden **47** und **49a,b** ergibt eine Sonogashira-Kupplung die NH-Verbindungen **48-H₂** bzw. **50-H₂a,b** (Schema 13). Diese sind elektronenarm und können nur noch durch Blei(IV)-oxid in die Hexaazaacene **48** bzw. **50a,b** übergeführt werden, welche ihrerseits starke Oxidationsmittel sind. Die Synthese ist beachtenswert, da hier ein neues Strukturmotiv mit drei benachbarten Pyrazinringen vorgestellt wird – apart, selbst wenn **48** nicht besonders stabil ist.^[34]

Fleischhauer et al. synthetisierten eine Serie von *N,N'*-Dihydrohexaazapentacenen und untersuchten die Eigenschaften der entsprechenden *N*-arylierten Derivate.^[35] Oxidation ist hier natürlich nicht mehr möglich. Ein wichtiges Feld ist die Funktionalisierung von Heteroacenen. Sowohl **3-H₂** als auch **3** werden von SO₂Cl₂ ohne Abbau des Heteroacenkerns zu den tetrachlorierten Verbindungen **51-H₂** bzw. **51** chloriert (Schema 14).^[36] Dies ist eine der wenigen Reak-



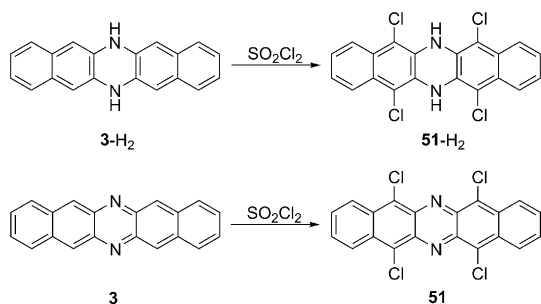
Scheme 12. Syntheseroute zu den Azaacenen **43** und **46a,b**.



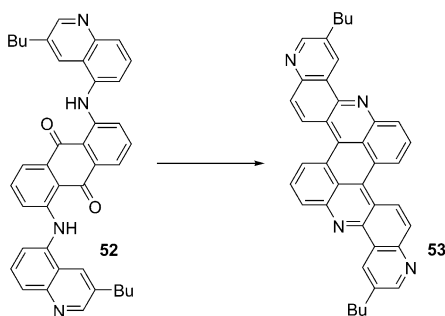
Scheme 13. Synthese der stickstoffreichen Azapentacene **48** und **50**.

tionen, die zur direkten Funktionalisierung von Azaacenen dienen können.

Azaacene müssen nicht linear sein.^[37] Sarkar und Bock (Schema 15) konnten **53** durch die elektrophile Cyclisierung



Schema 14. Chlorierung von 3-H₂ und 3 durch Sulfurylchlorid.

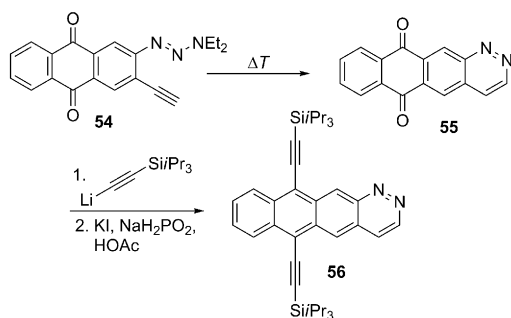


Schema 15. Große gebogene N-Heteroacene durch säurekatalysierte Dihydrocycloisierung.

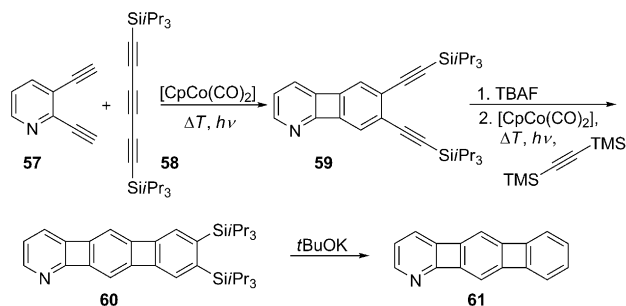
der Vorstufe **52** erhalten. Das Acen **53** sollte Potenzial in der organischen Elektronik zeigen, möglicherweise als Effektor in Dünnschichttransistoren.

Ein attraktiver Weg zu den bisher unbekannten naphthosubstituierten Cinnolinen wurde von Haley et al. entwickelt (Schema 16).^[38] Pyrolyse der Vorstufe **54** ergab **55**, das nach Alkinylierung und Desoxygenierung nach der Miao-Bunz-Methode die gewünschte Verbindung **56** ergab. Dieses Produkt ist das erste Beispiel eines großen substituierten Cinnolins.

Vollhardt et al.^[39] untersuchten, ob man viergliedrige Ringe in lineare Azaacene einführen kann. Die cobaltkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von **57** mit dem Triin **58** gab die Biphenylenvorstufe **59**, die nach Desilylierung und einer weiteren cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition nach Desilylierung in **61** überführt wird (Schema 17). Die Verbin-



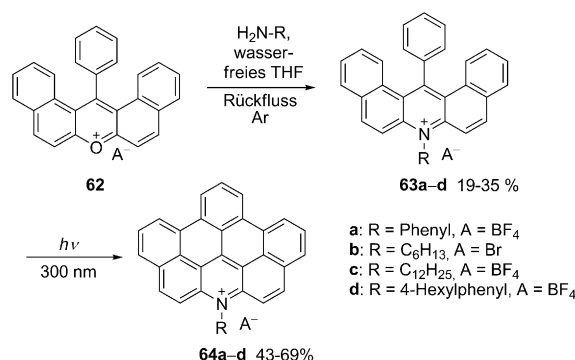
Schema 16. Ein Cinnolin enthaltendes Heteroacen nach Haley et al.



Schema 17. Synthese von **61** durch doppelte konsekutive Cyclotrimerisierung.

dung **61** absorbiert in Lösung bei $\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ nm}$ und zeigt im Kristall eine faszinierende Doppelnetzstruktur.

Andere Typen von Azaacenen wurden von Müllen et al. synthetisiert.^[40] Ausgehend vom Xanthenyliumsalz **62** liefert die Reaktion mit einem primären Amin die Acridiniumsalze **63a–d**, welche nach Bestrahlung in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten **64a–d** ergeben (Schema 18). Einige dieser Salze bilden Nanoobjekte (z. B. Fasern) aber auch helikale Aggregate im festen Zustand.

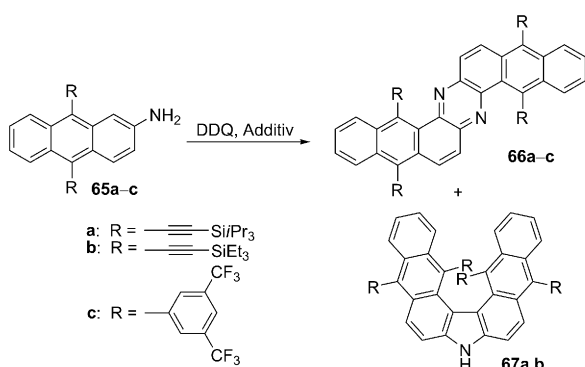


Schema 18. Synthese anellierter Acridiniumsalze durch Photocyclisierung.

Ein kreativer Weg, um geknickte Azaacene zu erhalten, ist die Oxidation von Aminoanthracenen wie **65a–c**, die in zufriedenstellenden Ausbeuten zu den Dinaphtho[2,3-*a*:2',3'-*h*]phenazinen **66a–c** führt. Als Nebenprodukte werden die ebenfalls attraktiven Azahelicene **67a,b** isoliert (Schema 19).^[41] Kristallstrukturanalysen belegen, dass **66a–c** wie erwartet flach sind, während **67a** und **67b** eine beträchtliche Verdrillung zeigen.

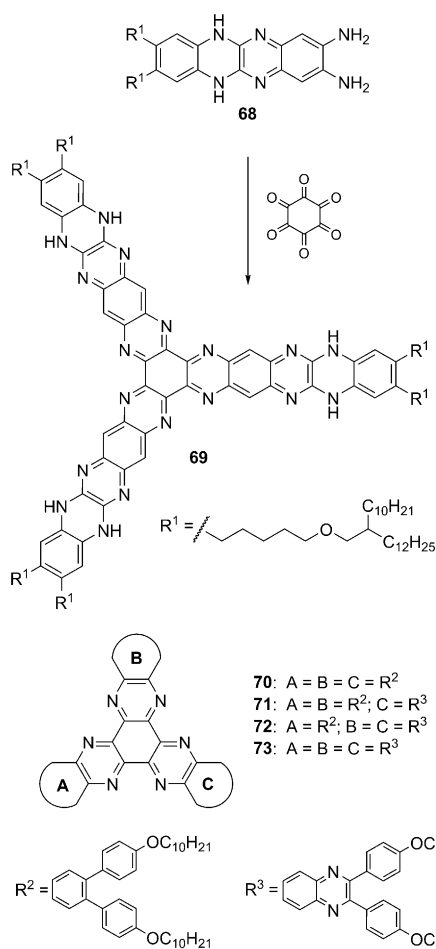
Wudl, Zhang et al. entwickelten eine attraktive Cycloadditionsroute, um neuartige Heteroacene mit cyclischen Amidstrukturen herzustellen.^[42] Verbindungen eines ähnlichen Strukturtyps können aber auch durch direkte Oxidation geeigneter Heteroacene mit Braunstein erhalten werden. Große Heteroacene mit terminalen Pyridinringen sind nämlich empfänglich für die Oxidation mit Braunstein, die zu Sechsringlactamen ähnlicher Struktur führt.^[29]

Azaacene sind Motive in Hexaazatriphenylenen (HAT-NA) wie **69–73**.^[43,44] Diese werden durch die Kondensation



Schema 19. Oxidative Dimerisierung der Aminoarene **65** zu geknickten Heteroacenen **66** und verdrehten Carbazolen **67**.

geeigneter Diamine wie **68** mit Rhodizonsäure oder dem Octahydrat des Hexaoxacyclohexans erhalten.^[45] Bei korrekter Durchführung addieren die Amine schrittweise, sodass unsymmetrische Zielstrukturen wie **71** und **72** hergestellt werden können. Solubilisierende Seitenketten machen diese „Tristar“-Moleküle löslich und prozessierbar (Schema 20).



Schema 20. Synthese sternförmiger Heteroacene durch Kondensationen.

6. Optische, elektronische und elektrochemische Eigenschaften der N-Heteroacene

6.1. Vergleich von reduzierten und oxidierten Heteroacenen

Die N,N' -Dihydroverbindungen wie **3-H₂** und **5-H₂** haben eine größere HOMO-LUMO-Lücke (ablesbar aus UV/Vis- und Emissionsspektren) als die vollständig oxidierten Heteroacene **3** und **5**. Die laut Rechnungen und Einkristallstrukturanalysen planaren Dihydropyrazineinheiten unterbrechen die elektronische Wechselwirkung zwischen den aromatischen Einheiten, die sie verbinden. Als Konsequenz sind sowohl Absorption als auch Emission blauverschoben. Dies ist merkwürdig, da sich das HOMO von z. B. **3-H₂** (Abbildung 6)

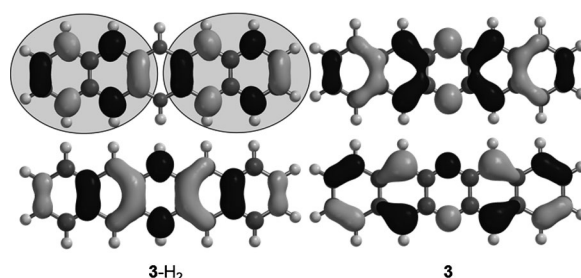


Abbildung 6. Berechnete HOMOs (unten) und LUMOs (oben) (B3LYP 6-311 + G**) der NH-Verbindung **3-H₂** (links) und des Heteroacens **3** (rechts).

über das gesamte Molekül erstreckt, während das LUMO aus zwei unabhängigen Naphthalin-Hälften zusammengesetzt zu sein scheint (siehe graue Ellipsen in Abbildung 6). Nach der Oxidation ist das HOMO der Verbindung **3** weniger stabilisiert als das LUMO, wenn man die FMOs von **3-H₂** zum Vergleich ansieht, mit einer damit verbundenen Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von quantenchemischen Rechnungen, die in Abbildung 4 gezeigt wurden.^[16] Sowohl Clarsche Regel als auch MO-Theorie sagen die im Vergleich zu den oxidierten Spezies zu höheren Frequenzen verschobene Absorption und Emission der NH-Verbindungen voraus.

6.2. Lineare Heteroacene

Die linearen Azapentacene sind Derivate des Pentacens, in denen eine oder mehrere CH-Gruppen durch Stickstoffatome ersetzt wurden, um Pyridin- oder Pyrazinringe einzuführen. Die Absorptions- und Emissionsspektren des symmetrischen Tetraazapentacens **40** ähneln deshalb auch denen des Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]pentacens (TIPSPEN) sehr. Wenn an das TIPSPEN-Gerüst Halogenatome angeheftet werden, findet man nur eine geringe bathochrome Verschiebung der Absorption und der Emissionsbanden. Dies ist nicht unerwartet, da Halogensubstituenten die optischen Eigenschaften von Arenen und Acenen oft kaum beeinflussen.

Transposition von zwei der vier Stickstoffatome im Kern von **40** mit den TIPS-Ethynyleinheiten führt zu **29a**. Dieses

Heteroacene hat eine im Vergleich zu **40** um 67 nm rotverschobene Absorption (Abbildung 7) und ist kaum mehr fluoreszierend. Diese Rotverschiebung wird noch deutlich verstärkt, wenn Akzeptorsubstituenten an den rechten Teil des Azaacengerüsts angeheftet werden, wie in **29b,c** (siehe Schema 6). Denselben Effekt kann man in den Diazaacenen erkennen, die ebenfalls eine bathochrome Verschiebung der Absorption zeigen, wenn elektronegative Substituenten an das Gerüst angebracht werden.

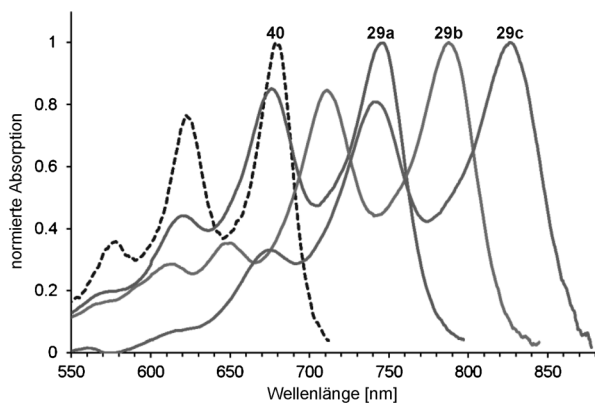


Abbildung 7. Absorptionsspektren der Tetraazapentacene **29a–c** und von **40**.

Quantenchemische Rechnungen bestätigen und erklären diesen Trend. In **40** sind HOMO und LUMO gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt, d. h. kongruent.^[46] Das ist nicht mehr der Fall in den Heteroacenen **29a–c**. Besonders ausgeprägt ist der Effekt für die Nitroverbindung **29c** (Abbildung 8). Das LUMO von **29c** ist über das ganze Molekül gleichmäßig verteilt, während das HOMO auf der nicht ak-

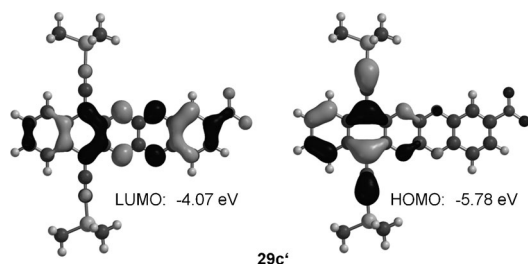


Abbildung 8. Berechnete FMOs von **29c'**. Die $\text{Si}(\text{Pr})_3$ -Gruppen wurden durch TMS-Gruppen ersetzt.

zeptorsubstituierten linken Seite lokalisiert ist. Konsequenterweise stabilisiert die Nitrogruppe das HOMO nur wenig, das LUMO aber sehr effizient. Daraus ergibt sich die verkleinerte HOMO-LUMO-Lücke in Übereinstimmung mit der beobachteten starken Rotverschiebung im Absorptionsspektrum von **29c**. Der Extinktionskoeffizient für die langwelligste Absorption ist ebenfalls gering, da sich der HOMO-LUMO-Überlapp durch die Einführung elektronegativer Substituenten deutlich verringert.

Organische Elektronentransportmaterialien sind weniger erforscht als ihre lochleitenden Analoga.^[47] Die n-Halbleiter

wären sehr wichtig für aktive Elemente in Dünnschichttransistoren, aber auch als möglicher C_{60} -Ersatz in OPV-Bauteilen attraktiv. Eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für den Erfolg solcher Materialien wäre ein LUMO, das so niedrig wie oder niedriger als bei C_{60} liegt. Laut Cyclovoltammetrie zeigen die meisten Heteroacene diese Eigenschaft (Abbildung 9).

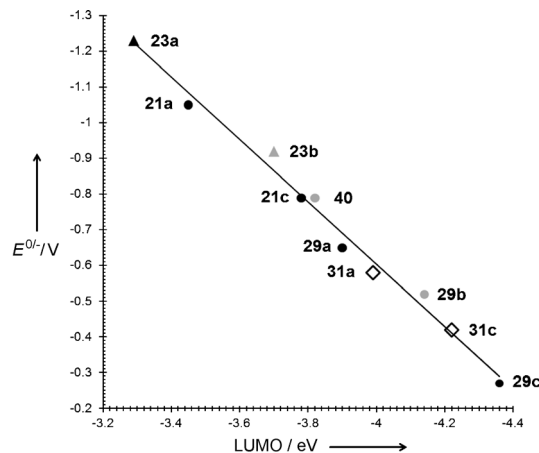


Abbildung 9. Empirische Korrelation zwischen theoretisch berechneter LUMO-Lage und experimentell erhaltene erste Reduktionspotentiale verschiedener Azaacene.

Die meisten Azaacene sind durch Cyclovoltammetrie einfach in ihre entsprechenden Monoanionen oder sogar Dianionen zu reduzieren. Die experimentell bestimmten Reduktionspotentiale (Abbildung 9) korrelieren sehr gut mit den berechneten LUMO-Energien (B3LYP 6-311 + G**). Dabei ist die Steigung der Ausgleichsgeraden bei -0.87 ; eine empirische Korrelation von fast 1:1 für LUMO-Energie und Reduktionspotential resultiert. Mithilfe dieser generalisierten Gerade kann nun das erste Reduktionspotential eines spezifischen Heteroacens anhand von quantenchemischen Rechnungen vorausgesagt werden. Das symmetrische Tetraazaacen **40** zeigt beispielsweise ein erstes Reduktionspotential von -0.79 V (gegen Ferrocen) und eine berechnete LUMO-Energie von -3.8 eV; diese Daten legen nahe, dass es sich bei **40** um ein geeignetes System für die organische Elektronik handeln könnte. Sein Radikalanion sollte nicht dazu in der Lage sein, Sauerstoff zu reduzieren, und folglich an Luft stabil sein. Natürlich sind dies nur notwendige, aber keinesfalls hinreichende Bedingungen für einen erfolgreichen Einsatz von **40** in der organischen Elektronik. Die meisten Azaacene (>4 Ringe, >2 Stickstoffatome oder 2 Stickstoffatome + elektronegative Substituenten) genügen diesen Bedingungen und stellen damit zumindest mögliche Kandidaten für elektronenhalbleitende Materialien dar.

7. Strukturen und supramolekulare Ordnung

Ein wesentlicher Aspekt der größeren Heteroacene ist ihre supramolekulare Ordnung und ihre Packung im Kristall. Ariga und Hill haben die Selbstassoziation verschiedener N-

Heteroacene und ihre Festkörperstruktur analysiert. Dabei haben sie sich intensiv mit Vertretern mit langkettigen Alkoxy substituenten beschäftigt.^[4d] Kürzlich haben Lee et al. die Selbstorganisation von **74a–c** untersucht. Diese bilden aus verschiedenen Lösungsmitteln Gele mit attraktiven Strukturen, wie in Abbildung 10 für **74c** gezeigt ist.^[48]

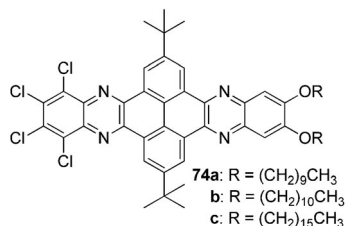
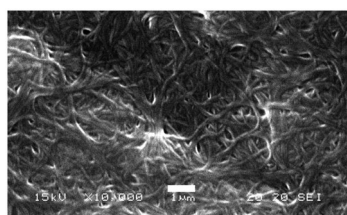


Abbildung 10. Selbstorganisation (links) und Struktur (rechts) von **74**. Wiedergabe des SEM-Bilds mit Erlaubnis der American Chemical Society.^[48] Maßstab: 1 μm .

In verwandten Verbindungen findet man keine Gelbildung, sondern Kristallisation. So führt die Kristallisation von **75e,f**^[49] zu strangförmigen Morphologien (Abbildung 11).

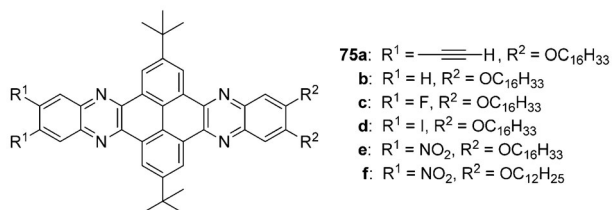
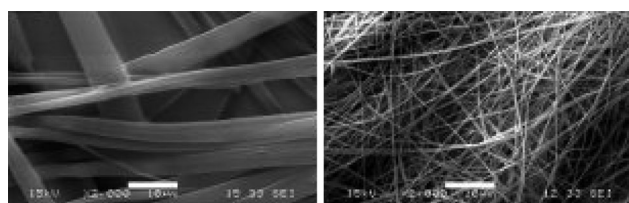


Abbildung 11. SEM-Bilder der Selbstorganisation von **75e** (oben links) und **75f** (oben rechts).^[49] Strukturen von **75a–f** (unten). Maßstab: 10 μm .

Die Bildung solcher supramolekularer Strukturen ist ein Privileg dieser planaren aromatischen Gerüste mit mehreren langen Alkoxy substituenten. Meist sitzen die langen Ketten an den terminalen Ringen des Molekülgerüsts (Abbildung 11); dies scheint eine Stapelung der Arengerüste zu erzwingen. Sind kompakte Substituenten wie TIPS-Ethynyl am Molekülzentrum angebracht, findet man fast immer schön ausgeprägte Einkristalle, und es resultieren häufig Molekülpackungen, die derjenigen von TIPSPEN ähnlich sind. Dies

ist besonders der Fall, wenn die $4n + 2\pi$ -Azaacene betrachtet werden.^[32,50]

Die *N,N'*-Dihydrooligoazaacene weisen dieses Ziegelmauermotiv ebenfalls auf, es ist aber längst nicht so häufig. In einigen Fällen findet man stattdessen dimere Strukturen, Fischgrätenpackungen oder komplexere Kristallpackungen.^[51] Die Verbindung **3-H₂** bildet eine Fischgrätenpackung, die der des Pentacens erstaunlich ähnlich ist. Für Anwendungen in der organischen Elektronik scheinen die $4n + 2\pi$ -Systeme aber interessanter als die *N,N'*-Dihydrooligoazaacene zu sein, da sie potenziell als Elektronentransportmaterialien verwendet werden können und fast alle die bevorzugte 2D-Packung aufweisen, die auch TIPSPEN zeigt.

8. Anwendungen der N-Heteroacene in der organischen Elektronik: ideale Materialien für den Elektronentransport?

N-Heteroacene sind von großem Interesse für die organische Elektronik seit Nuckolls et al. zeigen konnte, dass **36-H₂a** (Abbildung 12) ein adäquates Pentacensurrogat (aktiver

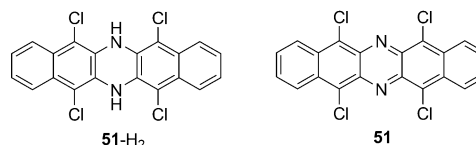
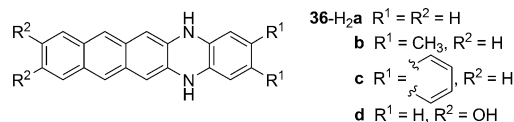


Abbildung 12. Strukturen der Moleküle **36-H₂**, **51** und **51-H₂**.

Lochleiter) ist. In Dünnschichttransistoren wurden Beweglichkeiten μ_+ bis $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen.^[10] Weitere Derivate der NH-Reihe, z. B. das Tetrachlorid **51-H₂**, zeigten beeindruckende Lochbeweglichkeiten bis $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sein oxidiertes Derivat **51** war interessanterweise ebenfalls ein akzeptabler Lochleiter mit Beweglichkeiten bis $0.1\text{--}0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[36]

Zhang et al.^[33] beschrieben als erste die Verwendung (oxidierter) N-Heteroacene (**43** und **46a–c**, Abbildung 13) als gute Elektronentransporter mit Beweglichkeiten μ bis

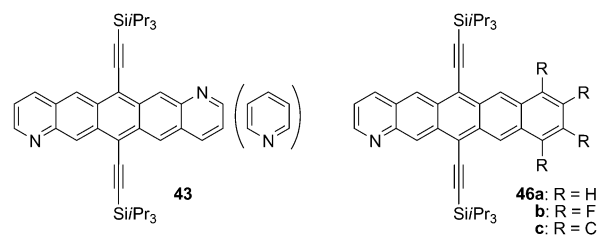


Abbildung 13. Strukturen von **43** und **46**.

$0.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (μ_+) und $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (μ_- , Elektronen) für **43** und $0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (μ_+)/ $0.09 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (μ_-) für das Tetrafluorid **46b**. Wenn Fluor durch Chlor ersetzt wird, erhöhen sich die ambipolaren Beweglichkeiten auf $0.12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (μ_+)/ $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (μ_-) für **46c**.

Wie funktionieren diese Transistoren, und was ist ihr Geheimnis? Alle Heteroacene müssen sublimiert werden, typischerweise auf ein mit Octadecyltrimethoxysilan (OTS) vorbehandeltes SiO_2 -Dielektrikum, welches sich auf einem Si-Wafer als Gatter („gate“) befindet. Das Aufdampfen der Heteroacene auf eine glatte vorbehandelte Oberfläche führt zu Filmen guter Qualität, die später gute Ladungsträgereigenschaften aufweisen sollten. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen spielt dabei eine wichtige Rolle, da sie die Bildung guter Kristallfilme beeinflusst. Um den Transistor fertigzustellen, wird eine Maske auf den Film gelegt und ein Elektrodenmetall (häufig Gold oder Silber) auf den Kristallfilm aufgedampft. Dabei können je nach Bedarf verschiedene Elektrodenkonfigurationen durch die geeignete Masken erreicht werden (Abbildung 14). Diese BGTC-Bauweise („bottom-gate-top-contact“) wird am häufigsten verwendet, um gute Ladungsträgereigenschaften zu erreichen, selbst für Transistoren, bei denen die Einkristalle aus der Lösung auf dem Basisdielektrikum gezüchtet werden.

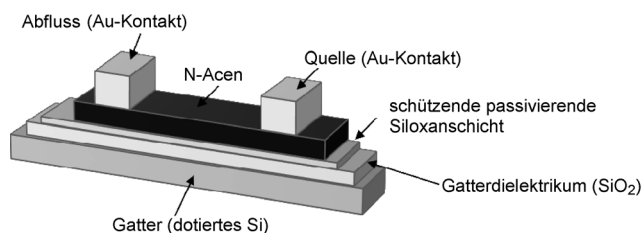


Abbildung 14. Aufbau eines „Bottom-gate-top-contact“-Dünnschichttransistors (TFT).

Das bisher attraktivste Azaacen ist **40**, welches 2009 von uns erstmals synthetisiert^[31] und von Miao et al. in TFTs eingebaut wurde.^[30,52] Sublimation von **40** in ein Bauelement wie in Abbildung 15 gezeigt ist gefolgt von Aufdampfen der Goldkontakte. Dies liefert TFTs in denen **40** als Elektrodenhalbleiter mit Beweglichkeiten bis $3.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an Luft) glänzt. Wird versucht, **40** aus Chlorbenzol durch Schleuderbeschichtung auf eine OTS-funktionalisierte Oberfläche aufzutragen, so bildet sich keine Kristallschicht, da **40** die behandelte Oberfläche nicht benetzt. Wird **40** jedoch direkt auf das SiO_2 -Dielektrikum aufgebracht, so ist die Benetzung besser, aber die Mobilität sinkt auf $0.003 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, da die negativen Ladungen durch die Si-OH-Gruppen gelöscht werden.

Um das Problem der Prozessierung mit Lösungsmitteln zu umgehen, wurden Einkristalle von **40** direkt auf dem OTS-behandelten Si/ SiO_2 gezogen und Silberstreifen zur Kontaktierung aufgebracht. In einer TFT-Konfiguration wurden dann Elektronenbeweglichkeiten bis $1.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Dieses Resultat ist interessant, aber nur von begrenztem Nutzen, da eine automatisierte Bauteilherstellung auf diese

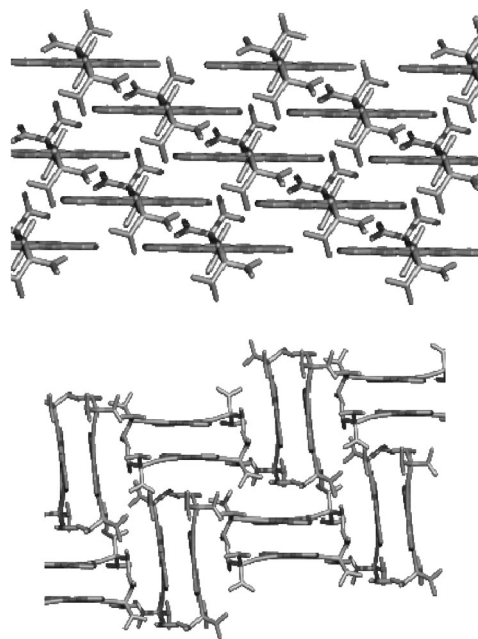


Abbildung 15. Beispielhafte Kristallpackungen: Ziegelsteinmauermotiv für **40** (Links), Sandwich-Fischgrätenstruktur von **35b** (Rechts).

Weise kaum möglich ist. Zur praktischen Anwendung bräuchte man effiziente Lösungsprozesse, oder man muss beim Verdampfen bleiben.

Es wurde mit **35b** auch ein Isomer von **40** verwendet, in dem die vier Stickstoffatome an den terminalen Ringen sitzen. Durch Sublimation erhaltene Kristallschichten von **35b** die unter optimierten Bedingungen hergestellt wurden, haben eine Mobilität μ_- in TFTs von nur $0.3\text{--}1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[17] Diese herabgesetzte Mobilität hat wahrscheinlich zwei Gründe: 1) Das LUMO von **35b** ist um ca. 0.3 eV energiereicher (d. h. ungünstiger) als das von **40**. 2) Die Molekülpackung von **35b** im Kristall ist nicht das bevorzugte zweidimensionale Ziegelmauermotiv, wie es bei **40** und TIPSPEN auftritt, sondern eine Sandwich-Fischgrätenstruktur, in der die intermolekularen Wechselwirkungen anscheinend reduziert sind.

Die drastische Änderung im Packungsverhalten beim Wechsel von **40** zu **35b** kann erklärt werden, wenn man annimmt, dass die exponierten N-Atome der terminalen Ringe in **35b** an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, die zu dem beobachteten, überraschenden Packungsverhalten führen (Sandwich-Fischgrätenstruktur, Abbildung 15). Eine weitere Überraschung, was die Molekülstruktur angeht, ist die Beobachtung, dass **35b** ambipolar arbeitet und Lochbeweglichkeiten μ_+ von $0.05\text{--}0.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufweist.

In der Gesamtschau ist **40** im Augenblick das mit Abstand am besten funktionierende Elektronentransportmaterial unter den N-Heteroacenen. Mit aufgedampften Goldkontakten sowohl durch Verdampfung von **40** als auch durch Kristallzucht hergestellte TFTs zeigen spektakuläre Elektronentransportfähigkeiten.

Azapentacene mit gleicher Zahl an Stickstoffatomen im Gerüst zeigen vergleichbare Eigenschaften. Deshalb sollte es möglich sein, durch subtile Strukturänderungen verschiedene

Molekülpackungen usw. zu realisieren, und anhand entsprechender Untersuchungen an Bauteilen grundlegende Regeln aufzustellen, wie die Molekülstruktur kolligative Eigenschaften (Mobilität!) beeinflusst.

9. Schlussfolgerungen und Ausblick

Azaacene kennt man seit sehr langer Zeit, entweder als *N,N'*-Dihydroverbindungen oder in ihrer oxidierten Form als $4n + 2\pi$ -Systeme. Die NH-Verbindungen wurden schon Ende des 19. Jahrhunderts synthetisiert. Es wurden aber erst seit kurzer Zeit Anstrengungen unternommen, prozessierbare und charakterisierbare Derivate zu erhalten. Somit konnten die drastischen Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften zwischen reduzierten und oxidierten Spezies erklärt werden. In den letzten drei Jahren wurden neue und potente Synthesewege für größere N-Heteroacene entwickelt. Besonders die Pd-katalysierten Kupplungen aromatischer Diamine mit aktivierten aromatischen Dihalogeniden haben eine große Zahl neuartiger Azaacene einfach zugänglich gemacht. Gleichzeitig wurden neuartige gebogene und dreiar-mige Heteroacene beschrieben. Chemische Eigenschaften, Selbstorganisation, Spektroskopie, Elektrochemie und Bauteilperformance von Azaacenen sind ganz unterschiedlich von den Eigenschaften, die man von den Acenen her kennt. Stabilität gegen Oxidation, die Anwesenheit einer oxidierten wie auch reduzierten Form sowie die prinzipielle Möglichkeit verschiedener Tautomere weiten die Skala erhältlicher Strukturen und Eigenschaften weiter auf.

Die heute interessanteste Entwicklung ist der Einsatz des symmetrischen Tetraazapentacens **40** als Elektronentransportmaterial in organischen Dünnschichttransistoren, wobei Mobilitäten μ_{e} bis $3.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für durch Sublimation erzeugte dünne Schichten erhalten wurden. Das Gebiet der N-Heteroacene ist aus seinem Dornröschenschlaf erwacht; attraktive Themen sind die Synthese großer $4n + 2\pi$ -Oligoazaheptacene und -octacene, die Synthese substituierter Derivate sowie die Entwicklung neuer Synthesemethoden und das Aufspüren von Materialien, die in der organischen Elektronik wichtige Anwendungen finden.

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Unterstützung (DFG-Bu771-I) und bei der Deutschen Telekom Stiftung.

Eingegangen am 27. November 2012

Online veröffentlicht am 18. Februar 2013

- [1] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061–3063.
- [2] a) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483; b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [3] a) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140; b) C. R. Swartz, S. R. Parkin, J. E. Bullock, J. E. Anthony, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163–3166;

- c) M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3733–3740.
- [4] a) U. H. F. Bunz, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 953–968; b) U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780–6789; c) Q. Miao, *Synlett* **2012**, 326–336; d) G. J. Richards, J. P. Hill, T. Mori, K. Ariga, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5005–5017.
- [5] a) E. Clar, F. John, *Chem. Ber.* **1929**, *62*, 3021–3029; b) E. Clar, F. John, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 2967–2977; c) E. Clar, F. John, *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 981–988.
- [6] O. Hinsberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *319*, 257–286.
- [7] a) O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1890**, *23*, 2789–2793; b) O. Fischer, E. Hepp, *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 293–301.
- [8] F. Kummer, H. Zimmermann, *Ber. Bunsen-Ges.* **1967**, *71*, 1119–1125.
- [9] E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3734–3739.
- [10] Q. Miao, T. Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284–10287.
- [11] J. I. Wu, C. S. Wannere, Y. Mo, P. v. R. Schleyer, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4343–4349.
- [12] Q. Tang, J. Liu, H. S. Chan, Q. Miao, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3965–3969.
- [13] Z. He, D. Liu, R. Mao, Q. Tang, Q. Miao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1050–1053.
- [14] H.-Y. Chen, I. Chao, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2003–2007.
- [15] M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1805–1815.
- [16] X.-D. Tang, Y. Liao, H. Geng, Z.-G. Shuai, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18181–18191.
- [17] Z. Liang, Q. Tang, R. Mao, D. Liu, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5514–5518.
- [18] X.-K. Chen, J.-F. Guo, L.-Y. Zou, A.-M. Ren, J.-X. Fan, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21416–21428.
- [19] C.-H. Li, C.-H. Huang, M.-Y. Kuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11148–11155.
- [20] A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J. L. Bredas, S. R. Marder, U. H. F. Bunz, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 91.
- [21] B. D. Lindner, J. U. Engelhart, M. Märken, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, K. I. Hardcastle, M. Enders, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4627–4633.
- [22] A. L. Appleton, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Synlett* **2011**, 1983–1986.
- [23] a) S. More, R. Bhosale, S. Choudhary, A. Mateo-Alonso, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4170–4173; b) K. K. McGrath, K. Jang, K. A. Robins, D.-C. Lee, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4070–4077; c) A. Mateo-Alonso, N. Kulisic, G. Valenti, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 482–485; d) B. X. Gao, M. Wang, Y. X. Cheng, L. X. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8297–8306; e) Y. Fogel, M. Kastler, Z. H. Wang, D. Andrienko, G. J. Bodwell, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11743–11749.
- [24] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27–50.
- [25] O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3619–3622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3557–3560.
- [26] B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8747–8750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8588–8591.
- [27] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029.
- [28] Siehe Lit. [13].
- [29] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1008–1011.
- [30] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535–1539.

- [31] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4990–4993.
- [32] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.
- [33] a) Y.-Y. Liu, C.-L. Song, W.-J. Zeng, K.-G. Zhou, Z.-F. Shi, C.-B. Ma, F. Yang, H.-L. Zhang, X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16349–16351; b) C.-L. Song, C.-B. Ma, F. Yang, W.-J. Zeng, H.-L. Zhang, X. Gong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2880–2883.
- [34] Z. He, R. Mao, D. Liu, Q. Miao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4190–4193.
- [35] J. Fleischhauer, S. Zahn, R. Beckert, U.-W. Grummt, E. Birckner, H. Görls, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4549–4557.
- [36] S.-Z. Weng, P. Shukla, M.-Y. Kuo, Y.-C. Chang, H.-S. Sheu, I. Chao, Y.-T. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2071–2079.
- [37] P. Sarkar, I.-R. Jeon, F. Durola, H. Bock, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 570–574.
- [38] B. S. Young, J. L. Marshall, E. MacDonald, C. L. Vonnegut, M. M. Haley, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5166–5168.
- [39] V. Engelhardt, J. G. Garcia, A. A. Hubaud, K. A. Lyssenko, S. Spyroudis, T. V. Timofeeva, P. Tongwa, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **2011**, 280–284.
- [40] D. Wu, W. Pisula, M. C. Haberecht, X. Feng, K. Müllen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5686–5689.
- [41] K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Ueno, T. Kawai, H. Shinokubo, *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 10333–10336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 10479–10482.
- [42] G. Li, H. M. Duong, Z. Zhang, J. Xiao, L. Liu, Y. Zhao, H. Zhang, F. Huo, S. Li, J. Ma, F. Wudl, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5974–5976.
- [43] B. R. Kaafarani, T. Kondo, J. S. Yu, Q. Zhang, D. Dattilo, C. Risko, S. C. Jones, S. Barlow, B. Domercq, F. Amy, A. Kahn, J. L. Bredas, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16358–16359.
- [44] C. Tong, W. Zhao, J. Luo, H. Mao, W. Chen, H. S. O. Chan, C. Chi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 494–497.
- [45] M. Wang, Y. Li, H. Tong, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4378–4381.
- [46] A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 397–408.
- [47] a) S. C. Martens, U. Zschieschang, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3498–3509; b) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [48] K. Jang, L. V. Brownell, P. M. Forster, D.-C. Lee, *Langmuir* **2011**, *27*, 14615–14620.
- [49] Siehe Lit. [23b].
- [50] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [51] B. D. Lindner, F. Paulus, H. Reiss, U. H. F. Bunz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [52] C. Wang, Z. Liang, Y. L. Liu, X. Wang, N. Zhao, Q. Miao, W. Hu, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15201–15203.