

# Nichtkonjugierte acenhaltige Polymere durch Ringöffnende Metathesepolymerisation

Dissertation

---

Michael Matthias Porz



INAUGURAL-DISSERTATION

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

Vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Michael Matthias Porz  
aus Bruchsal

Tag der mündlichen Prüfung 29. Januar 2015



# Nichtkonjugierte acenhaltige Polymere durch Ringöffnende Metathesepolymerisation

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz  
Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi



*Nicht in der Erkenntnis liegt das Glück,  
sondern im Erwerben der Erkenntnis.*

*Edgar Allan Poe*

*Meinen Eltern in Liebe gewidmet.*





## Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

### Publikationen in Fachzeitschriften:

*Halogen Bonding in Diaza-Triisopropylsilyl-Tetracene Crystals?*

Michael Porz, Frank Rominger, Uwe H. F. Bunz, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5962-5965.

*TIPS-Tetracene- and TIPS-Pentacene-Annulated Polynorbornadienes: Synthesis and Properties.*

Michael Porz, Fabian Paulus, Stefan Höfle, Tobias Lutz, Uli Lemmer, Alexander Colsamann, Uwe H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1611–1617.

### Poster:

*Synthesis and Properties of TIPS-Tetracene and TIPS-Pentacene Annulated Polynorbornadienes.*

15<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compounds **2013**, Taipei, Taiwan

Michael Porz, Fabian Paulus, Stefan Höfle, Tobias Lutz, Uli Lemmer, Alexander Colsamann, Uwe H. F. Bunz.

*A non-conjugated Pentacene based Polymer for Organic Electronics Application.*

Clusterkonferenz Forum Organic Electronics, InnovationLab **2013**, Heidelberg, Deutschland  
Fabian Paulus, # Michael Porz, # Uwe H. F. Bunz.

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

*Poly(aryleneethynylene)s (PAE) as paradigmatic sensor cores*

Uwe H. F. Bunz, Kai Seehafer, Markus Bender, Michael Porz, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, Advance Article DOI: 10.1039/c4cs00267a

*Synthesis of Soluble, Alkyne-Substituted Trideca- and Hexadeca-Starphenes*

Elias C. Rüdiger, Michael Porz, Manuel Schaffroth, Frank Rominger, Uwe H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12725 – 12728.

*Poly(para-phenylene vinylene) and Polynorbornadiene Containing Rod-Coil Block Copolymers via Combination of Acyclic Diene Metathesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization*

Michael Porz,# Dominic Mäker,# Kerstin Brödner, Uwe H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 873–878.

*Alkene Metathesis – A Tool for the Synthesis of Conjugated Polymers*

Uwe H. F. Bunz, Dominic Mäker, Michael Porz, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 886–910.

# Beide Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen



## Kurzzusammenfassung

Acene sind in der organischen Elektronik weit verbreitet, da sie die erforderlichen molekularen elektronischen Eigenschaften mit einer bevorzugten Festkörperstruktur verbinden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es Pentacen- und Tetracenderivate in Polymere aus der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) zu integrieren, um so neue n-halbleitende Materialien für flüssigprozessierte Dünnschichttransistoren zu erhalten.

Es wurden pentacenhaltige Polymere mit verschiedenen Verknüpfungen zwischen Polymerückgrat und Acenen hergestellt und ihre Eigenschaften u.a. durch die Verwendung in elektronischen Bauteilen untersucht. Alle pentaceni-basierten Polymere bilden nach der Rotationsbeschichtung amorphe Filme, die in Dünnschichttransistoren für amorphe Materialien typische Lochmobilitäten von  $10^{-6}$ – $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  aufwiesen. Durch die Variation der Verknüpfung von Polymerückgrat und Pentaceni konnte innerhalb dieser Serie die Mobilität mehr als vervierfacht werden. Die pentaceni-haltigen Monomere wurden hinsichtlich ihrer Festkörperstruktur untersucht. Für TIPS-Pentaceni führt die Substitution eines Isopropylrestes der Triisopropylsilylgruppe durch Norbornadien zu einem verbesserten Kristallwachstum, wohingegen diese Substitution für TIPS-Tetraazapentaceni negative Folgen hat. Dünnschichttransistoren mit der Pentaceni-Verbindung zeigten hohe Lochmobilitäten bis zu  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Aufgrund der kleinen kristallinen Domänen wurden jedoch für das Tetraazapentaceni-derivat nur geringe Elektronenmobilitäten bis zu  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen.

Ein tetraceni-basiertes Polymer konnte in eine organische Leuchtdiode (OLED) integriert werden und zeigte eine höhere Lichtausbeute von  $L = 0.06 \text{ cd/A}$  (7 V), verglichen mit  $L = 0.01 \text{ cd/A}$  (12 V) für eine ähnliche OLED mit Triisopropylsilylethynyl-(TIPS)-tetraceni. Diese Verbesserung wird durch die amorphe Struktur des emittierenden Polymerfilms verursacht.

Unterschiedlich substituierte Teracene und Diazatetracene der Monomersynthesen wurden genutzt um Effekte auf die Festkörperstruktur und die optischen Eigenschaften zu untersuchen. Für TIPS-Dibrom- und TIPS-Diioddiazatetraceni wurden in ihren Kristallen schwache Halogen-Stickstoff-Bindungen gefunden, die das Packungsmotiv beeinflussen. Im Gegensatz zu dem für TIPS-Diazatetraceni typischen Ziegelmauermotiv, wurden für die Dihalodiazatetraceni Fischgrätenmuster gefunden.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Acene in ROMP-Polymere für organische elektronische Bauteile integriert werden können. Durch die Variation der Verbindung zwischen Acen und Polymer und/oder durch Variation der Acene wurden vielversprechende Materialien zugänglich. Zudem konnten die Vorläufermoleküle der Monomere genutzt werden um gewünschte Festkörperstrukturen von Pentaceni- und Tetraceni-derivaten zu erzeugen.

## Short Summary

Acenes are widely used in organic electronics as they combine both the required molecular electronic properties with a favorable crystalline packing. Aim of this work was to connect pentacene and tetracene derivatives with polymers made by ring opening metathesis polymerization (ROMP) to furnish novel n-type semiconducting materials for solution processed thin film transistors (TFT).

Pentacene containing polymers with different linkers between polymer backbone and acene were synthesized and their properties examined by integration in TFTs. All pentacene based polymers formed amorphous films after processing by spin coating. As typical for amorphous materials, the polymers showed hole mobilities of  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs. By varying the linker between the polymer backbone and pentacene the hole mobility could be quadruplicated within this series of polymers. Pentacene based monomers were examined with regard to their crystal packing. For TIPS-pentacene the substitution of one *isopropyl* by norbornadiene in the triisopropylsilyl group leads to improved crystal growth, whereas the substitution in TIPS-tetraazapentacene produced a negative effect. Thin film transistors of the pentacene compound showed high hole mobilities of up to 1 cm<sup>2</sup>/Vs. However, due to its small crystalline domains low electron mobilities of up to 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs were measured for the tetraazapentacene derivative.

A tetracene based polymer was integrated in an organic light emitting diode (OLED) and emitted with a current efficiency  $L = 0.06$  cd/A (7 V) as compared with  $L = 0.01$  cd/A (12 V) for a similar device comprised of triisopropylsilyl-(TIPS)-tetracene. This increase is attributed to the amorphous nature of the emitting polymer film.

Differently substituted tetracene and diazatetracene precursors were used to examine effects on the solid state order and optical behavior. For TIPS-alkynylated dibromo- and diiodo-diazatetracene, weak halogen–nitrogen bonds were detected in the crystalline state, influencing the packing motif. In contrast to the brick wall motif, typical for TIPS-alkynylated diazatetracenes, a herringbone motif was found for the dihalodiazatetracenes.

In conclusion, this work shows that acenes can be integrated in ROMP-polymers for organic electronic devices. By varying the connection between acene and polymer backbone and/or varying the acenes, promising materials became available. Furthermore, the precursor molecules could be used to induce desired solid state order of pentacene and tetracene derivatives.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>5</b>
2.1	Organische Dünnschichttransistoren	5
2.2	Acene und Heteroacene	9
2.2.1	Kleine Acene	11
2.2.2	Tetracene	11
2.2.3	Pentacene	12
2.3	Olefinmetathese	16
2.3.1	Ringöffnende Metathese-Polymerisation	18
2.3.2	Polynorbornene und Polynorbornadiene	19
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>21</b>
3.1	Zielsetzung	21
3.2	Pentacenhaltige Polymere	22
3.2.1	Synthese	22
3.2.2	Festkörperstruktur	27
3.2.3	Optische und elektronische Eigenschaften	29
3.2.4	Zusammenfassung	37
3.3	Pentacene	38
3.3.1	Synthese	38
3.3.2	Festkörperstruktur	40
3.3.3	Optische und elektronische Eigenschaften	44
3.3.4	Zusammenfassung	48
3.4	Tetracenhaltige Polymere	49
3.4.1	Synthese	49
3.4.2	Optische und elektronische Eigenschaften	52
3.4.3	Zusammenfassung	56

---

3.5	Tetracene	57
3.5.1	Synthese	57
3.5.2	Festkörperstruktur	58
3.5.3	Optische und elektronische Eigenschaften	61
3.5.4	Zusammenfassung	65
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>66</b>
4.1	Pentacenhaltige Polymere	67
4.2	Pentacene	69
4.3	Tetracenhaltige Polymere	71
4.4	Tetracene	72
4.5	Ausblick	73
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil / Experimental Section</b>	<b>75</b>
5.1	General Remarks	75
5.2	Synthesis of common Compounds and Substances	78
5.3	Synthesis of Precursors	79
5.4	Polymerizations	86
5.4.1	General Procedure	86
5.5	Synthesis of Tetracenes	90
5.6	Synthesis of Pentacenes	95
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>112</b>
7.1	Optische Daten	112
7.2	Orbitalenergien aus quantenchemischen Rechnungen	112
7.3	Elektrochemische Daten	113
7.4	Größenverteilung P5b	116
7.5	NMR-Spektren	117
7.6	Kristallstrukturanalysen	140

## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	willkürliche Einheiten ( <i>arbitrary units</i> )
Ar	Arylrest
b	breit (engl. broad)
brine	gesättigte Kochsalzlösung
bspw.	beispielsweise
Bu	Butyl
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
d.h.	das heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPS	Diisopropylsilyl
$E^{0/-1}$	Erstes Reduktionspotential
$E^{0/+2}$	Erstes Oxidationspotential
EPA	<i>Ether/Pentan/Alkohol</i> : Gemisch aus Diethylether, Isopentan und Ethanol
equiv./ Äquiv.	equivalents/ Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere ( <i>et alii</i> )
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen
FMO	Grenzorbitale ( <i>frontier molecular orbital</i> )
g	Gramm
Gap	Energielücke
GP	General Procedure
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HR	Hochauflösung ( <i>High Resolution</i> )
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie

---

IUPAC	International Union of pure and applied chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
L	Ligand
LUMO	niedrigstes nicht besetztes Molekülorbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
<i>m</i>	Multipllett
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Mes	Mesitylen
mmu	milli mass unit
mp	Schmelzpunkt (melting point)
MS	Massenspektrometrie
Nbd	Norbornadien
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
neat	ohne weiteres Lösungsmittel
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OFET	organischer Feldeffekttransistor ( <i>organic field-effect transistor</i> )
OLED	organische Leuchtdiode ( <i>organic light emitting diode</i> )
OPV	organische Photovoltaik ( <i>organic photovoltaics</i> )
OTFT	organischer Dünnschichttransistor ( <i>organic thin-film transistor</i> )
<i>p</i>	para
PDI	Polydispersitätsindex
ppm	parts per million
R	beliebiger Rest
ROMP	ringöffnende Metathesepolymerisation ( <i>ring opening metathesis polymerization</i> )
RT/r.t.	Raumtemperatur/room temperature
<i>s</i>	Singulett
SAM	Selbstorganisierende Monoschicht ( <i>self-assembled monolayer</i> )
<i>t</i>	Triplett
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl



---

TIPS-PEN	TIPS-Pentacen
TIPS-TAP	TIPS-Tetraazapentacen
TLC	Dünnschichtchromatographie ( <i>thin layer chromatography</i> )
TMS	Trimethylsilyl
UV	Ultraviolettes Licht
UV/Vis oder UV-Vis	Spektroskopie im ultravioletten/sichtbaren ( <i>visible</i> ) Bereich
X	Halogen
$\delta$	chemische Verschiebung
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
$\lambda_{\max}$	Absorptionsmaximum
$\mu_{\text{sat}}$	Ladungsträgerbeweglichkeit / -mobilität im Sättigungsbereich des Transistors
$\mu_{\text{el}}$	Elektronenbeweglichkeit
$\mu_{\text{h}}$	Lochbeweglichkeit
$\nu$	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\Phi$	Austrittsarbeit



# 1 Einleitung

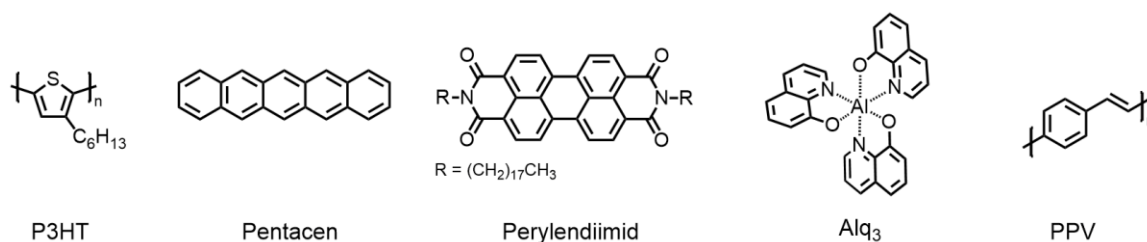
Der Begriff „organische Elektronik“ definiert ein Teilgebiet der Elektronik, das elektronische Schaltungen aus leitfähigen Polymeren oder kleineren organischen Verbindungen verwendet.<sup>[1]</sup> Diese Schaltelemente sind typischerweise organische Dünnschichttransistoren (*organic thin film transistors*, OTFT), aber auch organische Leuchtdioden (*organic light emitting diodes*, OLED) und organische Solarzellen (*organic photovoltaic cells*, OPV). Die Verwendung organischer Materialien ergänzt die Anwendungsbereiche der anorganischen Systeme, wie bspw. die Flüssigprozessierung. Diese erlaubt es empfindliche Substrate, wie flexible Kunststoffe, schonend, d.h. bei niedrigen Temperaturen zu beschichten. Als Beschichtungsmethode steht dabei der Druck im Fokus der Industrieforschung, da kostengünstig große Flächen mit elektronischen Schaltungen versehen werden können.<sup>[2-4]</sup> Weitere Vorteile bietet die Verwendung von OLED-Displays gegenüber herkömmlichen LED- und LCD-Displays, weil diese einen größeren Betrachtungswinkel und einen höheren Kontrast bei geringerem Energieverbrauch bieten. Da keine Hintergrundbeleuchtung der Pixel notwendig ist, können OLED-Displays aus wenigen Schichten, d.h. extrem dünn gebaut werden (**Abbildung 1.1**). OLED-Displays sind die derzeit erfolgreichsten Produkte der organischen Elektronik und sind u.a. in Mobiltelefonen und TV-Geräten erhältlich.



**Abbildung 1.1:** Werbung für ein OLED-TV am Budapester Flughafen 2014. Auf dem rechten Bild ist die geringe Tiefe des Displays zu erkennen.

Organische Materialien können durch die große Variationsbreite, die die moderne Synthesechemie bietet, gut an die Bedürfnisse elektrischer Schaltungen angepasst werden. Anhand unterschiedlicher Grundkörper oder Substitutionsmuster lassen sich sowohl Materialien für den Lochtransport als auch für den Elektronentransport in

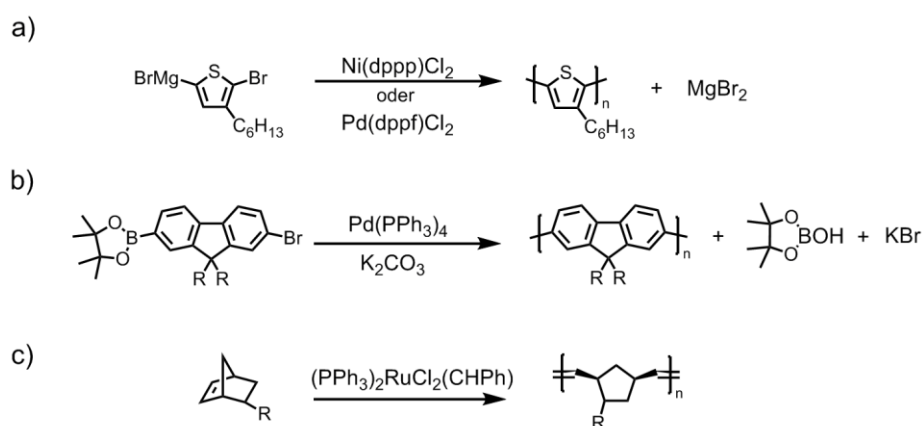
Transistoren herstellen. Die Emissionsfarben der elektrolumineszenten Moleküle für OLEDs sind ebenso variierbar. Neben den elektronischen Anforderungen sind auch die Löslichkeit und die Festkörperstruktur von Bedeutung. Für Transistoren werden kristalline Filme benötigt, so dass ein Ladungsträgerkanal entstehen kann. In OLEDs ist dagegen häufig eine amorphe Packung vorteilhaft, da so der strahlungslose Zerfall des angeregten Zustandes gemindert wird.



**Abbildung 1.2:** Beispiele eines p-Halbleiterpolymers (P3HT) und -moleküls (Pentacen), sowie eines n-Halbleiters (Perylendiimid) und Emitter (Alq<sub>3</sub>, PPV).

Beispiele für Literaturbekannte Polymere und Moleküle sind Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und Pentacen als Lochhalbleiter, Perylendiimide als Elektronenhalbleiter und Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq<sub>3</sub>) sowie Poly-(*p*-phenylenvinyl) (PPV) als Emitter in OLEDs (**Abbildung 1.2**). Diese Auswahl zeigt, dass sowohl „kleine Moleküle“ als auch Polymere in der organischen Elektronik eingesetzt werden können. Viele kleine Moleküle zeigen ein ausgeprägtes Kristallisationsverhalten mit guten Ladungstransporteigenschaften, wie bspw. Acene. Kleine Moleküle lassen sich zudem sowohl aus der Gasphase, als auch aus Lösung aufbringen, wobei jedoch Löslichkeitsprobleme auftreten können. Dünne Filme aus „kleinen Molekülen“ sind zudem anfällig für mechanischen Stress, d.h. sie können beim Verbiegen Schaden nehmen. Polymere hingegen können nur aus Lösung prozessiert werden, bilden aber häufig gute und flexiblere Filme.<sup>[5]</sup> Das größte Problem der Polymere ist die Festkörperstruktur, da eine mögliche Kristallisation nur langsam verläuft. Die Herausforderung des Polymerdesigns liegt in der Kontrolle der Festkörperstruktur und deren Entstehung. Es werden definierte und kontrollierbare Polymerisationsprozesse benötigt um reproduzierbare Polymere für Beschichtungen zu erhalten. Diese Anforderungen bieten lebende Polymerisationen mit ihren gut kontrollierbaren Kettenlängen und kleinen Polydispersitäten. Durch den Verbleib des aktiven Zentrums am Kettenende des entstehenden Polymers werden idealerweise der Katalysatormenge entsprechend Polymerstränge aufgebaut, die gleichmäßig bis zum Verbrauch der Monomere wachsen.<sup>[6]</sup> Solche Polymerisationsmethoden sind die Katalysatortransfer-Kumada-Polykondensation, mit der P3HT erhalten wird und die Suzuki-Miyaura-

Polykondensation mit der Polyfluorene hergestellt werden. Diese Polymerisationen liefern definierte konjugierte Polymere, haben aber den Nachteil, dass Nebenprodukte in Kauf genommen werden müssen. Die Monomere werden mit funktionellen Gruppen versehen, die nach der Reaktion als Salze anfallen (**Schema 1.1**).<sup>[7, 8]</sup>



**Schema 1.1:** a) Katalysatortransfer-Kumada-Polykondensation, dppp = 1,3-Bis-(diphenylphosphino)propan, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, b) Suzuki-Miyaura-Polykondensation und c) ROMP

Eine lebende Polymerisation, die ohne Nebenprodukte verläuft und die gut kontrollierbar ist, ist die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Norbornen-Derivaten.<sup>[9]</sup> Es werden allerdings keine konjugierten Polymere gebildet; die halbleitenden Eigenschaften müssen über Seitenketten in das Polymer eingeführt werden. Durch die Wahl der Verknüpfung zwischen Polymerstrang und Seitengruppe sollte sich die Festkörperstruktur der Polymere beeinflussen lassen, so dass sowohl amorphe, als auch kristalline Polymere erhalten werden können. Da, wie weiter unten dargelegt, die Acene eine für die organische Elektronik interessante und gut untersuchte Molekülklasse darstellen (vgl. Kapitel 2.2), bietet sich der Einbau dieser in die Seitenketten der ROMP-Polymere an. Die Eigenschaften der neuen Polymere können mit bekannten Eigenschaften der Acene verglichen und so Informationen über die Auswirkungen verschiedener Verknüpfungsweisen erhalten werden.

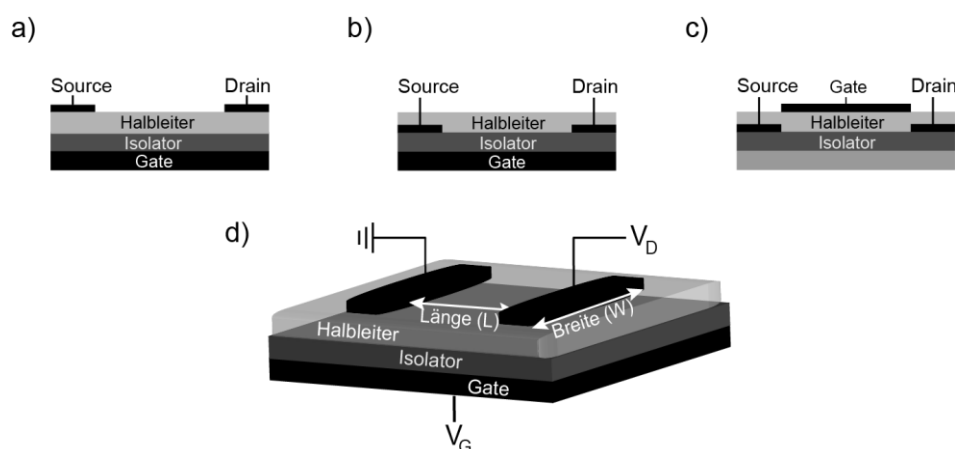


## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Organische Dünnschichttransistoren

Organische Dünnschichttransistoren (*organic thin film transistor*, OTFT, bzw. *organic field effect transistor*, OFET) gehören neben den organischen Leuchtdioden (*organic light emitting diodes*, OLED) und organischen Solarzellen (*organic photovoltaic cells*, bzw. *organic solar cells*, OPV) zu den wichtigsten Bauelementen der organischen Elektronik. Durch die Integration in Dünnschichttransistoren lassen sich organische Halbleiter hinsichtlich ihrer Ladungsträgermobilität, Reinheit und Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien untersuchen.

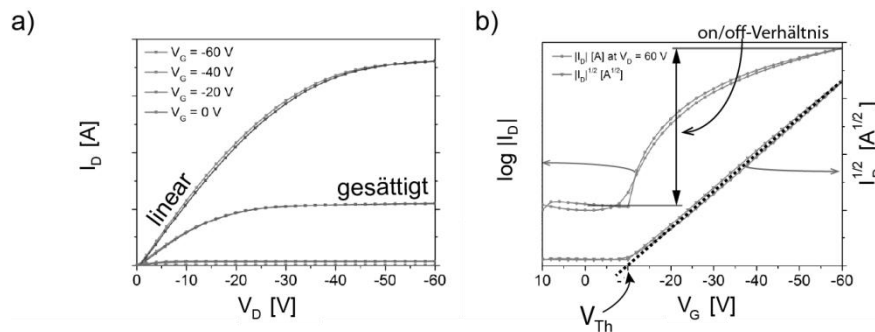
OTFTs bestehen aus mindestens drei Elementen; dem Halbleiter, dem Isolator und den Elektroden. Die Gate-Elektrode wird anhand der Isolationsschicht vom Halbleiter getrennt. Die Source-Elektrode und die Drain-Elektrode haben dagegen direkten Kontakt zur Halbleiterschicht. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Source und Gate ( $V_G$ ) werden von den Elektroden Ladungsträger in den Halbleiterfilm injiziert, die nach Anlegen einer Spannung zwischen Source und Drain ( $V_D$ ) zu einem Stromfluss führen.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 2.1:** Transistorarchitekturen: **a)** Top-Contact/Bottom-Gate (TC/BG), **b)** Bottom-Contact/Bottom-Gate (BC/BG) und **c)** Bottom-Contact/Top-Gate (BC/TG); **d)** Angelegte Spannungen und Definition der Kanallänge und -breite.

Typischerweise werden die in **Abbildung 2.1** gezeigten Transistorarchitekturen verwendet. Der Top-Contact-Aufbau platziert die Source- und Drain-Elektrode auf der Halbleiterschicht, d.h. sie werden nach der Halbleiterbeschichtung durch eine Schattenmaske aufgedampft. Beim Bottom-Contact-Aufbau werden Source- und Drain-Elektrode durch Mikrolithographie auf die Isolationsschicht und anschließend die

Halbleiterschicht aufgebracht. Mikrolithographie bietet eine bessere Auflösung als Schattenmasken, d.h. es können für Bottom-Contact-Transistoren feinere Elektrodenstrukturen erreicht werden. Der Vorteil der Top-Contact-Architektur liegt in den meist geringeren Kontaktwiderständen zwischen Elektrode und Halbleiter.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 2.2:** a) Ausgangskurve mit linearem und gesättigtem Bereich und b) Transfercharakteristik im gesättigten Bereich eines selbst hergestellten Lochhalbleiters.

Eine detailliertere mathematische Beschreibung des Ladungstransportes in TFTs wird in Übersichtsartikeln von *Newman et al.*,<sup>[12]</sup> sowie *Zaumseil* und *Sirringhaus*<sup>[13]</sup> gegeben. Um die Halbleiter zu charakterisieren wird demnach der Strom an der Drain-Elektrode, zum einen bei konstanter  $V_G$ , d.h. mit variierender  $V_D$  (Ausgangskurve, engl. *output characteristics*) und zum anderen bei konstanter  $V_D$ , d.h. mit variierender  $V_G$  (Transfercharakteristik, engl. *transfer characteristics*) gemessen (**Abbildung 2.2**). In den Ausgangskennlinien sind der lineare und der gesättigte Bereich erkennbar. Im linearen Bereich, mit  $V_D \ll V_G$ , ist der Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode ( $I_D$ ) direkt proportional zur Drain-Spannung. Wenn  $V_D$  weiter erhöht wird, wird  $V_D \geq (V_G - V_{Th})$  und damit der gesättigte Bereich erreicht, in dem  $I_D$  nur unwesentlich weiter steigt.

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_G - V_{Th})^2 \quad (2.1)$$

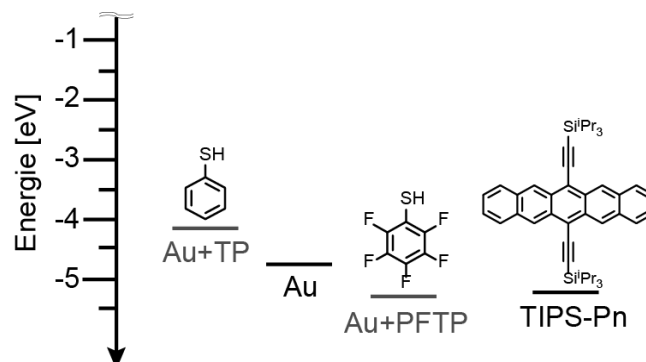
$$\mu_{sat} = \frac{2L}{WC_i} \left( \frac{\partial I_{D,sat}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (2.2)$$

Der Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode ( $I_D$ ) kann im gesättigten Bereich näherungsweise mit Gleichung 2.1 (mit  $C_i$  = Kapazität des Isolators pro Flächeneinheit) beschrieben werden. Die Quadratwurzel des Sättigungsstromes ist also – unter der Annahme, dass die Ladungsträgermobilität von der Gatespannung unabhängig ist – direkt proportional zur Gatespannung. Anhand der entsprechenden Auftragung lässt sich aus der Steigung des linearen Bereiches über Gleichung 2.2 die Mobilität im Sättigungsbereich  $\mu_{sat}$  erhalten. Durch die Extrapolation des linearen Bereiches erhält



man zudem aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse die Schwellspannung (engl. *threshold Voltage*,  $V_{Th}$ ). Neben der Mobilität und der Schwellspannung wird auch das on/off-Verhältnis zur Charakterisierung herangezogen. Zu beachten ist jedoch, dass die so ermittelten Werte Kenngrößen des vermessenen Transistors sind, d.h. das halbleitende Material erreicht in anderen Transistorgeometrien und Produktionsprozessen andere Mobilitäten, Schwellspannungen und on/off-Verhältnisse. Typische Werte für gute Halbleiter liegen bei  $\mu_{sat} > 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ ,  $V_{Th} < 10 \text{ V}$  und on/off-Verhältnisse größer  $10^5$ .<sup>[14, 15]</sup>

Als Substrat für Bottom-Gate-Architekturen werden häufig dotierte Silicium-Wafer, die gleichzeitig als Gate-Elektrode dienen, verwendet. Die Source- und Drain-Elektroden bestehen für Lochleiter (p-Halbleiter) aus Gold oder Silber, für Elektronenleiter (n-Halbleiter) häufig aus Metallen mit niedrigerer Austrittsarbeit, wie bspw. Calcium ( $\Phi = 2.9 \text{ eV}$ ) oder Aluminium ( $\Phi = 4.1\text{-}4.3 \text{ eV}$ ), um die Injektion der Elektronen zu erleichtern.<sup>[16]</sup> Bei lithographischer Aufbringung der Elektroden wird jedoch für p- und n-Halbleiter Gold verwendet um die Bildung von Oxidschichten auf den unedleren Metallen während des benötigten Lift-Offs zu umgehen.



**Abbildung 2.3:** Austrittsarbeiten von unbehandeltem Gold und nach Behandlung mit Thiophenol (TP), bzw. Pentafluorothiophenol (PFTP), sowie HOMO-Energie von TIPS-Pentacen.<sup>[17]</sup>

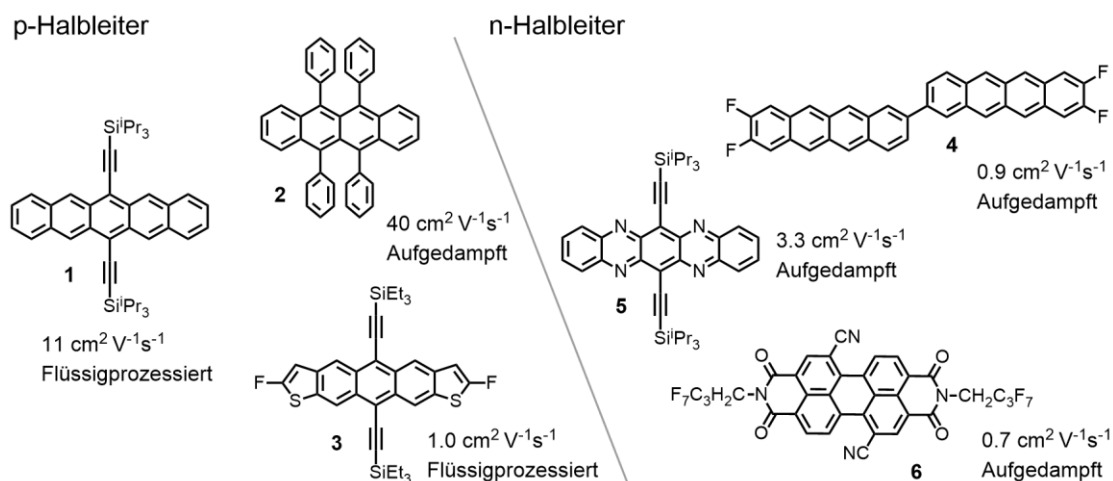
Die Austrittsarbeit der Elektroden lässt sich durch selbstorganisierende Monoschichten (*self assembled monolayer*, SAM), z.B. aus Pentafluorothiophenol (PFTP), modifizieren, so dass die Injektionsbarriere zwischen Elektrode und Halbleiter verringert wird.<sup>[18]</sup> Mit Akzeptormolekülen kann die Austrittsarbeit vergrößert und mit Donormolekülen verkleinert werden (**Abbildung 2.3**).

Gute Halbleiter zeichnen sich einerseits durch passende molekulare elektronische Eigenschaften, d.h. hochliegende höchste besetzte Molekülorbitale (*Highest occupied molecular orbital*, HOMO) für p-Halbleiter, bzw. tief liegende niedrigste unbesetzte Molekülorbitale (*Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) für n-Halbleiter, aus.

Geringe energetische Unterschiede der Austrittsarbeit der Elektrode und der HOMO-, bzw. LUMO-Levels der Halbleiter führen zu geringen Kontaktwiderständen mit guter Ladungsträgerinjektion.<sup>[19]</sup> Andererseits ist auch das Packungsverhalten im Festkörper entscheidend. Für einen guten Ladungstransport sind ein hohes Überlappungsintegral und eine geringe Reorganisationsenergie bei Aufnahme, bzw. Abgabe eines Ladungsträgers notwendig. Eine Materialklasse, die beide Eigenschaften verbindet sind die im nächsten Abschnitt beschriebenen Acene und Heteroacene.

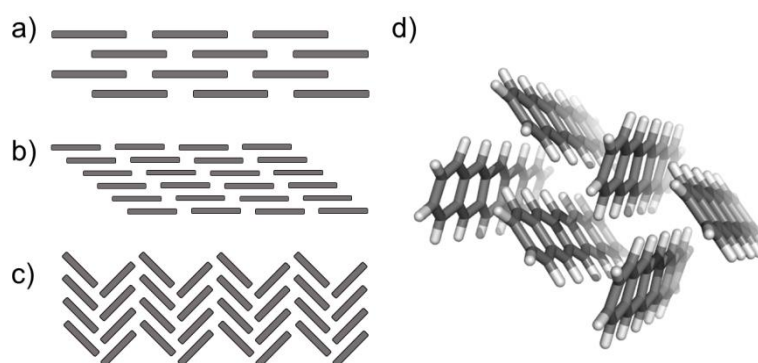
## 2.2 Acene und Heteroacene

Eine Vielzahl organischer Halbleiter basiert auf Acenen und Heteroacenen, da diese Materialien gute elektronische Eigenschaften mit gutem Packungsverhalten vereinen (**Abbildung 2.4**).



**Abbildung 2.4:** Beispiele acenbasierter Halbleiter mit hohen Mobilitäten. (1,<sup>[20]</sup> 2,<sup>[21]</sup> 3,<sup>[22]</sup> 4,<sup>[23]</sup> 5,<sup>[24]</sup> 6<sup>[25]</sup>).

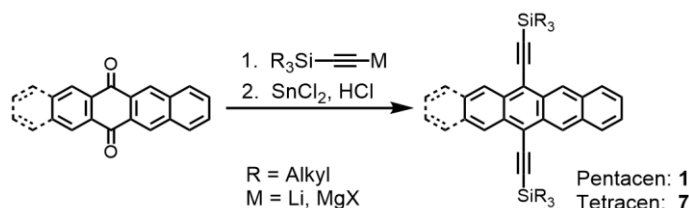
Acene bestehen aus linear anellierten Benzolringen, wobei der kleinste Vertreter, das Naphthalin, zwei Benzolringe beinhaltet. Mit zunehmender Größe werden die Acene schwerer löslich und aufgrund des geringeren Oxidationspotentials instabiler.<sup>[26, 27]</sup> Die größeren Acene, Octacene und Nonacene, sind daher nur in einer schützenden Matrix synthetisierbar.<sup>[28]</sup>



**Abbildung 2.5:** Mögliche Packungsmuster der Acene: **a)** Ziegelmauermotiv, **b)** verschobene Stapel, **c)** Fischgrätenmotiv, und **d)** Fischgrätenmotiv von Pentacene (CCDC-Nummer: 114447).

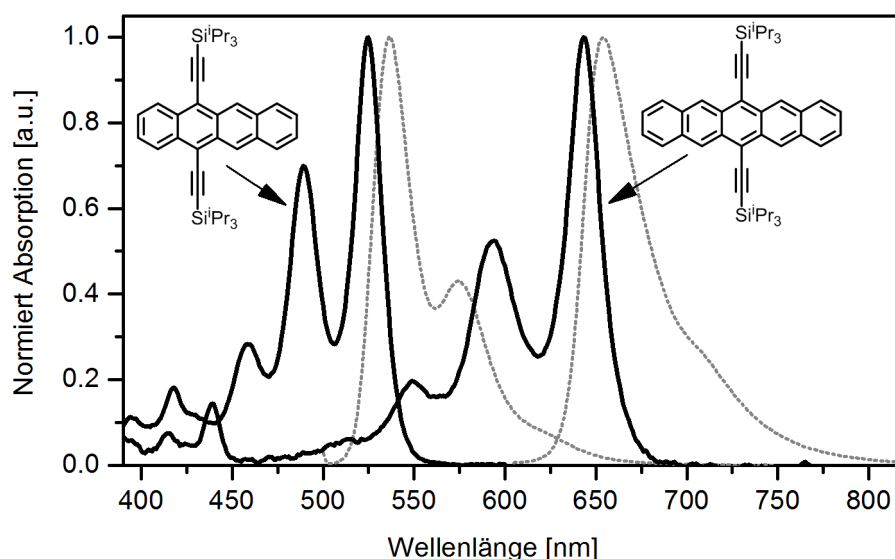
Die Festkörperstruktur unsubstituierter Acene besteht aus einem Fischgrätenmuster, bei dem die Kanten auf die Flächen der benachbarten Moleküle zeigen (**Abbildung 2.5**).<sup>[29, 30]</sup>

*Anthony et al.* konnten sowohl das Packungsverhalten beeinflussen als auch die Löslichkeit und die Stabilität der Acene steigern, indem Trialkylsilylethynylene mit Acenen kombiniert wurden (**Schema 2.1**). Für Pentacen konnte so durch die Einführung von Triisopropylsilylethynyl (TIPS-Ethynyl) am mittleren Ring (6,13-Positionen, **1**) ein Ziegelmauermotiv erreicht werden.<sup>[31, 32]</sup> Das Prinzip der Löslichkeitssteigerung und Stabilisierung durch TIPS-Ethynyle ist mittlerweile auf dem Gebiet der Acene und Heteroacene weit verbreitet.<sup>[33, 34]</sup>



**Schema 2.1:** Allgemeines Syntheschema zur Herstellung von TIPS-Acenen.

Auch die optischen und elektronischen Eigenschaften der Acene und Heteroacene werden durch die Zahl der anellierten Ringe bestimmt. So werden die längerwelligeren Absorptionsmaxima mit zunehmender Größe des Acens weiter bathochrom verschoben, da das aromatische System vergrößert und somit der Orbitalabstand der Grenzorbitale (FMOs, *frontier molecular orbitals*) verkleinert wird. Die Absorptionsmaxima bestehen aus vibronischen Feinstrukturen („Fingerstruktur“) und die Stokes-Verschiebung ist wegen des rigiden Aromatengerüsts klein (**Abbildung 2.6**).<sup>[35-37]</sup>



**Abbildung 2.6:** Höherwellige Absorption (durchgezogene Linie) und Emission (gepunktet) von TIPS-Tetracen (**5**) und TIPS-Pentacen (**1**) in Dichlormethan.

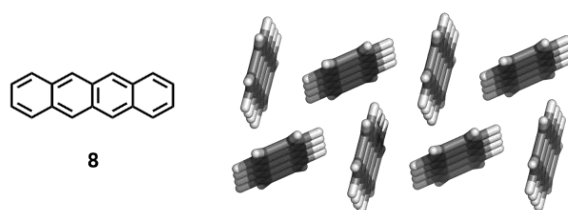
### 2.2.1 Kleine Acene

Naphthalin- und Anthracenderivate sind aufgrund ihrer hohen Oxidationspotentiale und des kleinen Aromatenkerns schlechte Kandidaten für Anwendungen in der organischen Elektronik.<sup>a</sup> Dennoch sind Beispiele funktionalisierter antracenenbasierter Halbleiter und Emitter bekannt. Meist werden weitere Aromaten, wie Thiophen, an das Anthracengerüst angehängt um die HOMO-Lagen zu erhöhen.<sup>[38-40]</sup>

Chinoxalin und Benzochinoxalinderivate, als Vertreter stickstoffhaltiger Verwandter des Naphthalins, bzw. Anthracens wurden hinsichtlich ihrer Verwendung in OLEDs untersucht, wobei Leuchtdichten von  $L > 1000 \text{ cd m}^{-2}$  erreicht wurden.<sup>[41]</sup>

### 2.2.2 Tetracene

Für die organische Elektronik stellt das Rubren (**2**) den wichtigsten Vertreter der Tetracene dar. Durch physikalische Gasphasenabscheidung können defektfreie, hochreine Einkristalle erhalten werden, die mit bis zu  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  die höchste Lochmobilität in organischen Dünnschichttransistoren erreichen. Der Ladungstransport zeigt jedoch aufgrund des Fischgrätenmusters im Kristall eine starke Anisotropie entlang der Kristallachsen.<sup>[21, 42]</sup>

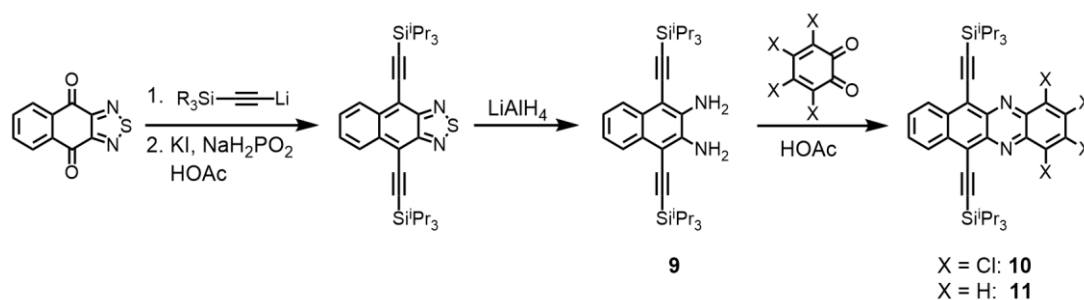


**Abbildung 2.7:** Struktur und Kristallstruktur von Tetracene (**8**, CSD-Nummer: 114446).

Unfunktionalisiertes Tetracene (**8**) kristallisiert im Fischgrätenmuster (**Abbildung 2.7**) und erreicht Mobilitäten von bis zu  $1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[43, 44]</sup> Die ersten organischen lichtemittierenden Transistoren (*organic light-emitting transistor*, OLET) enthielten Tetracene als Halbleiter und zeigten grüne Elektrolumineszenz an der Drain-Elektrode.<sup>[45]</sup> Durch die Funktionalisierung der Diazatetracene, bzw. Tetracene werden deren elektronische und optische Eigenschaften beeinflusst. Die Substitution der Trialkylsilylgruppe durch Aromaten, beispielsweise, erweitert das konjugierte System und bewirkt dadurch eine Rotverschiebung der Absorption und Emission.<sup>[46]</sup>

<sup>a</sup> Der kleine Aromatenkern führt im Festkörper zu keinem effektiven Überlapp zwischen benachbarten Acenen. Auch nach der Kombination mit Trimethylsilyl-ethinylseitengruppen bestimmen diese die Festkörperstruktur von Anthracen und erzeugen ein Fischgrätenmuster.<sup>[47]</sup>

Werden Halogene an das aromatische Grundgerüst angefügt, lassen sich je nach Art und Anzahl Absorption und Emission ebenfalls bathochrom verschieben. Der geringere Grenzorbitalabstand halogenierter Diazatetracene beruht dabei auf der stärkeren Stabilisierung des LUMOs gegenüber dem HOMO.<sup>[48, 49]</sup> Das vierfach substituierte Tetrachloro-TIPS-diazatetracen **10** erreicht bei vergleichbarem Packungsverhalten (Ziegelmauermotiv) aufgrund des tiefer liegenden LUMOs mit  $\mu_{el} = 0.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  eine bessere Elektronenmobilität, als das TIPS-Diazatetracen **11** ( $\mu_{el} = 0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).<sup>[50]</sup>

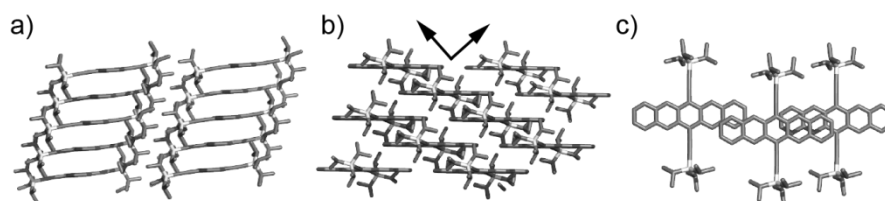


**Schema 2.2:** Syntheschema für TIPS-Diazatetracene nach *Bunz et al.*

Funktionalisierte TIPS-Diazatetracene (**10**, **11**) können leicht durch die Kondensationsreaktion von *o*-Chinonen mit Naphthalindiamin (**9**) erhalten werden (**Schema 2.1**). Die Verwendung verschieden substituierter Ethynyle, bzw. unterschiedlicher *o*-Chinone erlaubt dabei eine breite Variation der Diazatetracene.<sup>[48, 49, 51]</sup>

### 2.2.3 Pentacene

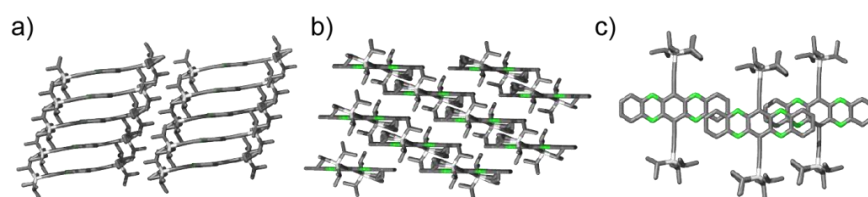
Pentacene gehören zu den am besten untersuchten Halbleitermolekülen der organischen Elektronik.<sup>[52]</sup> Insbesondere das TIPS-Pentacen (**1**) steht aufgrund seiner größeren Stabilität, der guten Festkörperstruktur und dem Umstand, dass es flüssigprozessierbar ist, im Fokus vieler Untersuchungen.<sup>[11, 14]</sup>



**Abbildung 2.8:** Packung von TIPS-Pentacen (**1**) **a**) Frontalansicht, **b**) Seitenansicht, die Pfeile markieren den möglichen 2D-Ladungstransport und **c**) Aufsicht auf das Ziegelmauermotiv. (CCDC-Nummer: 172476)

TIPS-Pentacen kristallisiert in einem 2D-Ziegelmauermotiv, d.h. die Ladungsträger können sich in zwei Richtungen entlang der „Mauer“ bewegen. Jedes TIPS-Pentacenelemolkül hat dabei über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung Kontakt zu vier weiteren

Molekülen (**Abbildung 2.8**). Die Überlappung benachbarter Moleküle und der geringe Ebenenabstand von 3,5 Å ermöglichen einen guten Ladungstransport.<sup>[31]</sup> Neben dem Packungsverhalten bietet TIPS-Pentacen auch gute elektronische Eigenschaften: Das HOMO liegt mit -5,1 eV im Bereich der Austrittsarbeit von Gold (-4,9 – -5,4 eV)<sup>[53-55]</sup> und ermöglicht damit die Injektion von Löchern. Das LUMO dagegen erzeugt mit -3,4 eV eine ausreichend große Lücke zur Austrittsarbeit von Gold, so dass die Injektion von Elektronen verhindert und ein Sättigungsverhalten im Transistor erreicht wird.<sup>[32]</sup> *Diao et al.* konnten für Dünnschichttransistoren, die mit TIPS-Pentacen flüssigbeschichtet wurden, Lochmobilitäten zwischen  $\mu_h = 8\text{--}11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beobachten.<sup>[20]</sup>



**Abbildung 2.9:** Packung von TIPS-Tetraazapentacen (**5**) **a**) Frontalansicht, **b**) Seitenansicht und **c**) Aufsicht auf das Ziegelmauermotiv. (CCDC-Nummer: 800375)

TIPS-Tetraazapentacen (**5**) kristallisiert ebenfalls im 2D-Ziegelmauermotiv mit einem Schichtabstand von 3,3 Å (**Abbildung 2.9**).<sup>[56]</sup> Die Energieniveaus von **5** werden jedoch durch den Einbau der Stickstoffe in das aromatische System abgesenkt. Das HOMO-Level liegt hier bei -5,8 eV und das LUMO-Level liegt bei -4,1 eV, so dass Elektronen in das LUMO injiziert werden können. TIPS-Tetraazapentacen kann also als Elektronenhalbleiter verwendet werden und erreicht je nach Prozessierungsmethode Mobilitäten von  $\mu_{el} = 1,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für flüssigprozessierte<sup>[57]</sup> und  $\mu_{el} = 3,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für aufgedampfte Halbleiterschichten.<sup>[24]</sup>

Synthetisch sind TIPS-Pentacene und TIPS-Tetraazapentacene durch die Addition von deprotoniertem Ethinyl an die entsprechenden (Aza-)Pentacenchinone mit anschließender Reduktion zugänglich. Einseitig funktionalisierte Pentacenchinone (**12**) lassen sich über die Cava-Reaktion von Tetrabromxylderivaten (**14**) mit 1,4-Anthrachinon (**15**) erhalten (**Schema 2.3**). Wird statt dem 1,4-Anthrachinon Benzochinon verwendet erhält man beidseitig funktionalisiertes Pentacenchinon.<sup>[58-60]</sup>

Um zum TIPS-Tetraazapentacen zu gelangen ist als finaler Schritt noch eine Oxidation mit aktiviertem Braunstein notwendig, da die Reduktion der Bisethinyldihydroxyverbindung das Dihydotetraazapentacen **5-H<sub>2</sub>** liefert.<sup>[31, 56]</sup>

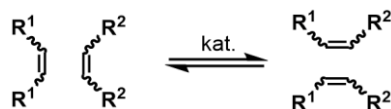




Beispiele pentacenhaltiger Polymere sind in der Literatur wenig bekannt.<sup>[61]</sup> Eines der ersten ist das pentacenhaltige Polyfluoren **16**, das in OLEDs integriert wurde.<sup>[62]</sup> **17**, das über die 2,9- oder 2,10-Positionen an Dialkynylbenzolbrücken verknüpft ist, wurde von *Okamoto et al.* synthetisiert. Die regioreguläre 2,10-verknüpfte Variante zeigte eine Lochmobilität von  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[63, 64]</sup> Im gleichen Arbeitskreis wurde TIPS-Pentacen auch über Stille-Kupplung in die konjugierten Polymere **18** und **19** integriert und deren Eigenschaften in Solarzellen und in Dünnschichttransistoren untersucht. Es konnten Lochmobilitäten bis zu  $0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht werden.<sup>[65]</sup> Nichtkonjugierte Pentacenpolymere (**20**) und Dendrimere wurden von *Lehnher et al.* durch Veresterung von Bishydroxypentacenderivaten mit Biscarbonsäuren, bzw. Trimesinsäure erhalten. Die Dendrimere wurden in einen Photodetektor verwendet. Allerdings konnten für die nichtkonjugierten Polymere nur amorphe Strukturen gefunden werden.<sup>[66-68]</sup>

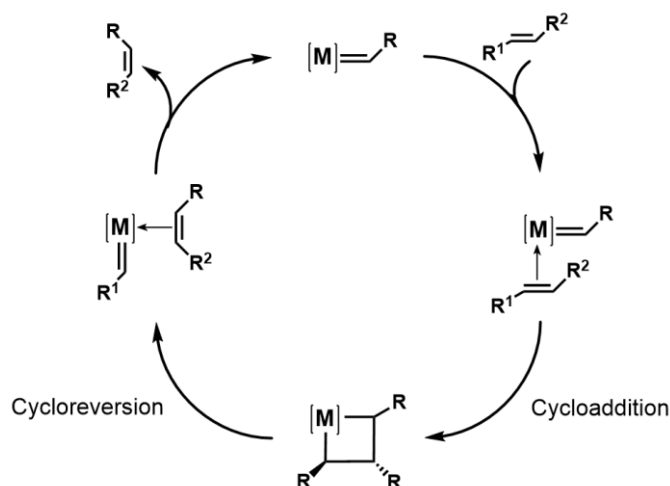
## 2.3 Olefinmetathese

Die Olefinmetathese ist der Übergangsmetallkatalysierte Austausch von Alkylideneinheiten substituierter Alkene, d.h. C-C-Doppelbindungen werden, wie in **Schema 2.4** gezeigt, gespalten und neu verbunden.<sup>[69]</sup>



**Schema 2.4:** Allgemeine Darstellung der Kreuzmetathese.

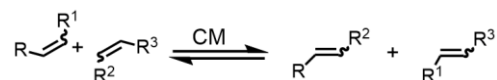
Die Entdeckung der Metathese geht auf *Anderson* und *Merckling* zurück, die 1955 versuchten, Norbornen mit einem Titankatalysator zu polymerisieren. Anstelle eines gesättigten Polymers, erhielten sie ein hochgradig ungesättigtes Polymer mit geöffnetem Ring.<sup>[70]</sup> *Calderon et al.*<sup>[69]</sup>, sowie *Mol et al.*<sup>[71]</sup> konnten Ende der 1960er Jahre mit markierten Olefinen zeigen, dass bei der Metathese die Alkylideneinheiten ausgetauscht werden. Der heute anerkannte Mechanismus der Metathese wurde schließlich 1971 von *Chauvin* und *Hérisson* postuliert.<sup>[72]</sup> Die Reaktion verläuft demnach über eine [2+2]-Cycloaddition zwischen Olefin und Alkylidenmetallkomplex und anschließender Cycloreversion (**Schema 2.5**). Die neue Doppelbindung entsteht in der Regel nicht stereoselektiv, d.h. es resultieren *E/Z*-Gemische. Ausnahmen können intramolekulare Reaktionen und Polymerisationen bilden, bei denen sterische Ansprüche ein Regioisomer begünstigen.



**Schema 2.5:** Katalysezyklus der Olefinmetathese.

Die häufigsten Metathesereaktionen lassen sich in folgende Klassen einteilen:<sup>[73, 74]</sup>

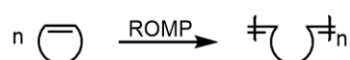
- *Kreuzmetathese* (cross metathesis, **CM**): Austausch der Methylideneinheiten von zwei verschiedenen Edukten; meist Gleichgewichtsreaktion mit Produktgemischen.



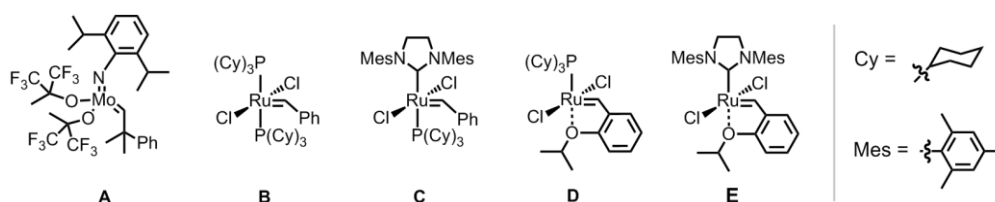
- *Ringschlussmetathese* (ring closing metathesis, **RCM**): Ringschluss von Diolefinen, entropisch günstig, da zwei Moleküle aus einem Molekül entstehen; häufig kann ein Produktmolekül durch Verdampfen entfernt werden, so dass die Reaktion irreversibel verläuft.



- *Ringöffnende Metathese-Polymerisation* (ring opening metathesis polymerisation, **ROMP**): Ringöffnung von gespannten, ungesättigten Ringen; energetisch günstig und irreversibel, da die Ringspannung bei der Polymerisation freigesetzt wird.



Die ersten Katalysatoren für die Metathese waren Mehrkomponentensysteme, wie beispielsweise  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$  (*Calderon-Katlaysator*) oder  $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$ , die allerdings harsche Bedingungen und längere Aktivierungszeiten benötigen.<sup>[69, 73, 75]</sup> Um diese Nachteile zu umgehen wurden in den Arbeitskreisen von *Schrock* und *Grubbs* wohldefinierte Katalysatoren entwickelt, die neben kurzen Aktivierungszeiten auch eine einheitlichere Aktivierung ermöglichen. Die wichtigsten, heute weit verbreiteten und kommerziell erhältlichen Vertreter dieser Katalysatoren sind in **Abbildung 2.11** gezeigt.



**Abbildung 2.11:** Katalysatoren für die homogene Olefinmetathese: **A** *Schrock*-Katalysator (1985), **B** *Grubbs*-Katalysator der ersten Generation (1995) und **C** der zweiten Generation (1999), **D** *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator der ersten Generation (1999) und **E** der zweiten Generation (1999).

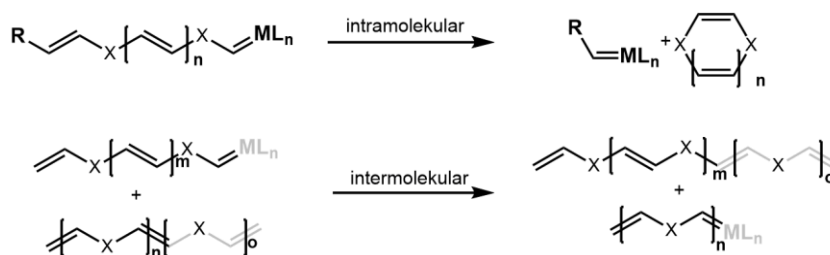
Die auf Molybdän und Wolfram basierenden *Schrock*-Katalysatoren weisen eine hohe Reaktivität auf und sind, im Gegensatz zu Ruthenium-Katalysatoren, in Anwesenheit von Phosphanen und Thioethern effektiv. Allerdings sind sie luft- und wasserempfindlich und

daher aufwendig in der Handhabung. Funktionelle Gruppen die Sauerstoff enthalten, also Carbonsäuren, Ketone, Aldehyde und die meisten Alkohole, genauso wie primäre Amine, werden kaum toleriert.<sup>[76]</sup>

Die von *Grubbs* entwickelten Ruthenium-Katalysatoren bieten den Vorteil relativer Unempfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, sowie eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Wird anstelle eines  $P(Cy)_3$ -Liganden ein *N*-heterocyclischer Carbenligand verwendet, steigt die Aktivität des Katalysators aufgrund des größeren  $\sigma$ -Donor-Effekts, was zu einer labileren Bindung des verbliebenen Phosphors führt (*Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation).<sup>[9]</sup> Durch die Einführung eines *ortho*-chelatisierenden Ethers gelang es *Hoveyda et al.* sowohl Stabilität, als auch Reaktivität der beiden *Grubbs*-Katalysatoren weiter zu steigern.<sup>[77, 78]</sup> Einen tiefergehenden Einblick in carbenkoordinierte Katalysatoren für die Olefinmetathese, sowie deren Geschichte, bietet der Übersichtsartikel von *Vougioukalakis* und *Grubbs*.<sup>[73]</sup> Die bekannteste industrielle Anwendung der Metathese ist der *Shell Higher Olefin Process* (SHOP), bei dem aus Ethen durch Oligomerisierung und anschließender Ni-katalysierter Metathese langkettige lineare Olefine erhalten werden.<sup>[79]</sup> 2005 wurden *Y. Chauvin*, *R. Grubbs* und *R. Schrock* für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Metathese mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.<sup>[80]</sup>

### 2.3.1 Ringöffnende Metathese-Polymerisation

Für die Ringöffnende Metathese-Polymerisation eignen sich ungesättigte, zyklische, bicyclische und polycyclische Monomere, wie bspw. Cycloocten und Norbornen. Der ungesättigte Ring wird so geöffnet, dass zwischen den Monomereinheiten der Polymerkette neue C-C-Doppelbindungen entstehen. Die freiwerdende Energie der Ringspannung kompensiert dabei die ungünstige entropische Bilanz, weshalb das wenig gespannte Cyclohexen schwer polymerisierbar ist.<sup>[9, 81]</sup> Da der Katalysator bei der Polymerisation am Kettenende verbleibt, kann durch die Zugabe weiterer Monomere die Polymerisation erneut gestartet werden. Es liegt folglich eine lebende Polymerisation vor, die sich nach der IUPAC-Definition durch fehlende Kettenübertragungs- und Kettenabbruchreaktionen auszeichnet.<sup>[82]</sup> Der ideale Polydispersitätsindex (PDI) von lebenden Polymerisationen liegt daher bei  $PDI = 1$ . Im Laboralltag tritt jedoch keineswegs nur die erwünschte Kettenfortpflanzung auf; es kann auch zu unerwünschten Kettentransferreaktionen kommen, die durch ihre Häufigkeit den tatsächlichen PDI beeinflussen. Bei der intramolekularen Variante des Kettentransfers („backbiting“) attackiert das aktive Ende eines Polymerstranges eine Doppelbindung des gleichen Stranges und erzeugt so ein zyklisches Makromolekül.

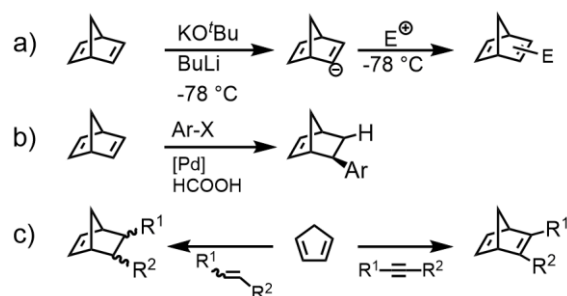


**Schema 2.6:** Intra- und intermolekularer Kettentransfer.

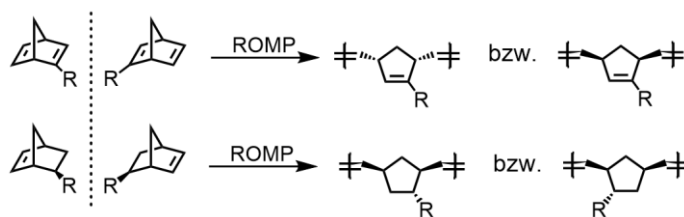
Die Intermolekulare Variante erzeugt einen inaktiven Polymerstrang durch die Übertragung des aktiven Metallzentrums auf einen weiteren Polymerstrang (**Schema 2.6**).<sup>[9]</sup> Durch die geeignete Wahl des Monomers können mittels ROMP auch konjugierte Polymere erhalten werden. Beispiele hierzu, sowie weitere Möglichkeiten die Olefinmetathese zur Synthese konjugierter Polymere zu nutzen sind in einem Übersichtsartikel von *Bunz et al.* zusammengefasst.<sup>[83]</sup> Ein Beispiel für ein durch ROMP erhaltenes kommerzielles Polymer ist das Polycycloocten, das unter dem Handelsnamen Vestenamer<sup>®</sup> vertrieben wird.<sup>[79]</sup>

### 2.3.2 Polynorbornene und Polynorbornadiene

Die bicyclischen, ungesättigten Verbindungen Norbornen und Norbornadien eignen sich aufgrund ihrer hohen Ringspannung hervorragend für ROMP.<sup>[9]</sup> Der einfachste Vertreter, das Elastomer Polynorbornen, kann an Luft mit  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$  als Katalysator mit hohen Molekulargewichten von bis zu  $10^4$  g/mol erhalten werden. Das als Norsorex<sup>®</sup> vermarktete Polymer enthält 90 % *trans*-Doppelbindungen und wird u.a. für Protektoren in Motorradbekleidung verwendet.<sup>[79]</sup> Substituierte Norbornene, bzw. Norbornadiene sind über die in **Schema 2.7** zusammengefassten Reaktionen zugänglich.

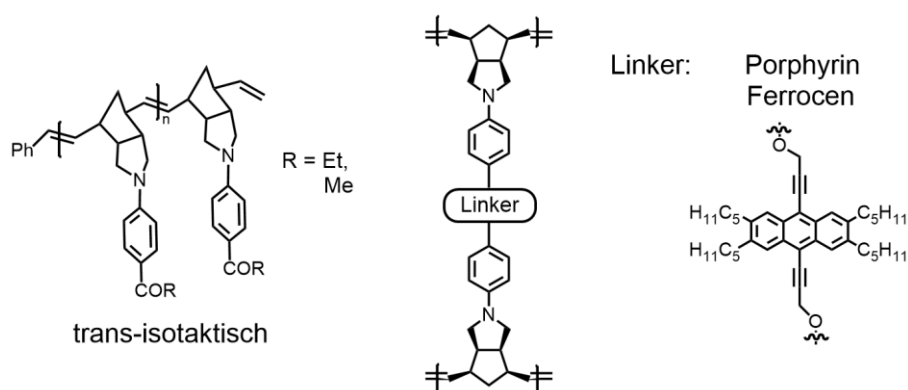


**Schema 2.7:** Derivatisierung von Norbornen bzw. Norbornadien **a)** Deprotonierung von Norbornadien und Reaktion mit einem Elektrophil,<sup>[84]</sup> **b)** Hydroarylierung von Norbornadien<sup>[85]</sup> und **c)** *Diels-Alder*-Reaktionen zu substituiertem Norbornen, bzw. Norbornadien.<sup>[86, 87]</sup>



**Schema 2.8:** Enantiomere Norbornadiene und Norbornene, sowie deren Auftreten im Polymer.

Norbornadiene, die nach der „Deprotonierungsroute“, bzw. über die Hydroarylierung hergestellt wurden, liegen als racemisches Gemisch vor, da Deprotonierung und Hydroarylierung an beiden Doppelbindungen gleichermaßen möglich sind. Nach der Deprotonierung entstehen durch die Reaktion mit einem Elektrophil, genauso wie bei der Hydroarylierung, die nur das Exoprodukt liefert, Enantiomere. Es werden an den Brückenköpfen zwei Stereozentren ausgebildet, die auch nach der ringöffnenden Polymerisation erhalten bleiben (**Schema 2.8**).<sup>[85]</sup>



**Abbildung 2.12:** Beispiele hochgeordneter Leiterphanpolymere aus Norbornen-derivaten. Eine Einführung und weitere Beispiele sind in einem Übersichtsartikel von T.-Y. Luh gegeben.<sup>[88]</sup>

Um die Entstehung von Enantiomeren zu vermeiden, ist eine symmetrische Substitution des Norbornens/Norbornadiens notwendig, wie beispielsweise die Umsetzung von Cyclopentadien mit Maleinsäureimid. Aus den daraus resultierenden Monomeren lassen sich nach der Reduktion Polymere mit hohem Ordnungsgrad erzeugen. Der verbrückende Phenylring erzeugt bei der Polymerisation, vermutlich durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, ausschließlich das isotaktische *trans*-Polymer (**Abbildung 2.12**).<sup>[88]</sup>

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Zielsetzung

Mit ROMP können definierte Polymere ohne Nebenprodukte erhalten werden. Allerdings werden keine konjugierten Polymere gebildet, weshalb die halbleitende Funktionalität als Seitenkette an das Polymerrückgrat angefügt werden muss. Als Olefin-Komponente im Monomer sollten Norbornen oder Norbornadien verwendet werden, da diese, neben der Polymerisierbarkeit, auch gut funktionalisiert werden können. Um die neuen Polymere untersuchen und einordnen zu können, ist es notwendig, bekannte und gut lösliche halbleitende Seitengruppen zu verwenden. Die Acene sind durch ihre vielfache Verwendung in der organischen Elektronik gut untersuchte Halbleiter. Insbesondere das TIPS-Pentacen gilt aufgrund der erreichten hohen Mobilitäten als Bezugspunkt für organische Lochhalbleiter.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher ein synthetisch einfacher Zugang zu pentacen- und tetracenhaltigen Monomeren und deren ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP). Es sollten verschiedene Verknüpfungen zwischen Acen und polymerisierbarer Seitengruppe getestet werden. Die Monomere und die daraus entstehenden Polymere sollten dann hinsichtlich ihrer Festkörperstruktur und ihrer elektronischen Eigenschaften, eingeschlossen ihrer Mobilitäten in organischen Dünnschichttransistoren, untersucht und weiterentwickelt werden.

## 3.2 Pentacenehaltige Polymere

Eine Verknüpfung der Pentaceneinheit an das Polymerrückgrat ist an zwei Stellen des TIPS-Pentacens möglich: Einerseits an einem der äußeren Ringe und andererseits am mittleren Ring durch den Austausch einer TIPS-Acetyleneinheit (**Abbildung 3.1**). Eine Verknüpfung am zweiten Ring ist aufgrund der sterisch anspruchsvollen TIPS-Ethynyleinheiten problematisch.



**Abbildung 3.1:** Mögliche Verknüpfungspunkte der Pentaceneinheiten zum Polymerstrang und deren Auswirkung auf die Polymere. **Links:** Verknüpfung am äußeren Ring, **rechts:** am mittleren Ring.

Werden die TIPS-Pentaceneinheiten am äußeren Ring verknüpft, bleiben die stabilisierenden TIPS-Acetyleneinheiten erhalten und schützen so weiterhin den Pentacenkern vor Oxidation.<sup>[27]</sup> Allerdings schirmen die sterisch anspruchsvollen TIPS-Gruppen das Pentacen auch gegenüber den Nachbarn ab, so dass im Festkörper wenig Interaktion des Pentacens mit benachbarten Pentacenkernen möglich ist. Einen besser zugänglichen Pentacenkern bietet die Substitution einer TIPS-Acetyleneinheit durch einen polymerisierbaren Seitenflügel. Die günstigere Sterik geht jedoch auf Kosten der Stabilität der Pentacene, da auch deren Oxidation wahrscheinlicher wird. Im Folgenden werden Synthesen und Eigenschaften von Polymeren mit den unterschiedlichen Verknüpfungen vorgestellt.

### 3.2.1 Synthese

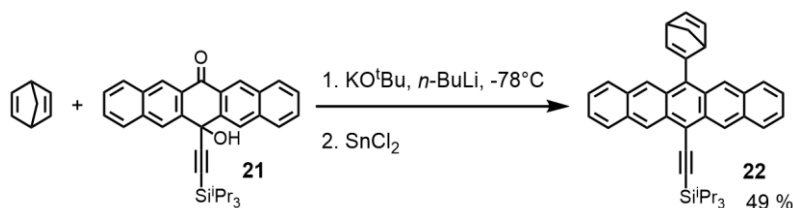
#### Monomere:

Die Substitution am mittleren Ring des Pentacens lässt sich allgemein durch einen nukleophilen Angriff am unsymmetrischen Pentacenchinon **21** erreichen.<sup>[89, 90]</sup> Durch die Wahl eines geeigneten Nukleophils kann so das für ROMP notwendige cyclische Olefin in das Pentacen eingeführt werden.

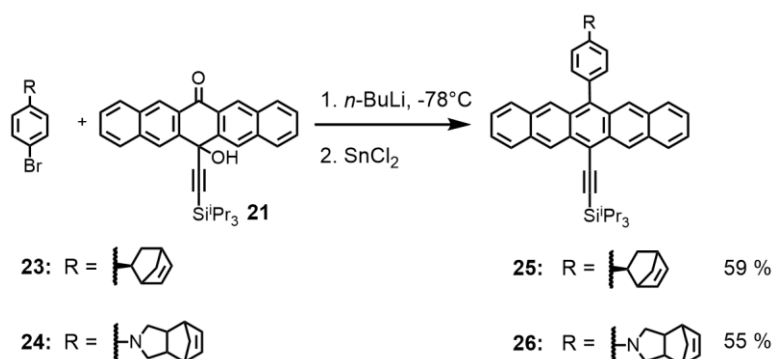
Die einfachste Variante ein gespanntes cyclisches Olefin und die Funktion der Nukleophilie zu verbinden, ist die Deprotonierung von Norbornadien nach *Verkrujisse*



und Brandsma.<sup>[84]</sup> Die Synthese des entsprechenden Monomers **22** gelang mit 49 % Ausbeute nach der Reduktion (**Schema 3.1**).

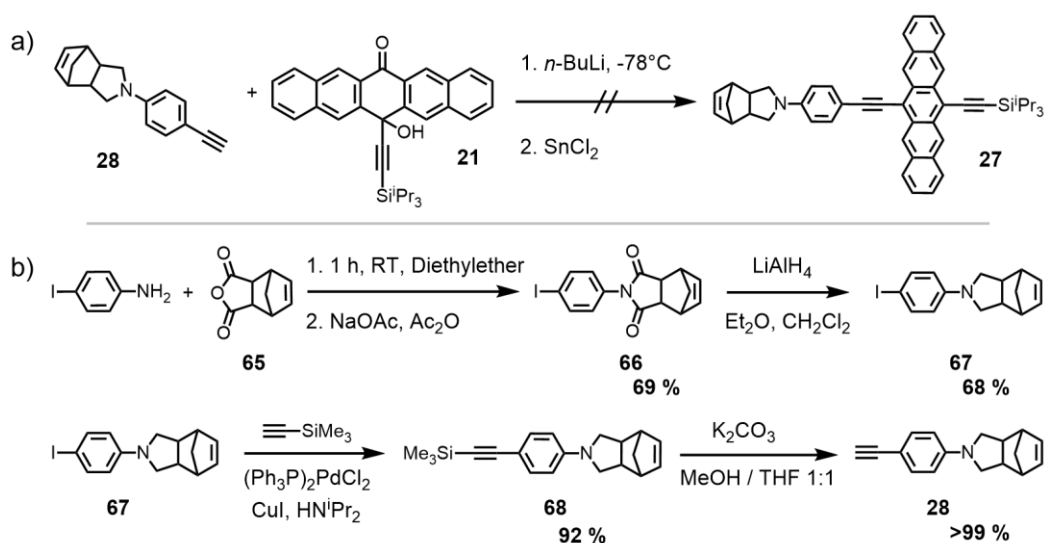


**Schema 3.1:** Synthese des Monomers **22** mit Nornorbornadien.



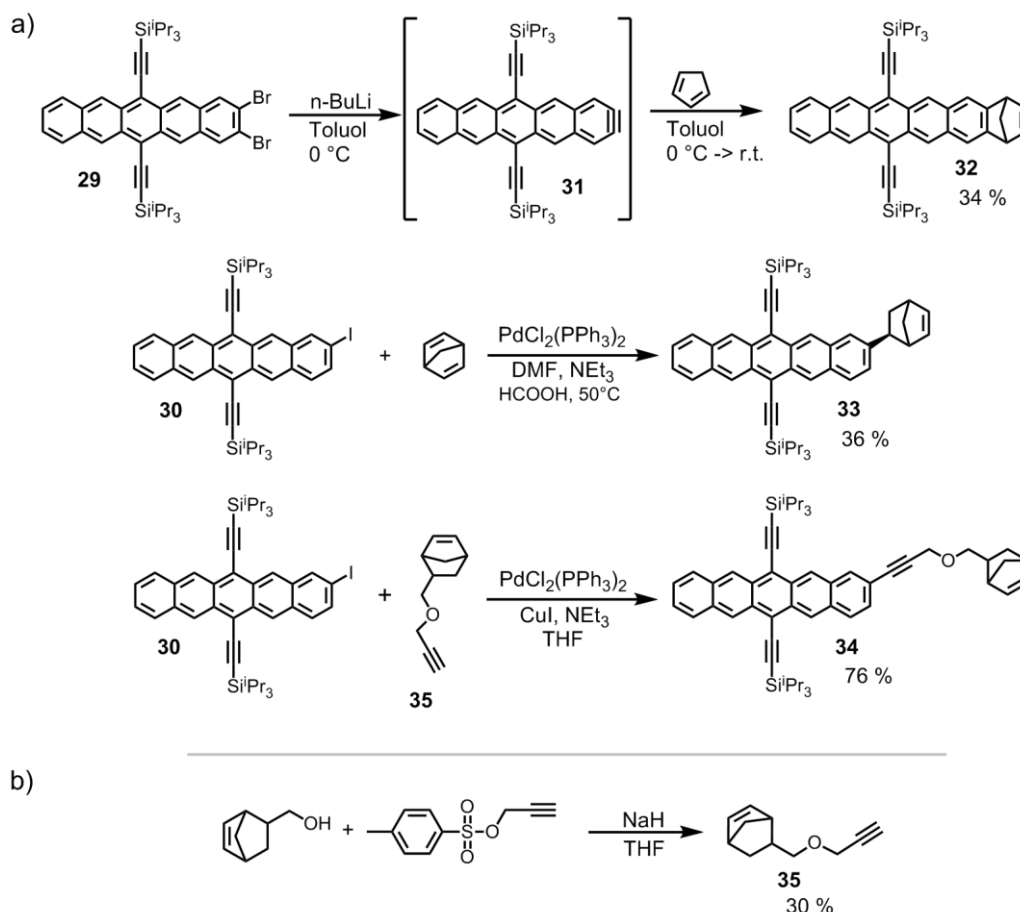
**Schema 3.2:** Synthese der Monomere **25** und **26** über Lithium-Halogen-Austausch.

Eine weitere Variante ist für die Monomere **25** und **26** in **Schema 3.2** gezeigt. Beide wurden über das passend substituierte Phenyllithium mit Ausbeuten von 55–59 % synthetisiert. Die Phenyllithiumverbindungen konnten durch Lithium-Halogen-Austausch der entsprechenden literaturbekannten Bromverbindungen **23** und **12** erhalten werden.<sup>[91, 92]</sup>



**Schema 3.3:** a) Projektierte Synthese von **27** und b) Synthese der polymerisierbaren Seitenkette **28**.

Allerdings stößt auch die Methode der Chinonfunktionalisierung an ihre Grenzen, wenn die Reduktion zum Pentacen nicht erreicht werden kann: In **Schema 3.3 a)** ist der Syntheseversuch zum Monomer **27** gezeigt. Das entstehende Diol konnte über UPLC/MS ( $[M-OH]^+ = 708.35$  u) nachgewiesen, im weiteren Verlauf der Synthese aber nicht zum Pentacen reduziert werden. Die Synthese des Alkins **28**, das, analog zu TIPS-Acetylen, durch Deprotonierung das Nukleophil ergibt, ist in **Schema 3.3 b)** veranschaulicht.

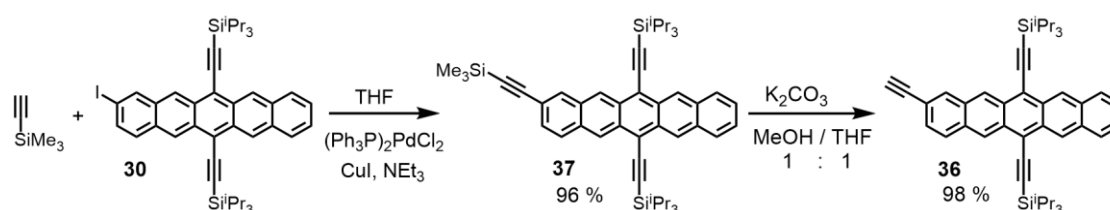


**Schema 3.4:** a) Synthese der Monomere **32**, **33** und **34** und b) Synthese der Seitenkette **35**.

Für die Substituierung am äußeren Ring eignen sich die halogenierten Pentacene **29** und **30**. Aus **29** konnte durch die Behandlung mit *n*-Butyllithium in situ das entsprechende Arin **31** erzeugt werden, das mit Cyclopentadien in einer Diels-Alder-Reaktion zu **32** reagiert (**Schema 3.4**, oben).<sup>[93]</sup> Das Iodpentacen **30** bietet die Möglichkeit palladiumkatalysierte Kupplungen zur Funktionalisierung zu nutzen. In **Schema 3.4** sind die Synthesen der Monomere **33** und **34** gezeigt, die unterschiedlich lange Verbindungen zwischen den Norbornenen und Pentacenen beinhalten. **33** wurde durch eine Hydroarylierung von Norbornadien erhalten, bei der Ameisensäure als

Oxidationsmittel dient. Angesichts der sinkenden Stabilität von TIPS-Pentacen bei höheren Temperaturen (hier: 50°C über 3 h) ist die Ausbeute von 36 % zufriedenstellend. Wie von *Mayo* und *Tam* berichtet, verläuft die Reaktion am Norbornadien stereoselektiv zum *exo*-Produkt.<sup>[85]</sup>

Das Alkin **35** konnte über eine Sonogashira-Reaktion an Iodpentacen **30** mit einer Ausbeute von 76 % gekuppelt werden. Da die Synthese des Alkins von einem *endo/exo*-Gemisch des Norbornen-2-methanols ausging (**Schema 3.4 b**), ist auch **34** ein *endo/exo*-Gemisch mit ca. 70 % *endo*-Anteil.

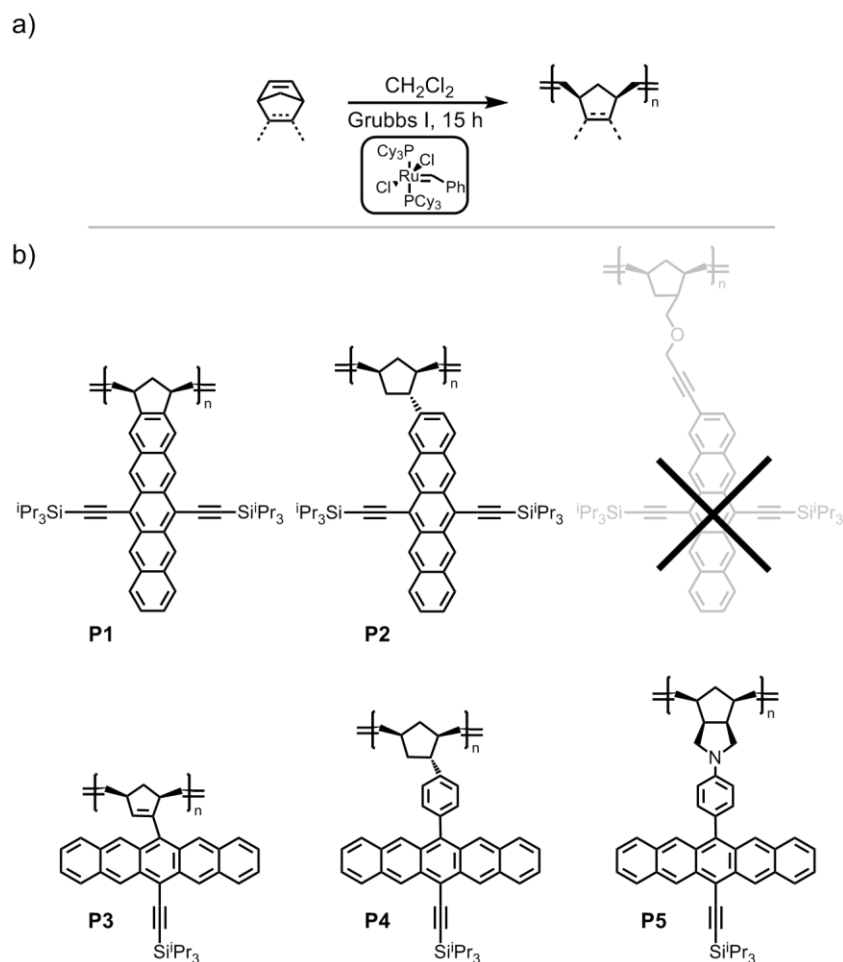


**Schema 3.5:** Synthese des Ethynyl-TIPS-Pentacen **36**.

Um die Modifikation von Goldoberflächen mit TIPS-Pentacen zu ermöglichen wurde die Sonogashira-Reaktion zudem genutzt um Ethynyl-TIPS-Pentacen **36** an **30** zu koppeln (**Schema 3.5**).<sup>[59]</sup> Die Ethynylfunktion ermöglicht das Aufbringen des Pentacens durch eine Click-Reaktion mit einer azidhaltigen selbstorganisierenden Monolage („*Selfassembling Monolayer*“, SAM) Die Modifizierungen sind Bestandteil der Promotion von Dipl. Chem. Peter Lindemann am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).<sup>[94]</sup>

### Polymere:

Bis auf **34** konnten alle Monomere mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation polymerisiert werden (**Schema 3.6**). Die Polymere **P1-P5** wurden nach Ausfällen in Methanol durch präparative GPC von den verbleibenden Monomeren getrennt und anschließend restliches Ruthenium mittels des Metallfängers Quadrasil MP entfernt.<sup>[95]</sup> Die Ausbeuten sind erwartungsgemäß mit 80–98 % hoch. Bei der Betrachtung der verwandten Polymere **P1** und **P2** fällt auf, dass das Lösen des anellierten Cyclopentans von **P1** durch das Einfügen einer Einfachbindung zwischen Pentacen und Cyclopentan einen höheren Polymerisationsgrad ermöglicht (**Tabelle 3.1**). Das TIPS-Pentacen erhält durch die Einfachbindung Rotationsfreiheit und kann somit seinen sterischen Anspruch besser ausgleichen, was die Polymerisation zu **P2** erleichtert. Eine ähnliche Kettenlänge wird auch für das am mittleren Pentacenring substituierte **P3** erreicht (**Tabelle 3.1**).



**Schema 3.6:** a) Ringöffnende Metathesepolymerisation und b) über ROMP dargestellte pentacenhaltige Polymere.

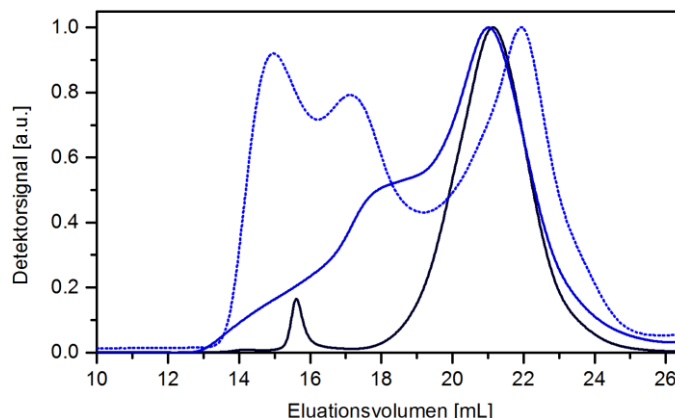
**Tabelle 3.1:** Polymerisationsbedingungen und GPC-Daten der Polymere

Polymer	Monomer/Katalysator	$M_n$ [kDa] <sup>a)</sup>	$n$ <sup>a)</sup>	PDI <sup>a)</sup>	Ausbeute
P1	40/1	21	30	1.3	97 %
P2	40/1	34	47	1.3	91 %
P3	40/1	26	47	1.3	83 %
P4	40/1	42	67	1.8	98 %
P5a	40/1	28 <sup>b)</sup>	42 <sup>b)</sup>	1.9 <sup>b)</sup>	86 %
P5b	90/1	38 <sup>b)</sup>	57 <sup>b)</sup>	1.9 <sup>b)</sup>	54 %

a) Bestimmt durch Gel-Permeationschromatographie (GPC) in  $\text{CHCl}_3$  gegen Polystyrolstandards, UV-Detektion;  $n = M_n/M_{(\text{Monomer})}$ , PDI = Polydispersitätsindex  $M_n/M_w$ . b) **P5** zeigt in der GPC-Spur Aggregatbildung; die hier angegebenen Werte beziehen sich auf den Peak mit der kleinsten Masse.

Alle drei Polymere weisen einen, für lebende Polymerisationen typischen, niedrigen Polydispersitätsindex (PDI) von 1.3 auf.<sup>[9]</sup> Für **P4** und **P5** wurden höhere PDIs von 1.8–1.9 gefunden. **P5** zeigt im GPC-Eluogramm auch aggregierendes Verhalten durch die

weiteren Signale zwischen 14 und 19 mL Eluationsvolumen, das bei **P4** deutlich schwächer ausgeprägt ist (**Abbildung 3.2**).

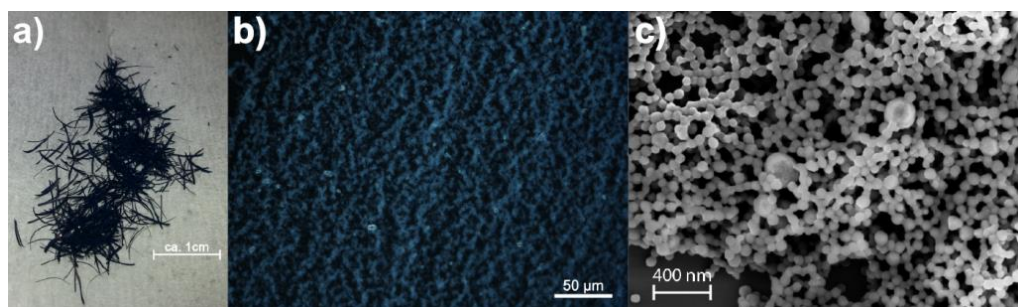


**Abbildung 3.2:** GPC-Kurven von **P4** (schwarz) und **P5a** (blau, gepunktet) und **P5b** (blau, durchgezogene Linie). **P5** zeigt aggregierendes Verhalten. (GPC in  $\text{CHCl}_3$ , 1 mL/min).

Die in **Tabelle 3.1** angegebenen Daten für **P4** und **P5** beziehen sich folglich auf die Signale um 22 mL Eluationsvolumen. Bei beiden Polymeren sind die Pentaceneinheiten weiter vom Polymerrückgrat entfernt, so dass sie sich relativ frei anordnen können. **P5** beinhaltet zusätzlich zu **P4** noch, das ebenfalls von *Luh et al.* genutzte, an das Cyclopentan anellierte Phenylpyrrolidin, das die Wechselwirkung der Pentacene durch ordnendes Verhalten erleichtert.<sup>[88]</sup>

### 3.2.2 Festkörperstruktur

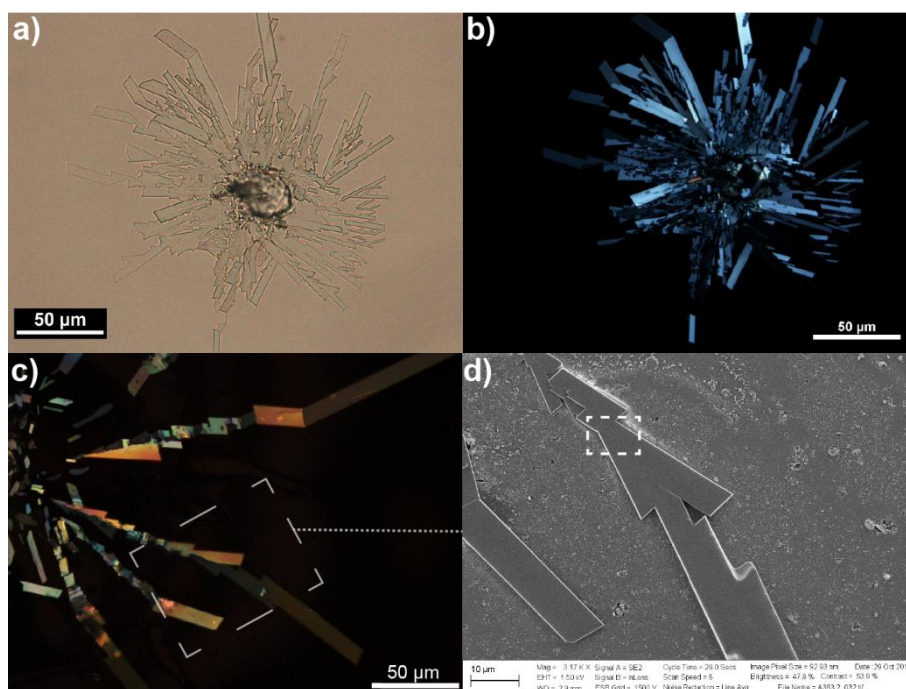
Zur besseren Handhabung, d.h. zur Vermeidung einer Filmbildung wurde den Polymerlösungen nach der Aufreinigung das Fällungsmittel Methanol zugegeben. Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Methanol erhält man so für **P1-P5a** pulverförmige Festkörper. Beim langsamen Entfernen des Lösungsmittelgemisches (DCM/MeOH 10:1) wurden jedoch für **P5b** die in **Abbildung 3.3a** gezeigten Nadeln erhalten.



**Abbildung 3.3:** a) **P5b** nach der Aufreinigung; b) Polarisationsmikroskopische Aufnahme von **P5b** unter gekreuzten Polarisatoren und c) SEM-Aufnahme von **P5b** nach Tropfbeschichtung aus DCM/MeOH.

Der anschließende Versuch die Struktur von **P5b** durch Tropfbeschichtung auf Glas nachzubilden, erzeugte allerdings keine Nadeln, sondern Polymeranhäufungen. Die Betrachtung dieser Anhäufungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (engl. *scanning electron microscope*, SEM) zeigt aneinanderhängende Polymerkugeln (**Abbildung 3.3**). Die energetisch günstigen Kugelformen bilden sich aufgrund ihrer geringen Oberfläche gegenüber dem Fällungsmittel aus. Der Kugeldurchmesser liegt unter der Annahme einer Normalverteilung bei der mittleren Größe von 74 nm ( $\sigma = 12$  nm).<sup>a</sup>

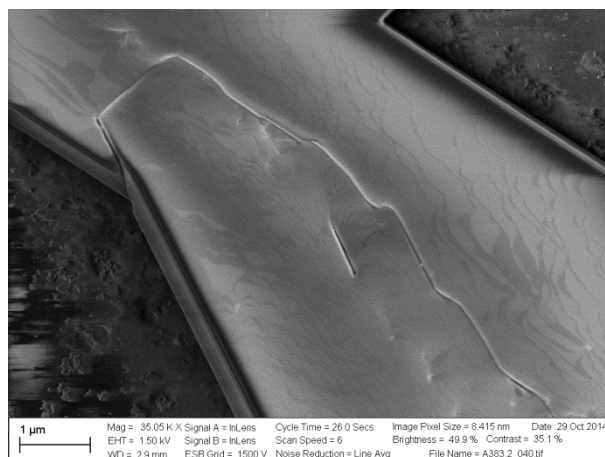
Ein Kristallwachstum von **P5b** konnte schließlich durch das Auftropfen einer dünnen Lösung in Toluol (<1 mg/mL) und anschließendem Lagern in einer Toluolatmosphäre (*solvent annealing*) erreicht werden. Das verlangsamte Kristallwachstum wird durch die eingeschränkte Mobilität der Polymerstränge verursacht, so dass über längere Zeit ein dünner Lösungsmittelfilm benötigt wird.



**Abbildung 3.4:** Oben: **P5b** auf Glas. **a)** parallele und **b)** gekreuzte Polarisatoren. Unten: **P5b** auf Si-Wafer, **c)** Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren, **d)** SEM-Aufnahme des in c) markierten Bereichs.

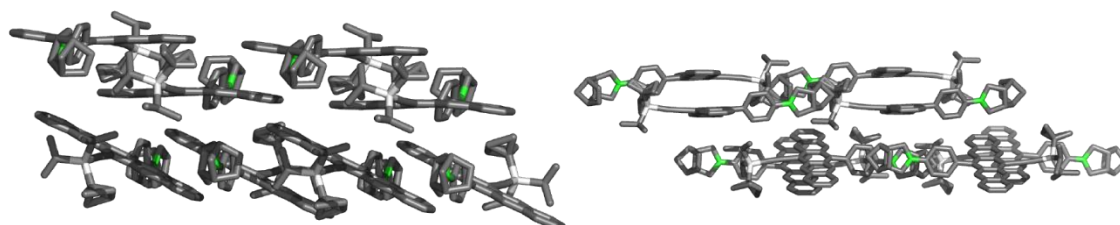
Von Kristallisationskeimen ausgehend bilden sich tafelige, polykristalline Polymerstränge mit bis zu 70 µm langen Platten aus. Auf den SEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Kristalle aus gestapelten, zur Substratoberfläche parallelen Schichten bestehen (**Abbildung 3.4** und **Abbildung 3.5**).

<sup>a</sup> Die Größen wurden mit ImageJ 1.49b bestimmt und die Normalverteilung (Gauss) mit OriginPro 9.0 (OriginLab Corporation, 2012, USA) angepasst: Siehe Anhang.



**Abbildung 3.5:** SEM-Aufnahme des in **Abbildung 3.4d** markierten Bereichs.

Für die Verwendung von **P5b** in Transistoren ist jedoch ein gezieltes Entstehen der Kristalle zwischen den Elektroden erforderlich. Bisher konnten nur zufällig an Kristallisationskeimen (Verunreinigungen auf den Substraten) entstandene Kristalle gefunden werden. Das gesteuerte Wachstum von **P5**-Kristallen zur weiteren Untersuchung in Transistoren und zur genauen Strukturaufklärung (z.B. durch Röntgenbeugung) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden.

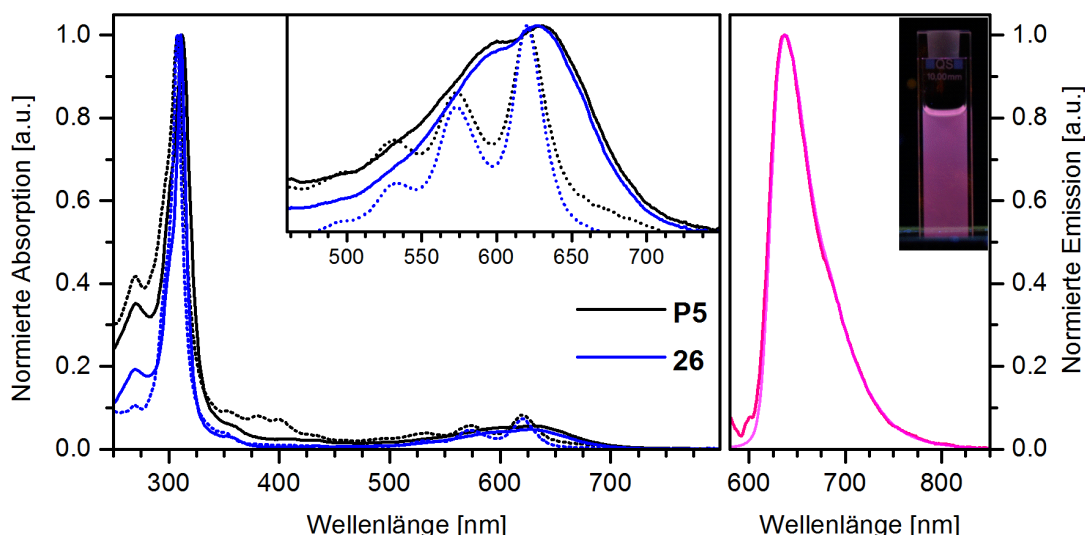


**Abbildung 3.6:** Kristallpackung des Monomers **26**. **Links:** Seitenansicht, **rechts:** Frontalansicht.

Für das Monomer **26** wurden im Festkörper zwei unabhängige Moleküle gefunden, die jeweils Schichten mit zentrosymmetrischen Molekülpaaren ausbilden. Die Abstände zwischen den Molekülen variieren von 3.1–3.5 Å. Die Ausrichtung der Acenkerne wechselt zwischen den Schichten, so dass ein 1D-Packungsmotiv vorliegt (**Abbildung 3.6**). Die restlichen Pentacenmonomere konnten nicht kristallin erhalten werden.

### 3.2.3 Optische und elektronische Eigenschaften

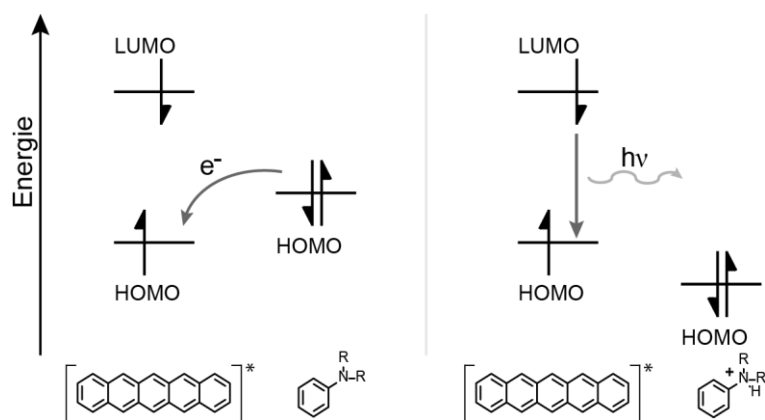
Auch das optische Verhalten von **P5** und **26** unterscheidet sich von dem der restlichen pentacenhaltigen Monomeren und Polymeren. Die Absorptionen von **P5** und **26** sind geprägt von den Anilinseitenketten zwischen den Pentacenkernen und dem Polymerrückgrat bzw. dem Norbornen.



**Abbildung 3.7:** Absorption (links, durchgezogene Linie) des Polymers **P5** (schwarz) und des Monomers **26** (blau) in DCM. Die gepunkteten Kurven zeigen die Absorption nach Zugabe von TFA. Die Emission der beiden Verbindungen (rechts) ist nur nach TFA-Zugabe beobachtbar. Foto unter UV-Bestrahlung (365 nm).

Die rotierbare Phenylenverbindung zwischen Amin und Chromophor, die je nach Torsionswinkel unterschiedlich starke +M-Effekte des Amins zulässt, verbreitert die Absorptionsmaxima zwischen 500–700 nm, so dass die für Acene typische Vibrationsfeinstruktur nicht mehr erkennbar ist (**Abbildung 3.7**, links). Sowohl für **P5**, als auch für **26** konnte keine Fluoreszenz gefunden werden.

In der Literatur ist die Fluoreszenzlöschung für Systeme, die eine Aminfunktion in direkter Nachbarschaft zum Fluorophor tragen, als „lichtinduzierter Elektronenübergang“ (*photoinduced electron transfer*, PET) bekannt.<sup>[96-98]</sup> Nach der optischen Anregung des Fluorophors kann dessen SOMO durch ein Elektron aus dem HOMO des Amins gefüllt werden, so dass keine Fluoreszenz mehr möglich ist.

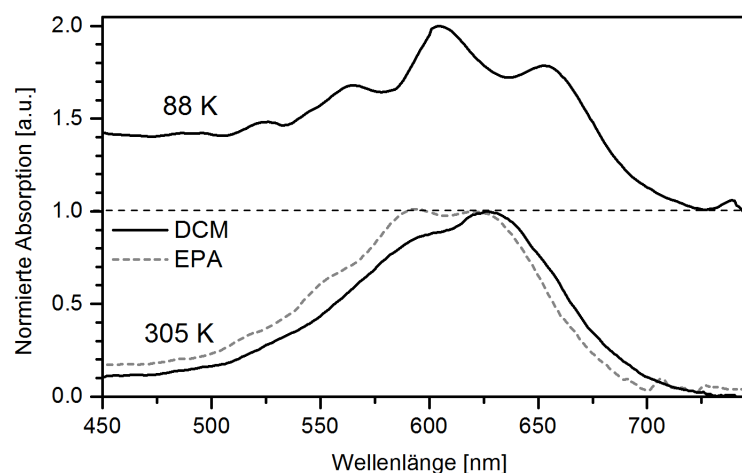


**Abbildung 3.8:** Molekülorbitaldiagramm zur Veranschaulichung des PET-Mechanismus. **Links:** Wechselwirkung zwischen angeregtem Fluorophor und Amin. **Rechts:** angeregter Fluorophor und protoniertes Amin.<sup>[96]</sup>



Wird das freie Elektronenpaar des Amins jedoch protoniert, liegt das HOMO der protonierten Spezies niedriger, so dass kein Elektronentransfer mehr stattfindet. Die Desaktivierung des angeregten Zustandes über Fluoreszenz ist wieder möglich (**Abbildung 3.8**). Für **P5** und **26** sind daher erst nach der Zugabe von Trifluoressigsäure Acenfinger und Fluoreszenz beobachtbar. Durch die Protonierung des Amins wird der +M-Effekt „abgeschaltet“. Dies hat einerseits zur Folge, dass der bathochrome Effekt des Amins wegfällt, was zur Verschiebung der Maxima führt, und zum anderen wird der PET unterbunden, so dass die Emission aus dem angeregten Zustand wieder möglich ist (**Abbildung 3.7**, rechts und **Tabelle 3.2**). Für das entsprechende aminfreie Monomer **25** wurde dazu passend, aufgrund des fehlenden freien Elektronenpaares, Fluoreszenz beobachtet (**Abbildung 3.10**).

Die Rotation der Phenylenbrücken kann durch tiefe Temperaturen eingeschränkt werden, so dass bei 88 K die höherwelligen lokalen Maxima von **26** sichtbar werden (**Abbildung 3.9**). Das energieärmste Maximum ist um 24 nm auf 654 nm rotverschoben, da für das Amin die Konjugation zur Phenylenbrücke verstärkt wird.



**Abbildung 3.9:** Höherwellige Absorption von **26** bei Raumtemperatur in DCM und EPA , sowie bei 88 K in EPA.

Die starke Ausprägung des zweiten Maximums bei 605 nm ist der Verwendung des protischen Lösungsmittels Ethanol geschuldet, wodurch ein Teil protoniertes **26** vorliegt.<sup>a</sup> Allerdings ist dieser Effekt nicht dominant, was der Vergleich des Spektrums von **26** in EPA<sup>a</sup> und in Dichlormethan bei Raumtemperatur zeigt (**Abbildung 3.9**, unten). In EPA ist die bei Protonierung mit TFA gefundene Vibrationsfeinstruktur nicht erkennbar.

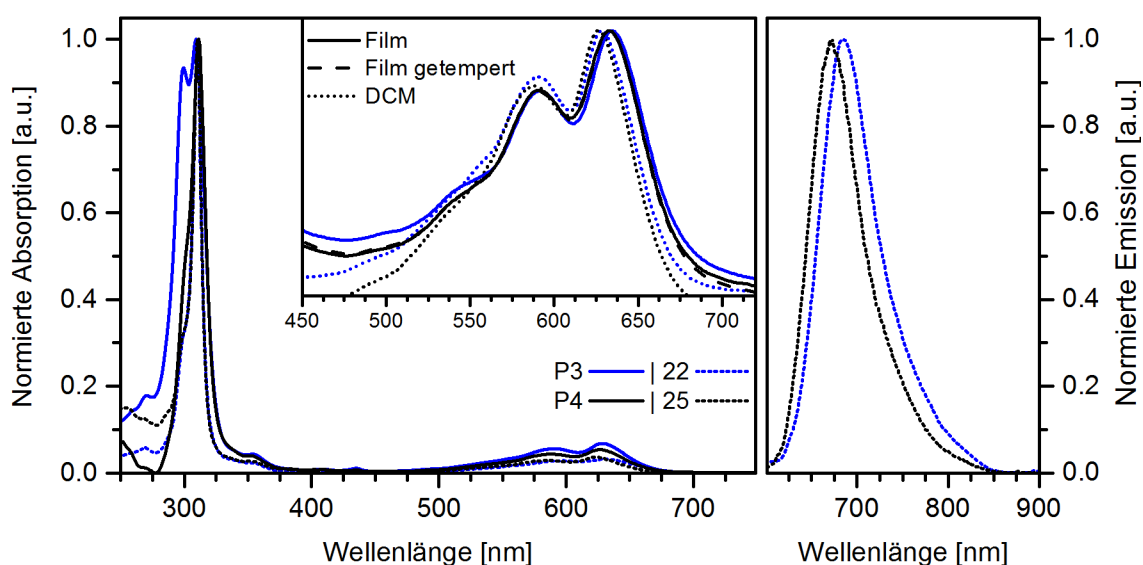
<sup>a</sup> EPA ist ein Gemisch aus Diethylether (41,5 % vol.), Isopentan (41,5 % vol.) und Ethanol (17,0 % vol.), das in der Kälte ein transparentes „organisches Glas“ bildet.

**Tabelle 3.2:** Maxima und Extinktionskoeffizienten der pentacenhaltigen Polymere und deren Monomere ( $\mu\text{M}$  Lösungen in DCM).

	Absorption [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) <sup>a), b)</sup>	Emission [nm]	Absorption Film [nm] <sup>a)</sup>
<b>P1</b>	648 ( $16.5 \cdot 10^3$ )	-	648
<b>32</b>	629 ( $19.8 \cdot 10^3$ )	639	-
<b>P2</b>	646 (n.b.)	-	649
<b>33</b>	644 (n.b.)	657	-
<b>P3</b>	628 ( $10.2 \cdot 10^3$ )	-	634
<b>22</b>	631 ( $11.9 \cdot 10^3$ )	686	-
<b>P4</b>	627 ( $10.9 \cdot 10^3$ )	-	633
<b>25</b>	623 ( $11.9 \cdot 10^3$ )	673	-
<b>P5a</b>	630 ( $0.39 \cdot 10^3$ ) / 620 <sup>c)</sup>	637 <sup>c)</sup>	638
<b>26</b>	626 ( $10.8 \cdot 10^3$ ) / 620 <sup>c)</sup>	637 <sup>c)</sup>	643

a) Die angegebenen Wellenlängen bezeichnen das energieärmste Maximum. b) Die molaren Extinktionskoeffizienten der Polymere beziehen sich auf eine Wiederholungseinheit. c) Gemessen nach Zugabe von 5  $\mu\text{L}$  Trifluoressigsäure.

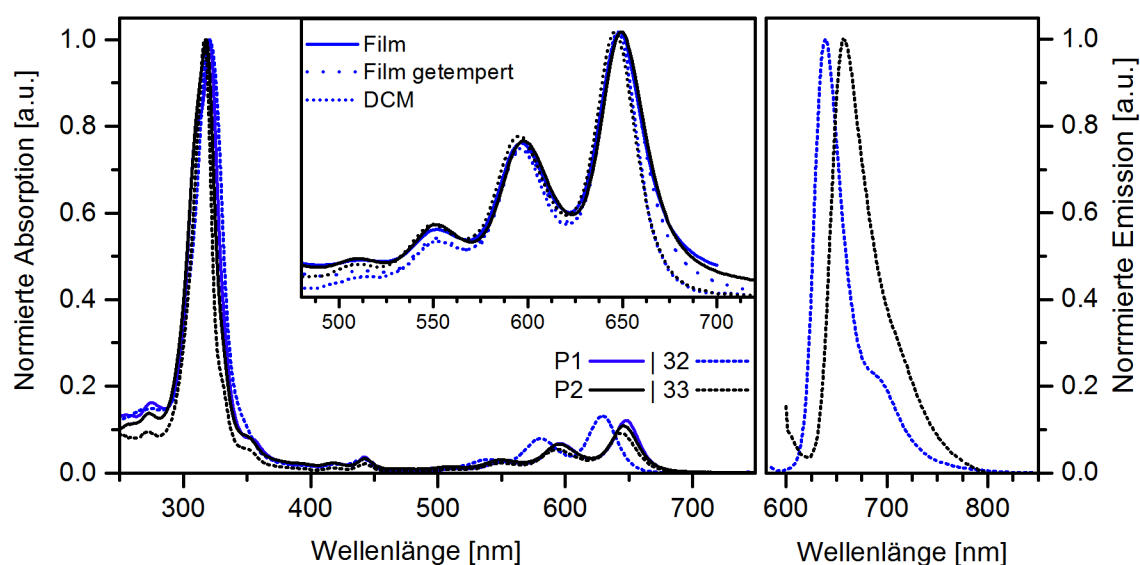
Die Absorption der ebenfalls am mittleren Ring des Pentacens funktionalisierten Polymere **P3** und **P4**, sowie ihrer Monomere **22** und **25** sind in **Abbildung 3.10** zusammengefasst. Alle vier Verbindungen absorbieren im Bereich von 620-630 nm mit ähnlichen molaren Absorptionskoeffizienten (**Tabelle 3.2**).



**Abbildung 3.10:** **Außen:** Absorption der Polymere **P3** (blau) und **P4** (schwarz). Die Absorptionen der entsprechenden Monomere **22** (blau) und **25** (schwarz) sind gepunktet wiedergegeben. **Rechts** Emissionen der Monomere **22** (blau) und **25** (schwarz). **Innen:** Höherwellige Absorptionsmaxima der Polymere in Lösung und im dünnen Film (**P1**: blau; **P2**: schwarz).

Hier ist ebenfalls die Verbreiterung der „Acenfinger“ sichtbar, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei den anilinsubstituierten Verbindungen **P5** und **26**. Die Spektren der dünnen Filme von **P3** und **P4** zeigen eine geringe bathochrome Verschiebung, was neben den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen die Annahme von amorphen Filmen stützt. Auch das Tempern der Filme bei 100 °C für 1 h ergab keine Verbesserung der Wechselwirkungen im Film (**Abbildung 3.10**, innen). Die Stokes-Verschiebungen der Monomere sind mit  $1270\text{ cm}^{-1}$  (**22**), bzw.  $1193\text{ cm}^{-1}$  (**25**) ungewöhnlich hoch für Acene. Wahrscheinlich eröffnen die direkt an das konjugierte System gebundenen Norbornadien-, bzw. Norbornenreste weitere Relaxationspfade im angeregten Zustand, so dass die Emission weiter rot verschoben wird. Die Polymere zeigen keine Emission.

Für die am äußeren Ring substituierten Monomere **32** und **33**, sowie für die Polymere **P1** und **P2** sind die „Acenfinger“ wieder ausgeprägter, da hier keine Erweiterung des konjugierten Systems vorliegt (**Abbildung 3.11**).



**Abbildung 3.11:** Außen: Absorption der Polymere **P1** (blau) und **P2** (schwarz). Die Absorptionen der entsprechenden Monomere sind gepunktet wiedergegeben (**32**: blau; **33**: schwarz). Rechts Emissionen der Monomere **32** (blau) und **33** (schwarz). Innen werden die höherwelligen Absorptionsmaxima der Polymere in Lösung und im dünnen Film gezeigt (**P1**: blau; **P2**: schwarz).

Die Absorption des Monomers **32** ist gegenüber dem Polymer **P1** hypsochrom verschoben. Quantenchemische Berechnungen für **32** sowie für eine Wiederholungseinheit des Polymers **P1** ergeben einen um 0.1 eV geringeren Grenzorbitalabstand für das Polymer (siehe Anhang: **Tabelle 7.2**).<sup>[93]</sup> Durch die Ringöffnung wird das LUMO der Polymereinheit abgesenkt, während die Energie des HOMOs annähernd gleich bleibt.

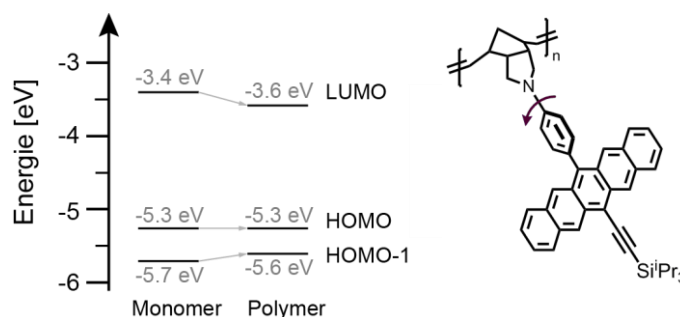
Das Polymer **P2** und das Monomer **33**, bei dem das Norbornen über eine Einfachbindung an das Pentacen gebunden ist, zeigen nahezu identische Absorptionskurven (**Abbildung 3.11** und **Tabelle 3.2**). Da das Norbornen mit dem Pentacenkern weder konjugiert noch anelliert ist, hat die Ringöffnung keinen Einfluss auf den Chromophor. Die in **Abbildung 3.10** innen dargestellten Spektren dünner Filme von **P1** und **P2** sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Polymerspektren in Lösung, was auch hier neben den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen die Annahme von amorphen Filmen stützt. Wie bei **P4** blieb das Tempern ohne Wirkung auf die Filme von **P1**. Die Stokes-Verschiebungen der Monomere sind mit  $249\text{ cm}^{-1}$  (**32**) und  $307\text{ cm}^{-1}$  (**33**) den Acenen entsprechend klein. Beide Polymere fluoreszieren nicht.

Alle Polymere zeigen in ihren Filmen bereits nach wenigen Stunden (**P3**, **P5**) bis wenigen Tagen (**P1**, **P2**, **P4**) die für Degradation durch Oxidation typische Grünfärbung. Diese ist vermutlich auf die Oxidation des Pentacenkerns zurückzuführen, da die oxidierte Form (gelb)<sup>[99]</sup> in Mischung mit Pentacen (blau) die grüne Farbe der gealterten Filme ergibt. Die Pentacene **34**, **37** und **36** sind aufgrund der Erweiterung des konjugierten Systems gegenüber dem unsubstituierten TIPS-Pentacen in Absorption und Emission 5–8 nm bathochrom verschoben (Siehe Anhang: **Tabelle 7.1**).

Wie bei den bereits diskutierten ähnlichen optischen Eigenschaften der Polymere und Monomere werden für die elektrochemischen Eigenschaften ebenfalls nur geringe Unterschiede erwartet, da der Pentacenkern im Polymer ohne Veränderung erhalten bleibt. Über cyclische Voltammetrie (CV) wurden dementsprechend für alle Monomer-Polymer-Paare, abgesehen von **26** und **P5**, übereinstimmende Energien für HOMO und LUMO gemessen. Die Grenzorbitalabstände der CV-Messungen werden zudem durch die Abschätzung der entsprechenden Werte aus den Absorptionsspektren gestützt, da beide Methoden vergleichbare Daten liefern (siehe Anhang: **Tabelle 7.3**).

Bei der Polymerisation von **26** zu **P5a** wird, laut CV, das LUMO-Level um 0.2 eV auf -3.6 eV abgesenkt, wobei die HOMO-Energie mit -5.3 eV unverändert bleibt. In den CV-Kurven ist jeweils noch eine weitere Oxidation zu erkennen, die durch die Anilinseitenkette verursacht wird. Nach der Polymerisation ist dieses Energielevel (HOMO-1) um 0.1 eV auf -5.6 eV angehoben (**Abbildung 3.12**). Das HOMO der Anilinseitenkette wird nach der Polymerisation also destabilisiert, während das LUMO des Pentacenkerns stabilisiert wird. Ein solches Verhalten der Energieniveaus kann durch die geschwächte Kommunikation zwischen Anilin und Pentacenkern verursacht werden, wenn das freie Elektronenpaar des Amins nicht mehr in der Aromatenebene des verbrückenden Phenyls liegt. Im Polymer ist die optimale Geometrie zwischen Amin und Phenylen durch sterisch anspruchsvolle Pentacene der Nachbareinheiten

schwieriger zu realisieren, so dass durch Drehung der Phenylenbrücke für Entspannung gesorgt wird.



**Abbildung 3.12:** Durch CV bestimmte Energieniveaus für **26** und **P5**, sowie Drehung des verbrückenden Phenyls in **P5**, so dass das freie Elektronenpaar nicht mehr in der Aromatenebene liegt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Polymere mit HOMO-Energien von -5.2 bis -5.4 eV erwartungsgemäß nahe dem HOMO-Level von TIPS-Pentacene (-5.1 eV) liegen.<sup>[32]</sup> Die elektronischen Eigenschaften der Pentaceneinheiten werden also, wie gewünscht, durch den Einbau in die Polymere kaum beeinflusst.

### Dünnschichttransistoren:

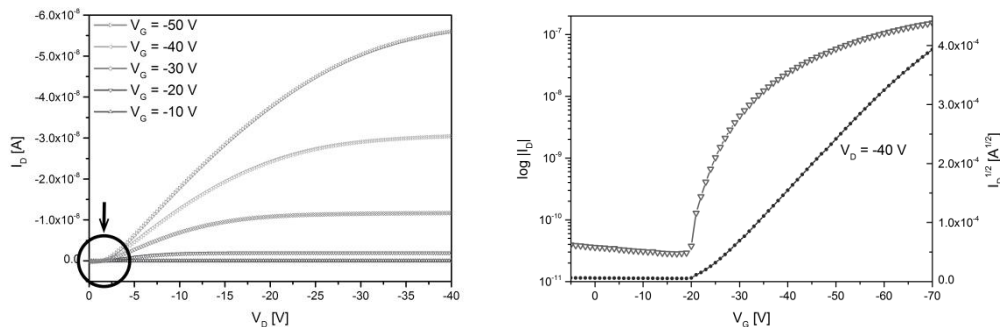
In Kooperation mit Dipl. Chem. Fabian Paulus konnten, abgesehen von **P3**, das Löslichkeitsprobleme zeigte, alle pentacenehaltigen Polymere in Dünnschichttransistoren untersucht werden.<sup>[100]</sup> Wie für Pentacene erwartet zeigen die Polymere Lochtransporteigenschaften. Aufgrund ihrer Festkörperstruktur erreichen sie allerdings nur die für amorphe Materialien typischen Mobilitäten um  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (**Tabelle 3.3**).<sup>[101]</sup>

**Tabelle 3.3:** Kenndaten der Transistoren aus pentacenehaltigen Polymeren.<sup>[100]</sup>

	Lösungsmittel (Sdp. [°C])	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] <sup>a)</sup>	Schwellspannung [V] <sup>a)</sup>	on/off <sup>a)</sup>	Anzahl Transistoren
<b>P1</b>	$\text{CHCl}_3$ (61)	$(4.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$-(26 \pm 4)$	$10^3-10^4$	8
<b>P1</b>	Toluol (111)	$(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$-(29 \pm 4)$	$10^3-10^4$	8
<b>P1</b>	Tetralin (207)	$(2.2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$-(31 \pm 3)$	$10^3$	8
<b>P2</b>	Toluol (111)	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$-(9 \pm 3)$	$10^3-10^4$	15
<b>P2</b>	Toluol (111)	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$-(2 \pm 5)$	$10^3-10^4$	11
<b>P3</b>	Löslichkeitsprobleme, daher keine Transistoren				
<b>P4</b>	Toluol (111)	$(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$-(14 \pm 3)$	$10^3$	11
<b>P4</b>	Mesitylen (165)	$(2.2 \pm 1.0) \cdot 10^{-5}$	$-(11 \pm 2)$	$10^3$	10
<b>P5a</b>	Toluol (111)	$(6.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$	$-(23 \pm 2)$	$10^2-10^3$	8

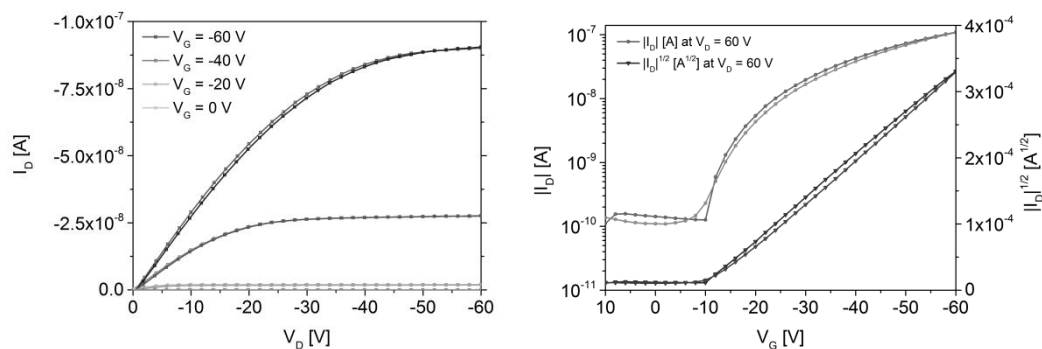
<sup>a)</sup> Durchschnittswerte und Standardabweichungen der gemessenen Transistoren. Die Mittelung erfolgte über äquivalenter Bauteile mit unterschiedlichen Kanalbreiten und -weiten.

Die Ausgangskennlinien der **P1**-Transistoren lassen Kontaktprobleme zwischen dem Polymer und den Elektroden erkennen, da der lineare Bereich durch eine Krümmung der Kurven eingeleitet wird (**Abbildung 3.13**).<sup>[93]</sup>



**Abbildung 3.13:** Ausgangs- und Transferkennlinien für einen **P1**-Transistor mit 5 µm Länge und 10 mm Breite. Der Kreis über den Ausgangskurven verdeutlicht Kontaktprobleme.<sup>[93]</sup>

Ohne Kontaktprobleme ist der Kanalstrom für kleine Spannungen proportional zu  $V_D$ , wie für **P2**-Transistoren gefunden wurde (**Abbildung 3.14**). Die Kontaktprobleme von **P1** zeigen sich auch in den hohen Schwellspannungen der Transistoren. Beschichtungen aus unterschiedlich hochsiedenden Lösungsmitteln ergaben keine signifikanten Änderungen der Mobilitäten und Schwellspannungen.



**Abbildung 3.14:** Ausgangs- und Transferkennlinien für einen **P2**-Transistor mit 20 µm Länge und 10 mm Breite.<sup>[100]</sup>

Die Verbesserungen der Mobilität und der Schwellspannung des **P2**-Transistors gegenüber dem **P1**-Transistor werden durch die flexiblere Anbindung der Pentaceneinheit an das Polymerrückgrat erzielt. Es konnten Mobilitäten von  $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei kleinen Schwellspannungen erreicht werden. Die höchste Mobilität in dieser Serie wurde für **P4** mit  $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gefunden. Hier ist durch die Substitution am mittleren Ring das Pentacen weniger sterisch belastet, so dass eine, wenn auch nur geringe, Verbesserung des Ladungstransportes eintritt. **P5a** bewegt sich mit den

Kenndaten an der Grenze der Messbarkeit, so dass hier nur bedingt von einem Halbleiter gesprochen werden kann.

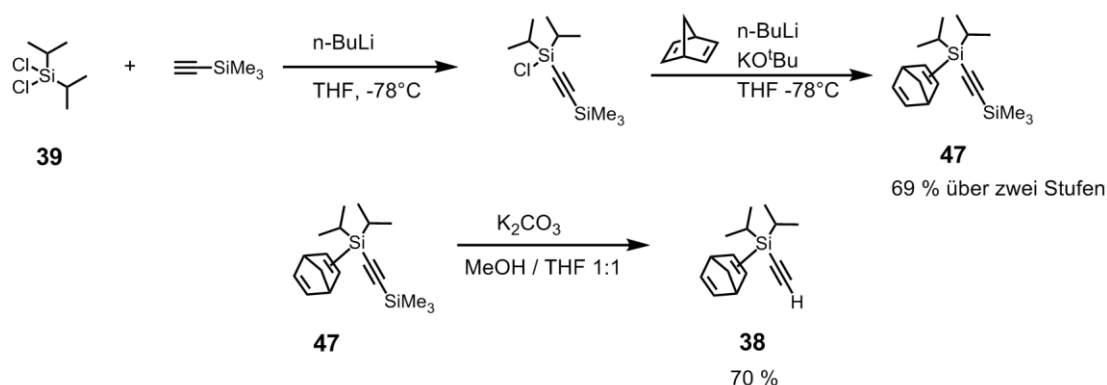
### 3.2.4 Zusammenfassung

Monomere mit einer Funktionalisierung am mittleren Ring des Acenkerns waren über Nukleophile, die ein gespanntes cyclisches Olefin enthalten, und TIPS-Pentacenchinon zugänglich (**22**, **25**, **26**). Für eine Verbindung an einem der äußeren Ringe des Acenkerns wurden die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Dehydropentacen (**32**) und die Hydroarylierung von Norbornadien (**33**) genutzt. Aus diesen Monomeren konnten über ROMP die definierten Polymere **P1-5** dargestellt werden. Für **26** und dessen Polymer **P5** wurde aufgrund der Anilinbrücke zwischen Pentacen und Norbornen bzw. Cyclopentan eine Fluoreszenzlöschung durch einen „lichtinduzierten Elektronenübergang“ (*photoinduced electron transfer*, PET) gefunden. Das entsprechende aminfreie Monomer **25** zeigt keine Fluoreszenzlöschung. In Dünnschichttransistoren erreichten die Polymere, die für amorphe Materialien typischen Lochmobilitäten um  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Durch die flexiblere Anbindung von Pentacen an das Polymerrückgrat konnte die Lochmobilität innerhalb der Serie um mehr als das Vierfache gesteigert werden. Aus **P5**-Filmen konnte durch längere Lagerung in einer Solventatmosphäre (*solvent annealing*) polykristalline, um den Kristallisationskeim sternförmig wachsende stabförmige Kristallite gezüchtet werden.

### 3.3 Pentacene

#### 3.3.1 Synthese

Um das für ROMP benötigte gespannte cyclische Olefin in die Pentacene einzuführen ohne die stabilisierende Wirkung der Alkylsubstituenten zu verlieren, wurde zunächst das norbornadiensubstituierte Silylethin **38** synthetisiert (**Schema 3.7**). Ausgehend von Dichlordiisopropylsilan **39** wurde **38** durch zwei direkt hintereinander ausgeführte nukleophile Substitutionen und anschließender Entschützung mit Kaliumcarbonat erhalten.



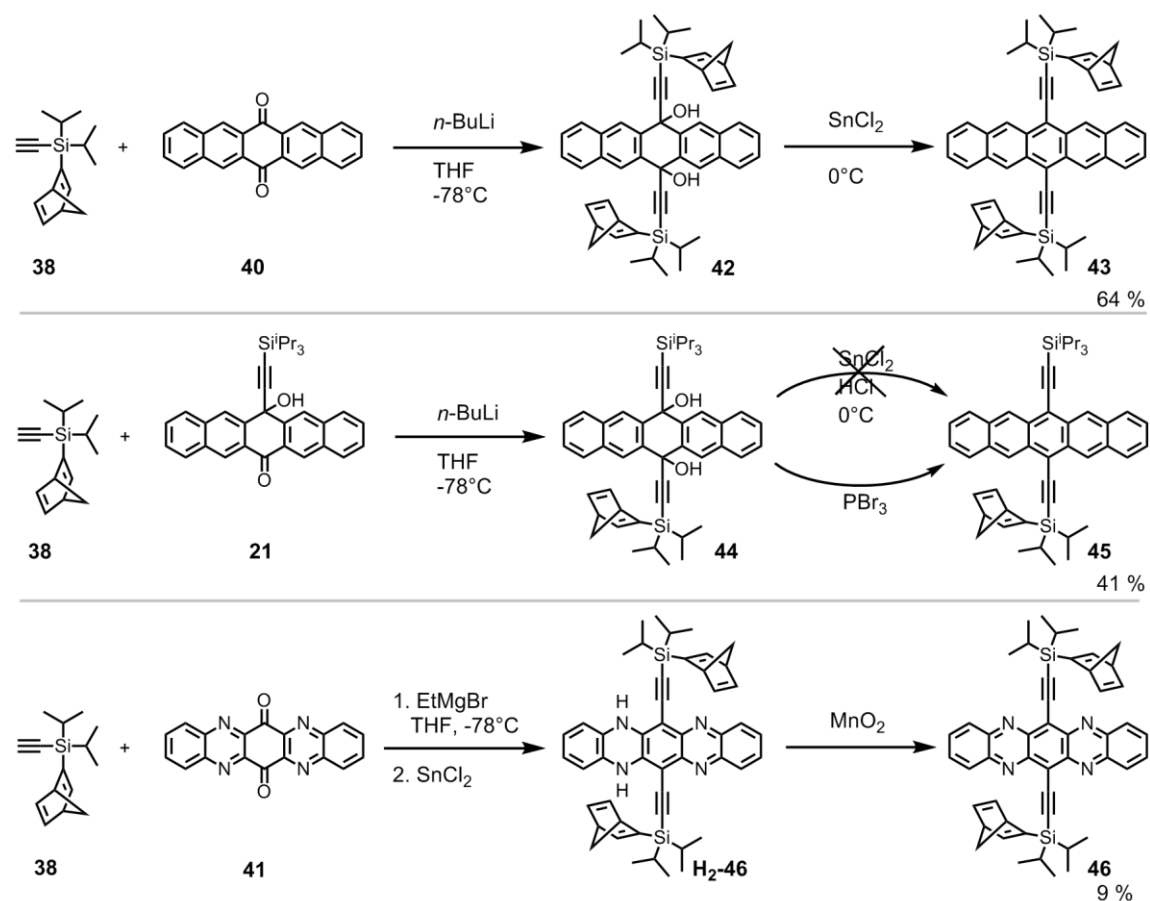
**Schema 3.7:** Synthese von **38** ausgehend von Dichlordiisopropylsilan **39**.

Verbindung **38** wurde dann, den TIPS-Ethinylierungen von *Anthony et al.*<sup>[31]</sup> folgend, an die Literaturbekannten Pentacenchinone **40**,<sup>[102]</sup> **21**<sup>[89]</sup> und **41**<sup>[103]</sup> addiert (**Schema 3.8**). Das Diol **42** konnte mit Zinn(II)chlorid in Tetrahydrofuran zum entsprechenden Pentacen **43** reduziert werden, wohingegen die Reduktion von **44** mit Zinn(II)chlorid misslang. Auch weitere Versuche mit  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$  und  $\text{KI}/\text{NaH}_2\text{PO}_2$  in Essigsäure führten nicht zum Pentacen. Erst mit dem starken Reduktionsmittel  $\text{PBr}_3$  konnte **45** in 41 % Ausbeute über zwei Stufen erhalten werden.

Die Addition von **38** an das Tetraazapentacenchinon **41** gelang nur nach der Deprotonierung von **38** mit dem milderen Ethylmagnesiumbromid anstelle von Butyllithium. Die anschließende Reduktion mit Zinn(II)chlorid lieferte die Dihydroverbindung **H<sub>2</sub>-46**, die mit aktiviertem Braunstein zum Tetraazapentacen **46** oxidiert wurde. Über zwei Stufen wurde eine Ausbeute von 9 % **46** erhalten.

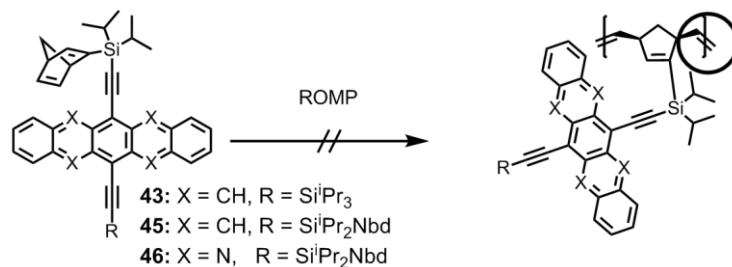
Die Deprotonierung des Norbornadiens bei der Synthese von **38** ist an allen olefinischen Protonen gleichermaßen möglich, so dass die Verknüpfung mit dem Silicium zu zwei enantiomeren Norbornadienylsilylderivaten führt. Die Pentacenderivate **43** und **46** sind daher Isomerengemische aus dem Racemat und der Mesoform. Zur besseren Übersichtlichkeit wird im Folgenden nur eine isomere Form der Pentacenderivate gezeigt.





**Schema 3.8:** Synthesen der Pentacene **43**, **45** und **46**, die Ausbeuten sind immer über alle Stufen.

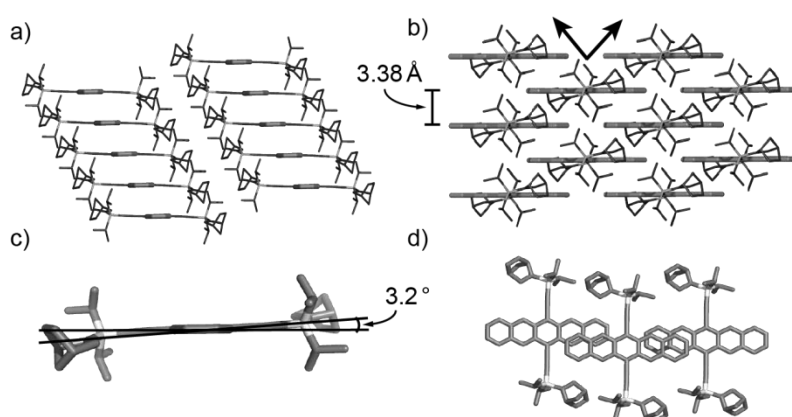
Der Versuch die Pentacene sowie **47** mittels ROMP zu polymerisieren misslang; es konnten nur die Edukte reisoliert werden (**Schema 3.9**). Möglicherweise stört der sterische Anspruch der Isopropylreste am Silicium den Angriff weiterer Norbornadienyle nach der inizzierenden Ringöffnung, so dass für den Katalysator eine unproduktive Sackgasse entsteht (**Schema 3.9**, Kreis).



**Schema 3.9:** Polymerisationsversuch mit den Pentacenen **43**, **45** und **46**. (Nbd = Norbornadienyl)

### 3.3.2 Festkörperstruktur

Zur Ausbildung eines leitfähigen Kanals zwischen den Elektroden ist für Dünnschichttransistoren, die mittels Rotationsbeschichtung gefertigt werden, eine isotrope Packung mit überlappenden Acenkernen vorteilhaft.<sup>[25]</sup> Die Isotropie der Kristallpackung ist notwendig, da bei der einfachen Rotationsbeschichtung für das Kristallwachstum keine Vorzugsrichtung induziert wird. TIPS-Pentacen- und TIPS-Tetraazapentacenkristalle zeigen in zwei Richtungen überlappende regelmäßige Anordnungen: entlang der Ziegelmauer und entlang der Stapel. Bezogen auf den Ladungstransport, liegt eine 2D-Struktur vor, in der die Ladungsträger sowohl entlang der Kristallreihen, als auch der Ziegelmauerstruktur übertragen werden können.<sup>[24, 31]</sup>



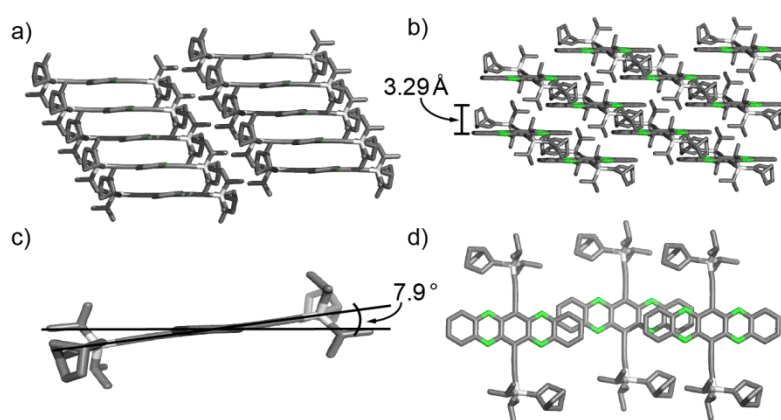
**Abbildung 3.15:** Kristallstruktur von **43**: **a)** Frontalansicht und **b)** Seitenansicht der Reihen mit Übertragungsrichtungen der Ladungsträger (Pfeile); **c)** Auslenkung der Alkinachse aus der Aromatenebene; **d)** Überlappung der Moleküle.

Für **43** wurde ein dem TIPS-Pentacen ähnliches Ziegelmauermotiv gefunden (**Abbildung 3.15** und **Tabelle 3.4**), wobei jedoch die Überlappung der Acenkerne durch die Substitution am Silylrest sogar vergrößert wird. Die Acenkerne von **43** sind ebenfalls entlang der Alkinachsen verschoben. Der mittlere Abstand der Molekülebenen beträgt  $3.38 \text{ \AA}$  (TIPS-Pentacen:  $3.36 \text{ \AA}$ )<sup>a</sup> und die Alkinachsen sind  $3.2^\circ$  aus der Pentacenebene nach oben, bzw. unten gebogen (TIPS-Pentacen:  $6.0^\circ$ ). Diese geringe Auslenkung der Alkinachsen fördert ein schnelles Kristallwachstum, da sich die Festkörperstruktur und die Molekülstruktur in Lösung kaum unterscheiden. Es wird also wenig Energie für Geometrieänderungen benötigt. Aufgrund des größeren Norbornadienylrestes anstelle des Isopropylrestes ist die Elementarzelle etwas voluminöser als die Elementarzelle von TIPS-Pentacen.

<sup>a</sup> In der Veröffentlichung von *Anthony et al.* werden  $3.47 \text{ \AA}$  als Schichtabstand angegeben. Der hier genannte Ebenenabstand von  $3.36 \text{ \AA}$  ist mit der gleichen Methode wie für **43** an den kristallographischen Daten der Veröffentlichung gemessen (CCDC-Nr. 172476, Mercury 2.3, Ebenen durch die Acenringe eines Moleküls gelegt).

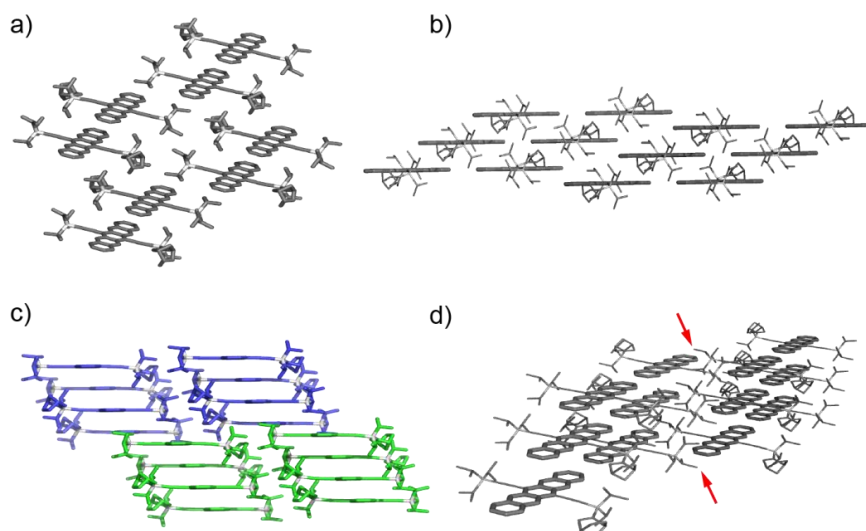
**Tabelle 3.4:** Kristallographische Daten von **43**, **45**, **46**, sowie TIPS-Pentacen (TIPS-Pn) und Tetraaza-TIPS-Pentacen (TIPS-TAP).

	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	V [Å <sup>3</sup> ]	Z
TIPS-Pn	$P\bar{1}$	7.5650(15)	7.7500(15)	16.835(3)	89.15(3)	78.42(3)	83.63(3)	960.927	1
<b>43</b>	$P\bar{1}$	7.4483(16)	8.8759(18)	17.631(4)	95.929(4)	94.048(4)	113.779(3)	1052.8(4)	1
<b>45</b>	$P\bar{1}$	8.9551(16)	14.894(3)	16.840(3)	71.167(5)	81.634(5)	72.925(5)	2028.9(6)	2
TIPS-TAP	$P\bar{1}$	7.5841(4)	7.6120(3)	16.8363(8)	78.981(4)	89.541(4)	81.900(4)	944.346	1
<b>46</b>	$P\bar{1}$	7.4460(8)	8.7331(10)	16.5225(19)	81.188(3)	88.469(3)	78.898(3)	1041.8(2)	1



**Abbildung 3.16:** Kristallstruktur von **46**: **a)** Frontalansicht und **b)** Seitenansicht der Reihen; **c)** Auslenkung der Alkinachse aus der Aromatenebene; **d)** Überlappung der Moleküle.

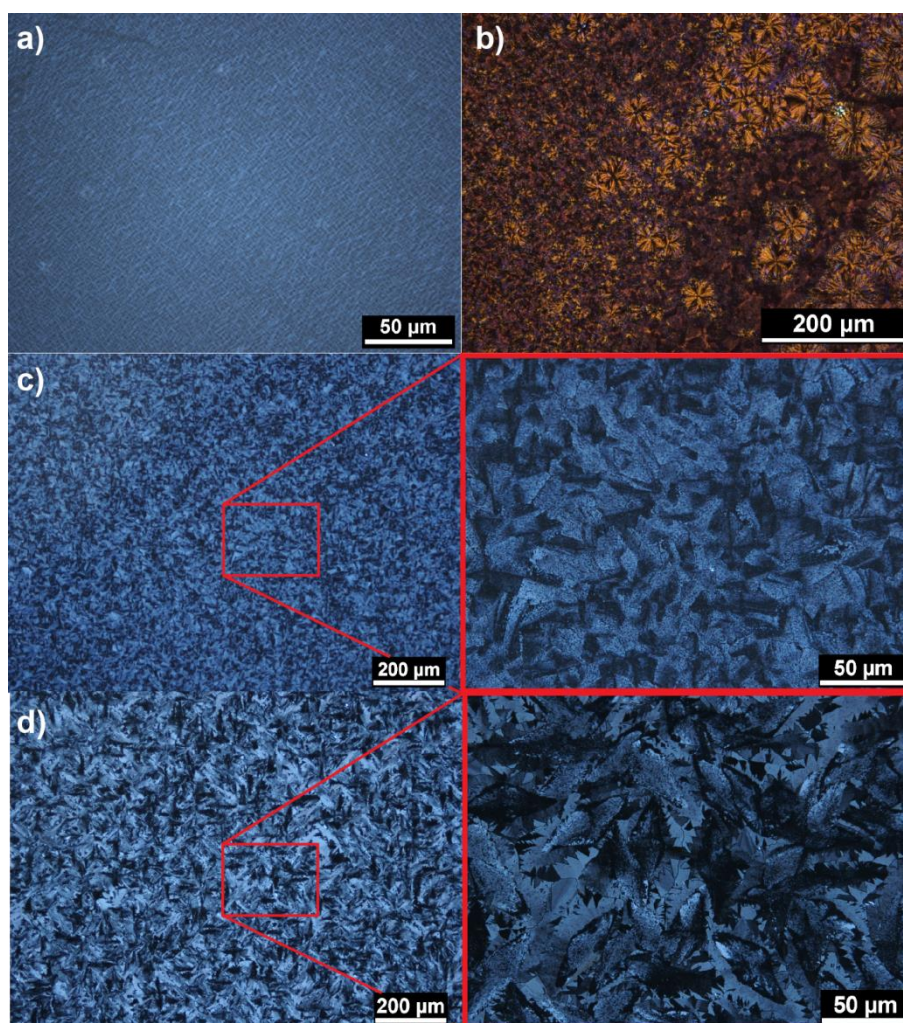
Das Tetraazapentacenderivat **46** verhält sich ähnlich dem TIPS-Tetraazapentacen. Es kristallisiert auch in einem 2D-Ziegelmauermotiv mit überlappenden Acenkernen, allerdings auch hier mit größerem Zellvolumen aufgrund der Norbornadienylreste (**Abbildung 3.13** und **Tabelle 3.4**). Der mittlere Ebenenabstand beträgt 3.29 Å und die Alkinachsen sind 7.9° aus der Aromatenebene gebogen (TIPS-Tetraazapentacen: 3.28 Å und 7.0°). Im Gegensatz zu **43**, das eine deutlich geringere Verbiegung der Alkinachsen gegenüber dem TIPS-Pentacen zeigt, ist diese bei **46**, verglichen mit TIPS-Tetraazapentacen, leicht vergrößert. Dies hat zur Folge, dass die Kristallisation von **46** durch die erforderliche Geometrieänderung verlangsamt wird. Die Überlappung der Acenkerne ist zudem für **43** größer, verglichen mit **46** aber auch mit TIPS-Pn. Die Substitution an der Erhynylseitengruppe wirkt sich also, anders als bei TIPS unterschiedlich auf die Acenpackungen von Pentacen und Tetraazapentacen aus. Die Packung von Pentacen wird verbessert, während die Packung von Tetraazapentacen ähnlich der von TIPS-TAP bleibt.



**Abbildung 3.17:** Kristallstruktur von **45**: **a)** Sicht entlang der kristallographischen a-Achse: mit Reihen aus zwei Molekülen; **b)** Seitenansicht und **c)** Frontalansicht der Molekülreihen. Die blauen Reihen sind gegenüber den grünen im Vordergrund. **d)** Schrägansicht; mit roten Pfeilen sind die Unterbrechungen der möglichen Ziegelmauerpackung markiert.

Das unsymmetrisch substituierte **45** kristallisiert zwar auch in einem triklinen Kristallsystem, aber ohne Ziegelmauermotiv (**Abbildung 3.17**). Ein mögliches Ziegelmauermotiv wird durch die Verschiebung der Molekülstapel entlang der Alkinachse unterbrochen, so dass die Silylethynylreste direkt vor den Pentacenkernen des benachbarten Stapels zu liegen kommen (**Abbildung 3.17c, d**). Die Stapel bestehen aus Einheiten, die jeweils zwei Moleküle mit entgegengesetzt zeigenden Norbornadienylsilylresten beinhalten. Der Ebenenabstand innerhalb der Stapel beträgt 3.39 Å. Es liegt hier also eine ungünstige eindimensionale Packung vor, die den Ladungstransport nur entlang der Stapel, nicht aber stapelübergreifend zulässt.

Das Kristallisationsverhalten der Pentacenderivate bei der Lösungsprozessierung lässt sich durch Betrachtung der Filme unter dem Polarisationsmikroskop untersuchen. Alle drei Pentacene liegen nach der Rotationsbeschichtung kristallin vor und benetzen das Substrat vollständig (**Abbildung 3.18**). Allerdings zeigen **45** und **46** nur kleine kristalline Domänen, die somit viele Korngrenzen erzeugen. Im Transistor wird dadurch der Ladungstransport erschwert. Im **46**-Film bilden sich zudem Sphärolite aus, die durch die Verdrehung der Domänen unterschiedliche Vorzugstransportrichtungen der Ladung ergeben. Für **43** wurden hingegen bei der Rotationsbeschichtung aus Toluol bis zu 60 µm große kristalline Domänen gefunden, die damit typische Kanalbreiten von Transistoren (5–50 µm) gut abdecken und den Ladungstransport durch einen Einkristall ermöglichen. Die Beschichtung aus Chlorbenzol liefert etwas kleinere Kristalldomänen, allerdings mit einer besseren Bedeckung des Substrates.

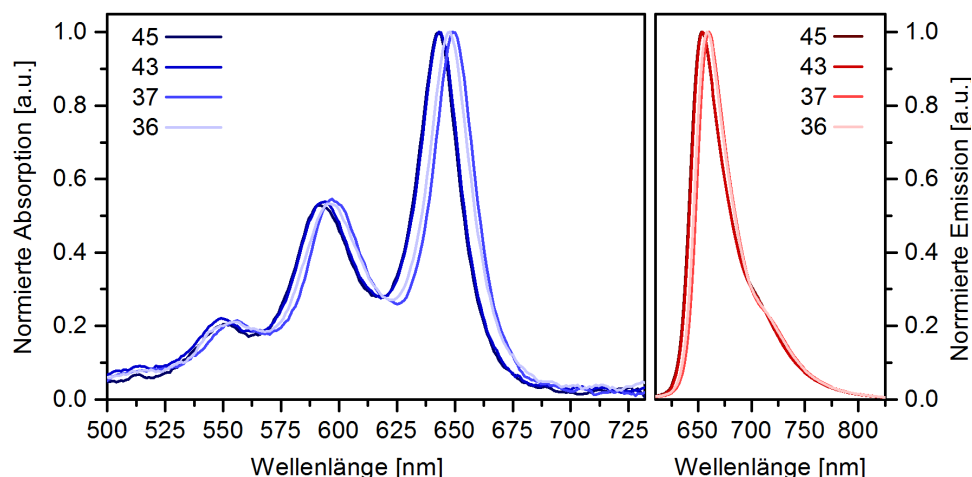


**Abbildung 3.18:** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen dünner Filme auf Polyimidsubstraten aus Toluol unter gekreuzten Polarisatoren: **a) 45, b) 46, c) 43** aus Chlorbenzol und **d) 43** aus Toluol rotationsbeschichtet.<sup>[100]</sup>

Dieses gute Kristallisationsverhalten von **43** wird durch die geringe Auslenkung der Alkinachsen aus der Pentacenebene im Kristall begünstigt, so dass kaum energetisch ungünstige geometrische Strukturänderungen des Moleküls erforderlich sind. Interessanterweise wird das Kristallwachstum nicht nachhaltig durch die Mischung verschiedener Isomere von **43** gestört, so dass große Domänen durch Kokristallisation möglich sind. Die Filme von **45** und **43** zeigen allerdings schon nach einem Tag an Luft die typische Grünfärbung durch Degradation. Das Kristallwachstum von **46** dagegen erfordert eine starke, energetisch ungünstige Verbiegung der Alkinseitengruppen, so dass in der Zeitspanne zwischen Aufbringen und Trocknen des Films keine größeren Kristalle entstehen. Für die Ethinyl-TIPS-Pentacene **36** und **37** konnten keine Einkristalle erhalten werden. Hier verhindert die unsymmetrische Ethinylsubstitution am äußeren Ende des Acenkerns eine geordnete Packung der Pentacene.

### 3.3.3 Optische und elektronische Eigenschaften

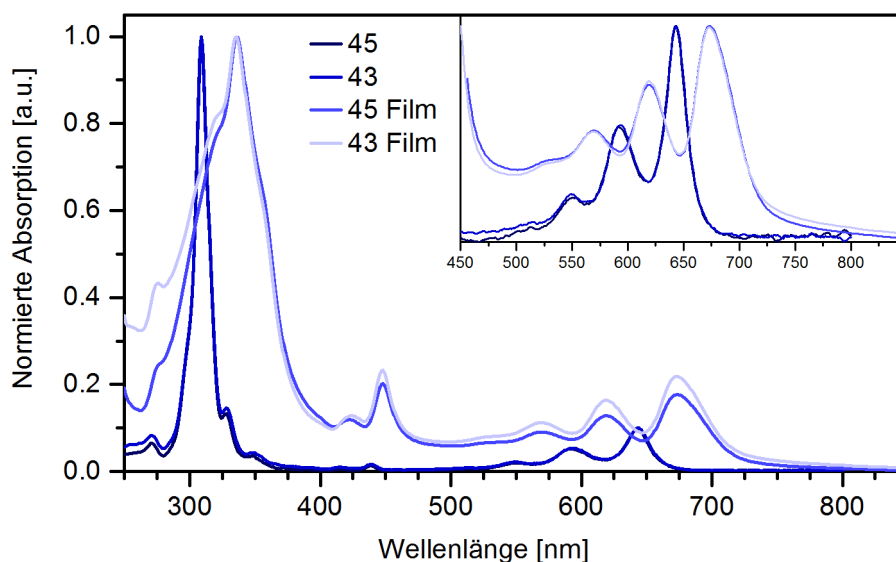
Die beiden Pentacene **43** und **45** verhalten sich, hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, erwartungsgemäß nahezu identisch, da kein Substitutionsunterschied am konjugierten aromatischen System vorliegt. Für beide Verbindungen wurden die „Acenfinger“ mit dem lokalen Absorptionsmaximum bei 643 nm und die Emissionsmaxima bei 654 nm gefunden (**Abbildung 3.19**), so dass sie sich kaum von den für TIPS-Pentacen gefundenen Werten unterscheiden (642 nm, bzw. 651 nm).



**Abbildung 3.19:** Langwellige Absorptionen (blau) und Emissionen (rot) in Lösung (DCM) von **43** und **45** (dunkle Farben), sowie **36** und **37** (helle Farben).

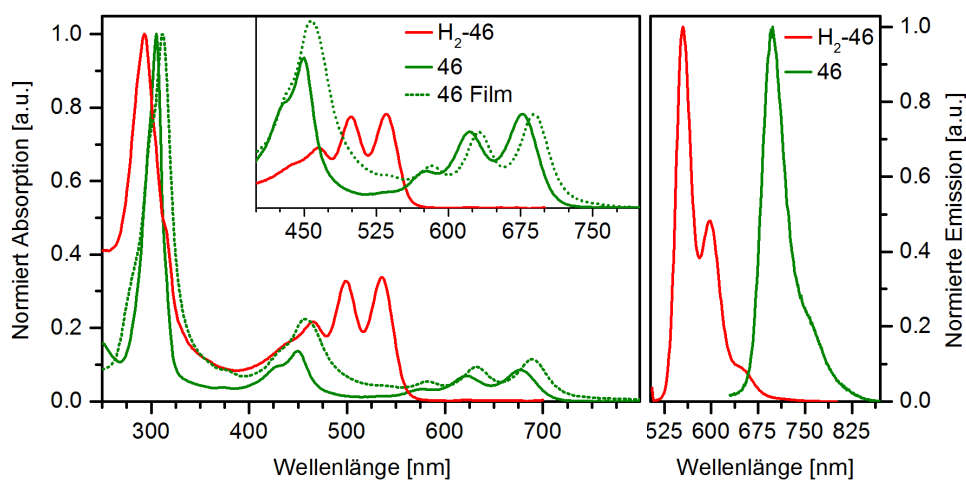
Die höherwelligen Absorptionsmaxima der Ethinyl-TIPS-Pentacene sind aufgrund ihres größeren konjugierten Systems um 5 nm (**36**), bzw. 7 nm (**37**) rotverschoben. Entsprechend sind auch die Emissionsmaxima 5 nm rotverschoben. Die geringen Stokes-Verschiebungen sind, wie bei den Tetracenen, auf den rigiden aromatischen Kern zurückzuführen.

Für **43** und **45** stimmen auch die optischen Eigenschaften im dünnen Film überein (**Abbildung 3.20**). Die langwelligen Absorptionsmaxima werden aufgrund der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Moleküle im Festkörper um 19 nm bathochrom verschoben und sind etwas verbreitert. Der Befund der Polarisationsmikroskopie, dass bei der Rotationsbeschichtung aus Toluol kristalline Filme gebildet werden, wird also bestätigt. Die Absorptionseigenschaften von **46** in Lösung und im dünnen Film sind **Abbildung 3.21** zusammengefasst. Durch die Erweiterung des aromatischen Kerns verschiebt die Oxidation von **H<sub>2</sub>-46** die Absorption von 536 nm um 142 nm auf 678 nm für **46**. Auch diese Werte entsprechen den Literaturwerten (534 nm, bzw. 679 nm),<sup>[24]</sup> da die Substitutionsänderung am Silicium nicht auf das aromatische System wirkt.



**Abbildung 3.20:** Absorptionen von **43** und **45** in Lösung (DCM, dunkelblau) und von Filmen auf Glas (hellblau). Die Fingerstruktur der Filme ist gegenüber der Lösung bathochrom verschoben und breiter.

Wie die Pentacene **43** und **45** zeigt auch **46** im Film eine bathochrome Verschiebung des längerwelligen Absorptionsmaximums. Die Rotverschiebung fällt allerdings mit 12 nm auf 690 nm etwa ein Drittel geringer aus, als die Rotverschiebung von **43** und **45** im Film. Auch die Verbreiterung der Maxima ist geringer, was darauf hindeutet, dass eine schlechte Packung von **46** in rotationsbeschichteten Filmen vorliegt.



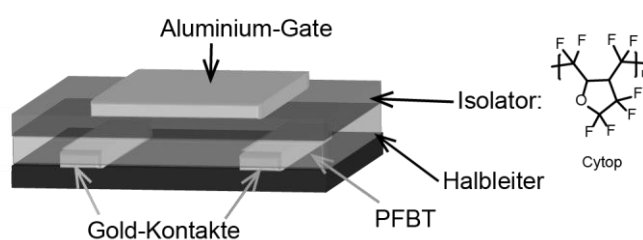
**Abbildung 3.21:** Absorption und Emission von **H<sub>2</sub>-46** (rot) und **46** (grün) in DCM-Lösung und vom **46**-Film auf Glas (grün, gepunktet). Die Fingerstruktur des Films ist gegenüber der Lösung bathochrom verschoben.

Für die elektrochemischen Daten der Pentacene **45**, **43** und **46** sind, analog zum optischen Verhalten, keine signifikanten Unterschiede zum TIPS-Pentacene, bzw. Tetraaza-TIPS-Pentacene zu erwarten. Die im Anhang zusammengefassten Messwerte

der neuen Pentacenderivate stimmen folglich mit den Literaturwerten von TIPS-Pentacen, bzw. Tetraaza-TIPS-Pentacen überein (**Tabelle 7.4**).

### Dünnschichttransistoren:

In Zusammenarbeit mit Dipl. Chem. Fabian Paulus konnten das Pentacenderivat **43** in Bottom-Contact/Top-Gate-Dünnschichttransistoren integriert und dessen Kenndaten vermessen werden (**Abbildung 3.22** und **Tabelle 3.5**).<sup>[100]</sup> Um die Austrittsarbeit abzusenken wurden die Goldkontakte mit PFBT beschichtet und als Isolator wurde Cytop verwendet. Die Transistoren wurden zudem unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>) gefertigt und vermessen.



**Abbildung 3.22:** Bottom-Contact/Top-Gate-(BC/TG)-Aufbau der **43**-Transistoren, PFBT = Pentafluorobenzothiol.

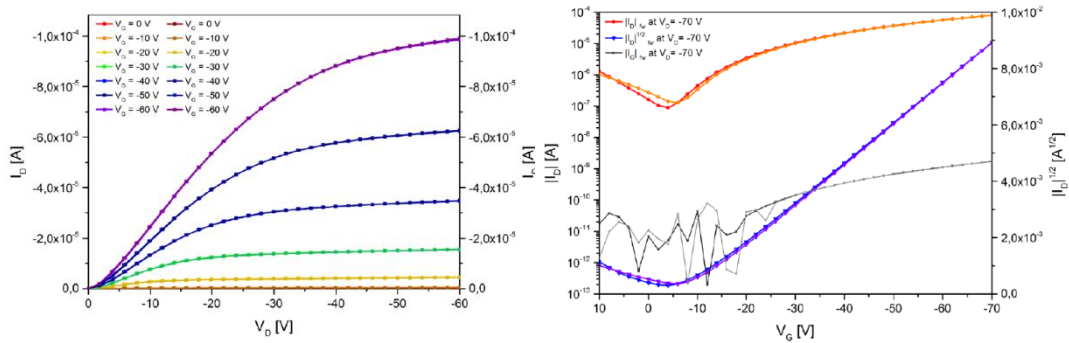
Die gemessenen Ladungsträgermobilitäten spiegeln die Befunde der Polarisationsmikroskopie wieder: Das gute Kristallisationsverhalten von **43** aus Chlorbenzol führt im Transistor zu einer hohen Lochmobilität von 0.9 cm<sup>2</sup>/Vs bei einer guten Schwellspannung von -6 V. Für Toluol, das unter dem Polarisationsmikroskop ähnliche Kristallgrößen zeigte sind folglich auch die Ladungsträgermobilität und die Schwellspannung ähnlich. Allerdings sind in den Transferkurven der Transistoren Anzeichen eines ambipolaren Verhaltens zu erkennen, weshalb keine on/off-Verhältnisse bestimmt wurden (**Abbildung 3.23**).

**Tabelle 3.5:** Kenndaten der **43**- und **46**-Transistoren.<sup>[100]</sup>

Lösungsmittel	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs] <sup>a)</sup>	Schwellspannung [V] <sup>a)</sup>	on/off <sup>a)</sup>	Anzahl Transistoren
<b>43</b> Chlorbenzol	0.85 ± 0.28	-(6 ± 3)	-	14 <sup>b)</sup>
<b>43</b> Toluol	0.57 ± 0.01	-(10 ± 1)	-	14 <sup>b)</sup>
<b>46</b> Tetralin	(9.3 ± 4.5) · 10 <sup>-4</sup>	29 ± 3	10 <sup>3</sup>	7 <sup>c)</sup>

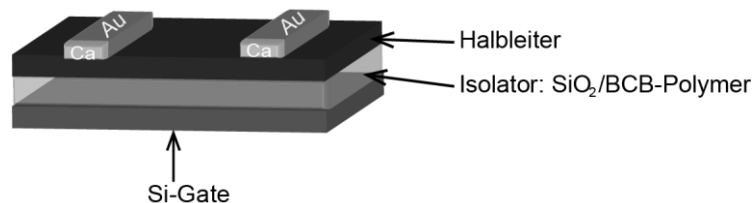
<sup>a)</sup> Durchschnittswerte und Standardabweichungen der gemessenen Transistoren. Die Mittelung erfolgte über äquivalenter Bauteile mit unterschiedlichen Kanalbreiten und -weiten. <sup>b)</sup> BC/TG-Architektur. <sup>c)</sup> BG/TC-Architektur.





**Abbildung 3.23:** Ausgangs- und Transferkennlinien für einen **43**-Transistor mit  $50 \mu\text{m}$  Länge und  $1000 \mu\text{m}$  Breite. In der Transferkennlinie ist ein leichtes ambipolares Verhalten erkennbar.<sup>[100]</sup>

Das Tetraazapentacen **46** wurde zunächst ebenfalls in Transistoren mit BC/TG-Architektur integriert, die allerdings keine messbaren Ströme zeigten. Die Halbleiterschicht wurde beim Aufbringen des Dielektrikums PMMA (Polymethylmethacrylat) durch dessen Lösungsmittel (Acetonitril) beschädigt. Mit dem BG/TC-Aufbau konnte das Löslichkeitsproblem umgangen werden, da in diesem Fall die Isolationsschicht vor der Halbleiterschicht aufgebracht wird (**Abbildung 3.24**). Als Elektrodenmaterial wurde wegen der geringeren Austrittsarbeit Calcium genutzt, das zum Schutz vor Oxidation mit einer Goldschicht versehen wurde.



**Abbildung 3.24:** Top-Contact/Bottom-Gate-(TC/BG)-Aufbau der **46**-Transistoren, BCB = Benzocyclobuten Polymer.

Mit diesem Aufbau konnte eine Elektronenmobilität von  $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer hohen Schwellspannung von  $29 \text{ V}$  erreicht werden. Der Ladungstransport wird durch das unzureichende Kristallisationsverhalten, das in den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen ist, verschlechtert, da die hohe Anzahl an Korngrenzen wahrscheinlich limitierend wirkt. Zudem deutet die hohe Schwellspannung auf eine hohe Zahl an Fallenzuständen hin, die bei steigender Gate-Spannung zunächst gefüllt werden müssen, bevor ein Stromfluss einsetzen kann.

### 3.3.4 Zusammenfassung

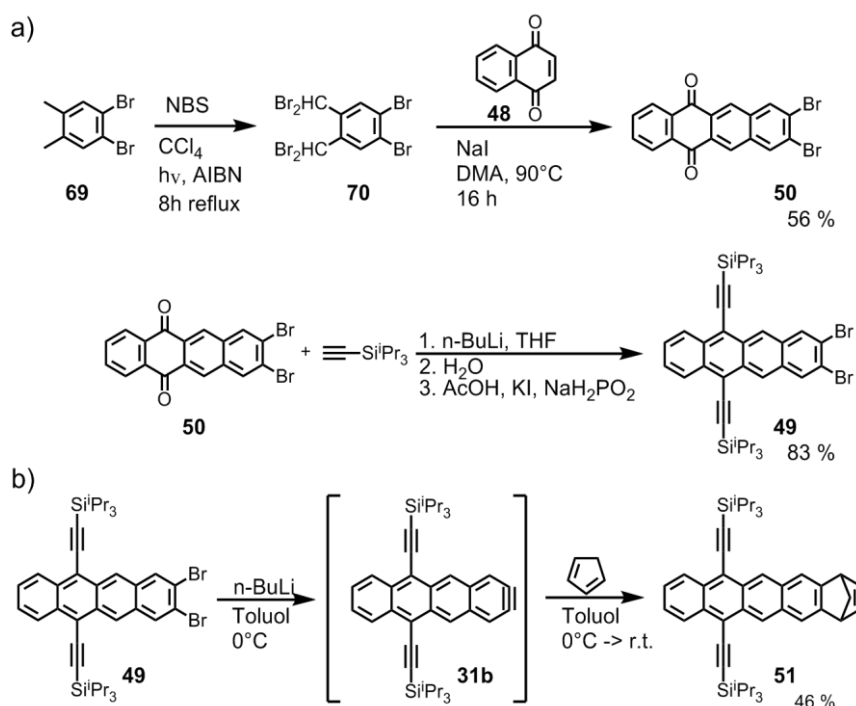
Es wurde das einfach funktionalisierte **45**, sowie die zweifach funktionalisierten **43** und **46** durch Ersatz eines *Isopropylrestes* durch Norbornadienyl an einem, bzw. beiden Acenflügeln erhalten. Das Pentacenderivat **43** und das Tetraazapentacenderivat **46** wurden in Transistoren verbaut, wobei für **43** eine gute Lochmobilität von  $0.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gefunden wurde. Für das elektronenleitende **46** wurden jedoch nur  $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gefunden. Die Filme aus **43** zeigen Domänengrößen im Bereich typischer Kanallängen von TFTs, wohingegen **46** in kleinen Domänen kristallisiert. Ein möglicher Grund für das unterschiedlich gute Kristallwachstum von **43** und **46** bei der Beschichtung liegt in der unterschiedlich starken Verformung der Moleküle in den Kristallen. Die Alkinachsen von **43** sind kaum aus der Pentacenebene gebogen, wohingegen die Alkinachsen von **46** stärker ausgelenkt sind als das vergleichbare TIPS-Diazatetracen. Außerdem ist auch die Überlappung der Acenkerne von **43** stärker ausgeprägt als die Überlappung der Tetraazapentacenkerne von **46**, was den Ladungstransport ebenfalls verbessert.

### 3.4 Tetracenhaltige Polymere

#### 3.4.1 Synthese

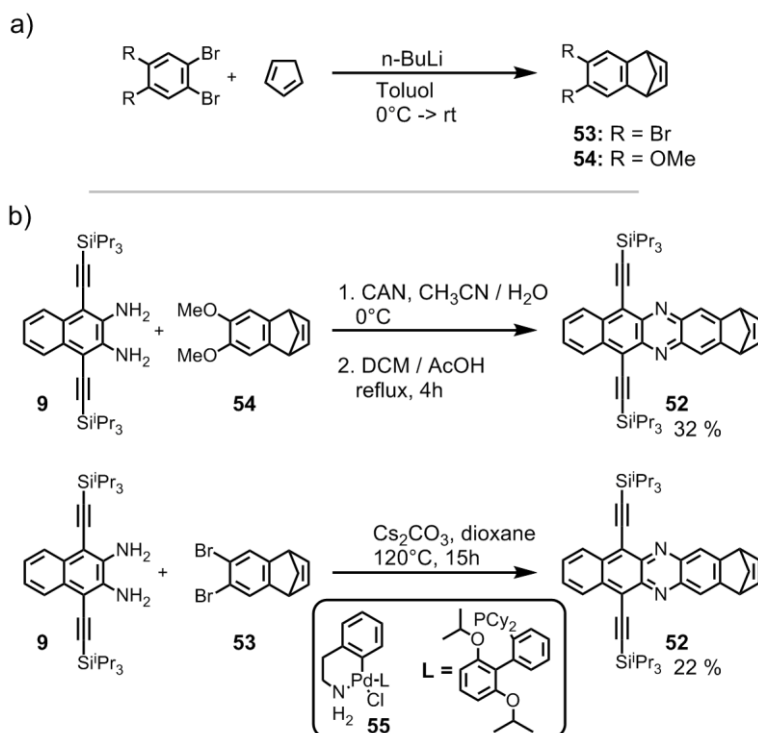
##### Monomere:

Analog zu der von Swartz *et al.*<sup>[60]</sup> beschriebenen Syntheseroute zum Dibrompentacen konnte durch den Einsatz von 1,4-Naphtochinon **48**, anstelle des 1,4-Antrachinons, das Dibromtetracen **49** erhalten werden (**Schema 3.10**).<sup>[93]</sup> Die Diels-Alder Reaktion des *in situ* gebildeten 4,5-Dibrom-1,2-chinodimethans mit Naphtochinon ergab das Dibromtetracenchinon **50**, welches mit deprotoniertem TIPS-acetylen zum entsprechenden Diol umgesetzt wurde. Das durchgängig aromatisierte Tetracen **49** wurde nach der Reduktion mit KI/NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> in Essigsäure erhalten. **49** konnte, entsprechend der Synthese von **32**, über das Arin **31b** mit Cyclopentadien in einer Diels-Alder Reaktion zu **51** umgesetzt werden.



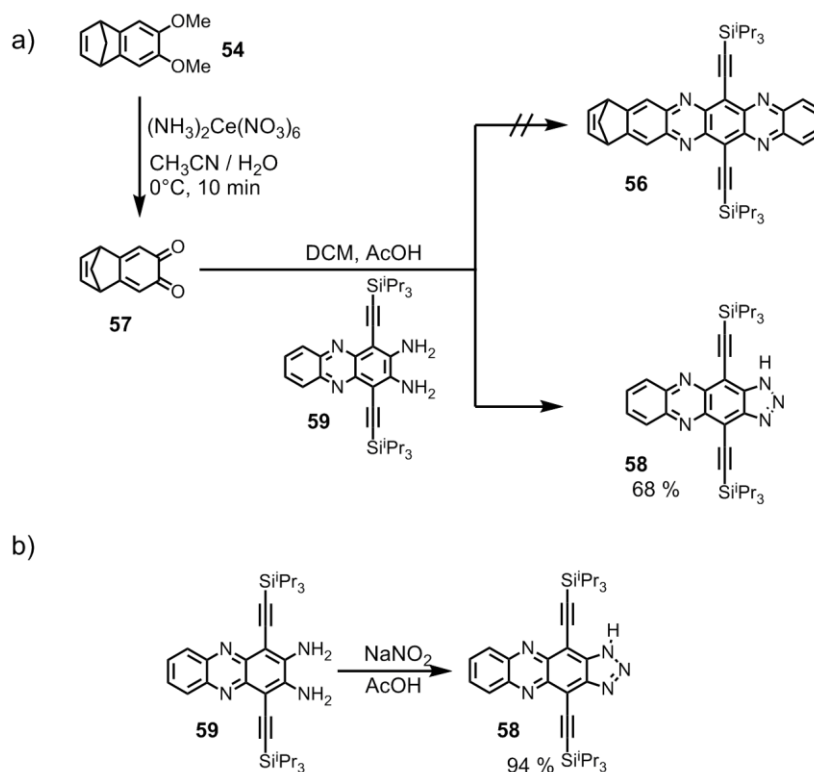
**Schema 3.10:** a) Synthese von Dibromtetracen **49** und b) Umsetzung mit Cyclopentadien zum Methanopentacen **51**.

Um das für ROMP interessante Methanodiazapentacen **52** zu erhalten, wurden zunächst die funktionalisierten Methanonaphthalene **53** und **54** über eine Diels-Alder-Reaktion hergestellt. **54** wurde über eine Kondensationsreaktion mit **9** zu **52** umgesetzt. Eine alternative Route mit geringerer Ausbeute bot die Buchwald-Hartwig-Kupplung<sup>[104]</sup> von **53** mit **9**, dem Präkatalysator **55** und der milden Base Cäsiumcarbonat in Dioxan (**Schema 3.11**).



**Schema 3.11:** a) Synthese der funktionalisierten Methanonaphthaline und b) Umsetzung der Methanonaphthaline zu **52** durch Kondensationsreaktion und durch Pd-katalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplung mit **9**.

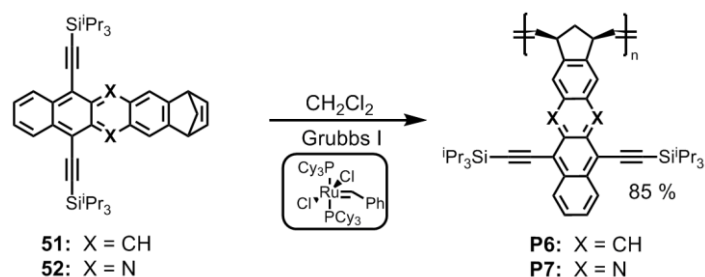
Das ebenfalls für ROMP attraktive Tetrazapentacenderivat **56** sollte durch eine Kondensationsreaktion des größeren Diamins **59** synthetisiert werden. Das *o*-Chinon **57** und das Diaminophenazin **59** wurden dazu unter Rückfluss in Dichlormethan und Essigsäure erhitzt (**Schema 3.12a**). Das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht gefunden werden; stattdessen wurde **58** mit einer Ausbeute von 68 % isoliert. Es fand folglich eine säurekatalysierte Bildung des Triazols mit Nitrat statt; die Amine von **9** sind durch die zusätzlichen Stickstoffe des Phenazins für die Kondensationsreaktion zu stark deaktiviert. Zur Bestätigung der spektroskopischen Befunde wurde **58** gezielt durch Behandlung des Diamins **59** mit Natriumnitrit in Essigsäure hergestellt (**Schema 3.12b**).



**Schema 3.12:** a) Geplante Synthese des Tetrzapentacenderivates **56** und erhaltenes Produkt **58**, b) Gezielte Herstellung des Triazols **58**.

### Polymere:

Aus den Monomeren **51** und **52** konnten mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation erfolgreich nach 15-18 h bei Raumtemperatur in Dichlormethan Polymere mit 85-88 % Ausbeute erhalten werden (**Schema 3.13**, **Tabelle 3.6**). Die Polymere wurden nach dem Ausfällen in Methanol durch präparative GPC von den verbleibenden Monomeren getrennt und anschließend restliches Ruthenium mittels des Metallfängers Quadrasil MP entfernt.



**Schema 3.13:** Polymerisation der Tetracene **51** und **52**.

**Tabelle 3.6:** Polymerisationsbedingungen und GPC-Daten der Polymere

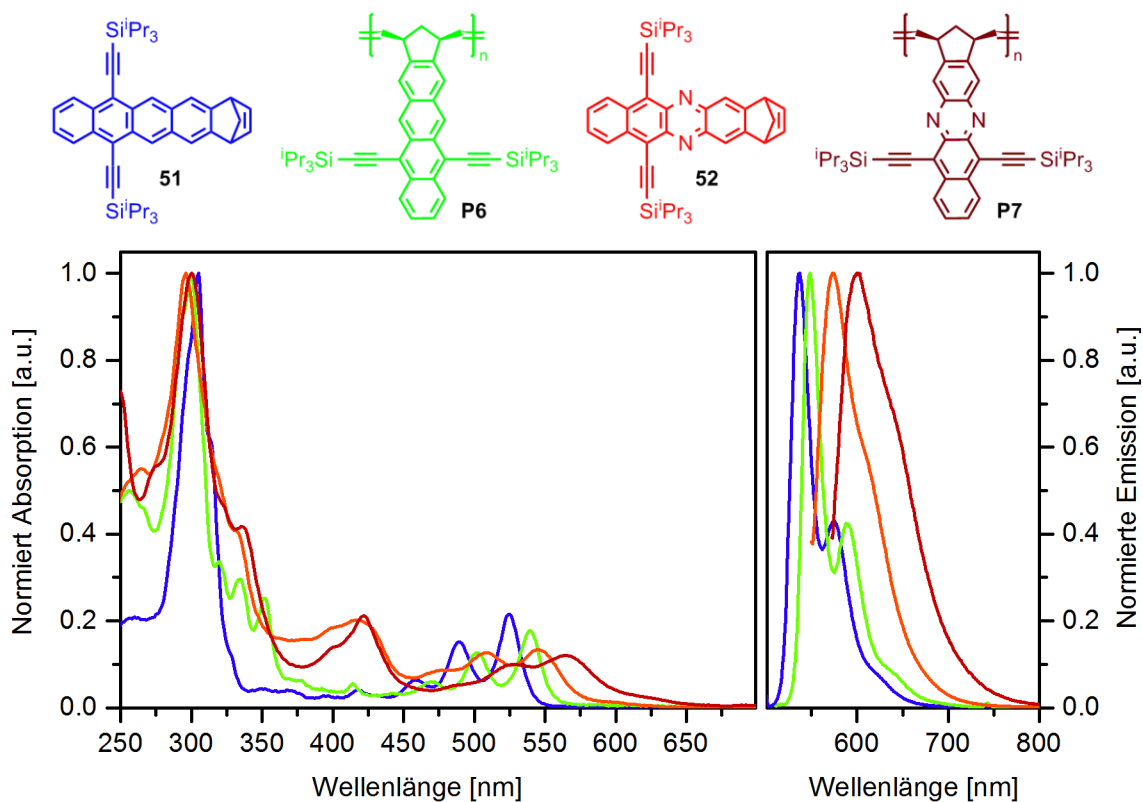
Polymer	Monomer/Katalysator	$M_n$ [kDa] <sup>a)</sup>	$n$ <sup>a)</sup>	PDI <sup>a)</sup>	Ausbeute
<b>P6</b>	40/1	18	28	1.2	85 %
<b>P7</b>	40/1	19	29	1.4	88 %

<sup>a)</sup> Bestimmt durch Gel-Permeationschromatographie (GPC) in THF gegen Polystyrolstandards; Polymerisationsgrad  $n = M_n/M_{(\text{Monomer})}$ , PDI = Polydispersitätsindex  $M_n/M_w$ .

Beide Polymere sind nicht konjugiert und bestehen im Mittel aus etwa 30 Wiederholungseinheiten. Sie zeigen einen für lebende Polymerisationen typischen kleinen PDI und sind in gängigen aprotischen Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran oder Toluol, gut löslich (>10 mg/mL). Die gute Löslichkeit bietet die Möglichkeit der Flüssigprozessierung um die Polymere in Bauteile zu integrieren.

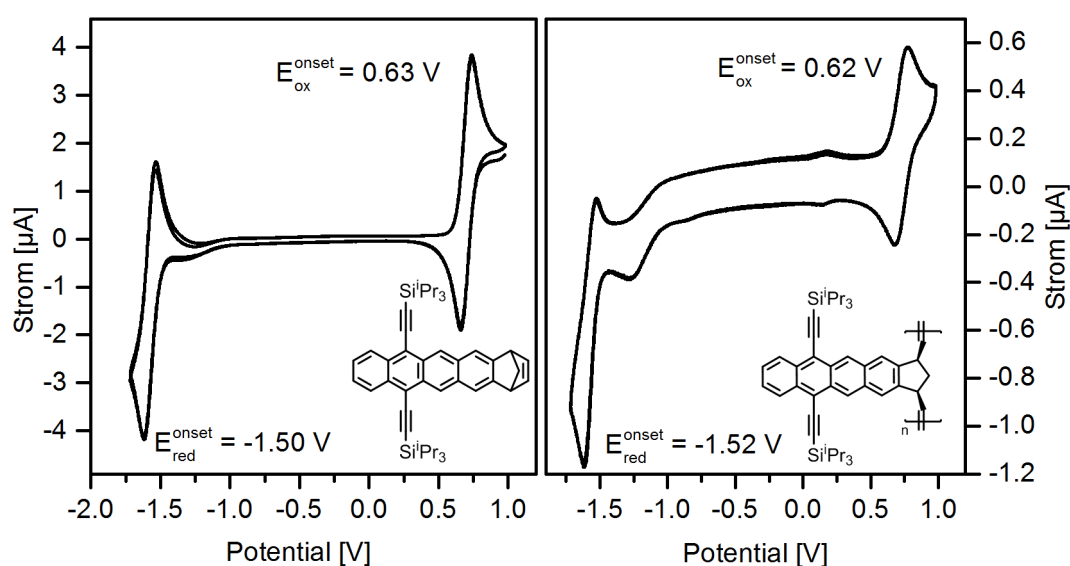
### 3.4.2 Optische und elektronische Eigenschaften

Wie die Monomere zeigen auch die Polymere die typische Acen-Feinstruktur in ihren Absorptionsspektren (**Abbildung 3.25**). Allerdings ist das Absorptionsmaximum von **P6** (548 nm) um 14 nm und das Absorptionsmaximum von **P7** (565 nm) um 20 nm rotverschoben.



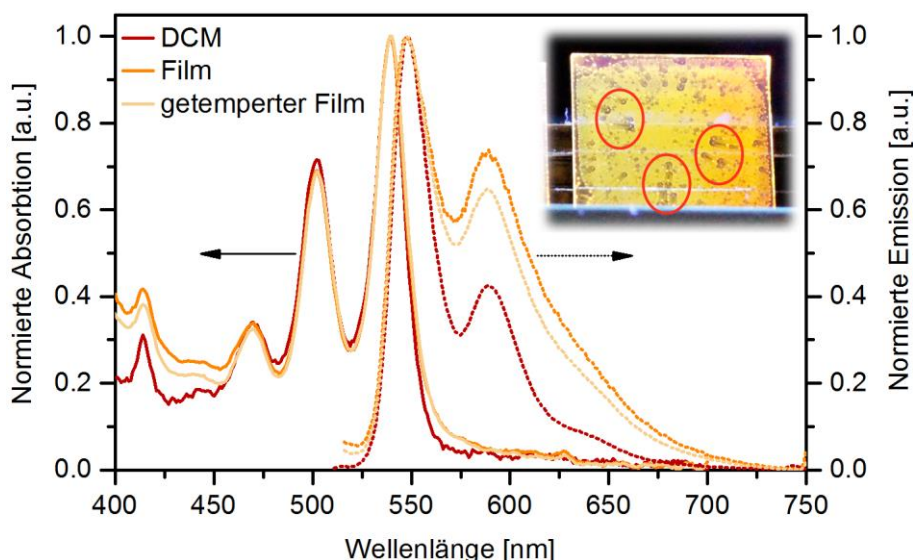
**Abbildung 3.25:** Normierte Absorption und Emission der Tetracenmonomere und Polymere in Dichlormethan. Die Absorption und Emission der Polymere ist, bezogen auf die Monomere, bathochrom verschoben.

Die Emissionsmaxima sind ebenfalls um 11 nm, bzw. 28 nm rotverschoben. Dieser Effekt lässt sich, wie bei dem entsprechenden Pentacenpolymer, auf die Ringöffnung während der Polymerisation und der damit kleineren Ringspannung des anellierten Cyclopentens im Gegensatz zum Norbornadien zurückführen. Quantenchemische Berechnungen der Energieniveaus der Grenzorbitale für die Monomere **51** und **52**, sowie für jeweils eine Wiederholungseinheit der Polymere **P6** und **P7** ergeben auch hier für die Polymere um etwa 0.1 eV geringere Grenzorbitalabstände. Die Chromophore, d.h. die Acenkerne, bleiben also im Polymer weiterhin isoliert. Die Annahme von isolierten Acenen wird durch elektrochemische Untersuchungen von **51** und **P6** gestützt: die Oxidations- und Reduktionspotentiale unterscheiden sich nur minimal (**Abbildung 3.26**).



**Abbildung 3.26:** Cyclovoltogramme von **51** und **P6**.

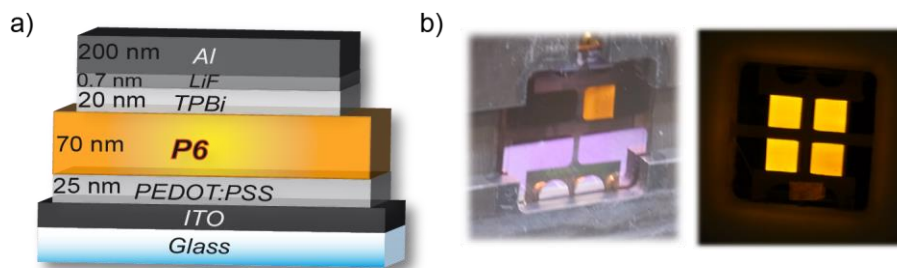
Über das optische Verhalten der Polymere im Film lassen sich Interaktionen der Chromophore im Festkörper erkennen. **P6** wurde dazu mittels Rotationsbeschichtung aus Toluol auf Glas aufgebracht und untersucht. Schon mit bloßem Auge ist das unzureichende Benetzungsverhalten von **P6** erkennbar: im Film sind größere unbenetzte Bereiche sichtbar (**Abbildung 3.27**, Foto innen). Trotzdem konnten Absorptions- und Emissionsspektren erhalten werden (**Abbildung 3.27**).



**Abbildung 3.27:** Höherwellige Absorption und Emission des Polymers **P6** in Dichlormethan und im Film, **innen:** Fotografie eines **P6**-Films auf Glas unter UV-Licht (356 nm): neben der Fluoreszenz sind unbenetzte Bereiche sichtbar (Beispiele: rote Kreise).

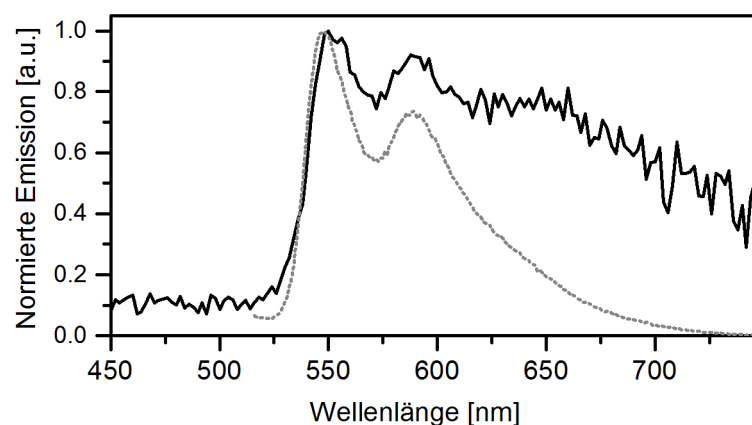
Die Spektren der Filme, auch des getemperten Films (engl.: „annealing“), unterscheiden sich hinsichtlich der Maxima nicht von den Spektren in Lösung. Lediglich die Intensitätsverhältnisse der Emissionsbanden variieren. Es kann also davon ausgegangen werden, dass ein amorpher Film ohne erkennbare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen vorliegt. Diese Annahme wird auch durch die Polarisationsmikroskopie gestützt, bei der die Filme unter gekreuzten Polarisatoren keine Doppelbrechung zeigen.

Für die Verwendung des Polymers in einer OLED ist die amorphe Struktur von Vorteil, da der strahlungslose Zerfall des angeregten Zustandes über Wechselwirkungen mit anderen Molekülen vermieden wird.<sup>[105]</sup> **P6** konnte in Zusammenarbeit mit Dipl. Ing. Stefan Höfle (Lichttechnisches Institut, KIT, Karlsruhe) in eine OLED integriert werden (**Abbildung 3.28**).<sup>[93]</sup>



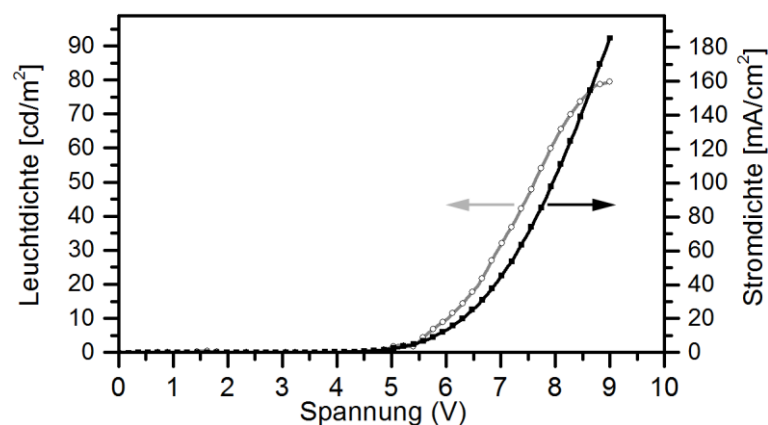
**Abbildung 3.28:** **a)** Aufbau der OLED (TPBi: 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzol; PEDOT:PSS: Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Polystyrolsulfonat; ITO: Indiumzinnoxid), **b)** Fotografien von **P6**-OLEDs.





**Abbildung 3.29:** Emissionsspektrum der **P6**-OLED. Die gepunktete Linie zeigt zum Vergleich die Emission im Festkörper (Film).

Das schlechte Benetzungsverhalten von **P6** bei der Rotationsbeschichtung wurde durch das Aufbringen der Emissionsschicht mittels Rakel umgangen. Wie in **Abbildung 3.29** gezeigt, emittiert **P6** in Übereinstimmung mit der Photolumineszenz zwischen 530 und 750 nm. Die orange Farbe entspricht den CIE 1931 Farbkoordinaten  $(x;y) = (0.56, 0.42)$ . Die Schwellspannung liegt bei ca. 4.9 V (Leuchtdichte  $L = 1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ) und bei 9 V wird eine Leuchtdichte von ca.  $80 \text{ cd m}^{-2}$  erreicht (**Abbildung 3.30**). Eine ähnliche OLED mit dem kleinen Molekül TIPS-Tetracen (**11**) als Emittor wurde von *Odom et al.* gefertigt.<sup>[46]</sup> Deren Bauteil zeigt eine Leuchtdichte von  $1 \text{ cd m}^{-2}$  bei 12 V und eine ähnliche Schwellspannung von 5 V.



**Abbildung 3.30:** Leucht- und Stromdichte der OLED gegen die Betriebsspannung aufgetragen ( $J$ - $V$ - $L$  Charakteristik).

Die signifikante Verbesserung der Leuchtdichte der **P6**-OLED, bei gleichzeitiger Absenkung der Betriebsspannung, ist auf den geringeren Grad an Kristallinität und einen defektärmeren Film zurückzuführen. Zudem wurde eine lochblockende Schicht TPBi (1,3,5-Tris(1-phenyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)benzol) eingefügt, die dazu beiträgt die

injizierten Ladungen in der Emissionsschicht zu halten. In Anbetracht von Lichtausbeuten über  $1.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$  und Leuchtdichten von über  $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  für Acene und Heteroacene, ist die Lichtausbeute allerdings mit  $0.06 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$  ( $L = 65 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ) und die Leuchtdichte der OLED, niedrig.<sup>[41, 106]</sup> Auf den Einbau von **P7** in eine OLED wurde daher verzichtet.

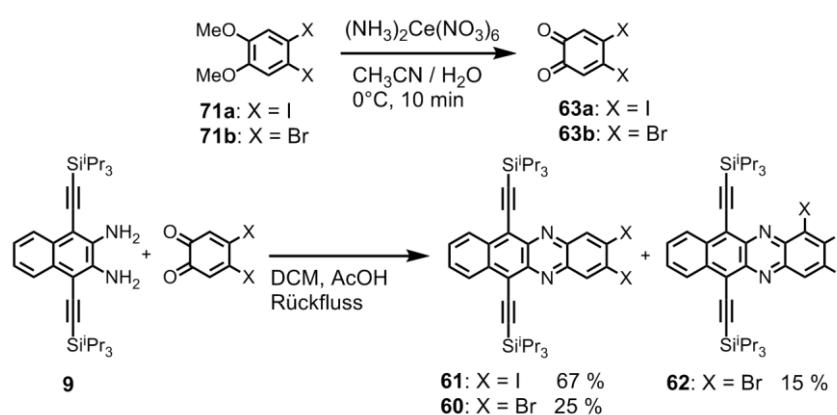
### 3.4.3 Zusammenfassung

Die beiden Monomere **51** und **52** konnten mittels ROMP zu den definierten Polymeren **P6** und **P7** umgesetzt werden. Das optische und elektrochemische Verhalten der Polymere in Lösung zeigt, dass die Tetracenkerne auch im Polymer nicht miteinander Wechselwirken. Die Untersuchung von **P6** im Film lässt zudem darauf schließen, dass im Festkörper eine amorphe Struktur vorliegt. **P6** konnte in Zusammenarbeit mit dem Lichttechnischen Institut (LTI, KIT, Karlsruhe) in eine OLED als Emitter integriert werden.<sup>[93]</sup> Das Bauteil zeigte mit einer Lichtausbeute von  $L = 0.06 \text{ cd}/\text{A}$  bei  $7 \text{ V}$  eine signifikante Verbesserung zu einer vergleichbaren OLED ( $L = 0.01 \text{ cd}/\text{A}$  bei  $12 \text{ V}$ ) mit TIPS-Tetracen (**11**) als Emitter. Diese Steigerung der Leuchtdichte wird auf die amorphe Struktur von **P6** zurückgeführt.

## 3.5 Tetracene

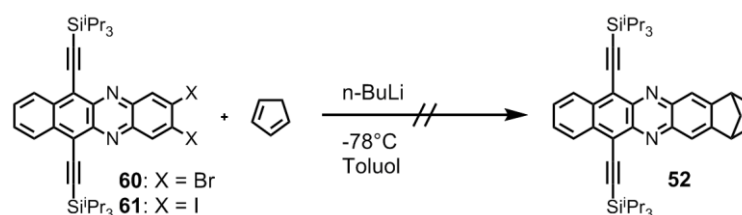
### 3.5.1 Synthese

Um deren elektronischen Eigenschaften und Festkörperstruktur untersuchen zu können wurden neben den bereits synthetisierten Tetracenen noch die halogenierten Diazatetracene **60** und **61** durch säurekatalysierte Kondensation aus den entsprechend halogenierten *o*-Chinonen **63a,b** und dem Bis-TIPS-ethinylsubstituierten *o*-Diaminonaphthalin **9** synthetisiert (Schema 3.10).<sup>[107]</sup> Aufgrund ihrer geringen Stabilität wurden die benötigten *o*-Chinone **63a,b** unmittelbar vor der Umsetzung mit dem Diamin **9** durch Oxidation der Veratrolerivate **71a,b** mit Cer(VI)-ammoniumnitrat erzeugt.



**Schema 3.14:** Synthese der halogenierten Diazatetracene **60–62** durch säurekatalysierte Kondensation.

Das Diioddiazatetracen **61** konnte mit einer guten Ausbeute von 67 % erhalten werden, wohingegen nur 25 % des Dibromdiazatetracens **60** isoliert wurden. Die Aufreinigung der Reaktion lieferte jedoch ein zweites Tetracenderivat, welches als Tribromdiazatetracen **62** identifiziert wurde. Die Bildung von **62** konnte von 15 % auf 7 % reduziert werden, indem die Kondensationsreaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, wobei allerdings keine höhere Ausbeute an **60** (23 %) erreicht wurde. Ein Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan zu Diethylether reduzierte lediglich die Gesamtausbeute der Reaktion von 40 % auf 30 % bei einem gleichbleibenden Produktverhältnis von **60** zu **62**.

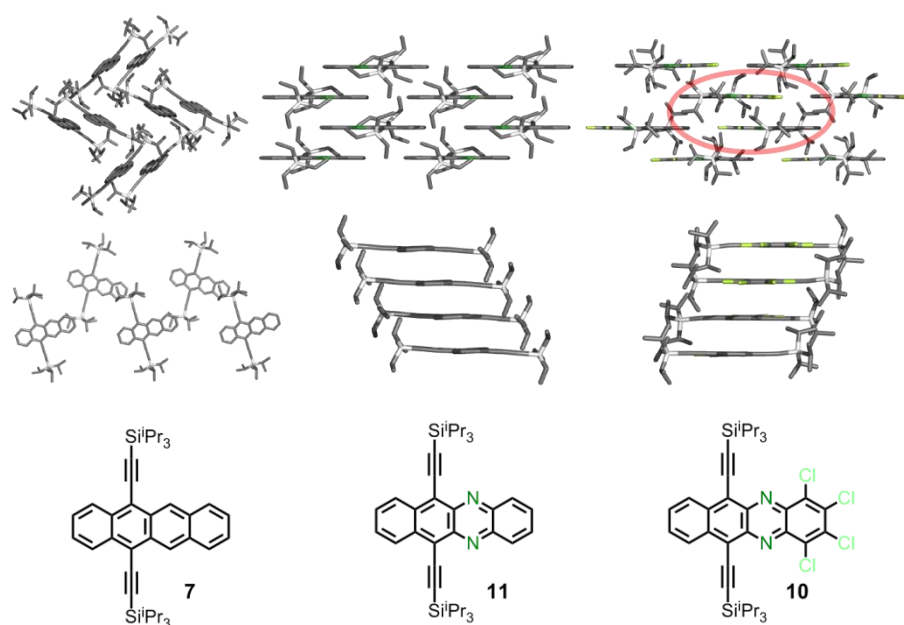


**Schema 3.15:** Syntheserversuch von **61, 60** ausgehend zu **52** zu gelangen.

Um einen weiteren einfachen Syntheseweg zu **52** zu erhalten, wurde auch versucht die Dihalogendiazatetracene **61** und **60** analog der Synthese von **51** umzusetzen, wobei allerdings nur die Edukte reisoliert werden konnten (**Schema 3.15**).

### 3.5.2 Festkörperstruktur

Betrachtet man die literaturbekannten Tetracene, fällt auf, dass das TIPS-Ethynyl-substituierte Tetracen **7** ohne Fischgräten- oder Ziegelmauermotiv kristallisiert, wohingegen das entsprechende Diazatetracen **11** bevorzugt im Ziegelmauermotiv kristallisiert.<sup>[51, 108]</sup> Fluor und Chlorsubstituenten (**10**) am Chinoxalinflügel des Diazatetracens bewirken eine zentrosymmetrische Paarbildung im Festkörper. Die halogenierten Ringe liegen dabei auf den Pyrazineinheiten des Partners (**Abbildung 3.31**, roter Kreis).<sup>[49, 51]</sup>

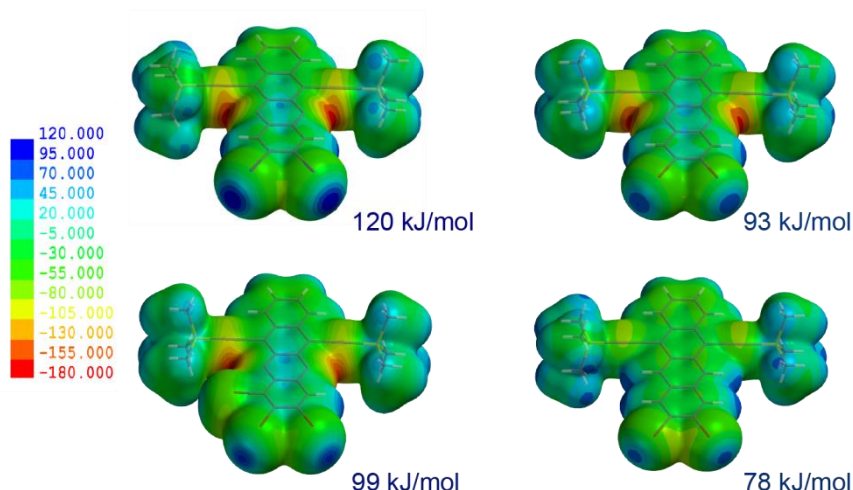


**Abbildung 3.31:** Kristallstrukturen Literaturbekannter Tetracene und Diazatetracene. Der rote Kreis markiert ein Molekülpaar des Tetrachlordiazatetracens. (CSD-Nummern: **7**: 962667, **11**: 696051, **10**: 846412)

Diese dirigierende Wirkung der Halogensubstituenten in Richtung der Pyrazineinheiten sollte in dieser Arbeit gezielt zur Beeinflussung der Festkörperstruktur der Diazatetracene durch Halogen-Stickstoff-Bindungen genutzt werden. Geeignete Testverbindungen hierfür stellen die Dibrom-, bzw. Diioddiazatetracene **60** und **61** dar, da sie sowohl die elektronenspendenden Stickstoffatome, als auch die elektronenakzeptierenden Halogene beinhalten. Die schwereren Halogene Iod und Brom bilden zudem stärkere Halogenbrücken als Fluor und Chlor aus.<sup>[109]</sup> Neben den Dihalogendiazatetracenen **60** und **61** dienen als Vergleichsverbindungen das Tetracen

**49**, das keine Stickstoffatome enthält, und das Diazatetracen **62**, das einen weiteren Bromsubstituent enthält.

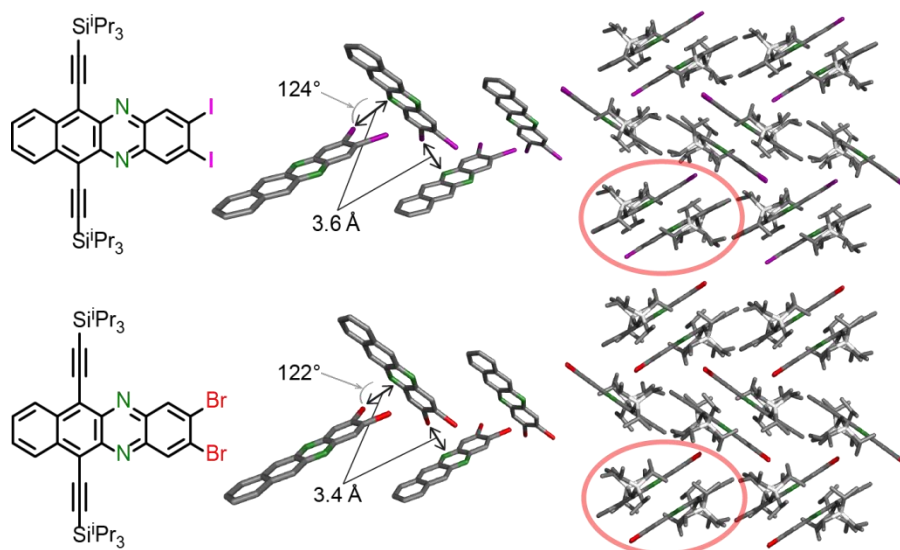
Die Ausbildung von Halogenbrücken setzt voraus, dass die Halogene ein ausreichend „tiefes“  $\sigma$ -Loch aufweisen, das mit den elektronenspendenden Stickstoffen interagieren kann.<sup>[109]</sup> Für die ausgewählten Verbindungen wurden daher zunächst durch quantenchemische Rechnungen die elektrostatischen Potentiale bestimmt (**Abbildung 3.32**). Die geforderten  $\sigma$ -Löcher der Halogene sind erkennbar (blaue Färbung), wobei die Potentialstärke von ca. 80 bis 120 kJ/mol variiert. Das Diiodid **61** zeigt die tiefsten und ausgedehntesten  $\sigma$ -Löcher der vier Acene. Die berechneten Werte sind vergleichbar mit einer theoretischen Studie von *Aakeröy et al.*, in der die schwachen Akzeptoren 1,4-Diiod- und 1,4-Dibrombenzol (108 und 82 kJ/mol) betrachtet wurden.<sup>[110]</sup> Somit sind die hier gefundenen  $\sigma$ -Löcher etwas stärker. Neben den  $\sigma$ -Löchern sind die potentiellen Elektronendonatoren der Azaacene anhand der roten Färbung für elektronenreiche Gebiete erkennbar. Die Voraussetzungen für Halogen-Stickstoff-Bindungen sind also gegeben.



**Abbildung 3.32:** Molekulares Elektrostatisches Potential von **61'** (oben links), **60'** (oben rechts), **62'** (unten links) und **49'** (unten rechts) auf Isoflächen mit 0.002 au (DFT, B3LYP 6-311+G\*\*, Spartan '10).

Von allen vier Verbindungen konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels (Methanol-Dichlormethan, 2:1) Einkristalle gezüchtet werden. Die Dihalogenverbindungen **60** und **61** bilden beide ein sehr ähnliches Fischgrätenmuster mit zentrosymmetrischen Molekülpaaren aus (**Abbildung 3.33**). Die mittleren Abstände der aromatischen Ringe in den Molekülpaaren sind mit 3.4 Å und zwischen den Molekülpaaren mit 3.6 Å für beide Verbindungen annähernd gleich.

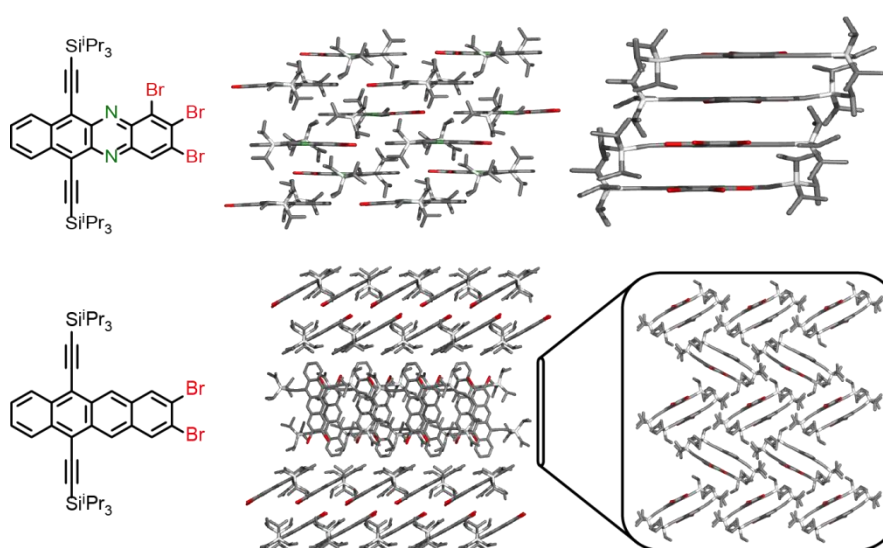
Für die Ausbildung der Halogen-Stickstoff-Bindung ist es erforderlich, dass die  $\sigma$ -Löcher der Halogene in Richtung der Elektronendonatoren, hier Stickstoff, ausgerichtet sind. An den Kristallstrukturen von **60** und **61** fällt auf, dass die Halogene tatsächlich in Richtung der freien Elektronen der Stickstoffe eines Nachbarmoleküls zeigen und so eine Kette aus Diazatetracenen bilden (**Abbildung 3.33**, mitte). Allerdings sind die Winkel zwischen den  $\sigma$ -Löchern und den freien Elektronen des Stickstoffs mit  $122\text{--}124^\circ$  nicht ideal. Für eine maximale Wechselwirkung wäre eine lineare Anordnung (Winkel:  $0^\circ$ ) der  $\sigma$ -Löcher und der freien Elektronen notwendig.<sup>[109]</sup> Theoretische Studien von *Tsuzuki et al.* zeigen jedoch, dass auch unter geometrisch ungünstigen Bedingungen, wie sie hier vorliegen, attraktive Wechselwirkungen möglich sind.<sup>[111, 112]</sup> Neben der Ausrichtung der beteiligten Atome, charakterisiert auch der Atomabstand eine Halogen-Stickstoff-Bindung. Für eine attraktive Wechselwirkung werden Distanzen erwartet, die die Summe der van-der-Waals-Radien der Atome unterschreiten.



**Abbildung 3.33:** Fischgrätenmuster und Kettenausschnitt der Verbindungen **61** (oben) und **60** (unten). Am Kettenausschnitt sind N-X-Abstände und Winkel zwischen den Halogenen und den freien Elektronenpaaren der Stickstoffe eingezeichnet. Die zentrosymmetrischen Paare sind rot umkreist. Für eine bessere Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die TIPS-Ethynylreste der Kettenausschnitte weggelassen.

Die genauere Betrachtung der Abstände liefert in beiden Kristallstrukturen jeweils ein Halogen-Stickstoff-Paar, das die van-der-Waals-Radien unterschreitet, die von Rowland, Taylor und Alvarez bestimmt wurden (N-Br:  $3.4$  vs.  $3.5 \text{ \AA}$  und N-I:  $3.6$  vs.  $3.7 \text{ \AA}$ ).<sup>[113, 114]</sup> Auch wenn dieser Befund nur eine schwache Wechselwirkung beschreibt, reicht diese doch aus um die Kristallstruktur in Richtung des Fischgrätenmotivs anstelle des Ziegelmauermotivs zu verändern.

Die Einführung eines weiteren Halogensubstituenten auf der Chinoxalinseite des Tetracens (**62**) führt zurück zu einem 2D-Ziegelmauermotiv (**Abbildung 3.34**). Der bromierte Ring liegt nun wieder auf der Pyrazineinheit eines folgenden Moleküls unter Ausbildung eines zentrosymmetrischen Dimers. Der Brom-Stickstoff-Abstand ist mit 3.6–3.7 Å größer als die Summe der van-der Waals-Radien und die  $\sigma$ -Löcher der Bromatome zeigen nicht auf die freien Elektronen der Stickstoffe. Hier liegen also keine Halogenbrücken vor. Der mittlere Abstand der Reihen beträgt 3.5 Å und ist somit 0.1 Å größer als der mittlere Abstand der Reihen des unsubstituierten Diazatetracens **11**, was auf den sterischen Anspruch der Bromatome zurückzuführen ist. Für **62** sind folglich die Sterik und der dipolare Charakter entscheidend für das Packungsverhalten.



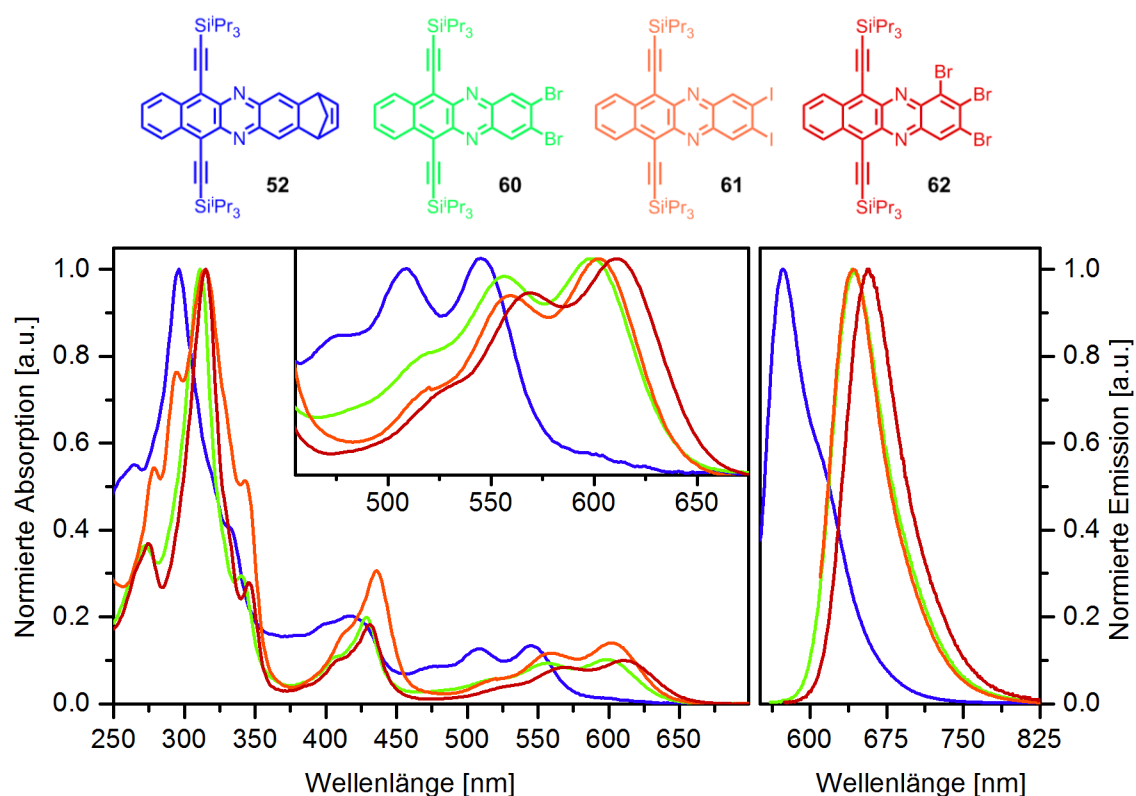
**Abbildung 3.34:** Kristallstrukturen der Verbindungen **62** (oben) und **49** (unten). Die Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen.

Für das stickstofffreie **49** wurden in der Kristallstruktur zwei verschiedene Lagen mit einer AB-Folge gefunden. Eine Lage mit einer Kante an Kante Packung der bromierten Ringe und eine zweite Lage mit Zickzackmotiv von zentrosymmetrischen Molekülpaaren, die eine mögliche Ziegelmauerstruktur verhindert. Für **49** konnte weder eine starke dipolare Wechselwirkung, noch eine Halogenbrücke gefunden werden, da hier die notwendige Pyrazineinheit im aromatischen Kern fehlt.

### 3.5.3 Optische und elektronische Eigenschaften

Für literaturbekannte Diazatetracene erstrecken sich die höherwelligen Absorptionsmaxima von 570–620 nm und bilden die für Acene typische Fingerstruktur mit abnehmender Intensität der lokalen Maxima Richtung kleinerer Wellenlängen aus.<sup>[49, 51]</sup> Die Absorptionsspektren der hier betrachteten Diazatetracene (**Abbildung 3.35**) zeigen,

neben der Fingerstruktur, das ebenfalls typische lokale Maximum bei ca. 430 nm. Verglichen zu den stickstofffreien Tetracenen sind die langwelligen Maxima rotverschoben, was darauf zurückzuführen ist, dass die Stickstoffe das LUMO stärker stabilisieren als das HOMO. Die Substitution von Brom (**60**) durch Iod (**61**) hat dabei nur einen kleinen bathochromen Effekt auf die Absorptions- bzw. Emissionsspektren (**Tabelle 3.7**). Dies wurde auch für die Substitution von Chlor durch Fluor an Diazatetracenen von *Lindner et al.* beobachtet.<sup>[49]</sup> Die Einführung des dritten Bromsubstituenten (**62**) bewirkt eine weitere bathochrome Verschiebung um ca. 14 nm.

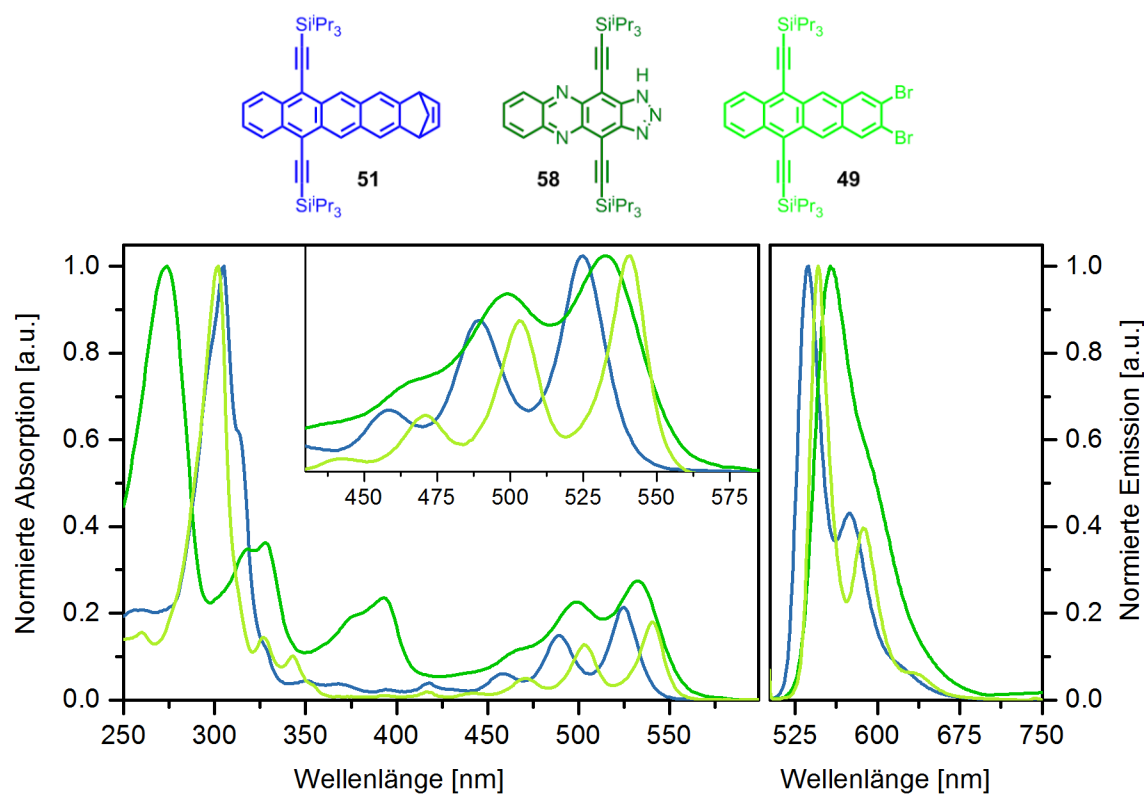


**Abbildung 3.35:** Absorptions (links) und Emissionsspektren (rechts) der Verbindungen **52** und **60–62** in Dichlormethan.

Für die stickstofffreien Tetracene ist durch ihren symmetrischen Aufbau die Übergangswahrscheinlichkeit höher als die der Diazatetracene, was sich in den größeren Extinktionskoeffizienten der Acene widerspiegelt (**Tabelle 3.7**). Die Absorption und Emission der stickstofffreien Tetracene **49** und **51** sind in **Abbildung 3.36** gezeigt. Die Emissionsspektren der Tetracene weisen, im Gegensatz zu den stickstoffhaltigen Verbindungen, eine vibronische Feinstruktur auf und die Stokes-Verschiebungen sind mit 12 und 7 nm erwartungsgemäß gering; der rigide aromatische Kern erlaubt nur eine geringe geometrische Veränderung des Grund- und des angeregten Zustandes, so dass eine schwach bathochrom verschobene, kurzlebige



Emission stattfindet.<sup>[49]</sup> Das Phenazintriazol **58** zeigt breitere „Finger“ und breite lokale Maxima bei 393 und 327 nm.



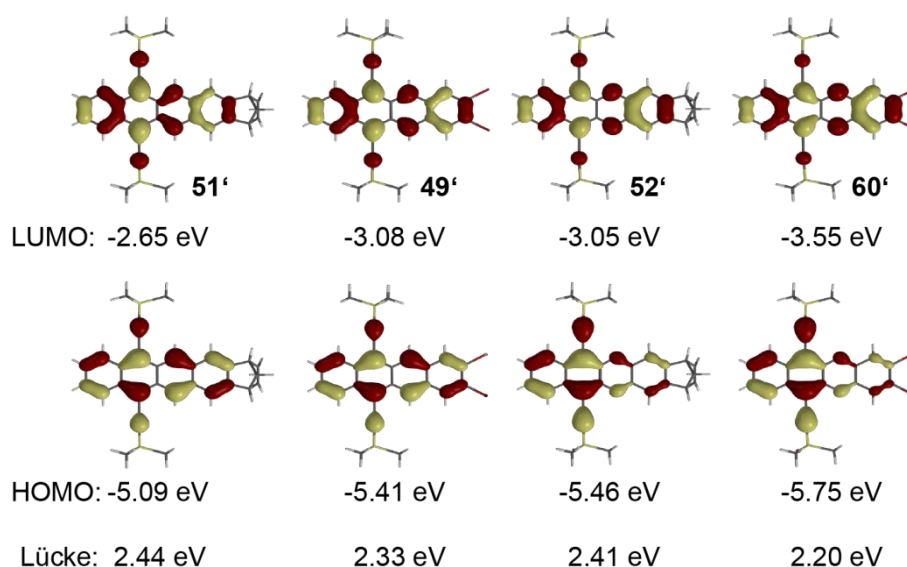
**Abbildung 3.36:** Absorptions (links) und Emissionsspektren (rechts) der Verbindungen **49**, **51** und **58** in Dichlormethan.

Die Effekte unterschiedlicher Substituenten auf die optischen Eigenschaften und damit auf die Lage der Energieniveaus der Tetracene und Diazatetracene lässt sich anhand der verwandten Verbindungen **49** und **51**, sowie **52** und **60** zeigen. Der Wechsel vom anellierten Norbornadien zu zwei Bromresten bewirkt sowohl beim Tetracene, als auch beim Diazatetracene eine Rotverschiebung von Absorption und Emission (**Abbildung 3.35** und **Abbildung 3.36**). Allerdings ist diese im Falle des Diazatetracens mit 53 nm etwa dreifach stärker (**Tabelle 3.7**). Quantenchemische Rechnungen der entsprechenden Modellverbindungen (TMS anstelle von TIPS) bestätigen diesen Befund (**Abbildung 3.37**). Die Koeffizienten der HOMOs in den Diazaverbindungen weisen auf der Chinoxalinhälfte einen kleineren Beitrag auf.

**Tabelle 3.7:** Maxima und Extinktionskoeffizienten der Tetracene ( $\mu\text{M}$  Lösungen in DCM)

	Optische Lücke [eV]	Absorption [nm]	Emission [nm]	$\epsilon_{\text{max}}$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>
<b>49</b>	2.29	541	546	$28.5 \cdot 10^3$
<b>51</b>	2.36	525	537	$34.9 \cdot 10^3$
<b>52</b>	2.27	545	574	$10.5 \cdot 10^3$
<b>58</b>	2.33	532	558	$14.9 \cdot 10^3$
<b>60</b>	2.07	598	642	$9.7 \cdot 10^3$
<b>61</b>	2.06	602	643	$14.1 \cdot 10^3$
<b>62</b>	2.03	611	657	$8.7 \cdot 10^3$

<sup>a)</sup>  $\epsilon_{\text{max}}$  gilt für das in der Tabelle angegebene Absorptionsmaximum.

**Abbildung 3.37:** Quantenchemische Berechnungen (B3LYP/6-311+G\*\*, Spartan '10) der Verbindungen **49'**, **51'**, **52'** und **9'**. Verglichen mit den optischen Orbitalabständen werden die Orbitalabstände um 0.1–0.15 eV überschätzt.

Die Wirkung der Substituenten ist also intensiver für das gleichmäßiger verteilte LUMO spürbar, so dass dieses durch die Einführung der Bromatome stärker abgesenkt wird als das HOMO. Bei den stickstofffreien Tetracenen (**51'** und **49'**) sind sowohl LUMO als auch HOMO auf alle vier Ringe des aromatischen Kerns verteilt, wodurch die Substituenten auf beide Grenzorbitale ähnlich stark wirken können.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen (DCM,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ , Fc/Fc<sup>+</sup>, Au-Elektrode) sind in **Tabelle 3.8** zusammengefasst. Für die Diazatetracene konnten innerhalb des Stabilitätsbereichs des Lösungsmittels jeweils zwei reversible Reduktionen beobachtet werden. Das Diioddiazatetracen **61** hat das höchste LUMO-Level, dicht gefolgt von den Bromverbindungen **60** und **62**. Alle drei Heteroacene sind, verglichen zu

dem unsubstituierten Diazatetracen **11**, einfacher zu reduzieren (-1.21 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> in DCM).<sup>[51]</sup>

**Tabelle 3.8:** Elektronische Eigenschaften der Tetracene **Txy4,5,9-11** und **58**.

	$E^{0/+1}$ [V]	$E_{\text{HOMO, exp}}$ [eV] <sup>a)</sup>	$E^{0/-1}$ [V]	$E^{-1/-2}$ [V]	$E_{\text{LUMO, exp}}$ [eV] <sup>a)</sup>	$E_{\text{LUMO, DFT}}$ [eV]
<b>51</b>	0.7	-5.8	-1.6	-	-3.5	-2.7
<b>49</b>	0.9	-6.0	-1.4	-	-3.7	-3.1
<b>61</b>	-	-	-0.8	-1.3	-4.3	-3.6
<b>60</b>	-	-	-0.7	-1.2	-4.4	-3.6
<b>62</b>	-	-	-0.6	-1.1	-4.5	-3.6
<b>58</b>	-	-	-0.9 <sup>b)</sup>	-1.4	-	-3.4

<sup>a)</sup> in DCM, Au-Elektrode, externe Referenz Fc/Fc<sup>+</sup> mit -5.1 eV als Potential<sup>[115]</sup>; <sup>b)</sup> irreversible Reduktion.

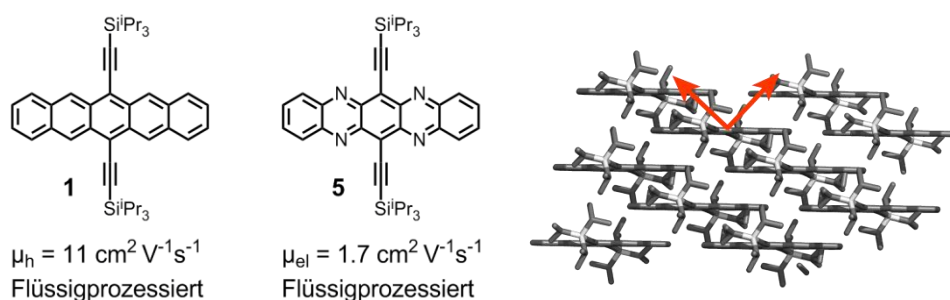
Die Tetracene **51** und **49** zeigen jeweils eine reversible Oxidation, sowie eine reversible Reduktion. Für das Triazol **58** ist die erste Reduktion bei -0.9 V irreversibel. Erst die zweite Reduktion bei -1.4 V verläuft reversibel. Die berechneten LUMO-Energien der Acene liegen um 0.6 – 0.9 eV niedriger als die gemessenen Werte.

### 3.5.4 Zusammenfassung

Es wurden die Dihalodiazatetracene **60–62** synthetisiert und die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der TIPS-Tetracenderivate dieser Arbeit verglichen. Für die Tetracenderivate **49** und **60–62** konnten zudem Kristallstrukturen erhalten werden. Die beiden Dihalodiazatetracene **60** und **61** kristallisieren, im Gegensatz zu literaturbekannten Diazatetracenen, nicht im Ziegelmauermotiv, sondern im Fischgrätenmuster. Die Halogenatome zeigen dabei auf die freien Elektronen der Stickstoffe eines benachbarten Moleküls. und bilden schwache Halogen-Stickstoffbindungen aus. Das Tribromdiazatetracen **62** kristallisiert dagegen wieder im Ziegelmauermotiv.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung organischer Materialien als Halbleiter in elektrischen Schaltelementen ergänzt die Anwendungsbereiche der anorganischen Systeme. Organische Halbleiter können bspw. flüssigprozessiert werden, was es erlaubt auch thermisch empfindliche Substrate, wie flexible Kunststoffe bei niedrigen Temperaturen schonend zu beschichten. Zu den wichtigsten Bauteilen der organischen Elektronik gehören die Dünnschichttransistoren (*organic thin film transistor*, OTFT), die für Schaltungen und zur Halbleitercharakterisierung eingesetzt werden. Organische Materialien können gut an die Bedürfnisse der elektrischen Schaltungen angepasst werden: Anhand unterschiedlicher Grundkörper oder Substitutionsmuster lassen sich sowohl Materialien für den Loch- als auch für den Elektronentransport herstellen. Eine Vielzahl dieser organischen Halbleiter basiert auf Acenen und Heteroacenen, da diese Materialien die erforderlichen elektronischen Eigenschaften mit passendem Packungsverhalten vereinen. Gut untersuchte Beispiele sind das von *Anthony et al.* entwickelte Triisopropylsilyl-(TIPS)-Pentacen (TIPS-Pn)<sup>[31]</sup> als Lochhalbleiter, und der von *Bunz et al.* erstmals synthetisierte Elektronenhalbleiter TIPS-Tetraazapentacen (TIPS-TAP).<sup>[56]</sup> Beide Acene kristallisieren in einem Ziegelmauermotiv, das durch Überlappungen der Acenkerne einen Ladungstransport in zwei Richtungen zulässt (**Abbildung 4.1**).



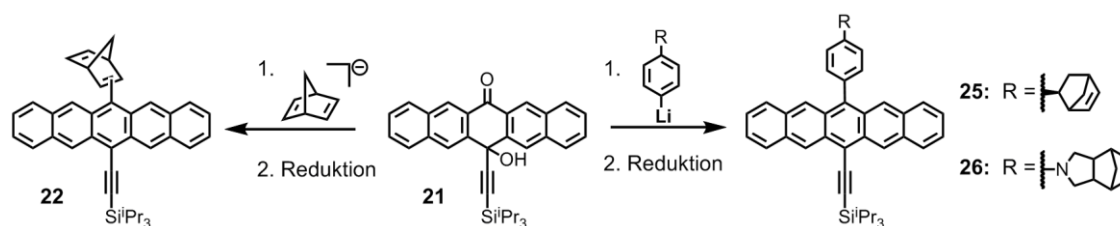
**Abbildung 4.1:** Struktur und Ladungsträgermobilitäten in Dünnschichttransistoren des Lochhalbleiters TIPS-Pentacen (**1**)<sup>[20]</sup> und des Elektronenhalbleiters TIPS-Tetraazapentacen (**5**),<sup>[57]</sup> sowie Ziegelmauermotiv von TIPS-Pentacen mit Ladungstransportrichtungen.<sup>[31]</sup>

Ziel dieser Arbeit war es, Acene und ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) zu neuen Halbleitermaterialien zu verknüpfen. Viele Polymere zeichnen sich durch eine gute, d.h. vollständige und defektarme Benetzung der Substrate während der Flüssigprozessierung aus und bilden flexible Filme. Bei kleinen Molekülen können Benetzungsprobleme auftreten und ihre Filme sind anfälliger für mechanischen Stress.<sup>[5]</sup>

Da es sich bei ROMP um eine lebende Polymerisation handelt, sind sowohl die gute Steuerbarkeit der Kettenlängen, als auch kleine Polydispersitäten zu erwarten. Im Gegensatz zu den häufig verwendeten, ebenfalls lebenden, Katalysatortransfer-Kumada-<sup>7</sup> oder der Suzuki-Miyaura-Polymerisationen<sup>8</sup> verläuft ROMP zudem ohne Salze als Nebenprodukte und unter milden Bedingungen. Häufig werden Norbornen oder Norbornadien zum Aufbau des Polymerrückgrates verwendet, da sie eine hohe Ringspannung aufweisen, welche eine Polymerisation energetisch begünstigt.<sup>[9]</sup> Norbornadien kann über die zweite Doppelbindung, z.B. durch Deprotonierung und Verwendung als Nukleophil oder über katalytische Kupplungen, leicht funktionalisiert werden.<sup>[84, 85]</sup> Eine Derivatisierung der Acene lässt sich über Acenchinone oder Halogenacene erreichen. Die auf diese Weise erhaltenen Monomere und Polymere wurden hinsichtlich ihrer Festkörperstruktur und ihrer elektronischen Eigenschaften, inklusive Mobilitäten in organischen Dünnschichttransistoren und Verwendung in einer organischen Leuchtdiode (*organic light emitting diode*, OLED), untersucht.

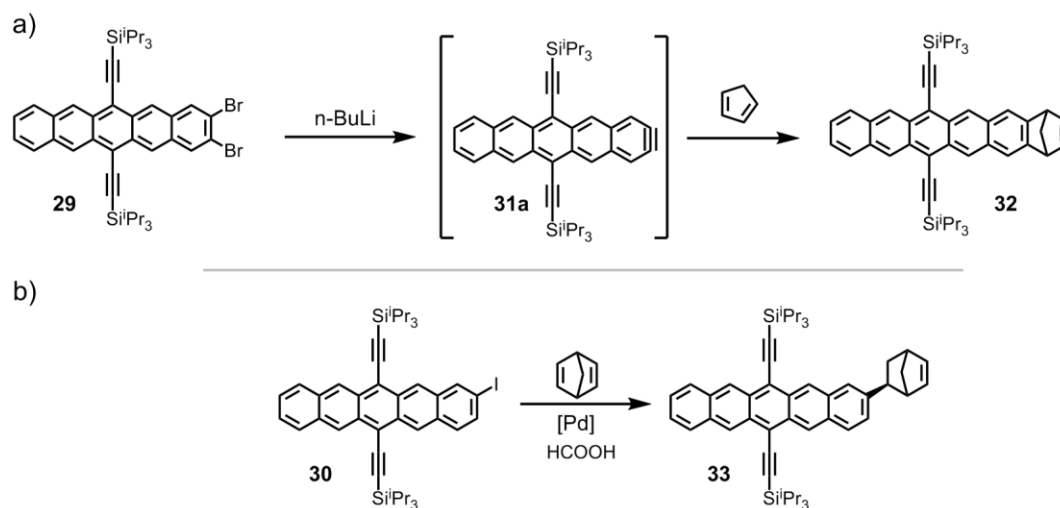
#### 4.1 Pentacenhaltige Polymere

Eine Substitution am mittleren Ring des Pentacens lässt sich allgemein durch einen nukleophilen Angriff am unsymmetrischen Pentacenchinon **21** erreichen.<sup>[89, 90]</sup> Die einfachste Variante stellt das deprotonierte Norbornadien dar, das zu **22** führt. Über substituierte Phenyllithiumverbindungen gelang die Darstellung der Monomere **25** und **26** (Schema 4.1).



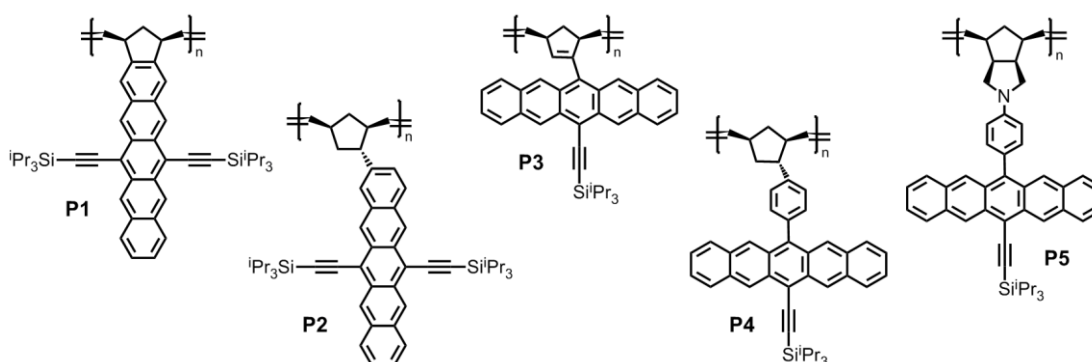
**Schema 4.1:** Darstellung der am mittleren Ring funktionalisierten Monomere.

Für eine Verbindung der polymerisierbaren Seitenkette an einem der äußeren Ringe des Acenkerns wurden die halogenierten Pentacene **29** und **30** genutzt. Verbindung **32** wurde über eine Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Didehydropentacen **31a** erhalten. Die Hydroarylierung von Norbornadien führte zum Monomer **33** (Schema 4.2). Aus diesen Monomeren konnten mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation die in **Abbildung 4.2** gezeigten definierten Polymere **P1–P5** mit Kettenlängen zwischen 20 und 40 Wiederholungseinheiten dargestellt werden.



**Schema 4.2:** Synthesen der am äußeren Ring funktionalisierten Pentacene, **a)** über eine Diels-Alder-Reaktion und **b)** über Pd-katalysierte Kupplung.

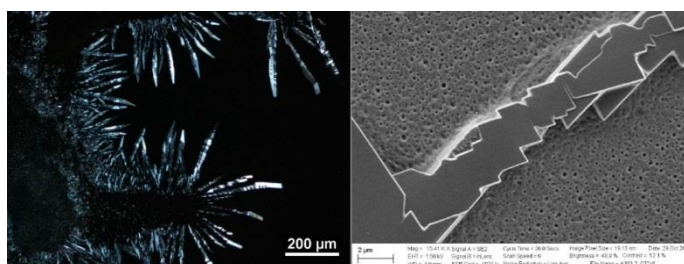
Das am mittleren Ring substituierte Monomer **26** und dessen Polymer **P5** zeigten aufgrund der Anilinbrücke zwischen Pentacen und Norbornen bzw. Cyclopentan interessante optische Eigenschaften. Die Fluoreszenz wird durch einen „lichtinduzierten Elektronenübergang“ (*photoinduced electron transfer*, PET) vom HOMO des Amins in das SOMO des angeregten Pentacenkerns gelöscht. Durch Protonierung der Aminofunktion konnte die Fluoreszenz wieder "eingeschaltet" werden, da das HOMO des protonierten Anilins niedriger liegt. Das entsprechende aminfreie Monomer **25** zeigte keine Fluoreszenzlöschung.



**Abbildung 4.2:** In dieser Arbeit über ROMP dargestellte pentacenhaltige Polymere.

Die optischen und elektronischen Eigenschaften der restlichen Monomere und Polymere sind den Eigenschaften von TIPS-Pentacen sehr ähnlich, so dass von unabhängigen Pentacenkernen in den Polymeren ausgegangen werden kann. Die guten elektronischen Eigenschaften von TIPS-Pn bleiben also erhalten. Durch UV/Vis-Spektroskopie und Polarisationsmikroskopie von rotationsbeschichteten Filmen der Polymere konnte

gezeigt werden, dass amorphe Filme vorliegen. In Dünnschichttransistoren erreichten die Polymere daher auch die für amorphe Materialien typischen Lochmobilitäten um  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[101]</sup> Durch die flexiblere Anbindung des Pentacenkerns in **P2** konnte die geringe Mobilität von **P1** ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) verdoppelt werden. Die höchste Mobilität in dieser Serie wurde für **P4** mit  $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen. Hier ist durch die Substitution am mittleren Ring das Pentacene weniger sterisch belastet, so dass eine weitere Verbesserung des Ladungstransports durch bessere Wechselwirkungen der Pentaceneinheiten eintritt. **P3** konnte aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht in Transistoren integriert werden.

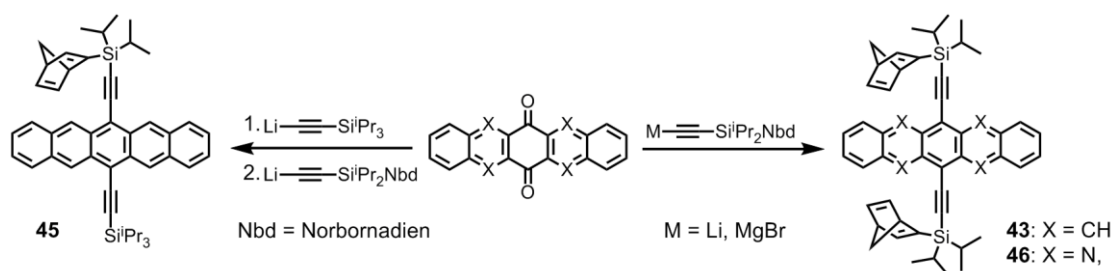


**Abbildung 4.3:** **P5**-Kristalle, **links:** unter dem Polarisationsmikroskop (gekreuzte Polarisatoren) und **rechts:** SEM-Aufnahme.

Durch längere Lagerung in einer Solventatmosphäre (*solvent annealing*) konnte **P5** zur Kristallisation gebracht werden. Es entstanden polykristalline, um den Kristallisationskeim sternförmig wachsende Stäbe (**Abbildung 4.3**). Somit konnte gezeigt werden, dass über ROMP pentacenhaltige Polymere mit unterschiedlicher Festkörperstruktur zugänglich sind.

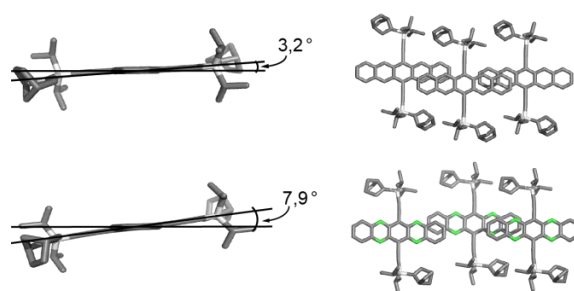
## 4.2 Pentacene

Anhand der Substitution eines Isopropylrestes der TIPS-Ethynylseitenkette durch Norbornadienyl konnte die für ROMP benötigte Funktionalität in die ethynylsubstituierten Pentacene eingeführt werden (**Schema 4.3**). Das so erhaltene einfach funktionalisierte **45**, sowie die zweifach funktionalisierten **43** und **46** wiesen erwartungsgemäß die gleichen optischen und elektronischen Eigenschaften wie TIPS-Pn, bzw. TIPS-TAP auf. Da die Synthese der Ethynylnorbornadiene zu einem Enantiomergemisch führt liegt **45** ebenfalls als Racemat vor. Die Verbindungen **43** und **46** bilden wegen der zweifachen Substitution ein Gemisch aus Racemat und Mesoform. Eine Polymerisation der neuen Pentacene gelang vermutlich aufgrund der Sterik nicht. Das Pentacenderivat **43** und das Tetraazapentacenderivat **46** wurden daher als „kleine Moleküle“ in Transistoren verbaut, wobei für **43** eine erstaunlich gute Lochmobilität von  $0.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , für das elektronenleitende **46** jedoch nur  $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gefunden wurden.



**Schema 4.3:** Vereinfachtes Syntheschema zu den Pentacenderivaten **45**, **43** und **46**.

Unter dem Polarisationsmikroskop wurden für Filme aus **43** Domänengrößen bis zu 60  $\mu\text{m}$  gefunden, die damit typische Kanallängen von OTFTs erreichen. **46** dagegen kristallisiert in kleinen Domänen, wodurch die Ladungsträgerbeweglichkeit limitiert wird. Ein möglicher Grund für das unterschiedlich schnelle Kristallwachstum von **43** und **46** liegt in der unterschiedlich starken Verformung der Moleküle in den Kristallen. Die Alkinachsen von **43** sind mit  $3.2^\circ$  nur halb so stark wie TIPS-Pn ( $6.0^\circ$ ) aus der Pentacenebene gebogen, wohingegen die Alkinachsen von **46** mit  $7.9^\circ$  stärker ausgelenkt sind als das vergleichbare TIPS-TAP ( $7.0^\circ$ ) (**Abbildung 4.4**). Damit wird das Kristallwachstum von **46** durch den geometrischen Nachteil gehemmt, während **43** einen geometrischen Vorteil aufweist, der zu einer schnellen Kristallisation führt. Interessanterweise wirkt sich die nach der Synthese vorhandene Mischung aus Racemat und Mesoform nicht nachhaltig auf die Kristallisation von **43** aus.

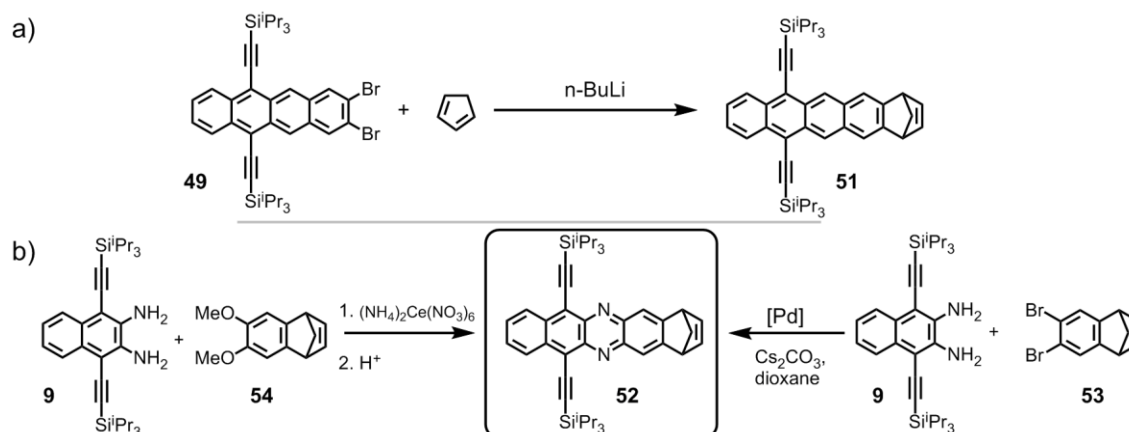


**Abbildung 4.4:** Auslenkung der Alkinachsen aus der Aromatenebene und Überlappung der Moleküle. **Oben:** **43**, **unten:** **46**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Das unsymmetrisch substituierte **45** bildet im Festkörper verschobene Stapel, d.h. ein für den Ladungstransport ungünstiges 1D-Motiv aus und wurde daher nicht in OTFTs verbaut. Im Gegensatz zu den TIPS-Derivaten, sind in der Kristallstruktur von **43** und **46** signifikante Unterschiede erkennbar, die zu einer kleineren Überlappung der **46**-Moleküle und damit, neben der geringen Kristallgrößen, zu einem schlechteren Ladungstransport führen.

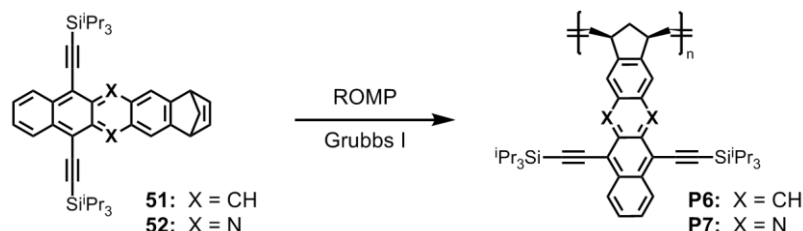


### 4.3 Tetracenhaltige Polymere



**Schema 4.4:** Synthese von **51** und **52**.

Analog zu **32** wurde das Monomer **51** durch eine Diels-Alder-Reaktion erhalten (**Schema 4.4**). Das stickstoffhaltige **52** konnte sowohl über die Kondensationsreaktion des frisch zum o-Chinon oxidierten **54**, als auch über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung von **53** mit **9** dargestellt werden. Die Monomere lieferten die definierten Polymere **P6** und **P7** mit ca. 30 Wiederholungseinheiten (**Schema 4.5**). Das optische und elektrochemische Verhalten der Polymere in Lösung zeigte, dass auch hier die Tetraceneinheiten im Polymer nicht miteinander wechselwirken.

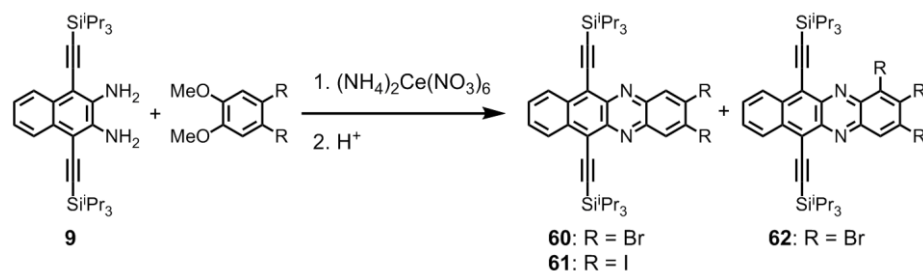


**Schema 4.5:** Polymerisation der Tetracene **51** und **52**.

Die Untersuchung von **P6** im Film durch UV/Vis-Spektroskopie und Polarisationsmikroskopie lässt wie bei dem entsprechenden Pentacenpolymer darauf schließen, dass im Festkörper eine amorphe Struktur vorliegt. **P6** konnte in eine OLED als Emittor integriert werden um dessen Elektrolumineszenz zu untersuchen.<sup>[93]</sup> Das Bauteil zeigte mit einer Leuchtdichte von  $L = 80 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 9 V eine signifikante Verbesserung zu einer vergleichbaren OLED mit TIPS-Tetracene als Emittor ( $L = 1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 12 V). Diese Steigerung wird auf die amorphe Struktur von **P6** zurückgeführt, die einen defektärmeren Film ausbildet und den strahlungslosen Zerfall des angeregten Zustandes über Wechselwirkungen mit anderen Molekülen verringert.<sup>[105]</sup>

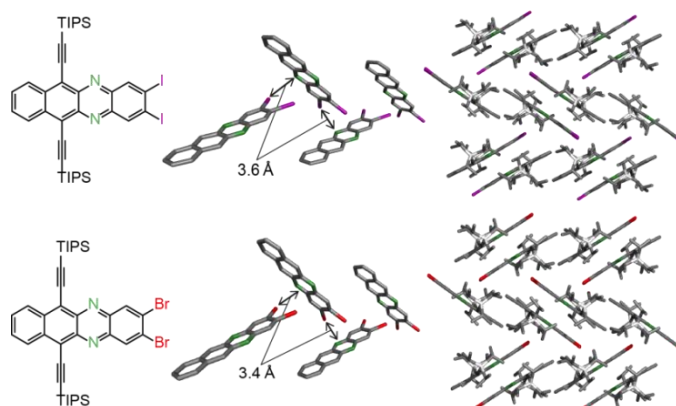
## 4.4 Tetracene

Um **60** und **61** auf mögliche Wechselwirkungen der Halogene mit Stickstoff in ihren Festkörperstrukturen zu untersuchen wurden sie über eine Kondensationsreaktion der entsprechenden *o*-Chinone mit **9** synthetisiert. Verbindung **62** trat dabei als Nebenprodukt auf (**Schema 4.6**).



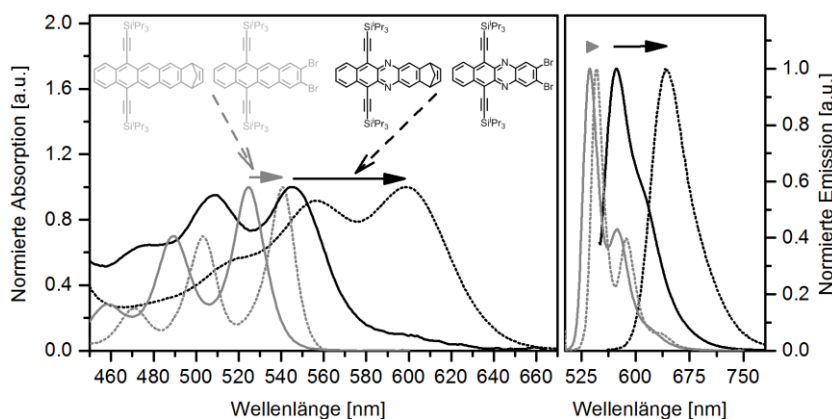
**Schema 4.6:** Synthese halogenierter Diazatetracene.

Alle drei halogenierten Diazatetracene, sowie das bereits für die Polymersynthese eingesetzte stickstofffreie **49** konnten kristallographisch untersucht und miteinander verglichen werden.<sup>[107]</sup> Die beiden Dihalodiazatetracene **60** und **61** kristallisieren, im Gegensatz zu literaturbekannten Diazatetracenen, nicht im Ziegelmauermotiv, sondern bilden ein Fischgrätenmuster mit Stickstoff-Halogen-Wechselwirkungen aus. Die  $\sigma$ -Löcher der Halogene zeigen auf die freien Elektronen der Stickstoffe eines benachbarten Moleküls, wobei jeweils für die Halogen-Stickstoff-Distanz die Summe der van-der-Waals-Radien um 0.1 Å unterschritten wird (N-Br: 3.4 vs. 3.5 Å und N-I: 3.6 vs. 3.7 Å).<sup>[113, 114]</sup> Die Dihalodiazatetracene bilden, trotz der ungünstigen Winkel zwischen den Halogenen und der Stickstoffatome schwache Halogen-Stickstoffbindungen aus (**Abbildung 4.5**).



**Abbildung 4.5:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **61** (oben) und **60** (unten). Die TIPS-Ethynylseitengruppen (mitte) und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Der sterischen Anspruch des zusätzlichen Bromatoms in **62** verursacht dagegen wieder ein Ziegelmauermotiv, während das stickstofffreie **49** weder ein Ziegelmauer, noch ein Fischgrätenmotiv zeigt. Neben den Festkörperstrukturen wurden die optischen und elektronischen Eigenschaften der halogenierten Diazatetracene und der bereits während der Polymersynthesen erhaltenen Tetracenderivate untersucht.

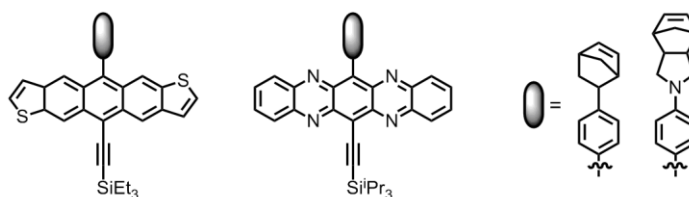


**Abbildung 4.6:** Verschiebung der langwelligen Absorptionen und Emissionen beim Substitutionswechsel von **51** zu **49** und **52** zu **60**.

Dabei zeigte sich dass der Wechsel von Substituenten am Acengrundkörper, hier von anelliertem Norbornadien (**51** und **52**) zu zwei Bromresten (**49** und **60**), eine größere bathochrome Verschiebung von Absorption und Emission für die Diazatetracene, verglichen zu den Tetracenen bewirkt (**Abbildung 4.6**). Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass dies auf die ungleiche Verteilung der HOMOs der Diazatetracene mit einem kleineren Anteil auf dem Chinoxalinflügel zurückzuführen ist, während die LUMOs weiterhin gleichmäßig verteilt auf den Diazatetracenen liegen.

## 4.5 Ausblick

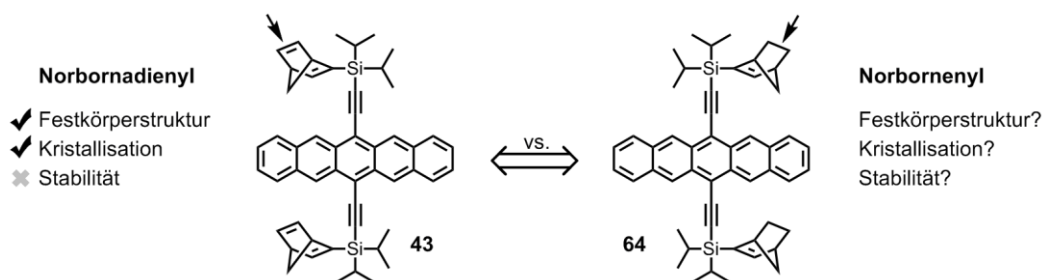
Die vorliegende Arbeit zeigt, dass durch ROMP halbleitende nichtkonjugierte Polymere mit amorpher Struktur, als auch kristalliner Struktur erhalten werden können. Die für die Anwendung in der organischen Elektronik passenden elektronischen Eigenschaften des Pentacens werden dabei durch die Verknüpfung zum Polymerrückgrat nicht verändert. Neben der Anwendung in Transistoren bieten sich für die erhaltenen Polymere daher auch weitere Anwendungen in der organischen Elektronik an. Die amorphe Struktur kann z.B. in organischen Solarzellen vorteilhaft sein um eine Separation von Donor- und Akzeptormaterial durch Kristallisation zu verhindern.<sup>[116]</sup> Zudem sollte die Funktionalisierung des Polymers durch den Ansatz eines Alkinflügels durch eine polymerisierbare Seitengruppe zu ersetzen auf weitere Alkynyl-Acene übertragen werden können (**Abbildung 4.7**).



**Abbildung 4.7:** Beispiele weiterer Halbleiternormale zur Funktionalisierung der ROMP-Polymere.

Ein weiteres interessantes Ziel ist eine geeignete Prozessierungsmethode für die kristalline Struktur von **P5** zu finden. Durch ein kontrolliertes Wachstum von **P5** sollte dessen Struktur aufgeklärt werden können, um damit Informationen für die Entwicklung einfacher kristallisierender Polymere zu gewinnen. Die Verlängerung des Linkers zwischen Polymerrückgrat und Acenkern kann bspw. eine solche Weiterentwicklung darstellen.

Mit der Substitution eines *Isopropylrestes* durch einen Norbornadienylrest an den Alkinseitenflügeln des TIPS-Pn konnte dessen Festkörperstruktur und Kristallisationsverhalten bei der Rotationsbeschichtung verbessert werden. Allerdings liegt in der geringen Stabilität von **43** eine weitere Herausforderung. Durch das Norbornadien werden weitere Doppelbindungen in das Molekül integriert, die aufgrund der Neigung des Pentacens zu Diels-Alder-Reaktionen an den inneren Ringen deren Stabilität mindern.<sup>[26]</sup> Die Anzahl der Doppelbindungen kann durch die Verwendung von Norbornen anstelle des Norbornadiens verringert werden (**Abbildung 4.8**).



**Abbildung 4.8:** Modifizierung von **43** um die Stabilität des Moleküls zu steigern.

Da das Norbornen etwas voluminöser als das Norbornadien ist, hängen die Eigenschaften von **64** davon ab, wie stark die Festkörperstruktur durch die Einführung des Norbornens beeinflusst wird. Falls die erwünschte Stabilitätssteigerung bei geringem Einfluss auf die Kristallstruktur eintritt wird ein schnell kristallisierendes Halbleiternormale mit hohen Mobilitäten erhalten, das für die Flüssigprozessierung bestens geeignet ist.

## 5 Experimenteller Teil / Experimental Section

### 5.1 General Remarks

Oxygen and moisture sensitive reactions were carried out in heat-gun dried glassware under a dry and oxygen free nitrogen or argon atmosphere.

**Chemicals** were either purchased from the chemical store at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg or from commercial laboratory suppliers (Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, Germany, ABCR Dr. Braunagel GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany). The chemicals were used without further purification unless otherwise noted.

**Solvents** were purchased from the chemical store at the Organisch-Chemisches Institut or from the Zentraleinkauf Theoretikum of the University of Heidelberg. Absolute solvents were dried by a MB SPS-800 using drying columns.

The following devices were available for spectroscopic and analytic characterizations:

**Analytical thin layer chromatography (TLC)** was performed on Macherey-Nagel Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV254 precoated sheets. Components were visualized by observation under UV irradiation (254 nm and 365 nm) or with aqueous KMnO<sub>4</sub> solution (1.5 g KMnO<sub>4</sub>, 25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 250 mL H<sub>2</sub>O).

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

**Gel Permeation Chromatography (GPC)** measurements were carried out at room temperature in chloroform with PSS-SDV columns (8.0 mm x 30.0 mm, 5 µm particles, 10<sup>2</sup>-, 10<sup>3</sup>- and 10<sup>5</sup>- Å pore size) Number- ( $M_n$ ) and weight-average ( $M_w$ ) molecular weights and polydispersities ( $PDI$ ) were determined versus polystyrene standards using WinGPC (Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany).

**Preparative gel permeation chromatography** was performed using toluene or chloroform as eluent and Bio-Beads<sup>™</sup> S-X1 Beads from BIO-RAD Laboratories (München, Germany) as stationary phase.

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

**$^1\text{H}$  NMR** and  **$^{13}\text{C}$ -NMR** spectra were recorded at room temperature on Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) and Bruker Avance III 600 (600 MHz). Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million (ppm) relative to residual undeuterated solvent peak.<sup>[117]</sup> Deuterated solvents were purchased at Deutero GmbH. The following abbreviations are used to indicate the signal multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet), dd (doublet of doublet), bs (broad singlet). All NMR spectra were integrated and processed using MestReC 4.7 or Topspin 3.2.

**High resolution mass spectra (HR-MS)** were determined at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg under the direction of Dr. J. Gross. All methods were recorded on a Vakuu Generators ZAB-2F (EI+), Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR (ESI+, DART+), JEOL JMS-700 (FAB+) spectrometer or Waters UPLC-SQD2 (APCI).

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

**Crystal structure analysis** was performed on Bruker APEX II Quazar area detector diffractometer under the direction of Dr. F. Rominger.

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

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

**Emission spectra** were recorded on a Jasco FP-6500 in solution or in solid state via a spin-coated glass-slide. Thin films for solid state spectroscopy were prepared by a Spin Coater SCV-10.

**Cyclic voltammetry** was performed using a VersaSTAT 3-200 potentiostat from Princeton Applied Research with the working electrode from eDAQ (ET076, gold electrode) and the counter electrode also from eDAQ (ET078, platinum coated titanium electrode). As reference electrode a silver wire was used. As electrolyte tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) was used. All spectra were correlated to  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  as external standard and recorded in dichloromethane. As formal potential of  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  5.1 eV is estimated.

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

**Computational studies** were performed with SPARTAN`10 from Wavefunction as implemented for Windows (<http://wavefun.com/>).

For general information about the used methods including B3LYP see: "*Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package*"<sup>[118]</sup>

The RB3LYP functional with the Basis set: 6-311+G\*\* using restricted hybrid HF-DFT SCF calculation was used. The calculations were performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization methods. For more information see <http://en.wikipedia.org/wiki/Spartan> (software) and therein cited references.

**Formulas** were drawn with ChemDraw Ultra 12.0.

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

## 5.2 Synthesis of common Compounds and Substances

All following compounds and substances were synthesized according to the quoted literature procedures:

1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]naphthalene-2,3-diamine (**9**)<sup>[51]</sup>

13-hydroxy-13-[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]pentacen-6(13*H*)-one (**21**)<sup>[89]</sup>

5-*exo*-(4-bromophenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**23**)<sup>[91]</sup>

*N*-(4-bromphen-1'-yl)-norbornen-5,6-cis-pyrrolidin (**24**)<sup>[92]</sup>

[(2,3-dibromopentacene-6,13-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis(tripropan-2-ylsilane) (**29**)<sup>[60]</sup>

[(2-iodopentacene-6,13-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis(tripropan-2-ylsilane) (**30**)<sup>[59]</sup>

6,13-Pentacenedione (**40**)<sup>[102]</sup>

1,4-bis[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]phenazine-2,3-diamine (**59**)<sup>[119]</sup>

(3*aR*,7*aS*)-3*a*,4,7,7*a*-tetrahydro-4,7-methano-2-benzofuran-1,3-dione (**65**)<sup>[120]</sup>

1,2-dibromo-4,5-bis(dibromomethyl)benzene (**70**)<sup>[121]</sup>

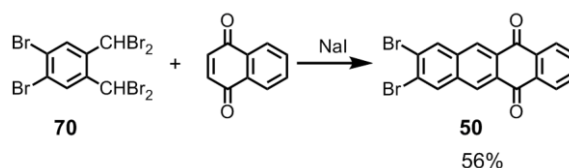
1,2 diiodo-4,5-dimethoxybenzene (**71a**)<sup>[122]</sup>

1,2 dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**71b**)<sup>[123]</sup>



### 5.3 Synthesis of Precursors

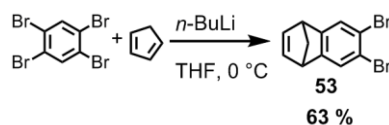
#### 8,9-dibromotetracene-5,12-dione **50**



Under nitrogen **70** (2.50 g, 4.31 mmol, 1 eq) and naphthoquinone (0.68 g 4.31 mmol, 1 eq) were dissolved in 100 mL of *N,N*-dimethylacetamide and sodium iodide (3.23 g, 21.55 mmol, 5 eq) was added. The mixture was heated to 90 °C for 5 d. The formed solid was filtered off and washed with acetone and water. After drying *in vacuo* 1.01 g (56 %) of an insoluble yellow solid was obtained.

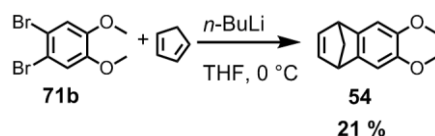
MS (HR-EI+):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> calc: 413.8891; found: 413.8875, diff: -1.6 mmu, showing bromine isotope peaks. IR (neat, v, cm<sup>-1</sup>): 3060; 1876; 1666 (ν-C=O); 1584; 1422; 1285; 1101; 942; 707; 474. Elemental analysis: calc.: C: 51.96 %, H: 1.94 %; found: 51.74 %, 2.01 %

#### 6,7-dibromo-1,4-dihydro-1,4-methanonaphthalene **53**



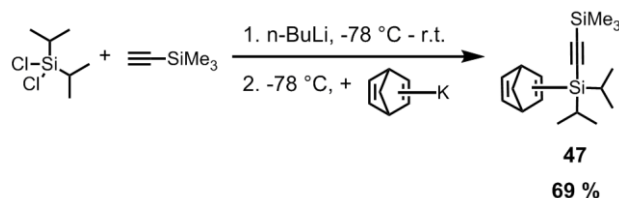
Tetrabromobenzol (2.00 g, 5.08 mmol, 1.00 eq) and freshly cracked cyclopentadiene (0.42 mL, 5.08 mmol, 1.00 eq) were stirred in toluene (90.0 mL) at 0°C under N<sub>2</sub>. *n*-BuLi (3.30 mL, 1.54 M in hexane, 5.08 mmol, 1.00 eq) was added dropwise over 30 min. The mixture was kept at 0°C for additional 10 min. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The reaction was quenched with 20 mL of water and the toluene was washed with water. The aqueous phase was extracted with 70 mL of hexane. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether) to yield 0.96 g (63 %) of a colourless oil.

TLC, petrol ether: R<sub>f</sub> = 0.43. Melting point: 57-59°C. <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 300 MHz): 2.21-2.24 (d, 1H, *J* = 7.75 Hz); 2.29-2.32 (d, 1H, *J* = 7.97 Hz); 3.85 (m, 2H); 6.76 (m, 2H); 7.44 (s, 2H). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 75 MHz): 49.96; 69.62; 119.41; 126.63; 142.64; 153.12. IR (neat, v, cm<sup>-1</sup>): 3079; 2963; 2934, 1565, 1442, 1259, 1066, 1012; 796; 708; 605.

6,7-dimethoxy-1,4-dihydro-1,4-methanonaphthalene **54**

Dibromoveratrol **71b** (1.00 g, 3.38 mmol, 1.00 eq) and freshly cracked cyclopentadiene (0.28 mL, 3.40 mmol, 1.01 eq) were stirred in toluene (80 mL) at 0°C under N<sub>2</sub>. *n*-BuLi (2.41 mL, 1.54 M in hexane, 3.72 mmol, 1.10 eq) was added over 20 min. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight, before it was quenched with 10 mL of water and extracted with 70 mL of DCM. The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether / dichloromethane 1:3) to yield 146 mg (21 %) of a waxy colourless solid.

Melting point: 82°C; <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 300 MHz): 2.20-2.22 (d, 1H, *J* = 6.88 Hz); 2.28-2.32 (d, 1H, *J* = 6.88 Hz); 3.84 (m, 8H, OMe + Norbornen); 6.80 (m, 2H); 6.92 (s, 2H). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 75 MHz): 50.59; 56.54; 70.81; 107.86; 143.33; 144.15; 145.52. IR (neat, ν, cm<sup>-1</sup>): 3117; 3066; 2999; 2954, 2929, 2858, 2831, 1595, 1463, 1285, 1106, 1052, 779, 730, 706. HR-EI+: *m/z* [M]<sup>+</sup> calc.: 202.0994, found: 202.1002, diff: -0.8 mmu.

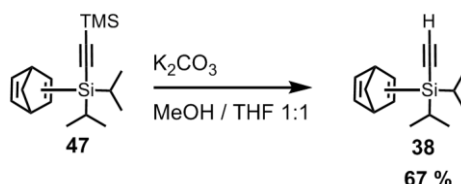
Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl[[di(propan-2-yl)][(trimethylsilyl)ethynyl]silane **47**

TMS-acetylene (3.90 mL, 275 μmol, 1.30 eq) was dissolved in dry THF (30.0 mL) and at -78°C a *n*-BuLi solution (2.5 M in hexanes, 10.1 mL, 252 μmol, 1.20 eq) was added dropwise and stirred for 0.5 h. Then dichlorodisopropylsilane (3.90 mL, 210 μmol, 1.00 eq) was added and the solution was warmed up to r.t., before it was stirred for 16 h. In a second flask Norbornadiene (3.00 mL, 293 μmol, 1.4 eq) was dissolved in anhydrous THF (4.00 mL) under N<sub>2</sub>. The flask was cooled to -78°C, and KO<sup>t</sup>Bu (2.35 g, 210 μmol, 1.00 eq, in 6 mL of THF) was added. *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 9.00 mL, 224 μmol, 1.07 eq) was added dropwise over 12 min with rapid stirring. The solution was warmed up to -30°C and was again cooled to -78°C before it was added via cannula to the first flask containing the solution of TMS-ethynylchlorodisopropylsilane at -78°C. After 5 min. at -78°C the mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for 2h. The

reaction was quenched with water, extracted with diethyl ether, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure. Separation by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether) furnished 4.48 g (69 %) of a colourless oil as racemate.

TLC, pentane:  $R_f = 0.64$ .  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 0.18 (s, 9H, TMS); 0.95-1.07 (m, 14H, *iso*-propyl); 1.91-1.92 (t, 2H,  $J = 1.51$  Hz); 3.66 (bs, 1H); 3.78 (bs, 1H); 6.65-6.72 (m, 2H); 7.25-7.27 (m, 1H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 0.18 (TMS); 11.77 (TIPS, CH); 11.92 (TIPS, CH); 18.08 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 18.09 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 18.12 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 52.40; 54.62; 74.44; 109.05; 116.39; 142.25; 143.46; 148.79. HR-EI+:  $m/z$   $[\text{M}]^+$  calc.: 302.1881, found: 302,1887, diff: -0.6 mmu,  $m/z$   $[\text{M-C}_3\text{H}_8]^+$  calc.: 259.1333, found: 259.1346, diff: -1.3 mmu.

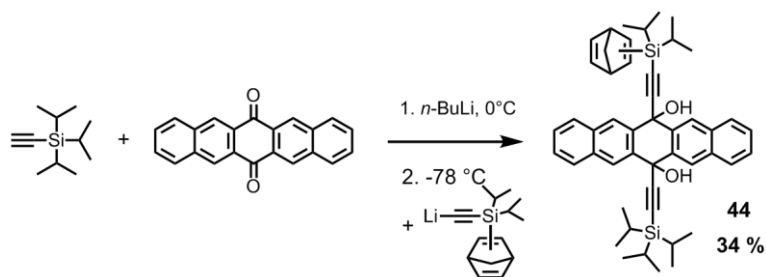
### Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl(ethynyl)di(propan-2-yl)silane **38**



**47** (1.60 g, 5.29 mmol, 1.00 eq) was dissolved in MeOH/THF (40.0 mL, 1:1 v/v), and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.85 g, 13.4 mmol, 2.50 eq) was added. The mixture was stirred for 16 h. The mixture was diluted with diethyl ether, washed with  $\text{H}_2\text{O}$  and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The crude product was further purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane) to yield 812 mg (67%) of the deprotected norbornadienyl-DIPS-pentacene **38** as colourless oil as racemate.

TLC, pentane:  $R_f = 0.48$ .  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 0.95-1.07 (m, 14H, *iso*-propyl); 1.92-1.93 (t, 2H,  $J = 1.51$  Hz); 2.39 (s, 1H, alkyne), 3.68 (bs, 1H); 3.79 (bs, 1H); 6.66-6.73 (m, 2H); 7.31-7.32 (dd, 1H,  $J = 0.69$  Hz,  $J = 2.89$  Hz).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.68 (TIPS, CH); 11.79 (TIPS, CH); 17.94-17.97 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 52.45; 54.58; 74.56; 85.45; 94.87; 142.26; 143.41; 148.32. 158.63. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3292 ( $\nu$  -  $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ); 3065; 2941; 2864; 2064; 2034; 1540; 1462; 1299; 996; 880; 673.

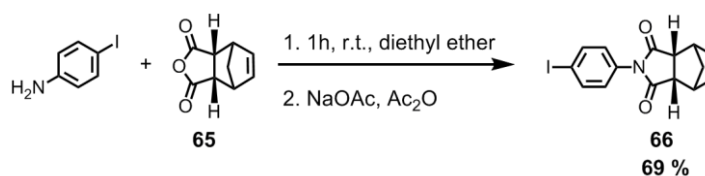
6-({bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl[di(propan-2-yl)silyl]ethynyl)-13-  
 {[tri(propan-2-yl)silyl]ethynyl}-6,13-dihydropentacene-6,13-diol **44**



To a flame-dried round bottom flask cooled under nitrogen at 0°C was added *n*-butyllithium (2.50 M in hexane, 140  $\mu$ l, 350  $\mu$ mol, 0.90 eq) to a solution of the TIPS-acetylene (70.0 mg, 385  $\mu$ mol, 1.00 eq) in 1.00 mL of THF. After 30 min pentacenequinone (120 mg, 389  $\mu$ mol, 1.01 eq) and 1.00 mL of THF were added. The reaction mixture was stirred at r.t. until the quinone was dissolved, before it was added to a solution of lithiated norbornadienylsilyl compound (176 mg, 762  $\mu$ mol, 2.20 eq in 4.50 mL THF, 277  $\mu$ l *n*-BuLi, 2.50 M in hexane, 693  $\mu$ mol, 2.00 eq.) *via* cannula at -78°C. The solution was allowed to warm to r.t. and stirring continued for 16 h. The solution was cooled to 0°C, quenched with satd. aq. NH<sub>4</sub>Cl (20mL) and allowed to warm up to r.t. It was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 · 20 mL), the organic phases were combined, washed with brine (100 mL), dried (MgSO<sub>4</sub>), filtered, and the solvent removed *in vacuo*. Further purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) yielded 85 mg (34 %) of a brown racemic solid.

TLC, petrol ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1: R<sub>f</sub> = 0.31. <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , 300 MHz): 1.00-1.12 (m, 35H, *iso*-propyl); 1.90 (s, 2H,); 3.42-3.45 (m, 1H, OH); 3.45-3.49 (m, 1H, OH); 3.63 (bs, 1H); 3.80 (bs, 1H) 6.65 (bs, 2H); 7.29-7.31 (m, 1H); 7.52-7.57 (m, 4H); 7.91-7.96 (m, 4H); 8.71 (bs, 4H). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , 75 MHz): 11.39 (TIPS, CH); 11.91 (*iso*-propyl, CH), 12.02 (*iso*-propyl, CH); 18.15 (*iso*-propyl, CH<sub>3</sub>); 18.22 (*iso*-propyl, CH<sub>3</sub>); 18.26 (*iso*-propyl, CH<sub>3</sub>); 18.79 (TIPS, CH<sub>3</sub>); 52.44; 54.63; 69.85 (C-OH); 74.48; 88.78; 89.75; 109.47; 109.56; 126.10; 126.14; 126.92; 128.29; 133.34; 136.43; 136.46; 142.23; 143.34; 148.12; 158.79. APCI+: *m/z* [M-OH]<sup>+</sup> calc.: 703.38, found: 703.39.

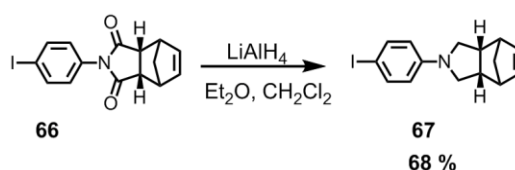
*endo*-2-(4-iodophenyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoisindole-1,3(2*H*)-dione **66**



To *endo*-norbornene-5,6-*cis*-dicarboxylic anhydride **65** (4.00 g, 24.4 mmol, 1.00 eq) in 15.0 mL of diethyl ether and 8.00 mL of THF was added a solution of 4-iodoaniline (5.34 g, 24.4 mmol, 1.00 eq) in 5.00 mL of diethyl ether drop wise. The resulting thick suspension was stirred at room temperature for 1 h before it was cooled in an ice bath. The *N*-substituted maleamic acid was recovered by filtration, washed with methanol and dried. It was then dissolved in a solution of anhydrous sodium acetate (0.80 g, 9.75 mmol) in acetic anhydride (10.0 mL) and heated to 110°C for 1.5 h. The reaction mixture was allowed to cool to r.t. overnight whereupon the crude product precipitated. The *N*-substituted maleimide was filtered, washed with water and methanol, and dried to afford 6.18 g (69 %) of a pale yellow solid.

Melting point: 181-182°C; <sup>1</sup>H-NMR, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ, 300 MHz): 1.59-1.62 (d, 1H, *J* = 8.67 Hz); 1.74-1.77 (d, 1H, *J* = 8.80 Hz); 3.40-3.42 (m, 2H), 3.44-3.46 (m, 2H); 6.23-6.24 (m, 2H); 6.89-6.92 (d, 2H, *J* = 8.53 Hz); 7.75-7.78 (d, 2H, *J* = 8.67 Hz). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ, 75 MHz): 45.92; 46.26; 52.61; 93.97; 128.90; 132.31; 135.01; 138.50; 176.70. IR (neat, ν, cm<sup>-1</sup>): 3461; 3084; 2981; 2964; 2933; 2863; 1698 (ν - C=O); 1485; 1388; 1189; 1009; 755; 720; 605; 503. DART+: *m/z* [M+H]<sup>+</sup> calc.: 365.99855, found: 365.99837, diff: +0.2 mmu; *m/z* [M+NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> calc.: 383.02510, found: 383.02521, diff: +0.1 mmu.

*endo*-2-(4-iodophenyl)-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-1*H*-4,7-methanoisindole **67**

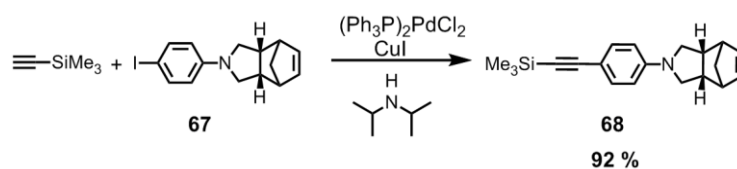


Under a N<sub>2</sub> atmosphere, a solution of the dione **66** (4.00 g, 11.0 mmol 1 eq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (110 mL) was added slowly to a slurry of LiAlH<sub>4</sub> (1.70 g, 44.0 mmol, 4 eq) in diethyl ether (66 mL) at 0°C. The mixture was stirred at r.t. for 4 h, before water (1.70 mL), NaOH (2.00 M, 1.70 mL) and again water (5.10 mL) were successively and carefully added at 0°C. The resulting suspension was filtered through a small plug with celite, the filtrate was dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent removed under reduced pressure. The crude product

was recrystallized from a mixture of diethyl ether and dichloromethane (1:1) to give **67** as colourless solid (2.50 g, 68 %).

Melting point: 121°C decomposition;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.49-1.52 (d, 1H,  $J = 8.12$  Hz); 1.57-1.59 (d, 1H,  $J = 8.25$  Hz); 2.83-2.87 (m, 2H); 2.96 (bs, 2H); 3.04-3.08 (m, 2H); 3.13-3.19 (m, 2H); 6.16 (bs, 2H); 6.20-6.23 (d, 2H,  $J = 8.94$  Hz); 7.37-7.40 (d, 2H,  $J = 8.94$  Hz).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 75 MHz): 45.93; 47.07; 50.86; 52.43; 75.85; 114.59; 136.10; 137.70; 147.48. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056; 2953; 2835; 1583; 1472; 1370; 1183; 790; 718; 498. DART+:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc.: 338.04002, found: 338.03985, diff: +0.2 mmu.

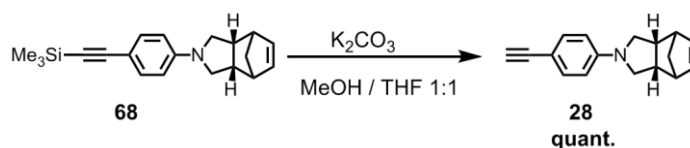
*endo*-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-1*H*-4,7-methanoisindole **68**



Ethynyltrimethylsilane (230  $\mu\text{L}$ , 1.63 mmol, 1.10 eq),  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (21.0 mg, 29.9  $\mu\text{mol}$ , 0.02 eq), and  $\text{CuI}$  (14.1 mg, 74.1  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq) were added under nitrogen atmosphere to a deoxygenated solution of the iodo-compound **67** (500 mg, 1.48 mmol, 1.00 eq) in  $(i\text{Pr})_2\text{NH}$  (5.00 mL). The mixture was stirred at r.t. for 20 h and filtrated through a silica plug. Evaporation and flash chromatography ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gave **68** (420 mg, 92%) as a pale red solid.

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 300 MHz): 0.21(s, 9H, TMS); 1.50-1.52 (d, 1H,  $J = 8.39$  Hz); 1.57-1.60 (d, 1H,  $J = 8.25$  Hz); 2.88-2.89 (d, 1H,  $J = 2.48$  Hz); 2.91-2.92 (d, 1H,  $J = 2.61$  Hz); 2.97 (bs, 2H); 3.06-3.09 (m, 2H); 3.18-3.25 (m, 2H), 6.16-6.18 (m, 2H); 6.31-6.34 (d, 2H,  $J = 8.80$  Hz); 7.21-7.24 (d, 2H,  $J = 8.80$  Hz).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 75 MHz): 0.30 (TMS); 45.92; 47.14; 50.85; 52.47; 91.15; 107.26; 109.20; 111.90; 133.27; 136.14; 147.96.

*endo*-2-(4-ethynylphenyl)-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-1*H*-4,7-methanoisindole **28**

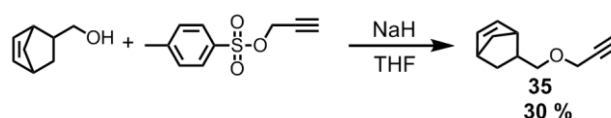


**68** (240 mg, 780  $\mu\text{mol}$  1.00 eq) was dissolved in  $\text{MeOH} / \text{THF}$  (16.0 mL, 1:1 v/v), and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (270 mg, 1.95 mmol, 2.50 eq) was added. The mixture was stirred for 2.5 h. The reaction was diluted with pentane, washed successively with saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution,

and brine and was dried over  $\text{MgSO}_4$ . Concentration and drying *in vacuo* gave the deprotected **28** in sufficiently pure form and nearly quantitative yield.

Melting point:  $152^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.50-1.52 (d, 1H,  $J = 8.39$  Hz); 1.60-1.62 (d, 1H,  $J = 8.25$  Hz); 2.88-2.89 (d, 1H,  $J = 2.75$  Hz); 2.91-2.92 (d, 1H,  $J = 2.75$  Hz); 2.96 (s, 1H, alkyne); 2.97 (bs, 2H); 3.05-3.09 (m, 2H); 3.21-3.27 (m, 2H), 6.15-6.16 (m, 2H); 6.33-6.36 (d, 2H,  $J = 8.80$  Hz); 7.30-7.33 (d, 2H,  $J = 8.80$  Hz).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 45.61; 47.74; 50.58; 52.28; 74.62; 111.65; 133.32; 135.95; 147.63. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3296 ( $\nu$  -  $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ); 3068; 2957; 2852; 2098 ( $\nu$  -  $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 1607; 1516; 1472; 1374; 1175; 816; 795; 732; 651; 576; 528.

Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl prop-2-yn-1-yl ether **35**



5-Norbornene-2-methanol (656 mg, 5.28 mmol, 1.11 eq) was dissolved in dry THF (13.0 mL) and stirred over molecular sieve for 1.5 h. The solution was cooled to  $0^\circ\text{C}$  before NaH (95 %, 205 mg, 8.13 mmol, 1.70 eq) was added. After 30 min a solution of tosylate (1.00 g, 4.76 mmol, 1.00 eq) and 18-crown-6 (240 mg, 0.96 mmol, 0.20 eq) in dry THF (6.00 mL) was added and the reaction mixture was stirred for another 2 h at r.t.. The reaction was quenched carefully with water and diluted with diethyl ether. The organic phase was washed with  $\text{NaHCO}_3$  (aq), dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure. Separation by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane / diethyl ether 10:1) afforded 232 mg (30 %, mixture of *endo* / *exo* 1:0.3) of **35** as pale yellow oil.

TLC, pentane / diethyl ether 10:1:  $R_f = 0.53$ , HR-EI:  $m/z$   $[\text{M}]^+$  calc.: 162.1045, found: 162.1038, diff: +0.7 mmu.

*Endo*-isomer:

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 600 MHz): 0.48-0.55 (ddd, 1H,  $J = 2.70$  Hz,  $J = 4.30$  Hz,  $J = 11.61$  Hz); 1.18-1.45 (m, 2H); 1.79-1.87 (ddd, 1H,  $J = 3.81$  Hz,  $J = 9.36$  Hz,  $J = 11.65$  Hz); 2.30-2.38 (m, 1H); 2.39-2.41 (t, 1H,  $J = 2.38$  Hz), 2.83 (bs, 1H); 2.91 (bs, 1H); 3.11-3.17 (t, 1H,  $J = 9.00$  Hz); 3.22-3.27 (dd, 1H,  $J = 6.45$  Hz,  $J = 9.00$  Hz); 4.10-4.11 (d, 2H,  $J = 2.40$  Hz); 5.94-5.97 (dd, 1H,  $J = 2.79$  Hz,  $J = 5.64$  Hz); 6.12-6.15 (dd, 1H,  $J = 3.11$  Hz,  $J = 5.71$  Hz).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 75 MHz): 29.19; 38.62; 42.23; 43.94; 49.41; 58.10; 73.92; 73.99; 80.16; 132.44; 137.23.

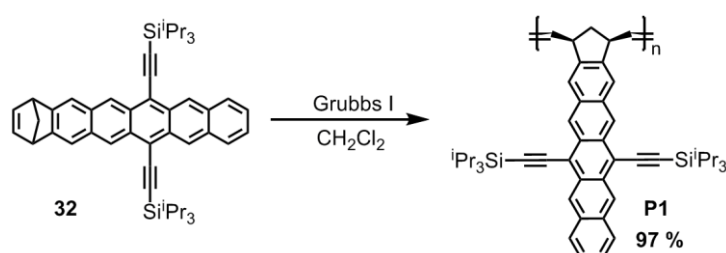
Exo-isomer:

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 300 MHz): 0.83-0.90 (m, 2H); 1.10-1.17 (m, 1H); 1.29 (bs, 2H) 1.65-1.74 (m, 1H); 2.41-2.43 (t, 1H,  $J = 2.44$  Hz); 2.76 (bs, 1H); 2.80 (bs, 1H); 3.39-3.45 (t, 1H,  $J = 8.94$  Hz); 3.56-3.61 (dd, 1H,  $J = 6.33$  Hz,  $J = 9.08$  Hz); 4.15-4.16 (d, 2H,  $J = 2.36$  Hz); 6.04-6.07 (dd, 1H,  $J = 2.89$  Hz,  $J = 5.64$  Hz); 6.09-6.12 (dd, 1H,  $J = 3.03$  Hz,  $J = 5.78$  Hz).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 75 MHz): 29.76; 38.87; 41.54; 43.72; 45.05; 58.19; 74.13; 74.81; 80.07; 136.55; 136.72.

## 5.4 Polymerizations

### 5.4.1 General Procedure

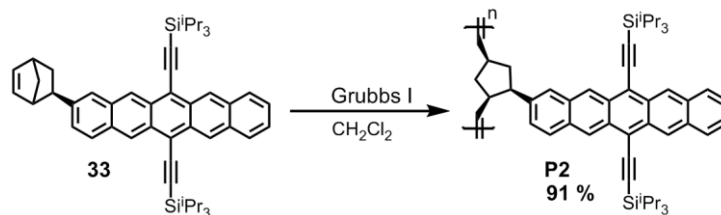
The monomer was dissolved in dry dichloromethane (0.04 mol/l) and Grubbs I-catalyst was added. The solution was stirred at 20°C for 8 - 24 h. Then a few drops of ethyl vinyl ether were added and after 30 min the polymer was precipitated into methanol. The polymer was centrifuged, taken with dichloromethane and stirred 24 h with Quadrasil MP (100 eq, in DCM). The Quadrasil was filtered off and the polymer was further purified by preparative gel permeation chromatography (GPC, toluene) to give the polymer.



**P1:** Following the general procedure hexacene-derivative **32** (86.0 mg, 122  $\mu\text{mol}$ , 40.0 eq.) was dissolved in 3.10 mL of dry dichloromethane and Grubbs I (2.50 mg, 3.10  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was added. After the work up 83.0 mg (97 %) of a dark blue solid was obtained.

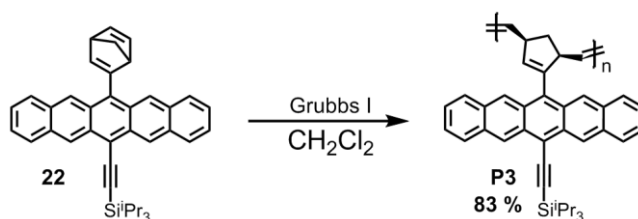
$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.13 (42H, TIPS); 2.06(1H); 2.96 (1H); 4.17 (1H); 4.56 (1H), 6.13 (2H); 7.36 (2H); 7.92 (4H); 9.30 (4H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.70; 18.98; 29.88; 43.09; 47.05; 104.95; 107.25; 118.34; 122.60; 125.99; 126.38; 128.80; 130.80; 132.28; 132.66; 132.84; 134.01; 146.50. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3027; 2924; 2862; 2136; 1461; 1368; 1259; 1011; 878; 804; 740; 676; 582; 461. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 648 nm,  $\epsilon^{648 \text{ nm}} = 16500 \text{ l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ . GPC (THF):  $M_n = 21 \text{ kDa}$ ; PDI = 1.3.





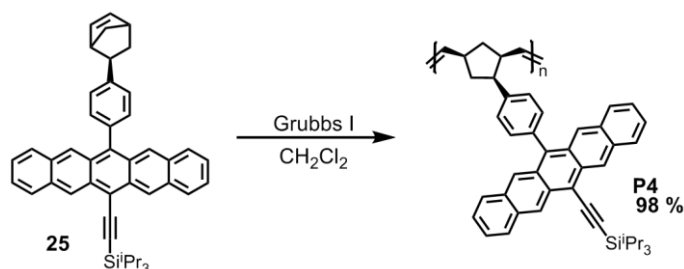
**P2:** The norbornyl-pentacene **33** (58.0 mg, 79.3  $\mu\text{mol}$ , 40.0 eq) was dissolved in 2.00 mL of dry dichloromethane and Grubbs I (1.60 mg, 1.98  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was added. The solution was stirred at 20°C for 24 h. Work up of the reaction yielded 53 mg (91 %) of a dark blue solid.

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.26 (42H, TIPS); 1.50-2.25 (4H); 2.25-3.30 (3H); 4.81-5.60 (2H, alkene); 7.35 (2H); 7.40-7.81 (3H) 7.91 (2H); 9.22 (4H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.77 (TIPS, CH); 19.09 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 29.87; 31.09; 32.09; 42.02; 51.65; 104.90; 106.98; 118.09; 118.42; 125.43; 126.00; 126.36; 128.78; 130.55; 130.60; 130.72; 130.92; 131.67; 132.27; 132.58. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 646 nm. GPC ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n$  = 34 kDa; PDI = 1.3.



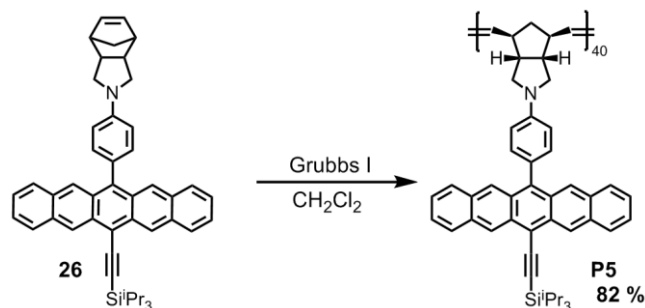
**P3:** To a solution of norbornyl-TIPS-pentacene **22** (57.0 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 40 eq) in 2.50 mL of dry dichloromethane Grubbs I (2.10 mg, 2.60  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was added. The solution was stirred at 20°C for 8 h. Work up yielded 47.3 mg (83 %) of a dark blue solid.

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 0.97-1.32 (m, 21H, TIPS); 1.70-6.00 (bs, 4H); 6.48-7.60 (bs, 6H); 7.60-8.50 (bs, 6H); 8.50-9.60 (bs, 3H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.82 (TIPS, CH); 19.14 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 39.2; 48.8; 54.2; 104.68; 105.07; 116.50; 125.59; 127.0; 128.40; 128.69; 130.83; 131.96; 134.0; 135.1; 136.5; 144.0. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3039; 2940; 2862; 2122; 1461; 1367; 875; 738; 719; 661; 459. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 628 nm,  $\epsilon^{628 \text{ nm}} = 10200 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . GPC ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n$  = 26 kDa; PDI = 1.3.



**P4:** Following the **GP** norbornylphenyl-TIPS-pentacene **25** (61.0 mg, 97.3  $\mu\text{mol}$ , 40.0 eq) was dissolved in 2.43 mL of dry dichloromethane and Grubbs I (2.00 mg, 2.43  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was added. The solution was stirred at 20°C for 8 h. After the work up 60.0 mg (98 %) of a dark blue solid were obtained.

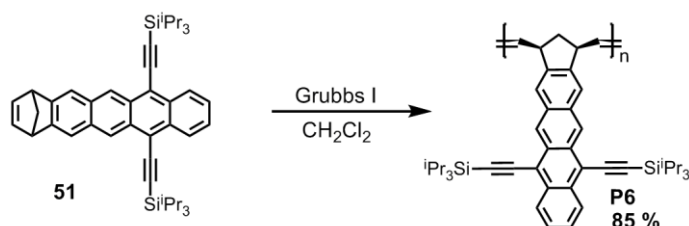
$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 400 MHz): 1.35 (21H, TIPS); 1.71-2.50 (4H); 2.50-3.41 (3H); 5.50-5.76 (2H); 7.29-7.31 (m, 2H); 6.81 7.35 (4H) 7.36-7.75 (4H); 7.89 (2H); 8.27 (2H); 9.27-9.34 (2H).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.87 (TIPS, CH); 19.17 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 25.77; 29.86; 31.33; 42.09; 51.72; 117.19; 125.41; 125.87; 126.56; 127.90; 128.69; 131.20; 131.49; 132.12; 136.37; 138.87; 145.05. IR (neat,  $\text{v}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3042; 2940; 2862; 2129; 1460; 1374; 1259; 1016; 876; 797; 736; 673; 564; 460. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 627 nm,  $\epsilon^{627 \text{ nm}} = 10900 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . GPC ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 42 \text{ kDa}$ ; PDI = 1.8.



**P5:** Norbornylphenyl-TIPS-pentacene **26** (100 mg, 150  $\mu\text{mol}$ , 40.0 eq) was dissolved in 3.7 mL of dry dichloromethane and Grubbs I (3.10 mg, 3.75  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was added. The solution was stirred at 20°C for 14 h. Work up yielded 87 mg (87 %) of a dark blue solid.

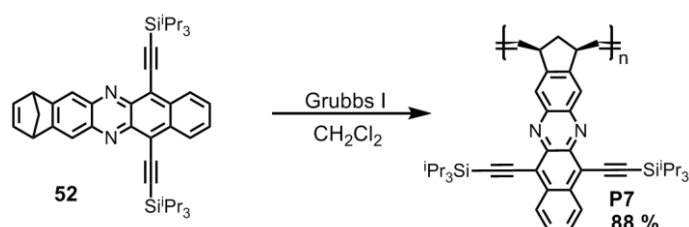
$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 600 MHz): 1.38 (21H, TIPS); 2.19-2.95 (5H); 2.95-3.59 (5H); 5.37 (2H); 6.68 (2H); 6.85 (2); 7.08(4); 7.34 (2H); 7.79 (2H); 8.20 (2H); 9.13-9.18 (2H).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.94 (TIPS, CH); 19.21 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 35.69; 44.96; 46.44; 50.38; 104.41; 105.63; 113.02; 116.30; 124.83; 125.22; 125.42; 125.69; 126.60; 128.27; 128.82; 131.08; 131.74; 132.60; 135.38; 139.38; 148.09. IR (neat,  $\text{v}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3045; 2934; 2862; 2126; 1607; 1514; 1462; 1375; 1258; 1008; 877; 797; 739; 675; 551; 459.

UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 629 nm,  $\epsilon^{629 \text{ nm}} = 3600 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . GPC (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n = 28 \text{ kDa}$ ; PDI = 1.8, high content of aggregates.



**P6:** Following the **GP** pentacene-derivative **51** (240 mg, 365  $\mu\text{mol}$ , 40.0 eq) was dissolved in 9.00 mL of dry dichloromethane and Grubbs I (7.50 mg, 9.10  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was added. After the work up 202 mg (85 %) of a red solid were obtained.

<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , 300 MHz): 1.06 (42H, TIPS); 2.02(1H); 2.90 (1H); 4.14 (1.2H); 4.54 (0.8H), 6.07 (2H); 6.62 (0.5H) 7.49 (3.5H); 7.93 (2H); 8.27 (0.5H); 8.59 (0.5H) 9.30 (4H).  
<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , 75 MHz): 11.56; 18.91; 29.87; 43.02; 47.00; 104.14; 105.9; 116.31, 118.61; 122.54; 125.45; 126.01; 126.58; 127.49; 127.89, 129.19; 130.40; 132.62; 133.74; 146.40. IR (neat,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3060; 3011; 2941; 2862; 2117; 1460; 1381; 1260; 1015; 881; 759; 675; 596; 461. UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 539 nm,  $\epsilon^{539 \text{ nm}} = 22500 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 548 nm. GPC (THF):  $M_n = 18 \text{ kDa}$ ; PDI = 1.2

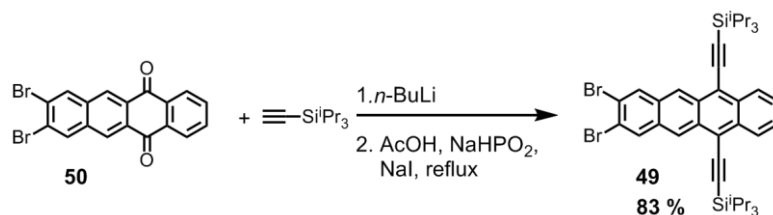


**P7:** As described in the **GP 52** (16.0 mg, 24.4  $\mu\text{mol}$ , 40.0 eq.) was dissolved in 0.60 mL of dry dichloromethane and Grubbs I (0.50 mg, 0.61  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was added. After the work up 14.0 mg (88 %) of a red solid were obtained.

<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , 300 MHz): 1.31 (TIPS); 2.03 (1H); 2.88 (1H); 3.83-4.43 (2H); 5.99 (2H); 7.60 (2H); 7.72-8.08 (2H); 8.69 (2H). IR (neat,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3065; 2940; 2862; 2129; 1461; 1389; 1041; 881; 760; 675; 483. UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 565 nm,  $\epsilon^{565 \text{ nm}} = 6800 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\max}^{565 \text{ nm}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 601 nm. GPC (THF):  $M_n = 19 \text{ kDa}$ ; PDI = 1.4

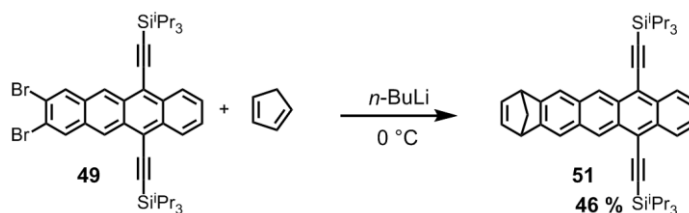
## 5.5 Synthesis of Tetracenes

8,9-dibromo-5,12-bis-(tri(*isopropyl*)silyl)ethynyl)tetracene **49**:



At 0°C and under nitrogen TIPS-acetylene (2.20 g, 12.0 mmol, 5.00 eq) was dissolved in 11 mL of dry THF and *n*-BuLi (6.10 mL, 1.58 M in hexane, 9.61 mmol, 4.00 eq) was added. The mixture was stirred 1 h at room temperature before the tetracenequinone **50** was added. Stirring at room temperature continued for 3 h, before the reaction was quenched with water. The layers were separated and the solvent was removed. The crude product was filtered through a silica plug, first with PE, then diethyl ether to get the crude diol as brown oil after the solvent was removed. The diol was then dissolved in 20 mL glacial acetic acid and potassium iodide (4.00 g, 24.1 mmol, 10.0 eq) and sodium hypophosphite hydrate (2.12 g, 24.1 mmol, 10.0 eq) were added. The reaction was stirred under reflux for 15 h and then quenched with 30 mL of water. The red precipitate was filtered off and washed with water and methanol before taking it with dichloromethane. The solvent was removed and the product was dried *in vacuo* to yield 1.49 g (83 %) of a dark red solid. Crystals were grown from DCM/MeOH (10:1) by slow evaporation of the solvents at 8°C.

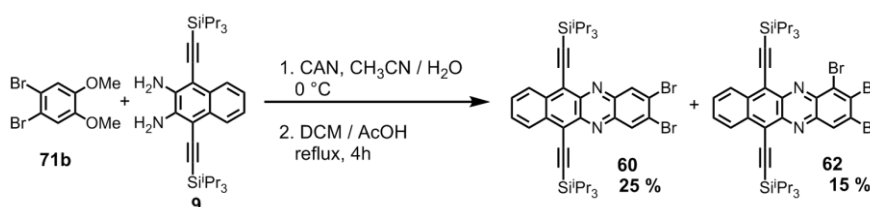
TLC, petrol ether:  $R_f = 0.51$ . Melting point: 181°C. <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 300 MHz): 1.32 (m, 42H, TIPS); 7.58 (m, 2H); 8.32 (s, 2H); 8.63 (m, 2H); 9.19 (s, 2H). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 75 MHz): 11.72 (TIPS, CH); 19.10 (TIPS, CH<sub>3</sub>); 103.58; 106.82; 119.05; 122.42; 125.93; 127.38; 127.58; 130.78; 131.19; 132.74; 133.27. IR (neat, v, cm<sup>-1</sup>): 3066; 2939; 2862; 2122; 1459; 1381; 1083; 1039; 995; 880; 757; 672; 582; 512; 458. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 541 \text{ nm}$ ,  $\epsilon^{541 \text{ nm}} = 28500 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 546 \text{ nm}$ . HR-FAB+:  $m/z [M]^+$  calc.: 744.1818, found: 744.1832, diff: +1.4 mmu, showing bromine isotope peaks. Elemental analysis: calc.: C: 64.33 %, H: 6.75 %; found: 64.93 %, 6.77 %.

7,12-bis(tri(isopropyl)silylethynyl)-1,4-dihydro-1,4-methano-pentacen **51**:

Dibromo-TIPS-tetracene **49** (0.50 g, 0.67 mmol, 1.00 eq) and freshly cracked cyclopentadiene (60.0  $\mu$ L, 0.70 mmol, 1.00 eq) were stirred in toluene (20.0 mL) at 0°C under N<sub>2</sub>. *n*-BuLi (0.48 mL, 1.54 M in hexane, 0.74 mmol, 1.10 eq) was added over 20 min. The mixture was kept at 0°C for additional 10 min. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The reaction was quenched with 5.00 mL of water and the toluene was washed with water. The aqueous phase was extracted with 50.0 mL of hexane. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether) to yield 203 mg (46 %) of a red solid.

TLC, petrol ether: R<sub>f</sub> = 0.23. Melting point: 125°C. <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , 300 MHz): 1.33 (m, 42H, TIPS); 2.24(d, 1H, *J* = 7.38 Hz); 2.39 (d, 1H, *J* = 7.38 Hz); 4.03 (m, 2H); 6.71 (m, 2H); 7.55 (m, 2H); 7.63 (s, 2H); 7.98 (m, 2H); 9.10 (s, 2H). <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 11.77; 19.12; 27.08; 49.28; 63.32; 104.28; 105.30; 118.32; 119.04; 125.43; 126.49; 127.46; 130.66; 132.13; 132.37; 141.11; 148.12. IR (neat, v, cm<sup>-1</sup>): 3063; 2940; 2862; 2121; 1460; 1381; 995; 880; 758; 713; 661; 614; 463.

UV/Vis  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 525 nm,  $\epsilon^{525\text{nm}}$  = 35000 l·(mol·cm)<sup>-1</sup>. Emission:  $\lambda_{\max}^{489\text{nm}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 537 nm. HR-FAB+: *m/z* [M]<sup>+</sup> calc.: 652.3921, found: 652.3923, diff: +0.2 mmu

2,3-dibromo-6,11-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo-[b]phenazine **60** and 1,2,3-tribromo-6,11-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo-[b]phenazine **62**

A solution of dibromoveratrol **71b** (200 mg, 0.68 mmol, 2.67 eq) in 7 mL acetonitrile was cooled to 0°C before a solution of ammonium cerium (IV) nitrate (770 mg, 1.41 mmol, 5.50 eq in 3.13 mL of water) was added. After ten minutes water and DCM were added and the layers separated. The organic layer (*approx.* 10 mL) was given to a solution of

the diamidonaphthalin compound **9** (133 mg, 256  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in 3 mL of DCM and 2 mL of glacial acetic acid were added. The mixture was refluxed for 4 h, before it was washed with  $\text{NaHCO}_3$  (aq.) and brine. The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed in *vacuo*. The residue was separated by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether  $\rightarrow$  petrol ether / dichloromethane 15:1) to yield 48 mg of **60** (25 %) and 31 mg of **62** (15 %), both are dark green solids. Crystals were grown from DCM / MeOH (10:1) by slow evaporation of the solvents at 8°C.

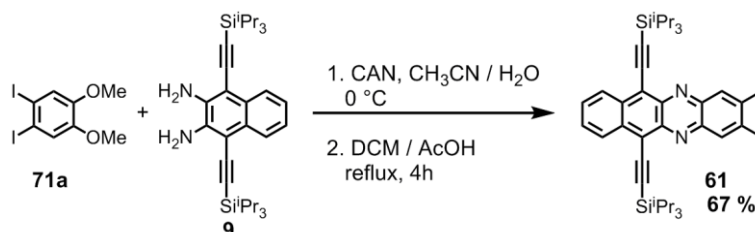
*Analytical data for 60:*

TLC, petrol ether / dichloromethane 30:1:  $R_f = 0.13$ . Melting point: 214°C.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.31-1.32 (m, 42H, TIPS), 7.64-7.69 (m, 2H), 8.56 (s, 2H), 8.70-8.73 (m, 2H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.73 (TIPS, CH); 19.07 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 102.58; 109.10; 121.22; 127.85; 128.51; 128.63; 133.96; 135.92; 141.46; 143.25. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3061; 2940; 2862; 2130; 1462; 1389; 1043; 883; 757; 675; 658; 645; 582; 458. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 611 nm.  $\epsilon^{611 \text{ nm}} = 9700 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{569 \text{ nm}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 657 \text{ nm}$ . HR-ESI:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc: 747.17955 u, found: 747.17987 u, diff: 0.32 mmu, showing bromine isotope peaks.

*Analytical data for 62:*

TLC, petrol ether:  $R_f = 0.17$ . Melting point: 231°C.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.30-1.40 (m, 42H, TIPS), 7.67-7.71 (m, 2H), 8.59 (s, 1H), 8.70-8.81 (m, 2H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75.4 MHz): 11.71 (TIPS, CH); 11.74 (TIPS, CH); 19.07 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 19.14 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 102.27; 102.47; 109.42; 109.45; 120.99; 121.54; 127.91; 127.92; 128.11; 128.89; 129.56; 131.90; 133.03; 136.25; 136.53; 141.00; 141.13; 141.43; 142.84. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063; 2939; 1862; 2125; 1461; 1433; 1387; 1366; 1095; 1042; 882; 757; 658; 582; 478. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 599 nm.  $\epsilon^{599 \text{ nm}} = 8700 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{556 \text{ nm}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 644 \text{ nm}$ . HR-ESI:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc: 825.09006 u, found: 825.09051 u, diff: 0.45 mmu, showing bromine isotope peaks.

2,3-diiodo-6,11-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo-[b]phenazine **61**

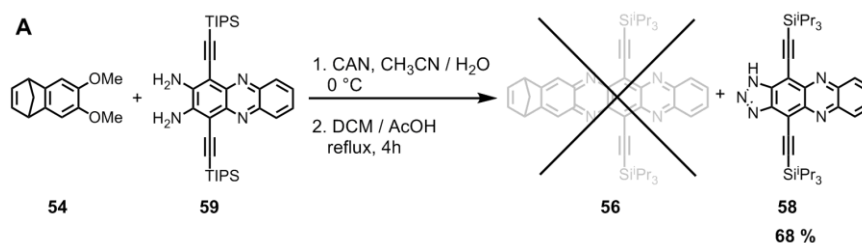


Ammonium cerium (IV) nitrate (400 mg, 0.73 mmol, 5.5 eq in 2.00 mL of water) was added to a solution of diiodoveratrol **71a** (100 mg, 256  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) in 3 mL acetonitrile

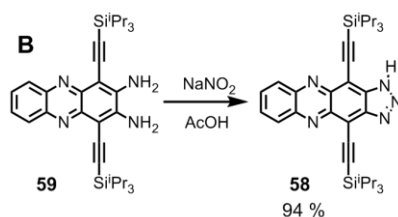
at 0°C. After ten minutes water and DCM were added and the layers separated. The organic layer (*approx.* 10 mL) was given to a solution of the diamionaphthalin compound **9** (66.0 mg, 127  $\mu\text{mol}$ ) in 3 mL of DCM and 2 mL of glacial acetic acid, and was refluxed for 4 h. After it was cooled to r.t. it was washed with  $\text{NaHCO}_3$  (aq.) and water. The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed *in vacuo*. Further purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether / ethyl acetate 50:1) yielded 72 mg of **61** (67 %) as dark green solid. Crystals were grown from DCM / MeOH (10:1) by slow evaporation of the solvents at 8°C.

Melting point: 236 – 243°C.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.31-1.32 (m, 42H, TIPS), 7.65-7.68 (m, 2H), , 8.70-8.73 (m 2H), 8.85 (s, 2H)  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.75 (TIPS, CH); 19.08 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 102.64; 109.12, 111.43; 121.29; 127.87; 128.60; 135.98; 140.44; 141.42; 143.63. IR (neat, v,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060; 2942; 2862; 2163; 1629; 1459; 1390; 1041; 879; 760; 676. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 602 nm,  $\epsilon^{602 \text{ nm}}$  = 14000  $\text{l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{602 \text{ nm}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 643 nm. HR-ESI:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc: 843.15182 u, found: 843.15127 u, diff: -0.55 mmu, showing iodine isotope peaks.

#### 4,11-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-b]phenazine **58**



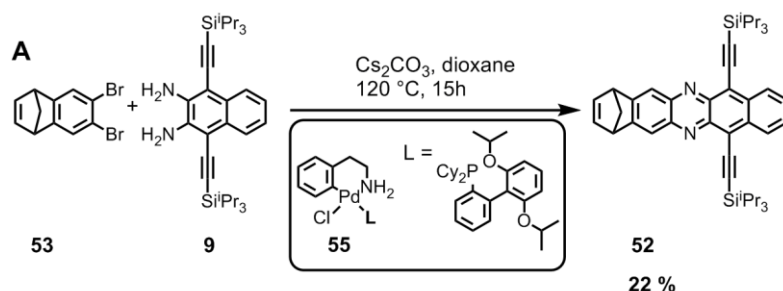
**A:** Ammonium cerium (IV) nitrate (514 mg, 0.94 mmol, 11.5 eq) in 2 mL of water was added to 1,4-dihydro-1,4-methano-6,7-dimethoxynaphthalin **54** (100 mg, 494  $\mu\text{mol}$ , 6.00 eq) in 4.8 mL acetonitrile. The mixture was refluxed for 5 min and water and DCM were added and the layers separated. The organic layer (*approx.* 12 mL) was given to the diamionaphthalin compound **59** (46.4 mg, 81.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) and 1.00 mL of glacial acid were added. The mixture was refluxed for 4 h before it was washed with  $\text{NaHCO}_3$  (aq.) and brine. The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed *in vacuo*. Further purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether / ethyl acetate 12:1) yielded 32 mg (68 %) of a red solid.



**B:** The diaminophenazine (100 mg, 175  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was dissolved in glacial acetic acid (1.00 mL), and  $\text{NaNO}_2$  (0.90 mL, 1.00 M, 5 eq) was added. The mixture was stirred overnight. Upon completion, the reaction was diluted with DCM, washed successively with saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution, brine, and water and was dried over  $\text{MgSO}_4$ . Purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether / ethyl acetate 12:1) gave 96 mg (94 %) of **58**.

TLC, petrol ether / ethyl acetate 10:1:  $R_f = 0.33$ . Melting point:  $>170^\circ\text{C}$  decomposition.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.30-1.32 (m, 42H, TIPS); 7.85-7.88 (m, 2H); 8.23 (bs, 2H); 12.37 (bs, 1H, N-H)  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.68 (TIPS, CH); 19.03 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 99.96; 101.90; 108.24; 111.64; 115.08; 130.26; 131.25; 131.99; 135.49; 141.03; 142.16; 144.14; 144.37; 146.60. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2941; 2863; 2139; 1458; 1256; 963; 881; 754; 736; 589; 419. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 533 nm.  $\epsilon^{533\text{nm}} = 14900 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{499 \text{ nm}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 558 nm. HR-ESI:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc: 582.34428 u, found: 582.34472 u, diff: 0.4 mmu.

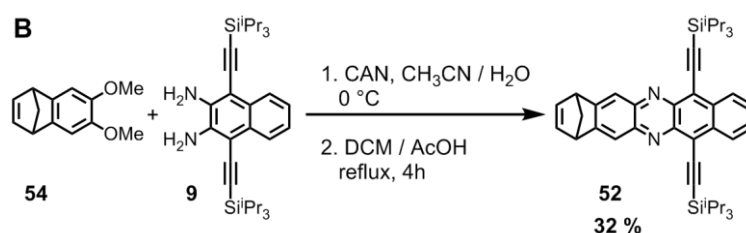
7,12-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-1,4-dihydro-1,4-methanodibenzo-  
[b,i]phenazine **52**



The 7,8-dibromo-1,4-dihydro-1,4-methano-naphthalene **53** (50.0 mg, 167  $\mu\text{mol}$ , 1.50 eq), 1,4-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)naphthalene-2,3-diamine **9** (57.7 mg, 111  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) and cesium carbonate (145 mg, 445  $\mu\text{mol}$ , 4.00 eq.) were dissolved in 2.50 mL of dioxane and the solution was degassed by bubbling through Ar for 5 min. Then 4.40 mg (5.56  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) of palladium catalyst **55** was added and the solution was heated to  $120^\circ\text{C}$  in a microwave oven for 15 h. The reaction was quenched with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq), extracted with dichloromethane dried over  $\text{MgSO}_4$  filtered and the solvent removed *in*



*vacuo*. The crude product was purified by column chromatography twice (SiO<sub>2</sub>, 1. petrolether / ethyl acetate 40:1, 2. petrol ether → petrol ether / acetonitrile 400:1) to yield 16 mg (22 %) of a dark red solid.



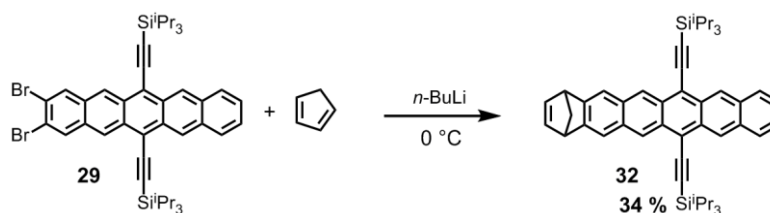
1,4-dihydro-1,4-methano-6,7-dimethoxynaphthalin **54** (50 mg, 0.25 mmol, 3.10 eq) in 2.50 mL acetonitrile was cooled to 0°C, before ammonium cerium (IV) nitrate (257 mg, 0.47 mmol, 6.00 eq) in 1.00 mL of water was added. After ten minutes the solution was diluted with water and DCM and the layers separated. The organic layer (*approx. 8 mL*) was given to the diamidonaphthalin **9** (40 mg, 0.08 mmol, 1.00 eq). 1 mL of glacial acetic acid was added and the mixture was refluxed for 4 h before it was washed with NaHCO<sub>3</sub> (aq.) and brine. The organic layer was dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed *in vacuo*. Purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether → petrol ether / DCM 15/1) yielded 16 mg (32 %) of a dark red solid.

TLC, petrol ether / ethyl acetate 40:1: R<sub>f</sub> = 0.40, Melting point: 104°C. <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 300 MHz): 1.32-1.34 (m, 42H, TIPS); 2.28 (d, 1H, *J* = 8.25 Hz); 2.44 (d, 1H, *J* = 8.25 Hz); 4.1 (m, 2H); 6.73 (m, 2H, alkene); 7.61-7.65 (m, 2H); 7.79 (s, 1H); 8.71-8.74 (m, 2H). IR (neat, ν, cm<sup>-1</sup>): 3065; 2942; 2862; 2163; 1629; 1459; 1390; 1041; 879; 760; 676; 482. UV/Vis: λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 545 nm, ε<sup>545nm</sup> = 10500 l·(mol·cm)<sup>-1</sup>.

Emission: λ<sub>max</sub><sup>545nm</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 573 nm. HR-FAB+: *m/z* [M+H]<sup>+</sup> calc: 655.3898, found: 655.3923, diff: 2.5 mmu.

## 5.6 Synthesis of Pentacenes

7,14-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-1,4-dihydro-1,4-methano-hexacene **32**:

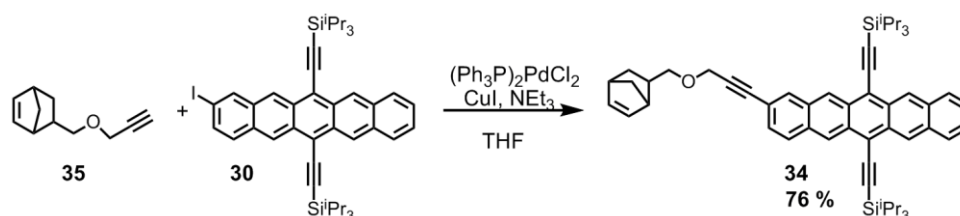


Dibromo-TIPS-pentacene **29** (700 mg, 0.88 mmol, 1.00 eq) and freshly cracked cyclopentadiene (75 μL, 0.9 mmol, 1.00 eq) were stirred in toluene (30 mL) at 0°C under

$N_2$ . *n*-BuLi (0.6 mL, 1.54 M in hexane, 0.97 mmol, 1.10 eq). The mixture was kept at 0°C for additional 10 min. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The reaction was quenched with 5 mL of water and the toluene was washed with water and brine. The aqueous phase was extracted with 50 mL of hexane. The combined organic layers were dried over  $MgSO_4$  and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , petrol ether) to yield 208 mg (34 %) of a dark blue solid.

TLC, petrol ether:  $R_f^{educt} = 0.41$ ,  $R_f^{product} = 0.14$ . Melting point: >250°C decomposition.  $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.37 (m, 42H, TIPS); 2.21(d, 1H,  $J = 7.75$  Hz); 2.36 (d, 1H,  $J = 7.97$  Hz); 4.00 (m, 2H); 6.68 (m, 2H); 7.41 (m, 2H); 7.62 (s, 2H); 7.98 (m, 2H); 9.06 (s, 2H); 9.28 (s, 2H).  $^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR,  $CDCl_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 12.04 (TIPS, CH); 19.36 (TIPS,  $CH_3$ ); 49.37; 62.85; 105.16; 106.72; 118.17; 119.21; 125.54; 126.18; 126.49; 128.99; 130.66; 131.24; 132.38; 132.53; 141.06; 148.19. IR (neat,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3057; 2939; 2862; 2136; 1460; 1366; 995; 879; 739; 675; 586; 461. UV/Vis:  $\lambda_{max}$  ( $CH_2Cl_2$ ) = 629 nm,  $\epsilon^{629\text{ nm}} = 19800\text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{max}^{580\text{ nm}}$  ( $CH_2Cl_2$ ) = 639 nm. HR-FAB+:  $m/z$   $[M]^+$  calc.: 702.4077 found: 702.4076, diff: -0.1 mmu.

((2-[3-(bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethoxy)prop-1-yn-1-yl]pentacene-6,13-diyl)diethyne-2,1-diyl)bis(triisopropylsilyl) 34



Iodo-TIPS-pentacene **30** (103 mg, 130  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) and triethylamine (126  $\mu\text{L}$ , 906  $\mu\text{mol}$ , 7.00 eq) were dissolved in 5.00 mL of dry THF. After addition of bis(triphenylphosphine)-palladium chloride (5.50 mg, 7.84  $\mu\text{mol}$ , 0.06 eq), copper iodide (8.00 mg, 42.0  $\mu\text{mol}$ , 0.32 eq) and ethynyl compound **35** (84.0 mg, 518  $\mu\text{mol}$ , 4.00 eq) the reaction mixture was stirred for 23 h at ambient temperature. The reaction mixture was diluted with 10 mL of water and the phases separated. The organic layer was washed with HCl (6.00 M, 20.0 mL) and water and the organic phase was extracted with dichloromethane. The combined organic layers were dried over  $MgSO_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , petrol ether  $\rightarrow$  petrol ether / dichloromethane 80:1) to yield a blue waxy solid (79 mg, 76 %, mixture of *endo* and *exo*-isomers, 1:0.3).

TLC, petrol ether:  $R_f = 0.10$ . UV/Vis:  $\lambda_{max}$  ( $CH_2Cl_2$ ) = 649 nm,  $\epsilon^{598\text{ nm}} = 28000\text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$

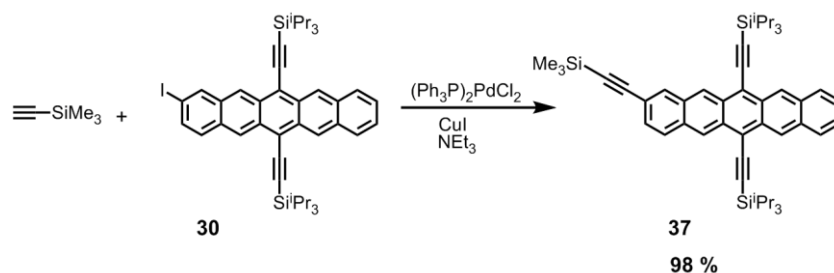
Emission:  $\lambda_{\max}^{598\text{nm}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 659 nm. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057; 2940; 2862; 2168; 1728; 1461; 1354; 1091; 994; 880; 743; 675; 579; 462. HR-FAB+:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc.: 799.4725, found: 799.4706, diff: -1.9 mmu,  $m/z$   $[\text{M}]^+$  calc.: 798.4652, found: 798.4662, diff: +1.0 mmu.

*Endo-isomer*:  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 600 MHz): 0.48-0.55 (ddd, 1H,  $J=2.70$  Hz,  $J=4.30$  Hz,  $J=11.61$  Hz); 1.18-1.45 (m, 44H); 1.79-1.87 (ddd, 1H,  $J=3.81$  Hz,  $J=9.36$  Hz,  $J=11.65$  Hz); 2.42-2.50 (m, 1H); 2.83 (bs, 1H); 3.01 (bs, 1H); 3.26-3.21 (t, 1H,  $J=9.00$  Hz); 3.37-3.41 (dd, 1H,  $J=6.45$  Hz,  $J=9.00$  Hz); 4.41-4.45 (d, 2H,  $J=2.80$  Hz); 6.01-6.05 (dd, 1H,  $J=2.89$  Hz,  $J=5.64$  Hz); 6.16-6.19 (dd, 1H,  $J=3.03$  Hz,  $J=5.80$  Hz); 7.34-7.38 (d, 1H,  $J=8.82$  Hz); 7.41-7.45 (m, 2H); 7.88-7.92 (d, 1H,  $J=8.80$  Hz); 7.96-7.99 (m, 2H); 8.1 (s, 1H); 9.23 (s, 1H); 9.24 (s, 1H); 9.30 (m, 2H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.76 (TIPS, CH); 19.13 (TIPS- $\text{CH}_3$ ); 19.15 (TIPS- $\text{CH}_3$ ); 29.36; 38.82; 42.37; 44.11; 49.56; 59.18; 74.28; 86.63; 87.46; 104.53; 107.47; 107.68; 118.61; 118.71; 120.17; 126.29; 126.30; 126.48; 126.50; 126.63; 128.16; 128.80; 128.94; 130.81, 130.82; 130.92; 130.98; 131.15; 131.53; 132.47; 132.49; 132.54; 132.61; 132.75; 136.70; 136.87; 137.41.

*Exo-isomer*:

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 300 MHz): 0.82-0.90 (m, 2H); 1.18-1.45 (m, 44H); 1.76-1.85 (m, 1H); 2.80 (bs, 1H); 2.86 (bs, 1H); 3.54-3.57 (t, 1H,  $J=9.05$  Hz); 3.71-3.74 (dd, 1H,  $J=6.31$  Hz,  $J=9.20$  Hz); 4.49 (bs, 2H); 6.08-6.10 (dd, 1H,  $J=2.91$  Hz,  $J=5.69$  Hz); 6.14-6.15 (dd, 1H,  $J=2.96$  Hz,  $J=5.90$  Hz); 7.34-7.38 (d, 1H,  $J=8.82$  Hz); 7.41-7.45 (m, 2H); 7.88-7.92 (d, 1H,  $J=8.80$  Hz); 7.96-7.99 (m, 2H); 8.1 (s, 1H); 9.23 (s, 1H); 9.24 (s, 1H); 9.30 (m, 2H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.76 (TIPS, CH); 19.13 (TIPS- $\text{CH}_3$ ); 19.15 (TIPS- $\text{CH}_3$ ); 29.85; 38.96; 41.69; 43.86; 45.20; 59.28; 75.18; 86.76; 87.33; 104.53; 107.47; 107.68; 118.61; 118.71; 120.12; 126.29; 126.30; 126.48; 126.50; 126.63; 128.16; 128.80; 128.94; 130.81, 130.82; 130.92; 130.98; 131.15; 131.53; 132.47; 132.49; 132.54; 132.61; 132.75; 136.70; 136.87; 137.38.

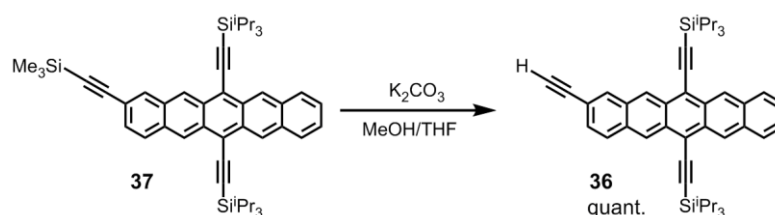
{2-[(trimethylsilyl)ethynyl]pentacene-6,13-diyl}diethyne-2,1-diyl}bis-(triopropan-2-ylsilane) **37**



Under  $\text{N}_2$  atmosphere the iodo-TIPS-pentacene **30** (540 mg, 0.70 mmol, 1.00 eq) and triethylamine (0.70 mL, 5.00 mmol, 7.00 eq) were dissolved in 18.0 mL anhydrous THF. After addition of bis(triphenylphosphine)palladium chloride (25.0 mg, 35.3  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq), copper iodide (40.0 mg, 212  $\mu\text{mol}$ , 0.30 eq.) and ethynyltrimethylsilane (0.50 mL, 3.54 mmol, 5.00 eq.) the reaction mixture was stirred for 24 h at ambient temperature. The reaction was quenched with 10.0 mL of water and the phases were separated. The organic layer was washed with 6M HCl and water and the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent evaporated. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether) to yield a blue waxy solid (507 mg, 98 %).

TLC, petrol ether:  $R_f = 0.23$ . Melting point:  $124^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 400 MHz): 0.35 (s, 9H, TMS); 1.37-1.45 (m, 42H, TIPS); 7.37-7.40 (m, 1H); 7.42-7.44 (m, 2H); 7.86-7.90 (m, 1H); 7.97-7.99 (m, 2H); 8.12 (s, 1H); 9.23 (s, 1H); 9.25 (s, 1H), 9.31 (s, 1H); 9.32 (s, 1H).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 100 MHz): 0.19 (TMS); 11.81 (TIPS, CH); 19.18 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 94.89; 96.43; 104.61; 105.87; 107.49; 107.74; 118.67; 118.79; 120.58; 126.30; 126.31; 126.51; 126.55; 126.71; 128.35; 128.83; 130.88; 130.92; 130.97; 131.06; 131.24; 131.59; 132.54; 132.55; 133.07. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3047; 2941; 2863; 2136; 2069; 1461; 1369; 1248; 1009; 840; 739; 675; 637; 582; 459. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 649 nm,  $\epsilon^{649\text{nm}} = 23000 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{599\text{nm}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 656 nm. DART+:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc.: 735.42322, found: 735.42218, diff: +1.0 mmu.

## [(2-ethynylpentacene-6,13-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis(tripropan-2-ylsilane)

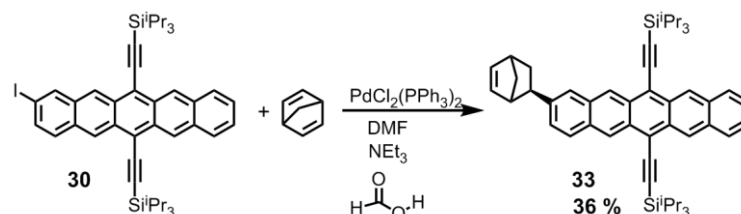
**36**

**37** (200 mg, 270  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) was dissolved in MeOH/THF (10.0 mL, 1:1 v/v), before  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (94.0 mg, 680  $\mu\text{mol}$ , 2.50 eq) was added. The mixture was stirred for 1.5 h and monitored by TLC. The reaction was diluted with PE, washed with saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution, brine, and  $\text{H}_2\text{O}$ . Concentration of the product and drying *in vacuo* gave deprotected **36** in sufficiently pure form and nearly quantitative yield (180 mg, >99 %).

TLC, petrol ether:  $R_f = 0.28$ . Melting point:  $>200^\circ\text{C}$  decomposition.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.36-1.45 (m, 42H, TIPS); 3.28 (s, 1H, alkine-H) 7.37-7.40 (m, 1H); 7.41-7.44 (m, 2H); 7.89-7.92 (m, 1H); 7.96-7.99 (m, 2H); 8.15 (bs, 1H); 9.25 (bs, 2H); 9.30 (bs, 2H).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 151 MHz): 11.80 (TIPS, CH); 19.14 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 19.15 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 78.86; 84.47; 104.55; 104.56; 107.58; 107.80; 118.69; 118.85; 119.54; 126.33; 126.35, 126.51; 126.55; 126.60; 126.84 128.08; 128.81; 128.82; 130.91; 129.05; 130.88; 130.90; 130.95; 131.08; 131.24; 131.42; 132.55; 132.58; 133.62. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3296 ( $\nu$  -  $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ); 3046; 2940; 2862; 2134; 1460; 1368; 1099; 878; 740; 675; 579; 457. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 648 nm,  $\epsilon^{648\text{nm}} = 25600 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ .

Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{597\text{nm}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 658 nm. DART+:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc.: 663.38369 found: 663.38378, diff: -0.1 mmu.

{2-[(bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)pentacene-6,13-diyl]diethyne-2,1-diyl}bis(tripropan-2-ylsilane) **33**

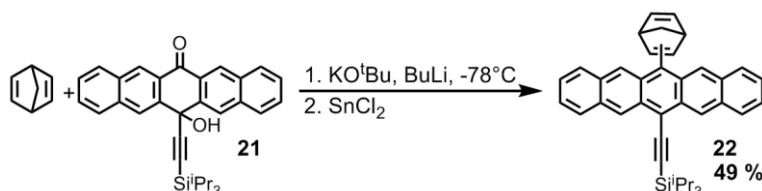


To **30** (200 mg, 261  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (18.4 mg, 26.1  $\mu\text{mol}$ , 0.10 eq) in a mixture of 2.00 mL DMF and 0.30 mL THF was added norbornadiene (82.1  $\mu\text{L}$ , 810  $\mu\text{mol}$ , 3.10 eq) and  $\text{NEt}_3$  (116  $\mu\text{L}$ , 837  $\mu\text{mol}$ , 3.20 eq) Formic acid (20.0  $\mu\text{L}$ , 536  $\mu\text{mol}$ , 2.05 eq) was added and the mixture was heated to  $50^\circ\text{C}$  for 3 h. The reaction

was quenched by adding 20 mL 10% HCl and 20 mL pentane. The organic phase was extracted two times with 20 mL 10 % HCl, and the combined aqueous layers washed twice with 20 mL pentane. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was further purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether) to yield **33** as a blue solid (69 mg, 36 %), racemate of *exo*-products.

TLC, petrol ether: R<sub>f</sub> = 0.33; Melting point: 137-141°C; <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 300 MHz): 1.37-1.45 (m, 42H, TIPS); 1.56(m, 1H); 1.71-1.79(m, 2H); 1.86-1.93 (ddd, 1H, J = 3.7 Hz, J = 4.7 Hz, J = 11.8 Hz); 2.85-2.90 (dd, 1H, J = 4.7 Hz, J = 8.7 Hz); 3.07 (bs, 1H); 3.13 (bs, 1H); 6.23-6.26 (dd, 1H, J = 2.9 Hz, J = 5.6 Hz); 6.34-6.37 (dd, 1H, J = 3.0 Hz, J = 5.6 Hz); 7.33-7.37 (m, 1H); 7.39-7.43 (m, 2H); 7.89-7.92 (m, 1H); 7.96-7.99 (m, 2H); 9.23 (bs, 1H); 9.25 (bs, 2H); 9.30 (bs, 2H). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 75 MHz): 11.83 (TIPS, CH); 19.15 (TIPS, CH<sub>3</sub>); 33.32; 42.68; 44.41; 46.08; 47.68; 104.91; 104.98; 107.06; 107.09; 118.17; 118.44; 124.21; 125.61; 125.96; 126.05; 126.09; 126.37, 126.42; 128.60; 128.81; 128.86; 130.60; 130.64; 130.76; 131.02; 131.51; 132.29; 132.37; 132.71; 137.44; 137.71; 143.92. IR (neat, v, cm<sup>-1</sup>): 3052; 2940; 2862; 2134; 1632; 1460; 1367; 994; 878; 740; 675; 578; 460. UV/Vis: λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 644 nm. Emission: λ<sub>max</sub><sup>594 nm</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 657 nm. DART+: m/z [M+H]<sup>+</sup> calc.: 731.44628 found: 731.44481, diff: -1.5 mmu.

{[13-(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)pentacen-6-yl]ethynyl}(tripropyl)silane **22**

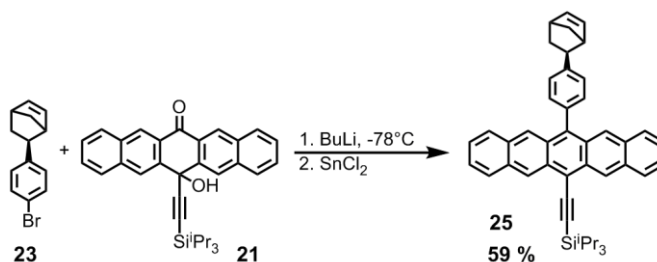


To a solution of norbornadiene (125 μL, 1.23 mmol, 3.00 eq) in dry THF (8.00 mL), *n*-BuLi (474 μL, 2.90 eq, 2.50 M in hexanes) was added under N<sub>2</sub> atmosphere at -78°C. The solution was warmed up to -30°C and was again cooled to -78°C, before the ketone **21** (200 mg, 408 μmol, 1.00 eq) was added as a solid. The resulting suspension was stirred for 4 h at r.t. under N<sub>2</sub> atmosphere. The reaction was quenched *via* addition of satd. aq. NH<sub>4</sub>Cl (15.00 mL) and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3·20 mL). The organic phases were combined, washed with brine (50 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent removed *in vacuo*. The resulting red solid was dissolved in THF (8.00 mL) and SnCl<sub>2</sub> (195 mg, 1.03 mmol, 2.50 eq.) was added. The solution was allowed to stir under N<sub>2</sub> for 5 h, before it was washed with water and brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the

solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether) to yield 109 mg (49 %) of a dark blue solid as racemic mixture.

TLC, petrol ether: R<sub>f</sub> = 0.18; Melting Point: 167-171°C <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 300 MHz): 1.37-1.45 (m, 21H, TIPS); 2.45-2.48 (m, 1H); 3.00-3.05 (m, 1H); 3.87 (bs, 1H); 4.14 (bs, 1H) 7.06-7.07 (m, 1H, alkene); 7.17-7.22 (m, 1H, alkene); 7.24-7.27 (m, 1H, alkene); 7.31-7.41 (m, 4H); 7.88 (d, 2H, J = 8.2 Hz); 7.95 (d, 2H, J = 8.2 Hz); 8.6 (bs, 1H); 9.31 (bs, 2H). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 75 MHz): 11.86 (TIPS, CH); 19.16 (TIPS, CH<sub>3</sub>); 52.27; 58.47; 74.50; 105.07; 105.19; 116.41; 125.39; 125.94; 126.43; 127.59; 128.72; 128.89; 131.21; 131.38; 132.14; 136.76; 143.30; 143.76; 143.89; 154.76. IR (neat, ν, cm<sup>-1</sup>): 3043; 2940; 2862; 2130; 1457; 1366; 994; 880; 861; 730; 661; 616; 455. UV/Vis: λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 631 nm, ε<sup>631nm</sup> = 11600 l\*(mol\*cm)<sup>-1</sup>. Emission: λ<sub>max</sub><sup>597 nm</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 687 nm. DART+: m/z [M+H]<sup>+</sup> calc.: 549.29720, found: 549.29610, diff: -1.1 mmu.

[(13-{4-[(bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl]phenyl)pentacen-6-yl]ethynyl}-  
(tripropyl)silane **25**

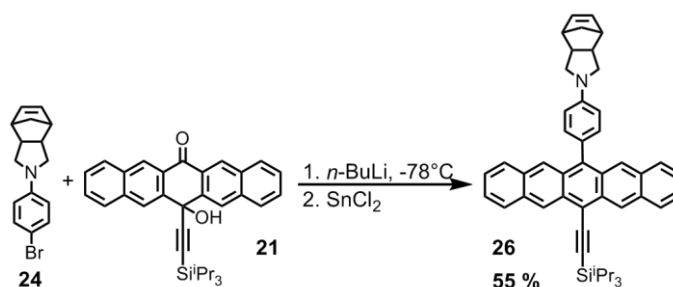


To a solution of 4-bromo-norbornenylbenzene **23** (400 mg, 1.61 mmol, 3.00 eq) in dry THF (10.0 mL), *n*-BuLi (621 μL, 2.90 eq, 2.50 M in hexanes) was added under N<sub>2</sub> atmosphere at -78°C. The solution was stirred for 45 min, before the ketone **21** (263 mg, 535 μmol, 1.00 eq) was added as a solid. The resulting suspension was stirred for 16 h at r.t. under N<sub>2</sub> atmosphere. The reaction was quenched *via* addition of satd. aq. NH<sub>4</sub>Cl (50 mL) and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3-20 mL). The organic phases were combined, washed with brine (50 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent removed under reduced pressure. The residue was dissolved in dry THF (8.00 mL) and tin chloride (304 mg, 1.60 mmol, 3.00 eq) was added. After 4 h the reaction was quenched *via* addition of water (10 mL) and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3-20 mL). The organic phases were combined, washed with brine (50 mL), dried (MgSO<sub>4</sub>), filtered, and the solvent removed *in vacuo*. Further purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, 1. Petrol ether, 2. petrol ether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 250/1) yielded 197 mg (59 %) of a dark blue solid as racemic mixture of *exo*-products.

TLC, petrol ether: R<sub>f</sub> = 0.10; Melting Point: >180°C decomposition; <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 300 MHz): 1.40-1.48 (m, 21H, TIPS); 1.59-1.62 (m, 1H); 1.82-1.87 (m, 2H); 1.97-2.04

(ddd, 1H,  $J = 3.7$  Hz,  $J = 4.5$  Hz,  $J = 11.8$  Hz); 2.95-3.00 (dd, 1H,  $J = 4.7$  Hz,  $J = 8.7$  Hz); 3.12 (bs, 1H); 3.17 (bs, 1H); 6.27-6.30 (dd, 1H,  $J = 2.9$  Hz,  $J = 5.6$  Hz); 6.38-6.41 (dd, 1H,  $J = 3.2$  Hz,  $J = 5.6$  Hz); 7.29-7.31 (m, 2H); 7.39-7.43 (m, 2H); 7.47-7.50 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz); 7.57-7.60 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz); 7.70-7.80 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz); 7.95-7.99 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz); 8.35 (bs, 2H); 9.39 (bs, 2H).  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 11.87 (TIPS, CH); 19.18 (TIPS,  $\text{CH}_3$ ); 34.10; 42.63; 44.01; 46.18; 46.18; 48.54; 105.27; 125.38; 125.86; 125.97; 126.55; 127.91; 128.67; 128.75; 128.87; 131.17; 131.52; 131.59; 132.07; 136.11; 137.58; 137.66; 138.75; 145.99. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3042; 2941; 2862; 2125; 1460; 1375; 1331; 1129; 992; 871; 829; 735; 623; 554; 455. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 624$  nm,  $\epsilon^{624 \text{ nm}} = 11900 \text{ l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{585 \text{ nm}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 673$  nm. DART+:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc.: 627.34415, found: 627.34270, diff: -1.4 mmu.

(3a*R*,7a*S*)-2-(4-{13-[(tripropylsilyl)ethynyl]pentacen-6-yl}phenyl)-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-1*H*-4,7-methanoisindole **26**

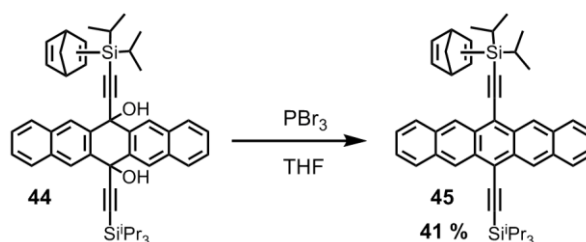


$n\text{-BuLi}$  (500  $\mu\text{L}$ , 3.00 eq, 2.50 M in hexanes) was added to a solution of *N*-(4'-bromphenyl)-norbornen-5,6-cis-pyrrolidin **24** (376 mg, 1.30 mmol, 3.10 eq) in dry THF (15.0 mL) under  $\text{N}_2$  atmosphere at  $-78^\circ\text{C}$ . The solution was stirred for 3 h, before a solution of the ketone (205 mg, 418  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in THF (4.00 mL) was added at  $-78^\circ\text{C}$ . The resulting suspension was allowed to warm to rt overnight. The reaction was quenched *via* addition of satd. aq.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 mL) and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3·20 mL). The organic phases were combined, washed with brine (100 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and the solvent removed under reduced pressure. Excess **24** was removed by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether/diethyl ether 4:1) to furnish a brown foam, which was used without further characterization. The foam was dissolved in dry THF (10 mL) and tin chloride (304 mg, 1.60 mmol, 3.00 eq) was added. After 4 h the reaction was quenched *via* addition of water (10 mL) and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3·20 mL). The organic phases were combined, washed with brine (100 mL), dried ( $\text{MgSO}_4$ ), filtered, and the solvent removed *in vacuo*. Further purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:1) yielded 152 mg (55 %) of a dark blue solid. Crystals were grown from DCM / MeOH (10:1) by slow evaporation of the solvents at  $8^\circ\text{C}$ .



TLC, petrol ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:1: R<sub>f</sub> = 0.26; Melting Point: 181-185°C; <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 600 MHz): 1.38-1.48 (m, 21H, TIPS); 1.59-1.62 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz); 1.68-1.70 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz); 3.07-3.10 (m, 4H); 3.19 (bs, 2H); 3.42 (m, 2H); 6.34 (s, 2H); 6.70-6.75 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz); 7.25-7.29 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz); 7.33-7.37 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz); 7.38-7.39 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz); 7.78-7.79 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz); 7.95-7.96 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz); 8.48 (bs, 2H); 9.35 (bs, 2H). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 75 MHz): 11.86 (TIPS, CH); 19.18 (TIPS, CH<sub>3</sub>); 45.85; 46.77; 51.02; 52.48; 104.77; 105.32; 112.02; 116.31; 125.14; 125.55; 125.70; 125.85; 127.10; 128.62; 128.98; 129.11; 131.33; 131.35; 132.03; 132.63; 136.19; 139.92; 147.45. IR (neat, ν, cm<sup>-1</sup>): 3044; 2936; 2860; 2128; 1606; 1516; 1466; 1366; 1188; 876; 738; 658; 551; 461. UV/Vis: λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 627 nm, ε<sup>627 nm</sup> = 10800 l·(mol·cm)<sup>-1</sup>. DART+: *m/z* [M+H]<sup>+</sup> calc.: 668.37070, found: 668.37071, diff: 0.0 mmu.

bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl(dipropan-2-yl){13-[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]pentacen-6-yl}ethynylsilane **45**

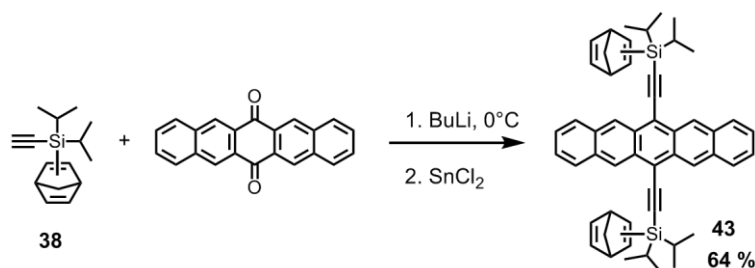


In a flame-dried round bottom flask cooled under nitrogen the diol **44** (85.0 mg, 118 μmol, 1.00 eq) was dissolved in 1.00 mL of dry THF. To this solution PBr<sub>3</sub> (44.0 μL, 472 μmol, 4.00 eq) was added before it was stirred at r.t. for 4 h. The reaction was quenched at 0°C by addition of water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2·10 mL). The organic phases were combined, washed with brine (30 mL), dried (MgSO<sub>4</sub>), filtered, and the solvent removed *in vacuo*. Further purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether) yielded 35 mg (41 %) of a dark blue solid as racemate. Crystals were grown from DCM / MeOH (10:1) by slow evaporation of the solvents at 8°C.

TLC, petrol ether: R<sub>f</sub> = 0.16. Melting point: >185°C decomposition. <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 400 MHz): 1.24-1.27 (m, 7H, *iso*-propyl) 1.39- 1.46(m 29H, *iso*-propyl+TIPS); 2.04-2.05 (m, 1H); 2.10-2.11 (m, 1H); 3.79 (bs, 1H); 4.08 (bs, 1H); 6.76-6.80 (dd, 1H, *J* = 3.3 Hz, *J* = 4.9 Hz); 6.85-6.89 (dd, 1H, *J* = 3.1 Hz, *J* = 4.9 Hz); 7.40-7.44 (m, 4H); 7.57-7.58 (d, 1H, *J* = 2.8 Hz); 7.95-8.00 (m, 4H); 9.30 (s, 2H); 9.31 (s, 2H). <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR, CDCl<sub>3</sub> (δ, 75 MHz): 11.88 (TIPS, CH); 12.37 (*iso*-propyl, CH), 12.49 (*iso*-propyl, CH); 18.49 (*iso*-propyl, CH<sub>3</sub>); 18.56 (*iso*-propyl, CH<sub>3</sub>); 18.60 (*iso*-propyl, CH<sub>3</sub>); 19.16 (TIPS, CH<sub>3</sub>); 52.67; 55.04; 74.71; 104.80; 104.88; 106.24; 107.45; 118.37; 118.69; 126.18; 126.21; 126.44;

126.51; 128.81; 128.85; 130.80; 130.83; 132.47; 132.49; 142.44; 143.58; 148.98; 158.66. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3046; 2939; 2861; 2131; 1540; 1460; 1367; 1298; 1137; 1106; 876; 740; 662; 520; 457. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 643 nm,  $\epsilon^{643 \text{ nm}}$  = 27600  $\text{l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\text{max}}^{593 \text{ nm}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 654 nm.

(pentacene-6,13-diyl-diethyne-2,1-diyl)bis[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl-(dipropan-2-yl)silane] **43**

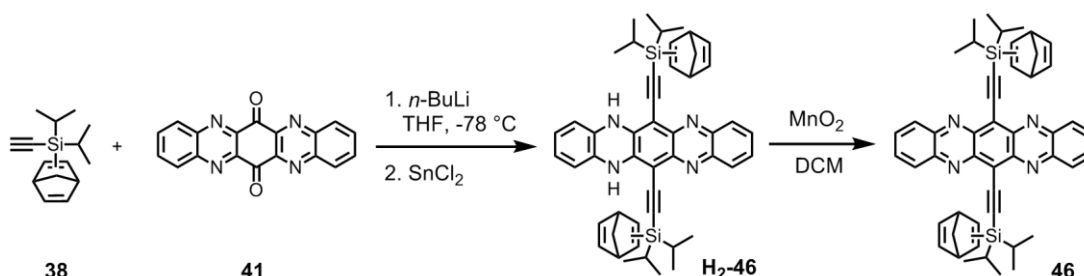


At 0°C Norbornadienyl-DIPS-acetylene **38** (600 mg, 2.60 mmol, 4.00 eq) was dissolved in 2.00 mL of dry THF under nitrogen, followed by *n*-BuLi (1 mL, 2.5 M in hexane, 2.6 mmol, 4 eq) and the mixture was stirred 30 min at r.t. Then pentacene quinone (200 mg, 649  $\mu\text{mol}$  1 eq) and 2 mL of THF were added and stirring at room temperature continued for 6 h. The reaction was quenched by addition of water and extracted with dichloromethane (2·20 mL). The combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and the solvent removed *in vacuo*. The crude diol was dissolved in 5 mL of dry THF and  $\text{SnCl}_2$  (250 mg, 1.32 mmol, 2.03 eq) was added. After 3.5 h the solution was diluted with 20 mL of dichloromethane, washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and the solvent removed *in vacuo*. Further purification was performed using column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petrol ether) to yield 303 mg (64 %) of a dark blue solid as mixture of racemate and *meso*-product. Crystals were grown from DCM / MeOH (10:1) by slow evaporation of the solvents at 8°C.

TLC, petrol ether:  $R_f$  = 0.13. Melting point: >180°C decomposition.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.24-1.27 (m, 12H, *iso*-propyl) 1.34- 1.46(m 16H, *iso*-propyl); 2.04-2.05 (m, 2H); 2.10-2.14 (m, 2H); 3.80 (bs, 2H); 4.08 (bs, 2H); 6.77-6.82 (dd, 2H,  $J$  = 3.3 Hz,  $J$  = 5.1 Hz); 6.86-6.90 (dd, 2H,  $J$  = 3.3 Hz,  $J$  = 5.0 Hz); 7.41-7.46 (m, 4H); 7.57-7.60 (d, 2H,  $J$  = 2.9 Hz); 7.97-8.01 (m, 4H); 9.32 (s, 4H).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 12.31 (*iso*-propyl, CH), 12.43 (*iso*-propyl, CH); 18.47 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 18.48 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 18.54 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 18.58 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 52.63; 54.97; 74.72; 104.70; 106.27; 118.47; 126.22; 126.45; 128.81; 130.76; 132.44; 142.45; 143.55; 148.87; 158.70. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052; 2934; 2860; 2131; 1540; 1459; 1367; 1297; 1005; 868; 731; 695; 663; 631; 583; 526; 459.

UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 643 nm,  $\epsilon^{643 \text{ nm}} = 27600 \text{ l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\max}^{593 \text{ nm}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 654 nm. DART+:  $m/z$  [M+H]<sup>+</sup> calc.: 735.38368, found: 735.38207, diff: 1.6 mmu.

6,13-bis[[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl(dipropyl)silyl]ethynyl]-  
quinoxalino[2,3-*b*]phenazine **46**



To a flame-dried round bottom flask cooled under nitrogen at 0°C was added 20 mL of dry THF. Norbornadienyl-DIPS-acetylene (800 mg, 3.47 mmol, 5.00 eq) was added, followed by ethyl-grignard (3.4 mL, 0.80 M in THF, 2.43 mmol, 3.50 eq) and the mixture was stirred 1 h at room temperature. Then tetraazapentacene quinone (217 mg, 695  $\mu\text{mol}$  1.00 eq) and 2.00 mL of THF were added and stirring at room temperature continued for 15 h. The reaction mixture was filtered and used without further purification. SnCl<sub>2</sub> (657 mg, 3.47 mmol, 5.00 eq) and 1.00 mL of concentrated hydrochloric acid were added. The resulting blue reaction mixture was stirred overnight before 10.0 mL of water were added. The layers were separated, the aqueous phase was extracted with DCM (60 mL), the combined organic phases washed with water (3·20.0 mL) and neutralized with NaOH (aq.) and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under vacuum and the crude product was purified by a short column (SiO<sub>2</sub>, first petrol ether, then diethyl ether) to yield **H<sub>2</sub>-46** as a dark red solid. **H<sub>2</sub>-46** was dissolved in 10 mL of DCM and activated MnO<sub>2</sub> (543 mg, 6.24 mmol, 9.00 eq) was added. The reaction mixture was filtered after 3 h and the solvent was removed under reduced pressure. After purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petrol ether → petrol ether / diethyl ether 20:1) to yield 46 mg (9%) of **46** as a dark green solid as mixture of racemate and *meso*-product. Crystals of **46** were grown from toluene solution by slow evaporation of the solvent at 8°C.

*Analytical data for H<sub>2</sub>-46:*

TLC, petrol ether / DCM 2:1: R<sub>f</sub> = 0.36; Melting point: 159-164°C; <sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , 300 MHz): 1.17-1.34 (m, 28H, *iso*-propyl); 1.96-2.05 (m, 4H); 3.74 (bs, 2H); 3.96 (bs, 2H); 6.44-6.47 (dd, 2H, *J* = 3.5 Hz, *J* = 5.8 Hz); 6.73-6.82 (m, 6H); 7.07 (bs, 2H); 7.50-7.51 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz); 7.52-7.55 (m, 2H); 7.90-7.94 (m, 2H). IR (neat,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3380 ( $\nu$  - N-H);

3059; 2940; 2861; 2139; 1575; 1448; 1099; 1015; 881; 748; 730; 699; 533; 458. UV/Vis:  $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 536 \text{ nm}$ ,  $\epsilon^{536 \text{ nm}} = 31700 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\max}^{499 \text{ nm}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 551 \text{ nm}$ ; DART+:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc.: 741.38032, found: 741,38191, diff: 1.6 mmu.

*Analytical data for 46:*

TLC, petrol ether / diethyl ether 20:1:  $R_f = 0.28$ . Melting point: 126-131°C.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 300 MHz): 1.24-1.27 (m, 12H, *iso*-propyl); 1.33- 1.40 (m 16H, *iso*-propyl); 2.00-2.02 (m, 2H); 2.06-2.08 (m, 2H); 3.77 (bs, 2H); 4.15 (bs, 2H); 6.73-6.75 (dd, 2H,  $J = 3.1 \text{ Hz}$ ,  $J = 5.0 \text{ Hz}$ ); 6.86-6.90 (dd, 2H,  $J = 3.1 \text{ Hz}$ ,  $J = 4.9 \text{ Hz}$ ); 7.69-7.70 (d, 2H,  $J = 2.8 \text{ Hz}$ ); 7.82-7.95 (m, 4H); 8.23-8.25 (m, 4H).  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 75 MHz): 12.46 (*iso*-propyl, CH), 12.53 (*iso*-propyl, CH); 18.44 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 18.44 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 18.54 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 18.56 (*iso*-propyl,  $\text{CH}_3$ ); 52.64; 54.97; 74.59; 103.15; 111.51; 123.15; 130.76; 132.25; 142.31; 143.03; 143.83; 145.72; 148.88; 158.77. IR (neat,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064; 2938; 2860; 2160; 1540; 1526; 1456; 1382; 1298; 1111; 1019; 880; 747; 667; 637; 586; 535. UV/Vis:  $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 678 \text{ nm}$ ,  $\epsilon^{678 \text{ nm}} = 14600 \text{ l}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Emission:  $\lambda_{\max}^{624 \text{ nm}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 698 \text{ nm}$ . HR-ESI:  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc.: 739.36468, found: 739.36503, diff: 0.4 mmu.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.dke.de/de/std/innovationsplattform/seiten/organischeelektronik.aspx>, DKE - Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE, **2014**.
- [2] <http://www.innovationlab.de/de/forschung/uebersicht/>, **2014**.
- [3] [http://magazine.merckgroup.com/en/innovation/printable\\_OLEDs/InnovationLab1.html](http://magazine.merckgroup.com/en/innovation/printable_OLEDs/InnovationLab1.html), **2014**.
- [4] B. Kang, W. H. Lee, K. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2302-2315.
- [5] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- [6] O. W. Webster, *Science* **1991**, *251*, 887-893.
- [7] J. Wang, C. Lu, T. Mizobe, M. Ueda, W.-C. Chen, T. Higashihara, *Macromolecules* **2013**.
- [8] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1832-1908.
- [9] R. H. Grubbs, in *Handbook of Metathesis*, Vol. 3, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [10] C. Wöll, *Organic electronics: structural and electronic properties of OFETs*, Wiley-VCH Verlag, **2009**.
- [11] H. Klauk, *Organic electronics: materials, manufacturing and applications*, Wiley-VCH, **2006**.
- [12] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451.
- [13] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296-1323.
- [14] H. Sirringhaus, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2014**, *26*, 1319-1335.
- [15] Y. Zhao, Y. Guo, Y. Liu, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2013**, *25*, 5372-5391.
- [16] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, Taylor & Francis, **2004**.
- [17] J.-P. Hong, A.-Y. Park, S. Lee, J. Kang, N. Shin, D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, -.
- [18] S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2009**, *21*, 1407-1433.
- [19] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 605-625.
- [20] Y. Diao, B. C. K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 665-671.
- [21] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120.
- [22] D. Lehnherr, A. R. Waterloo, K. P. Goetz, M. M. Payne, F. Hampel, J. E. Anthony, O. D. Jurchescu, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3660-3663.
- [23] F. Zhang, C. Melzer, A. Gassmann, H. v. Seggern, T. Schwalm, C. Gawrisch, M. Rehahn, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 888-896.
- [24] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 1535-1539.
- [25] F. Würthner, R. Schmidt, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 793-797.
- [26] S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 452-461.

- [27] W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071-15082.
- [28] C. Tonshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125-4128.
- [29] F. P. A. Fabbiani, D. R. Allan, S. Parsons, C. R. Pulham, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2006**, *62*, 826-842.
- [30] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 289-290.
- [31] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- [32] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- [33] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
- [34] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810-3821.
- [35] J. R. Lakowicz, in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3 ed., Springer, **2007**.
- [36] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4891-4946.
- [37] N. Nijegorodov, V. Ramachandran, D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* **1997**, *53*, 1813-1824.
- [38] J. S. Jung, E. H. Cho, S. Jo, K. H. Kim, D. H. Choi, J. Joo, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2204-2209.
- [39] B. Shaik, J. H. Park, T. K. An, Y. R. Noh, S. B. Yoon, C. E. Park, Y. J. Yoon, Y.-H. Kim, S.-G. Lee, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 8191-8198.
- [40] J.-H. Park, D. H. Lee, H. Kong, M.-J. Park, I. H. Jung, C. E. Park, H.-K. Shim, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 820-830.
- [41] B. D. Lindner, Y. Zhang, S. Hofle, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz, M. Hamburger, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5718-5724.
- [42] D. A. da Silva Filho, E. G. Kim, J. L. Brédas, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2005**, *17*, 1072-1076.
- [43] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399-3412.
- [44] J. E. Anthony, *Chem Rev* **2006**, *106*, 5028-5048.
- [45] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 157406.
- [46] S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245-4248.
- [47] M. S. Khan, M. R. A. Al-Mandhary, M. K. Al-Suti, F. R. Al-Battashi, S. Al-Saadi, B. Ahrens, J. K. Bjernemose, M. F. Mahon, P. R. Raithby, M. Younus, N. Chawdhury, A. Kohler, E. A. Marseglia, E. Tedesco, N. Feeder, S. J. Teat, *Dalton Trans.* **2004**, 2377-2385.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] X. Xu, B. Shan, S. Kalytchuk, M. Xie, S. Yang, D. Liu, S. V. Kershaw, Q. Miao, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 12828-12831.
- [51] S. Miao, S. M. Brombosz, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339-7344.

- [52] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724-6746.
- [53] S.-W. Rhee, D.-J. Yun, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5437-5444.
- [54] V. De Renzi, R. Rousseau, D. Marchetto, R. Biagi, S. Scandolo, U. del Pennino, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*.
- [55] B. Bröker, R. P. Blum, J. Frisch, A. Vollmer, O. T. Hofmann, R. Rieger, K. Müllen, J. P. Rabe, E. Zojer, N. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 243303.
- [56] 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.
- [57] C. Wang, Z. Liang, Y. Liu, X. Wang, N. Zhao, Q. Miao, W. Hu, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15201-15204.
- [58] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1701-1705.
- [59] Y. Shu, Y.-F. Lim, Z. Li, B. Purushothaman, R. Hallani, J. E. Kim, S. R. Parkin, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chemical Science* **2011**, *2*, 363-368.
- [60] C. R. Swartz, S. R. Parkin, J. E. Bullock, J. E. Anthony, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163-3166.
- [61] D. Lehnerr, R. R. Tykwinski, *Materials* **2010**, *3*, 2772-2800.
- [62] S. Tokito, K.-H. Weifurtner, H. Fujikawa, T. Tsutsui, Y. Taga, *Proc. SPIE-Int. Opt. Soc. Eng.* **2001**, *4105*, 69-74.
- [63] T. Okamoto, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308-10309.
- [64] T. Okamoto, Y. Jiang, H. A. Becerril, S. Hong, M. L. Senatore, M. L. Tang, M. F. Toney, T. Siegrist, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7078-7081.
- [65] Y. Jiang, S. Hong, J. H. Oh, R. Mondal, T. Okamoto, E. Verploegen, M. F. Toney, M. D. McGehee, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4356-4363.
- [66] D. Lehnerr, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4583-4586.
- [67] D. Lehnerr, J. Gao, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5017-5024.
- [68] D. Lehnerr, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11449-11461.
- [69] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327-3329.
- [70] A. W. Anderson, M. G. Merckling, *Chem. Abstr.* **1955**, *50*, 3008i.
- [71] J. C. Mol, J. A. Moulijn, C. Boelhouwer, *Chem. Comm.* **1968**, 633-633.
- [72] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Macromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- [73] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem Rev* **2010**, *110*, 1746-1787.
- [74] R. H. Grubbs, *Vol. 1-3*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p. 313.
- [75] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127-132.
- [76] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [77] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- [78] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- [79] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 39-45.
- [80] Nobelprize.org, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/).
- [81] P. A. Patton, C. P. Lillya, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1266-1268.
- [82] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287-2311.
- [83] U. H. F. Bunz, D. Mäker, M. Porz, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 886-910.
- [84] H. D. Verkruijse, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 66-68.

- [85] P. Mayo, W. Tam, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9527-9540.
- [86] R. F. Cunico, *J. Org. Chem* **1971**, *36*, 929-932.
- [87] M. S. Newman, R. W. Addor, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3789-3793.
- [88] T.-Y. Luh, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *46*, 378-389.
- [89] D. Lehnherr, J. Gao, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4779-4782.
- [90] D. Lehnherr, A. H. Murray, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6190-6194.
- [91] A. M. Harned, H. S. He, P. H. Toy, D. L. Flynn, P. R. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 52-53.
- [92] W. Y. Lin, H. W. Wang, Z. C. Liu, J. Xu, C. W. Chen, Y. C. Yang, S. L. Huang, H. C. Yang, T. Y. Luh, *Chem.-Asian J.* **2007**, *2*, 764-774.
- [93] M. Porz, F. Paulus, S. Höfle, T. Lutz, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1611-1617.
- [94] U. H. F. Bunz, K. Seehafer, M. Bender, M. Porz, *Chem. Soc. Rev.* **2015**.
- [95] R. H. Lambeth, S. J. Pederson, M. Baranoski, A. M. Rawlett, *J Polym Sci Pol Chem* **2010**, *48*, 5752-5757.
- [96] R. A. Bissell, E. Calle, A. P. de Silva, S. A. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, J.-L. Habib-Jiwan, S. L. A. Peiris, R. A. D. D. Rupasinghe, T. K. Shantha, D. Samarasinghe, K. R. A. S. Sandanayake, J.-P. Soumillion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1559-1564.
- [97] J. Herbich, A. Kapturkiewicz, *Chem. Phys.* **1991**, *158*, 143-153.
- [98] J. Herbich, A. Kapturkiewicz, *Chem. Phys.* **1993**, *170*, 221-233.
- [99] D. Sparfel, F. Gobert, J. Rigaudy, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2225-2235.
- [100] F. Paulus, *Laufende Dissertation, Universität Heidelberg* **2014**.
- [101] C. H. Cheung, K. K. Tsung, K. C. Kwok, S. K. So, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 083307-083303.
- [102] N. Vets, M. Smet, W. Dehaen, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7287-7289.
- [103] G. M. Badger, R. Pettit, *J. Chem.Soc. (Resumed)* **1951**, 3211-3215.
- [104] M. Watanabe, K.-Y. Chen, Y. J. Chang, T. J. Chow, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606-1615.
- [105] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
- [106] T. Karatsu, R. Hazuku, M. Asuke, A. Nishigaki, S. Yagai, Y. Suzuri, H. Kita, A. Kitamura, *Org. Electron.* **2007**, *8*, 357-366.
- [107] M. Porz, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5962-5965.
- [108] D. Eaton, S. Parkin, J. Anthony, *Cambridge Crystallographic Data Centre* **2013**, CCDC 962667.
- [109] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114-6127.
- [110] C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16240-16247.
- [111] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, A. Wakisaka, T. Ono, T. Sonoda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6088-6096.
- [112] S. Tsuzuki, A. Wakisaka, T. Ono, T. Sonoda, *Chemistry* **2012**, *18*, 951-960.
- [113] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys.Chem.* **1996**, *100*, 7384-7391.
- [114] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617-8636.
- [115] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 2367-2371.

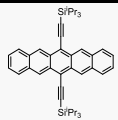
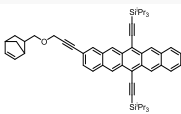
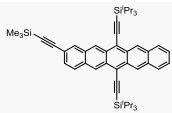
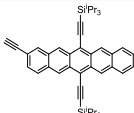


- [116] D. Venkataraman, S. Yurt, B. H. Venkatraman, N. Gavvalapalli, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 947-958.
- [117] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [118] Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio, Jr., R. C. Lochan, T. Wang, G. J. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. Van Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C. P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. Woodcock, 3rd, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer, 3rd, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. Gill, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3172-3191.
- [119] B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H. J. Himmel, U. H. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8588-8591.
- [120] A. Kiriazis, G. Boije af Gennäs, V. Talman, E. Ekokoski, T. Ruotsalainen, I. Kylänlahti, T. Ruffer, G. Wissel, H. Xhaard, H. Lang, R. K. Tuominen, J. Yli-Kauhaluoma, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8665-8670.
- [121] D. Dini, M. J. F. Calvete, M. Hanack, R. G. S. Pong, S. R. Flom, J. S. Shirk, *J. Phys Chem. B* **2006**, *110*, 12230-12239.
- [122] S. V. Kovalenko, S. Peabody, M. Manoharan, R. J. Clark, I. V. Alabugin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2457-2460.
- [123] T. Wenderski, K. M. Light, D. Ogrin, S. G. Bott, C. J. Harlan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6851-6853.

## 7 Anhang

### 7.1 Optische Daten

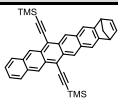
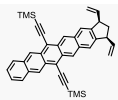
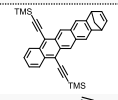
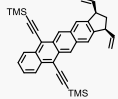
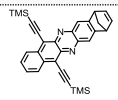
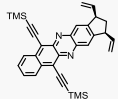
**Tabelle 7.1:** Optische Daten von TIPS-Pentacen (TIPS-Pn) und den Ethinyl-TIPS-pentacenen **34**, **36** und **37**.

		Absorption [nm] <sup>a)</sup>	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Emission [nm]
TIPS-Pn		642	$20 \cdot 10^3$ <sup>c)</sup>	651
<b>34</b>		650	$28 \cdot 10^3$	658
<b>37</b>		649	$23 \cdot 10^3$	656
<b>36</b>		648	$26 \cdot 10^3$	658

<sup>a)</sup> Die angegebenen Wellenlängen bezeichnen das energieärmste Maximum. <sup>b)</sup> Der Extinktionskoeffizient gilt für die in der Tabelle genannten Maxima. <sup>c)</sup>  $\epsilon$  aus <sup>[31]</sup>

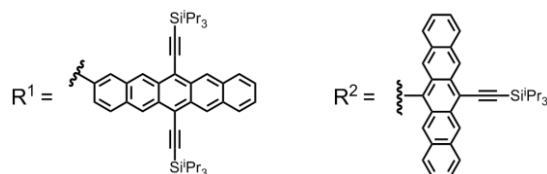
### 7.2 Orbitalenergien aus quantenchemischen Rechnungen

**Tabelle 7.2:** Berechnete Grenzorbitalenergien der Monomere **32'**, **51'** und **52'** sowie einer Wiederholungseinheit der Polymere **P1'**, **P6'** und **P7'** (DFT, B3LYP 6-311+G\*\*, Spartan '10, TMS = Trimethylsilyl, TIPS durch TMS ersetzt zur einfacheren Berechnung).

		$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	Lücke [eV]
<b>32'</b>		-4.87	-2.90	1.97
<b>P1'</b>		-4.88	-2.97	1.91
<b>51'</b>		-5.09	-2.65	2.44
<b>P6'</b>		-5.10	-2.74	2.36
<b>52'</b>		-5.46	-3.05	2.41
<b>P7'</b>		-5.48	-3.17	2.31

## 7.3 Elektrochemische Daten

**Tabelle 7.3:** Elektrochemische Daten der Ethynylpentacene, sowie der Pentacenmonomere und Polymere.



		$E^{0/+1}$ [V]	$E^{0/-1}$ [V]	$E_{\text{HOMO, exp}}$ [eV] <sup>a)</sup>	$E_{\text{LUMO, exp}}$ [eV] <sup>a)</sup>	$\Delta E_{\text{CV}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{opt}}$ [eV] <sup>b)</sup>
34		0.5	-1.3	-5.6	-3.8	1.8	1.9
37		0.5	-1.4 -1.8	-5.6	-3.7 -3.3	1.9	1.9
36		0.5	-1.3 -1.8	-5.6	-3.8 -3.3	1.8	1.9
P1		0.5	-1.6	-5.2	-3.5	1.7	1.8
32		0.5	-1.6	-5.2	-3.5	1.7	1.9
P2		0.3	-1.5	-5.4	-3.6	1.8	1.8
33		0.4	-1.5	-5.5	-3.6	1.9	1.8
P3		0.3	-1.7	-5.4	-3.4	2.0	1.9
22		0.3	-1.7	-5.4	-3.4	2.0	1.8
P4		0.2	-1.7	-5.3	-3.4	1.9	1.9
25 <sup>c)</sup>		0.2	-1.7	-5.3	-3.4	1.9	1.9
P5b <sup>c)</sup>		0.2	-1.5	-5.3	-3.6	1.7	1.8
		0.5		-5.6			
26		0.2	-1.7	-5.3	-3.4	1.9	1.9
		0.6		-5.7			

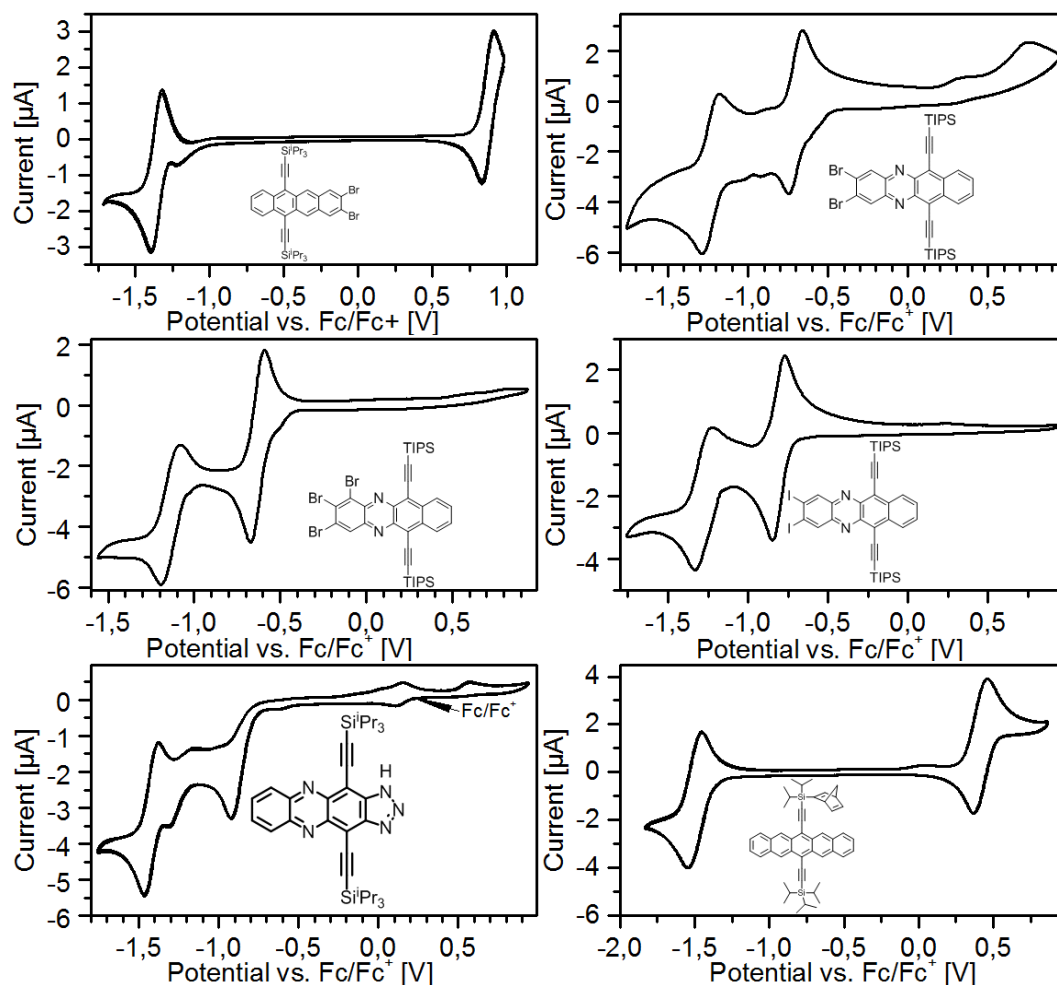
<sup>a)</sup> in DCM, Au-Elektrode, externe Referenz Fc/Fc<sup>+</sup> mit -5.1 eV als Referenzpotential.<sup>[115]</sup> <sup>b)</sup> Aus dem Onset der Absorption berechnet, <sup>c)</sup> Mit Pt-Elektrode gemessen.

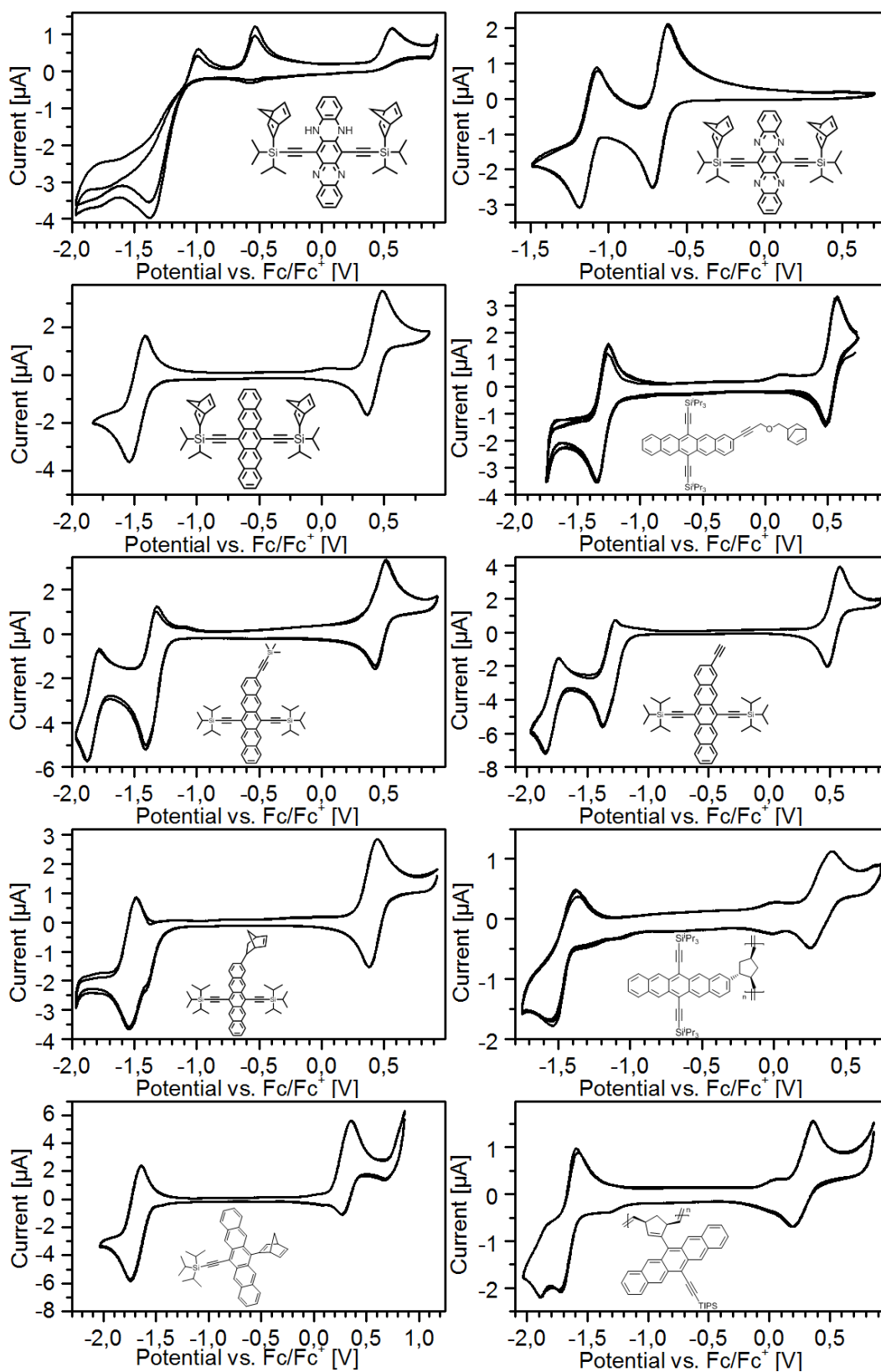
**Tabelle 7.4:** Elektrochemische Daten der Diisopropylbornadienylsilylethynyl-substituierten Pentacene.

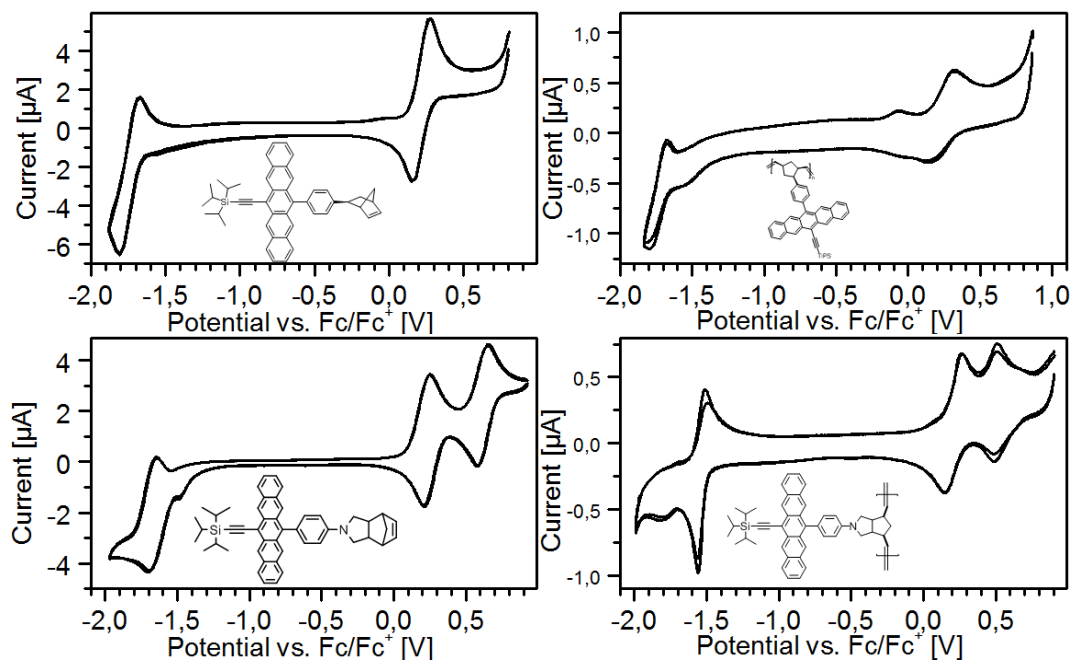
	$E^{0/+1}$ [V]	$E^{0/-1}$ [V]	$E_{\text{HOMO, exp}}$ [eV] <sup>a)</sup>	$E_{\text{LUMO, exp}}$ [eV] <sup>a)</sup>	$\Delta E^{\text{CV}}$ [eV]	$\Delta E^{\text{opt}}$ [eV] <sup>b)</sup>
TIPS-Pn <sup>[32]</sup>	0.0	-1.7	-5.1	-3.4	1.7	1.8
45	0.1	-1.8	-5.2	-3.3	1.9	1.9
43	0.1	-1.8	-5.2	-3.3	1.9	1.9
TIPS-TAP <sup>[24]</sup>	-	-0.8	-	-4.3	-	1.7
46	-	-1.1	-	-4.0	-	1.7
		-0.7		-4.4		

<sup>a)</sup> in DCM, Au-Elektrode, externe Referenz Fc/Fc<sup>+</sup> mit -5.1 eV als Referenzpotential.<sup>[115]</sup> <sup>b)</sup> Aus dem Onset der Absorption berechnet, <sup>c)</sup> Mit Pt-Elektrode gemessen.

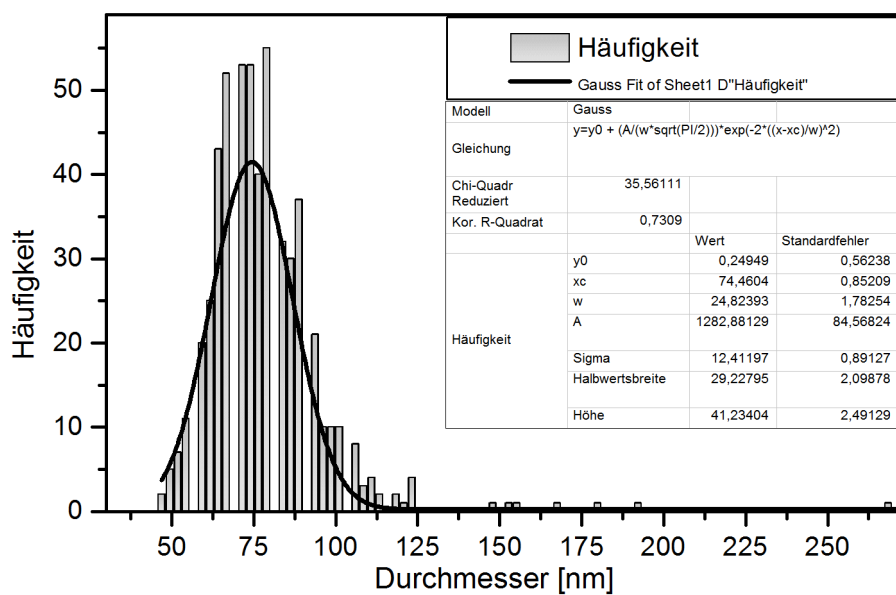
**Abbildung 7.1:** Cyclovoltammogramme der in dieser Arbeit genannten Verbindungen, soweit nicht im entsprechenden Kapitel gezeigt:





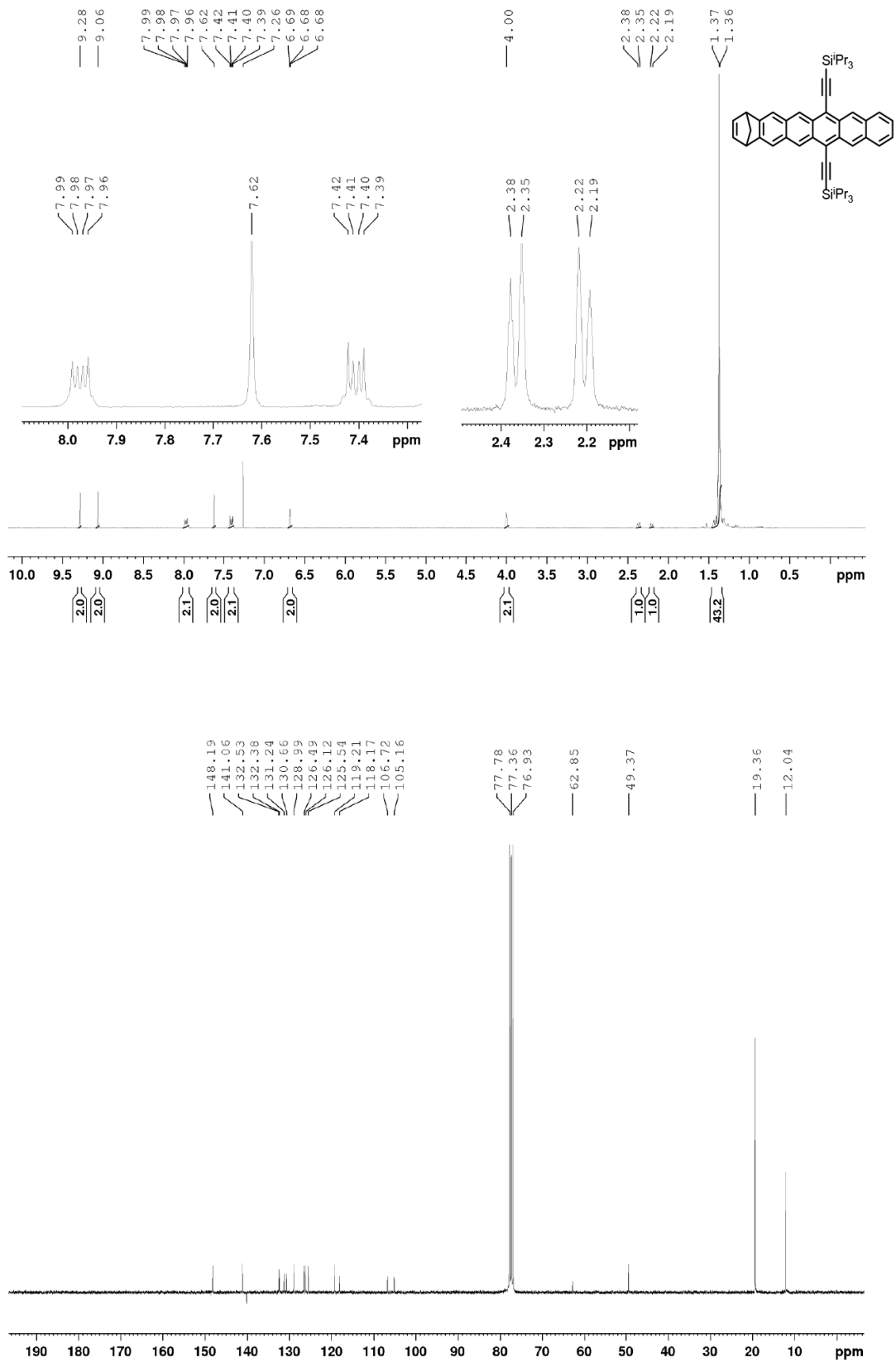


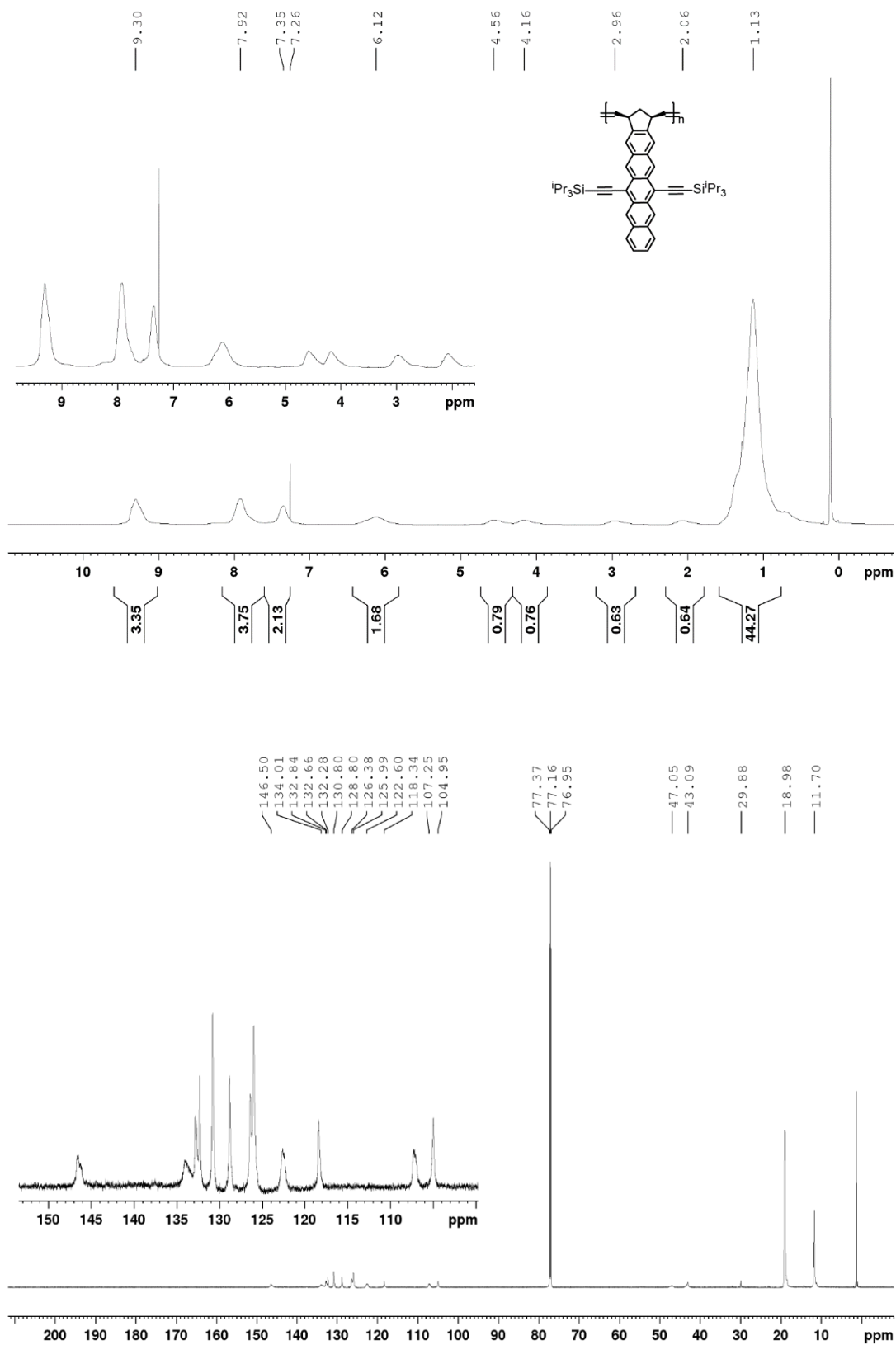
## 7.4 Größenverteilung P5b



**Abbildung 7.2:** Verteilung der Kugelgrößen von **P5b** und Gauss-Anpassung mit OriginPro 9.0.0G.

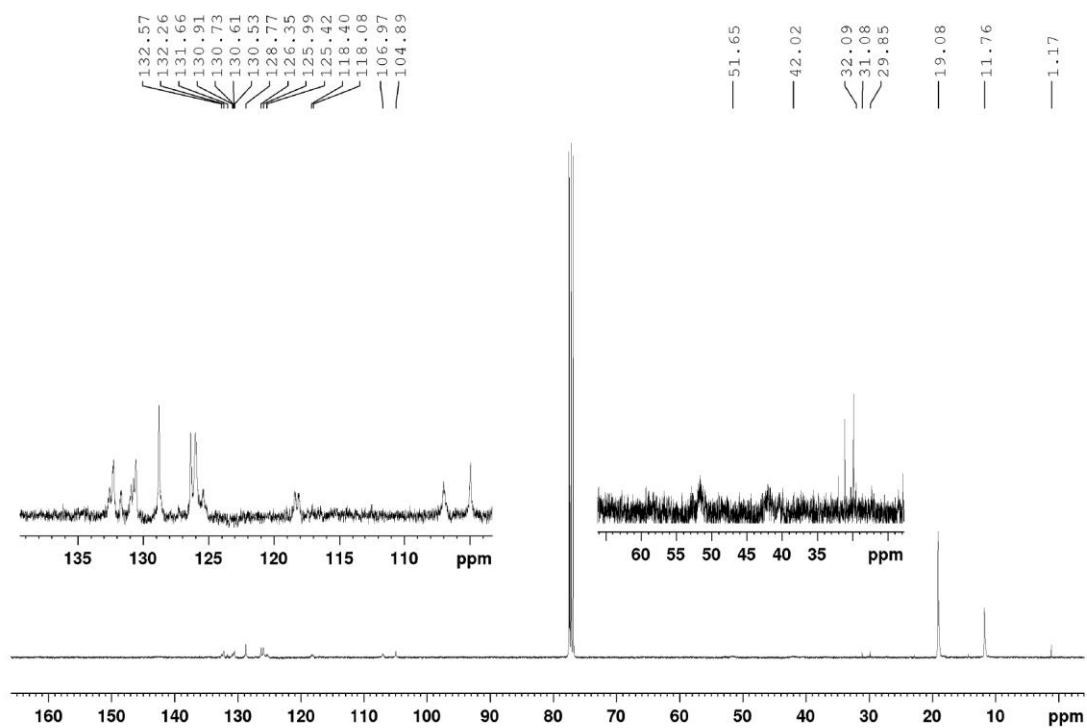
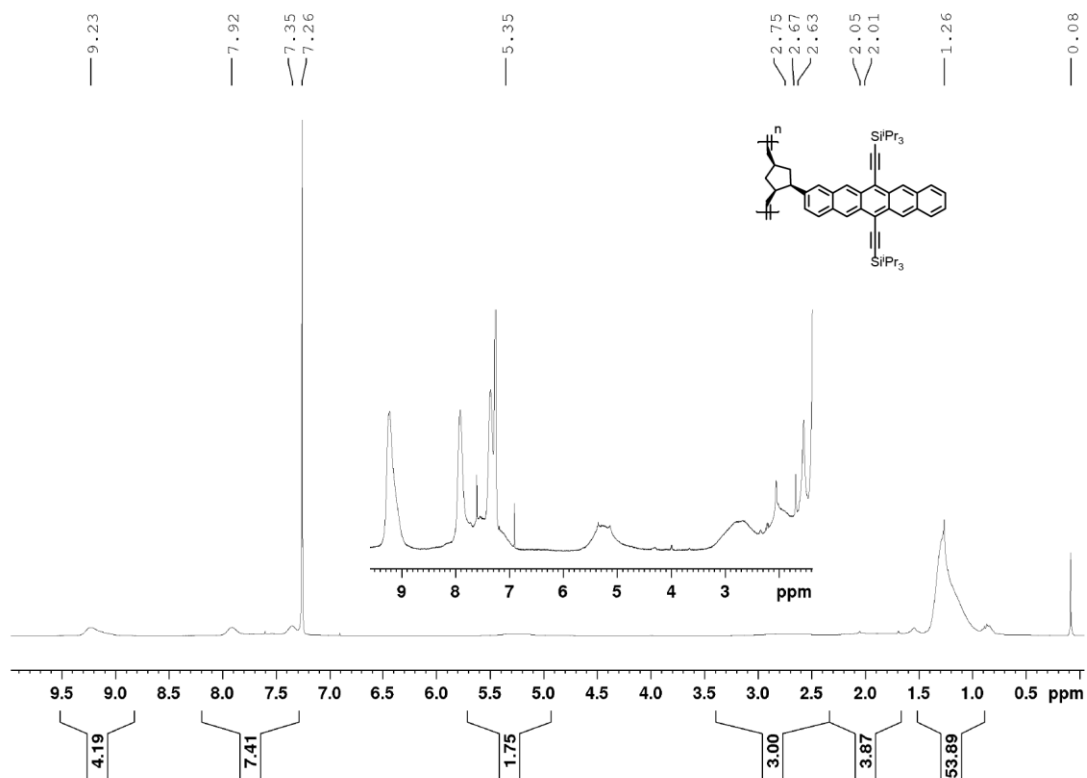
## 7.5 NMR-Spektren

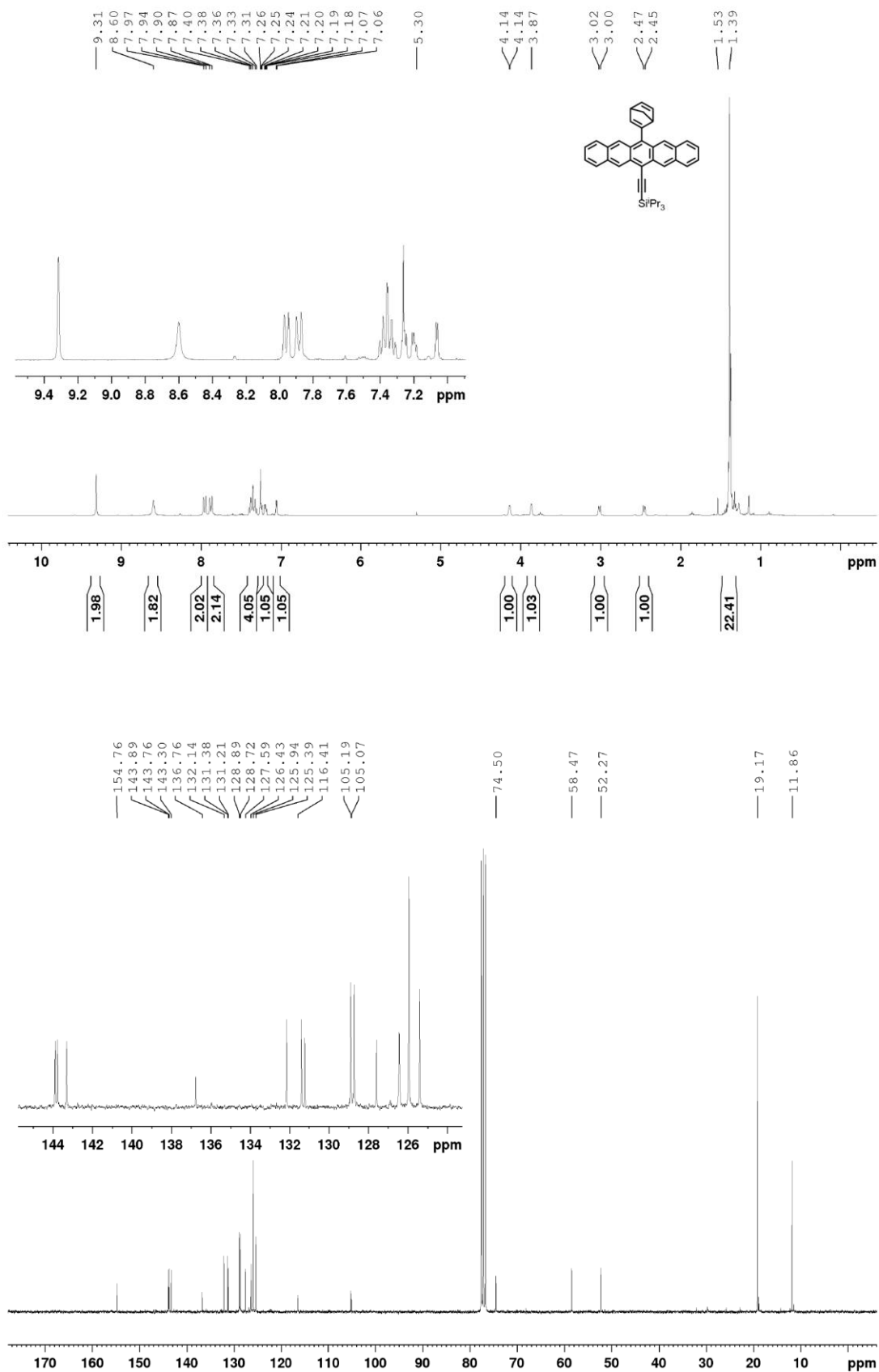


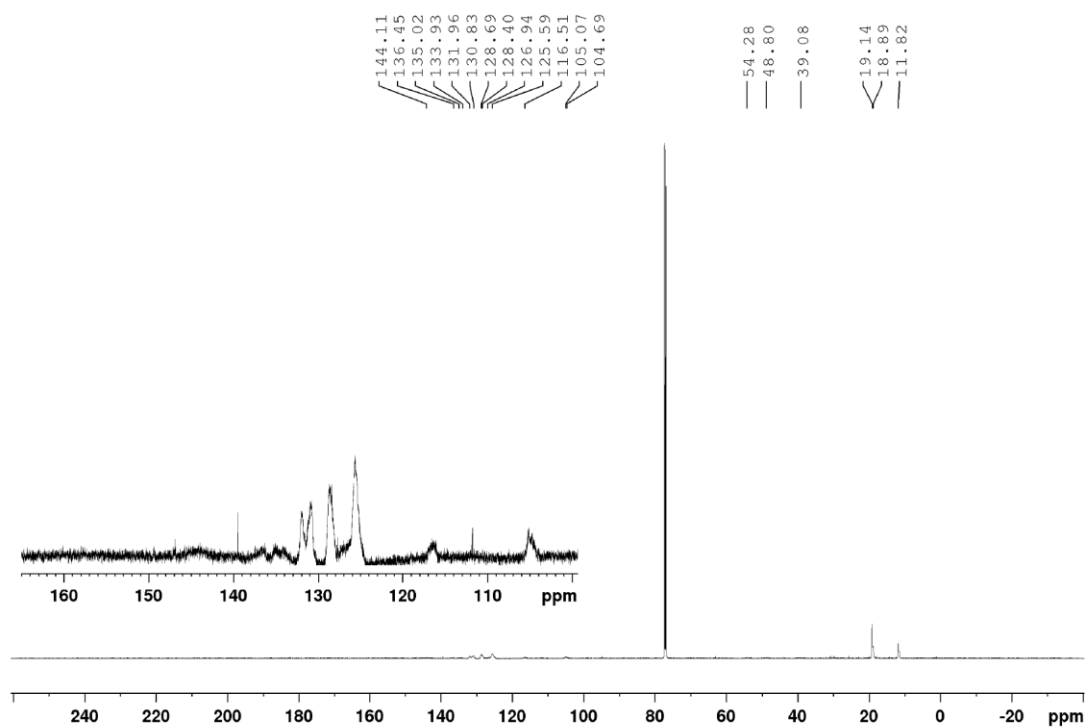
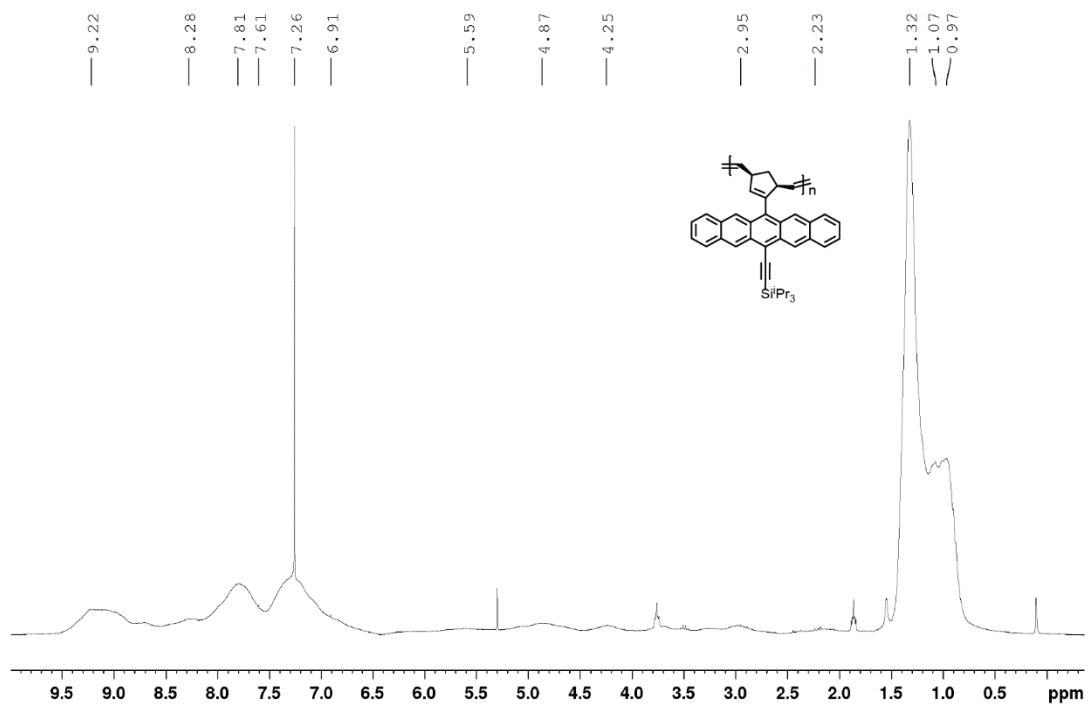


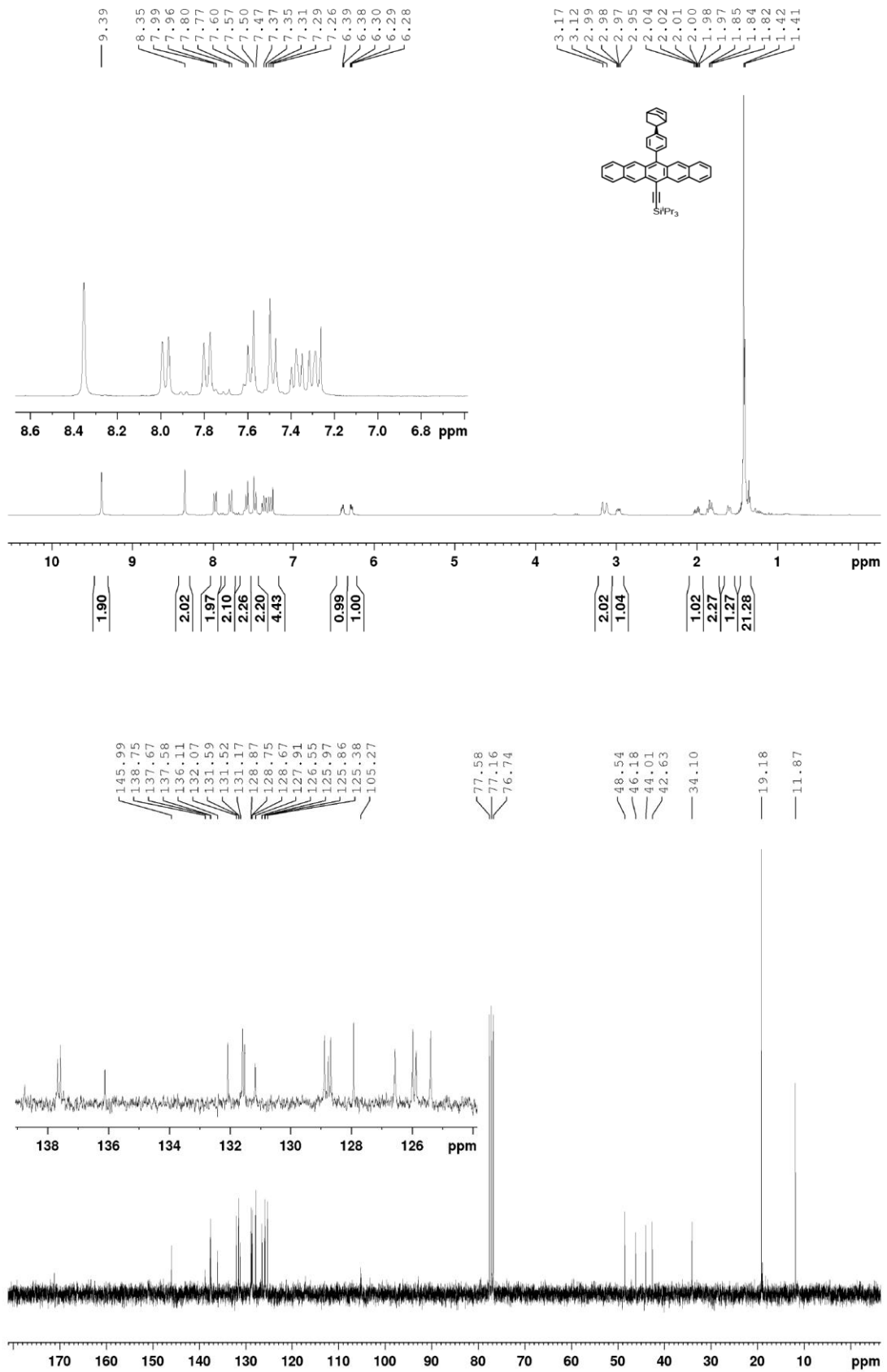


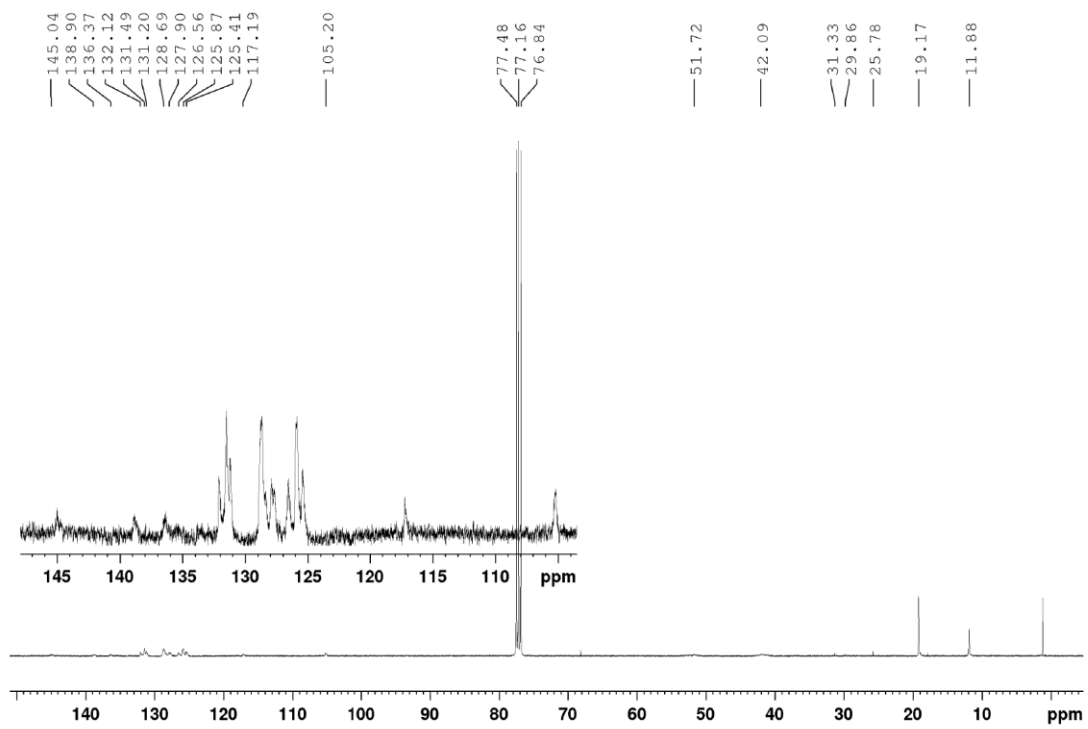
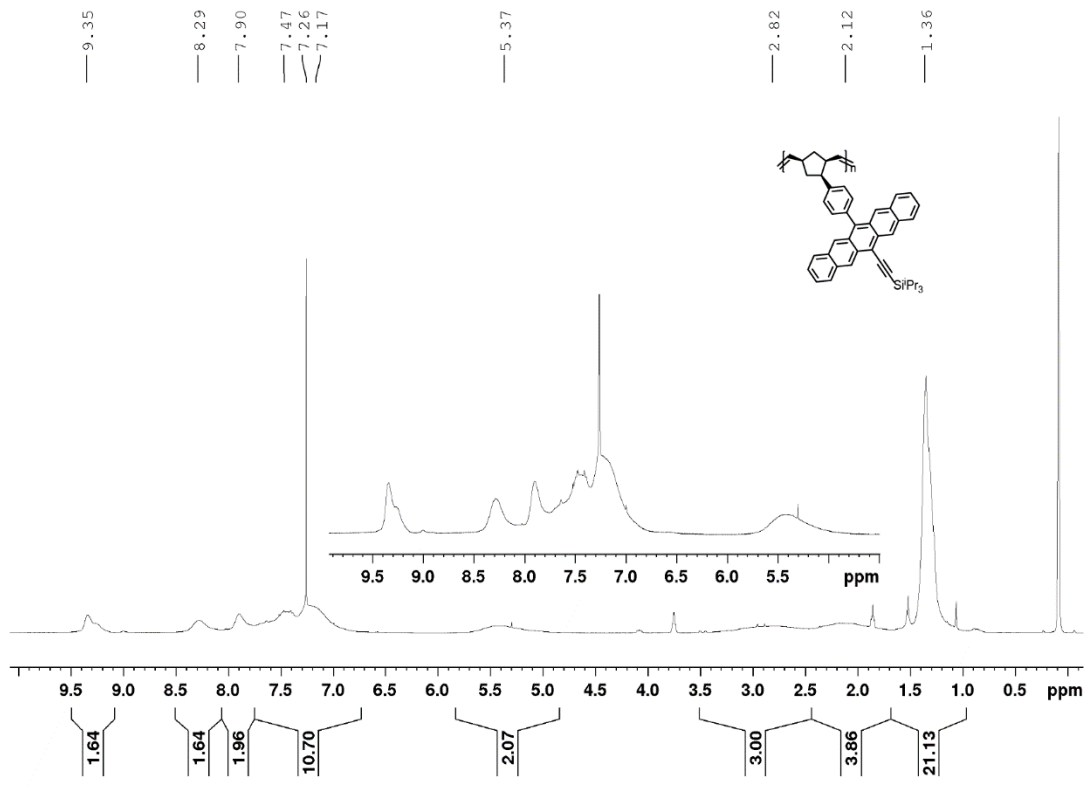


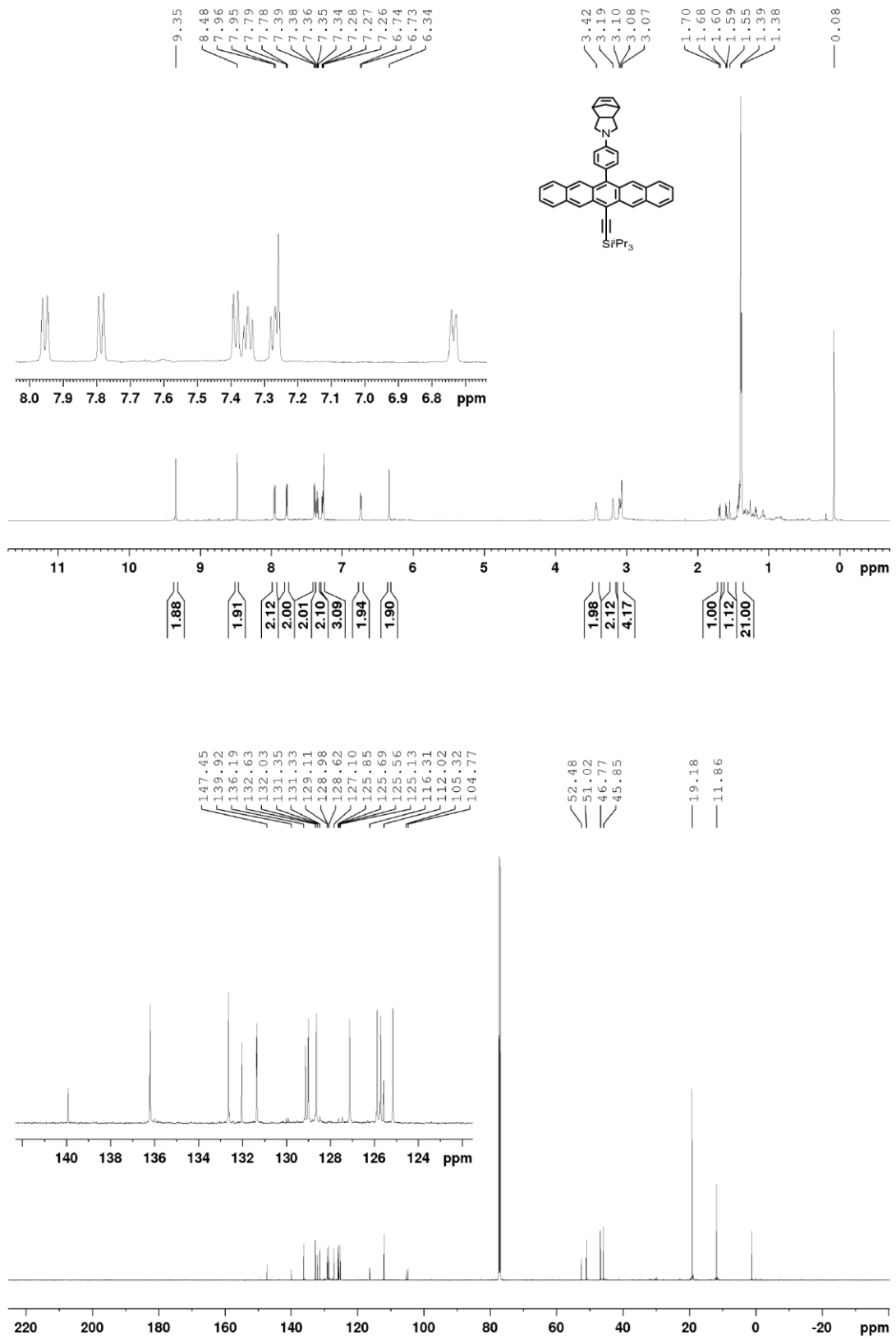


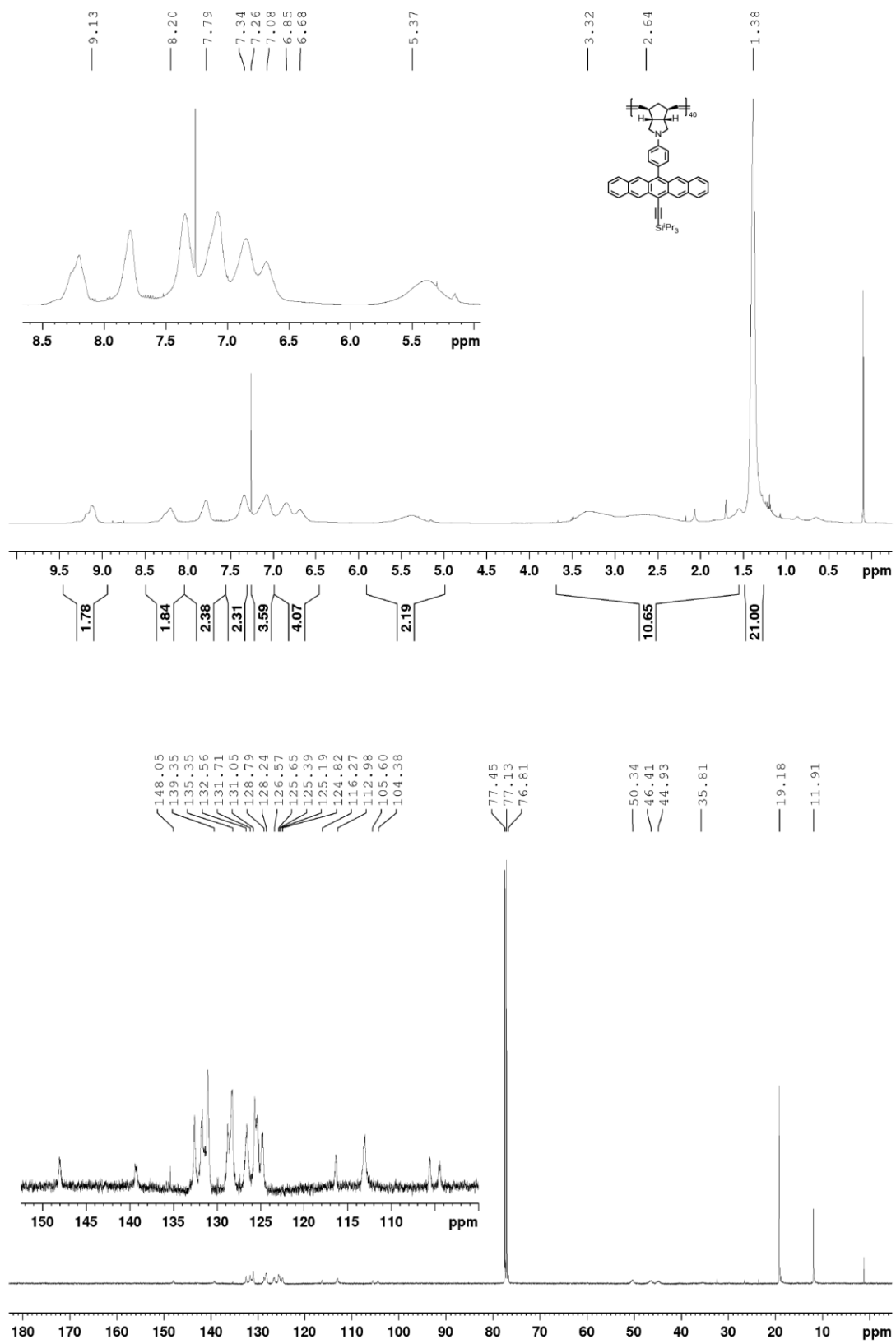




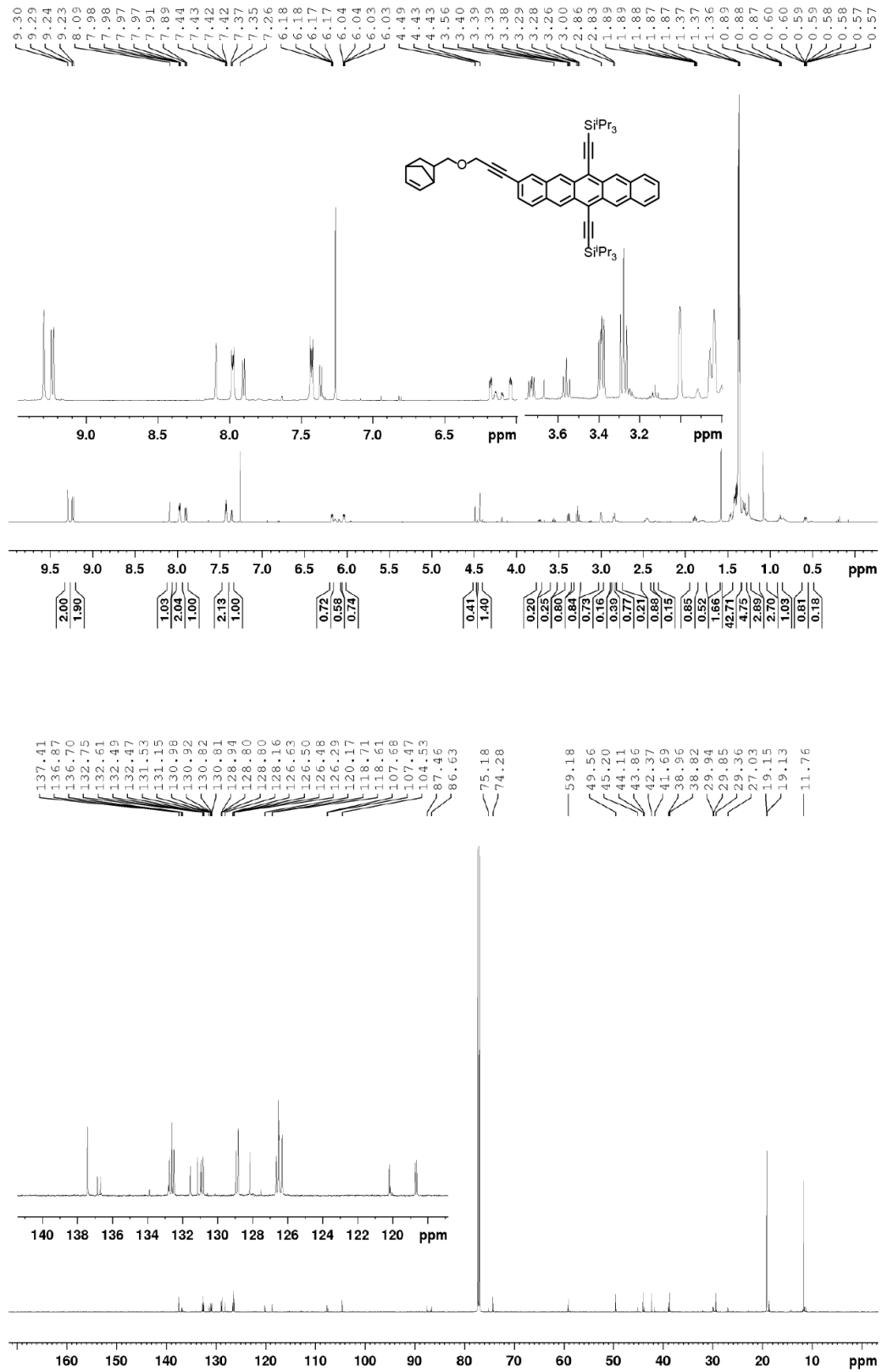


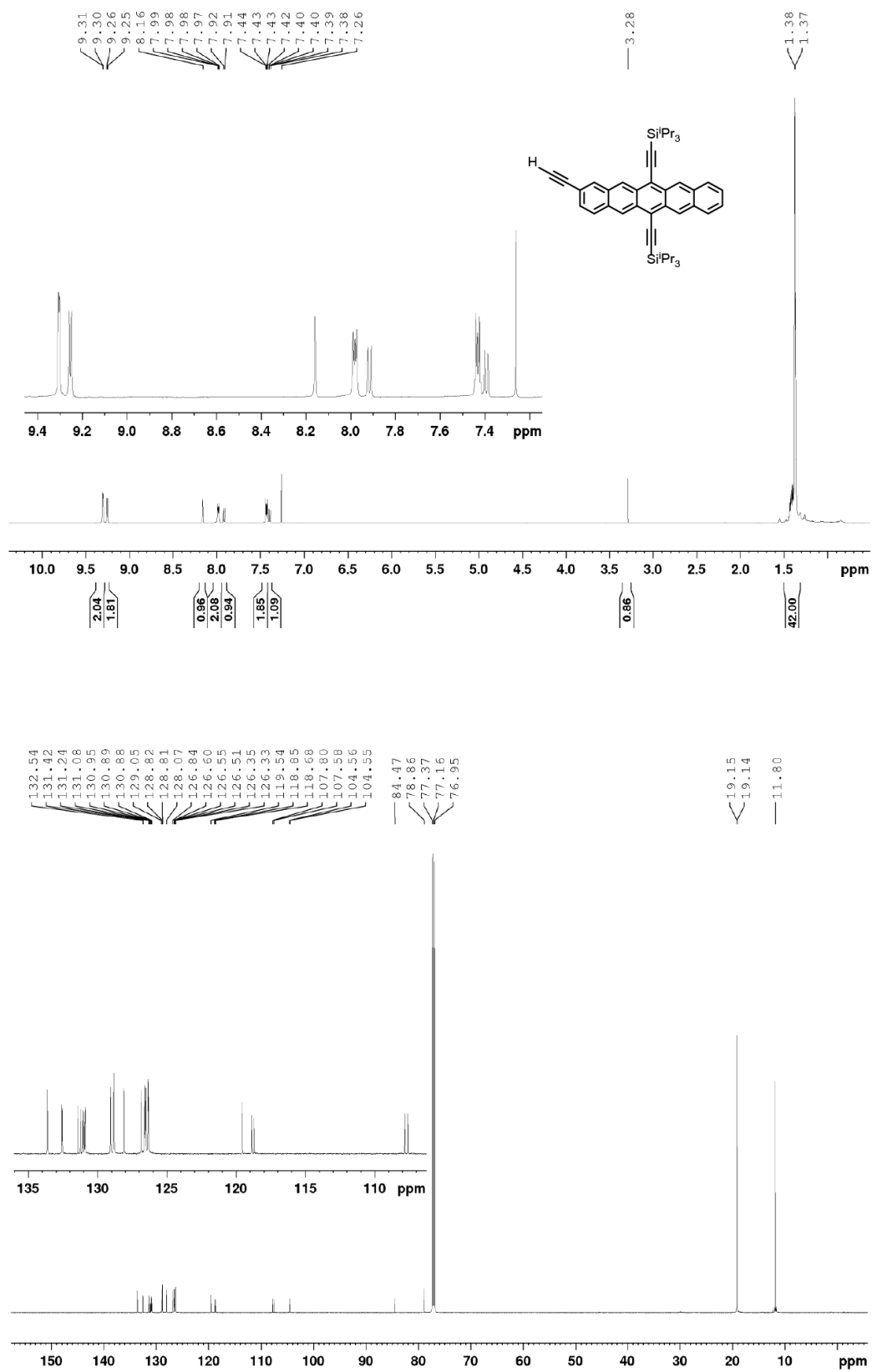


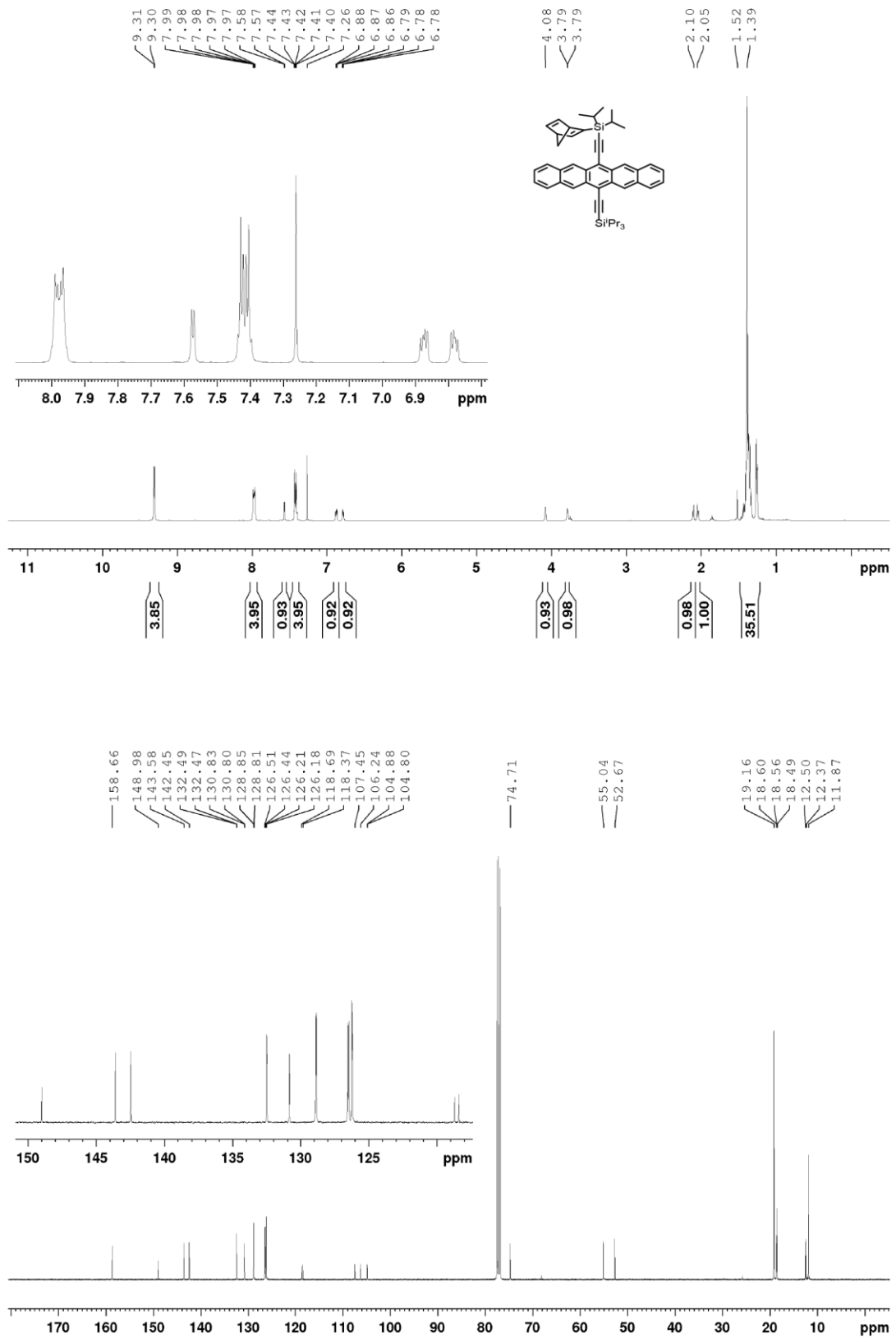


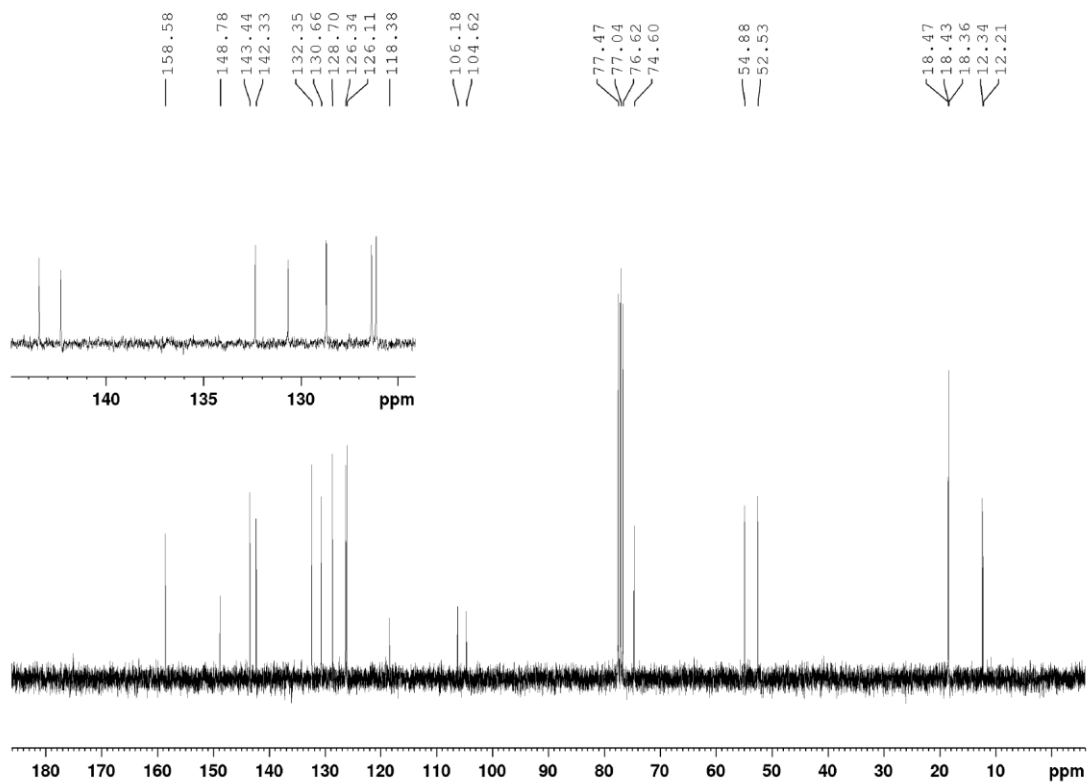
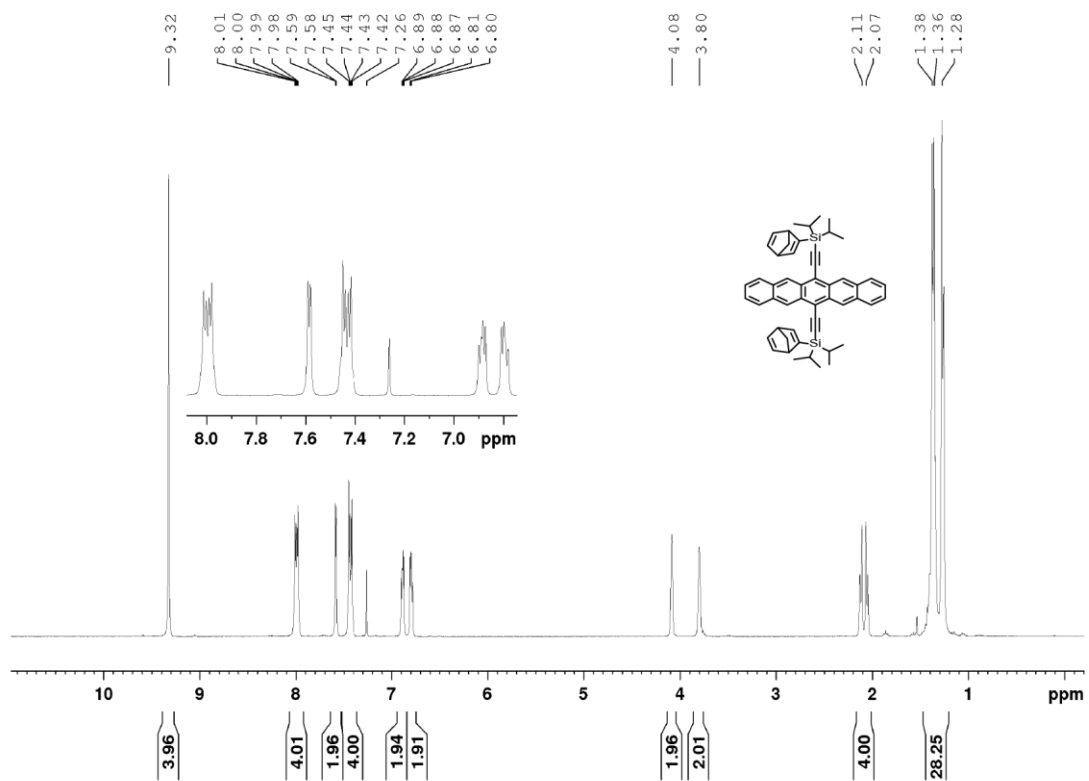


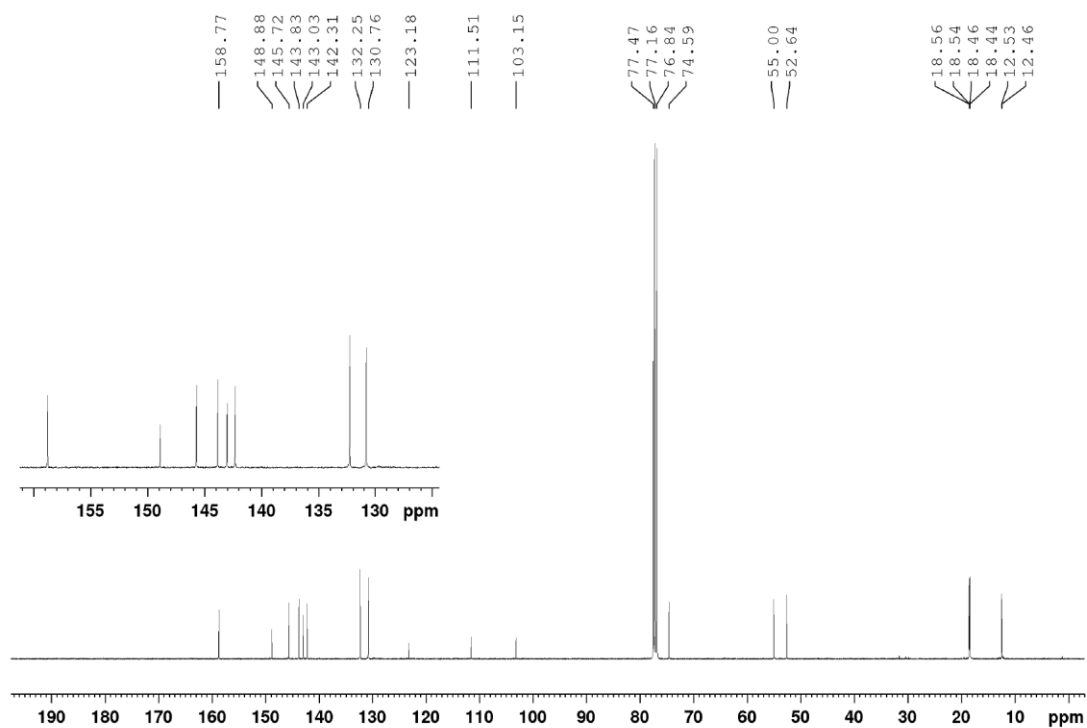
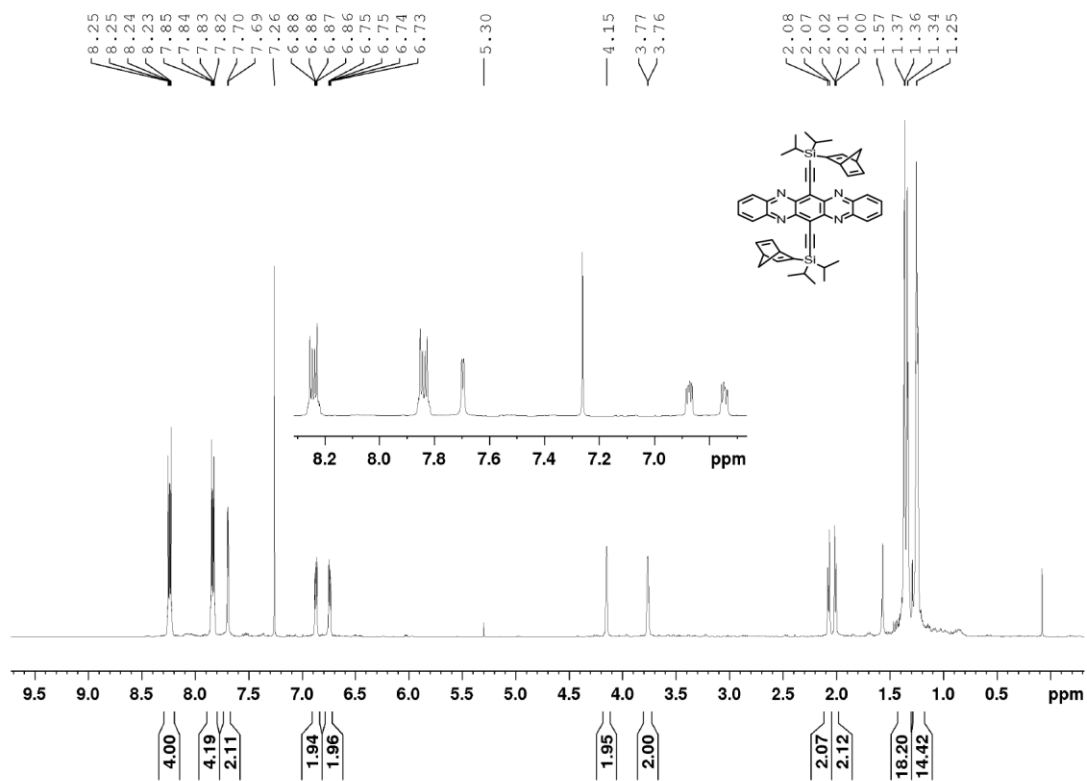


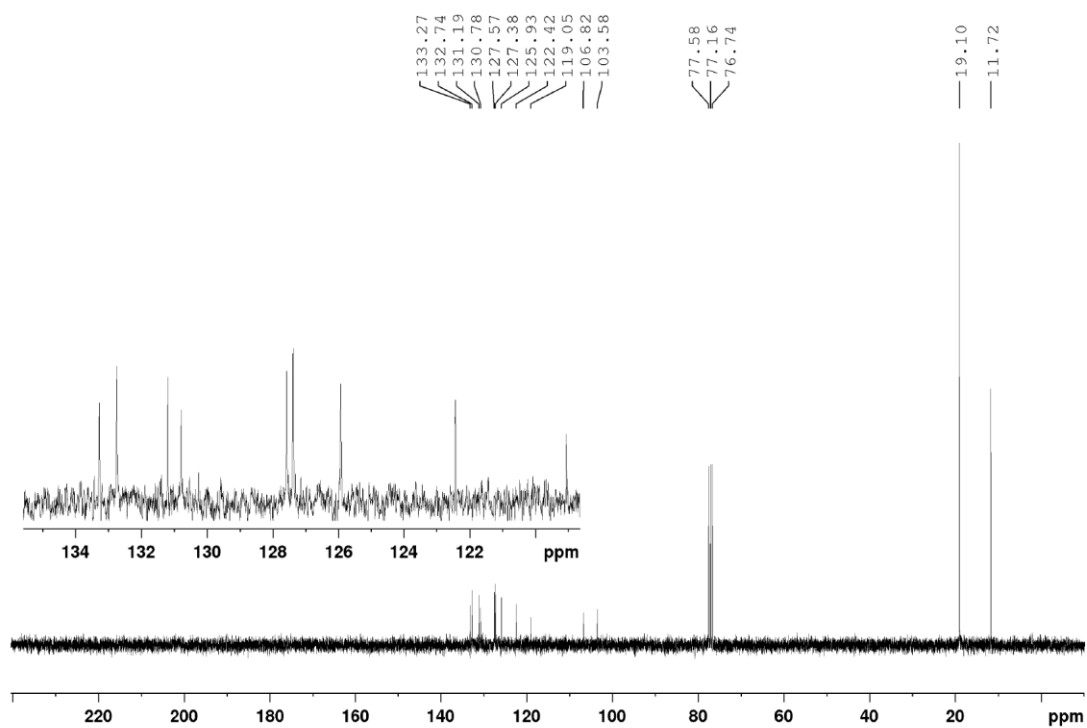
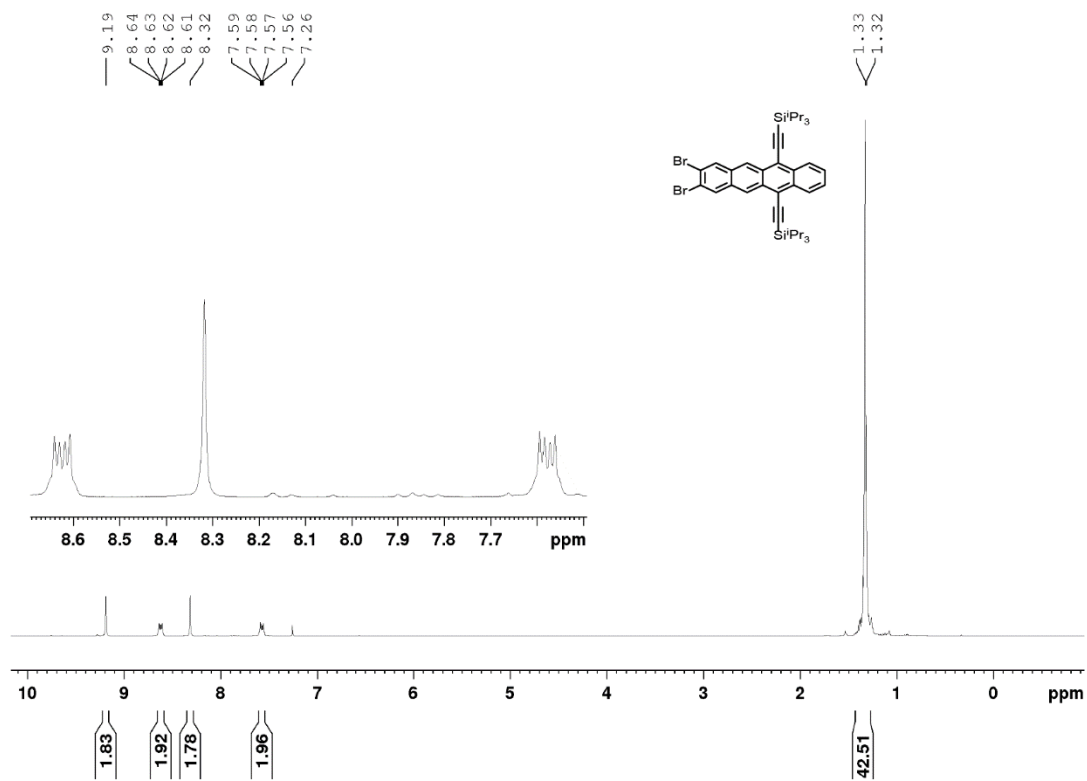


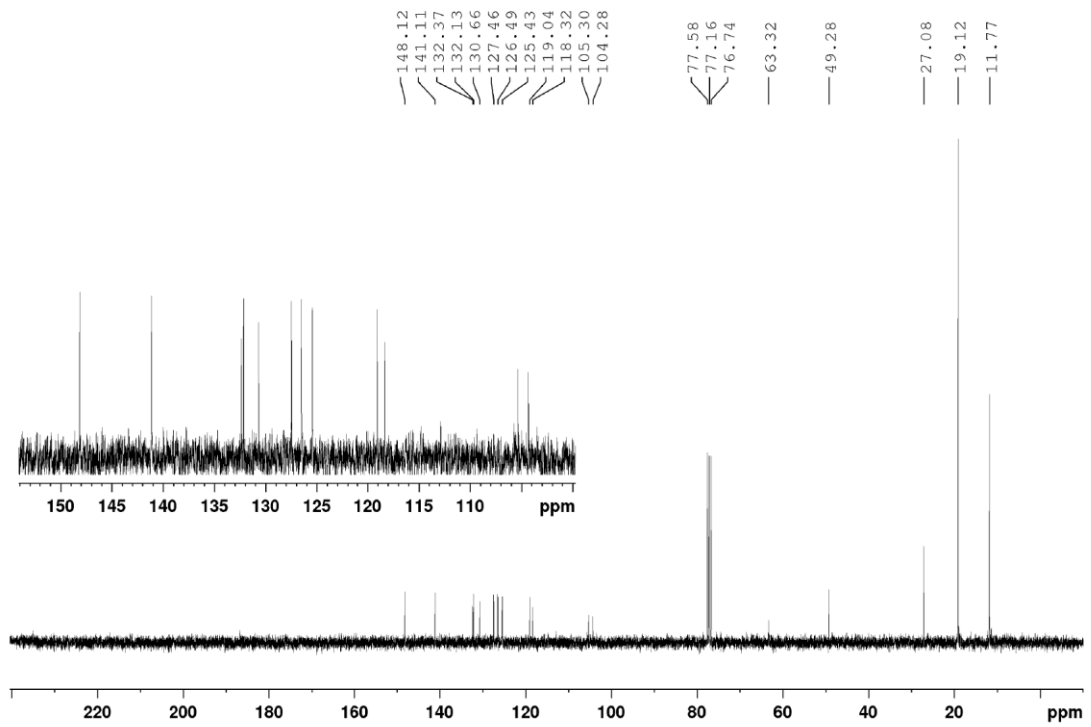
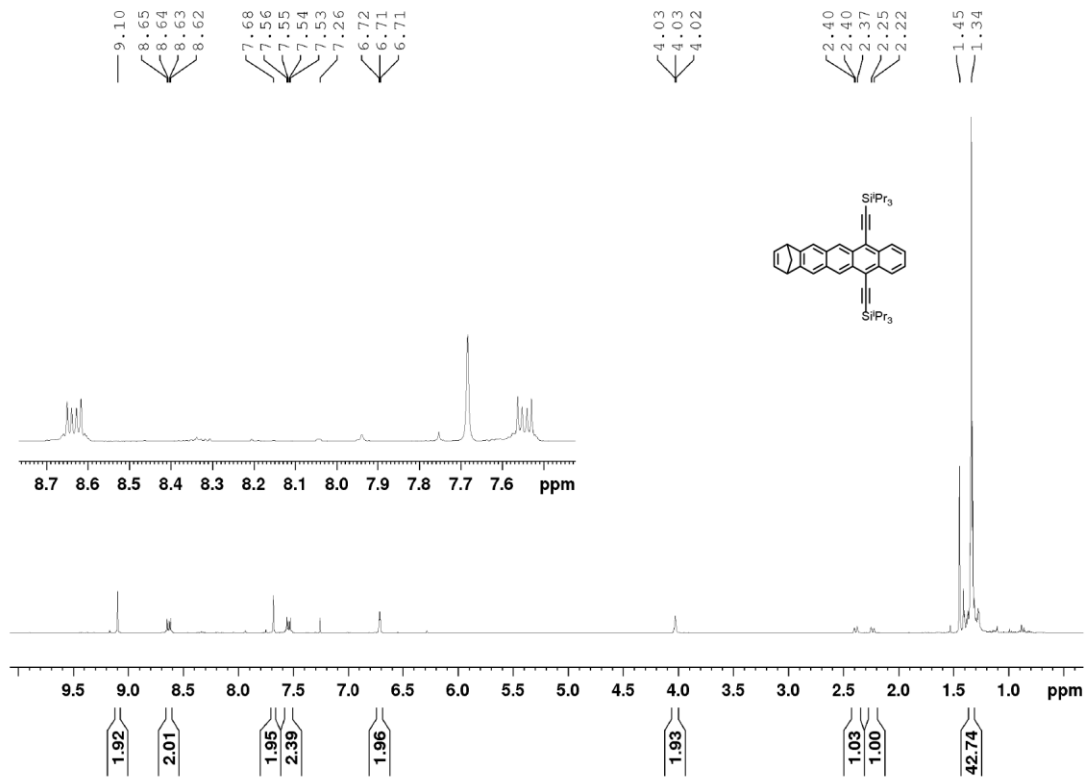


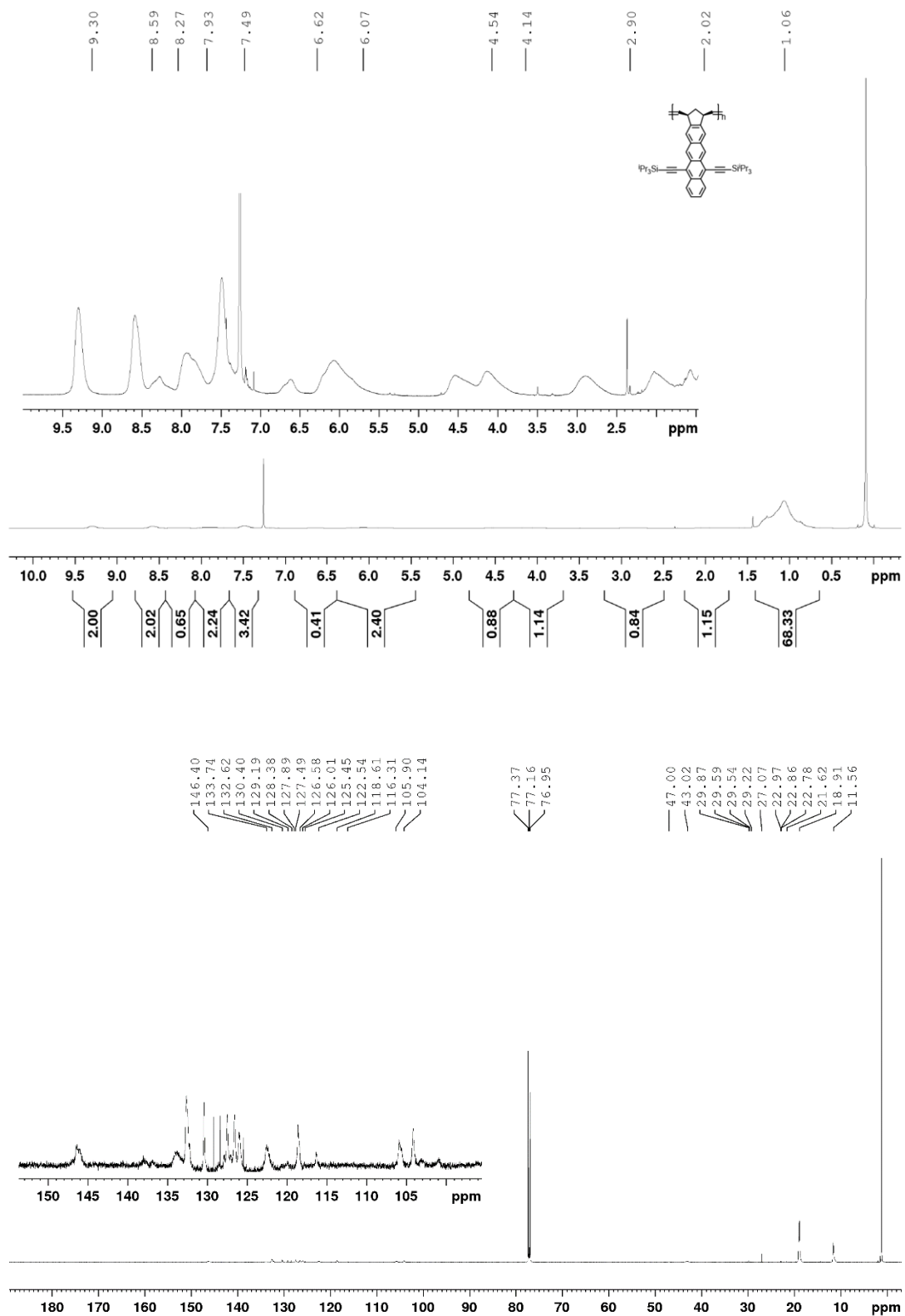




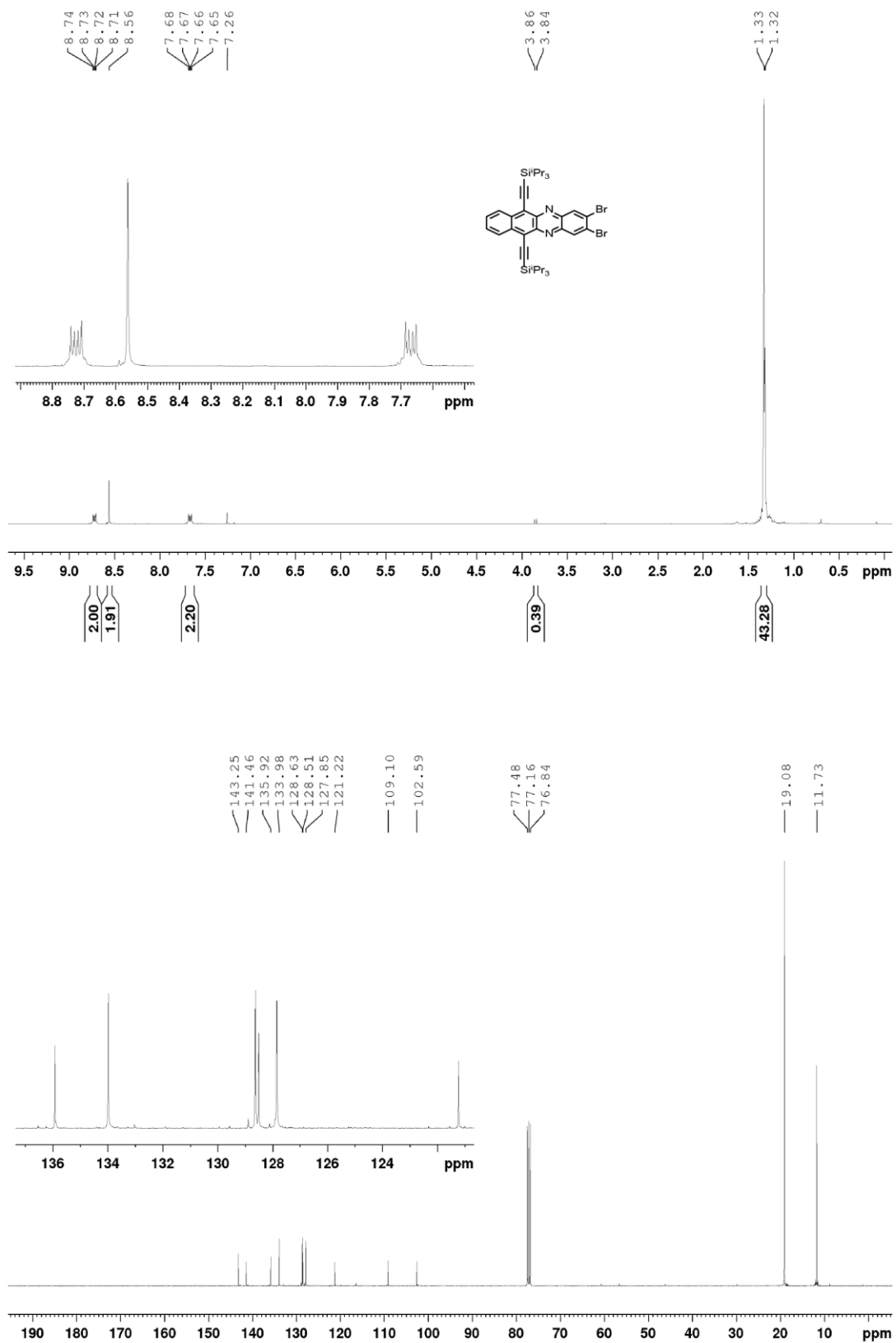


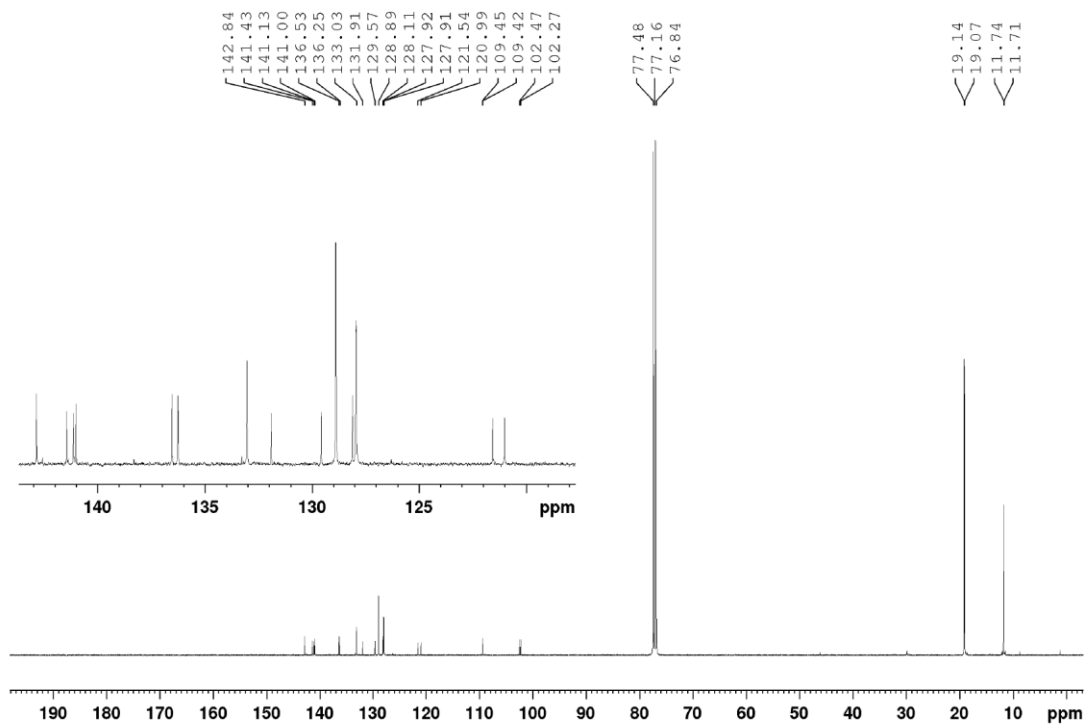
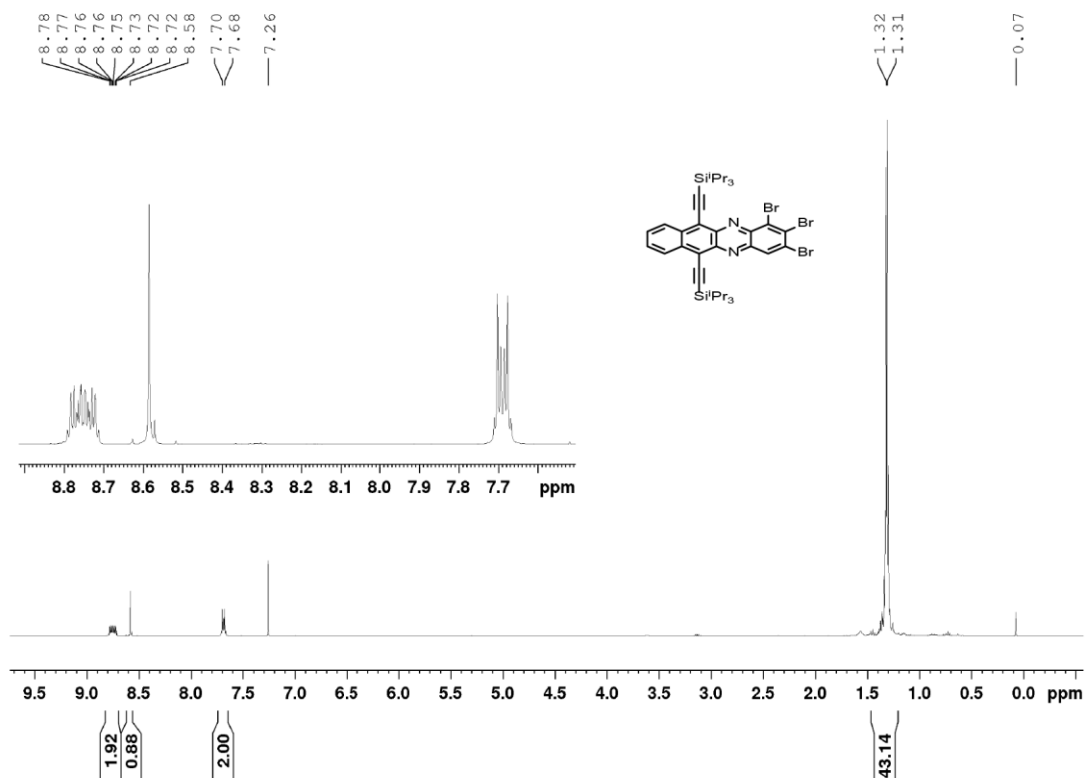


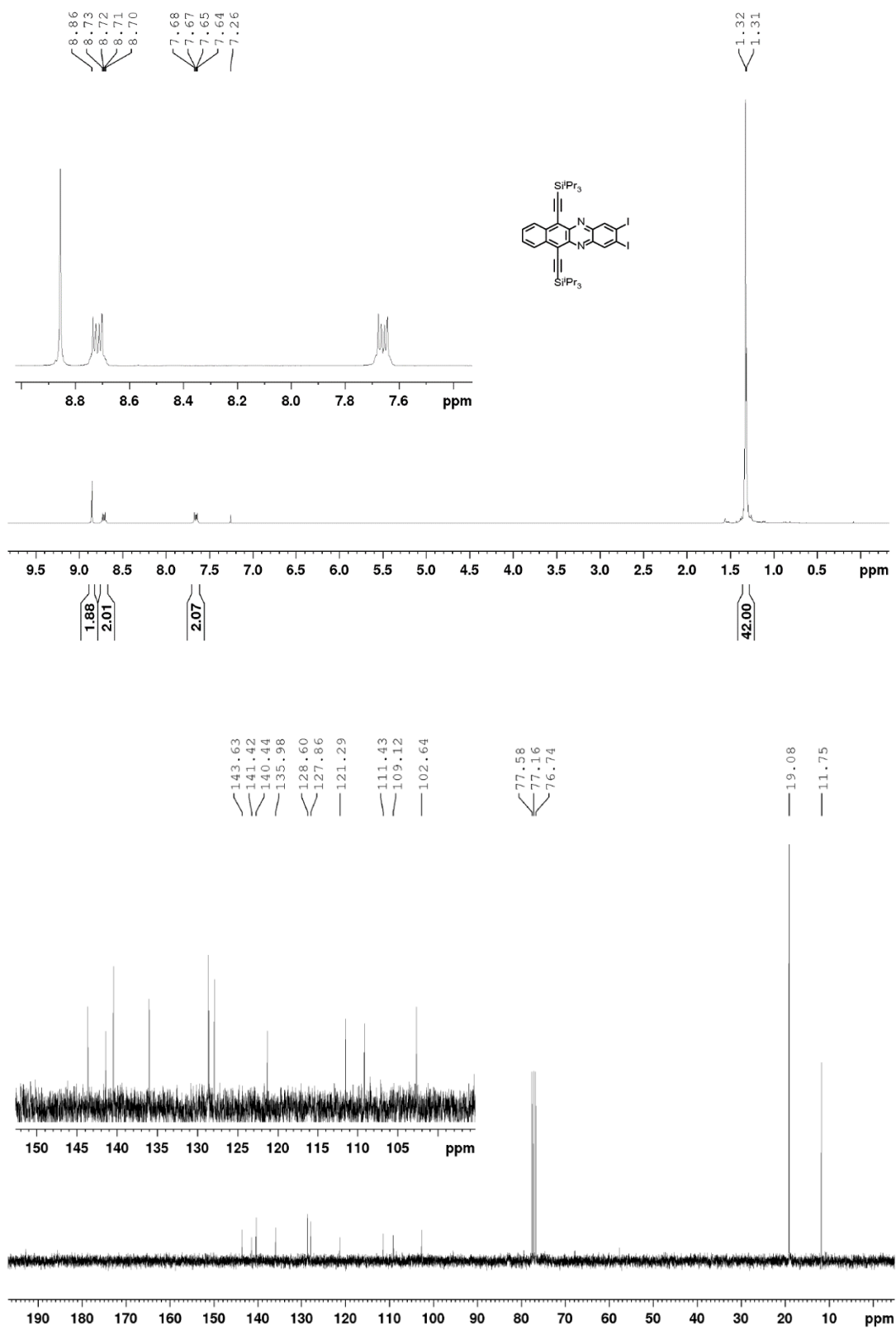


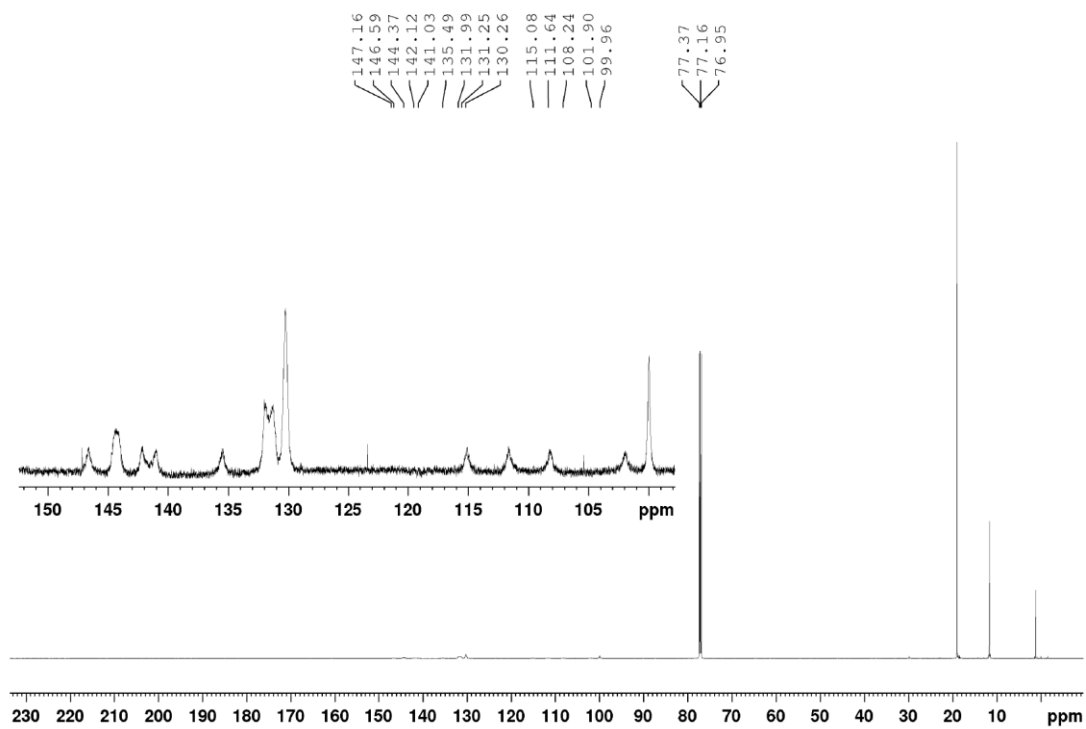
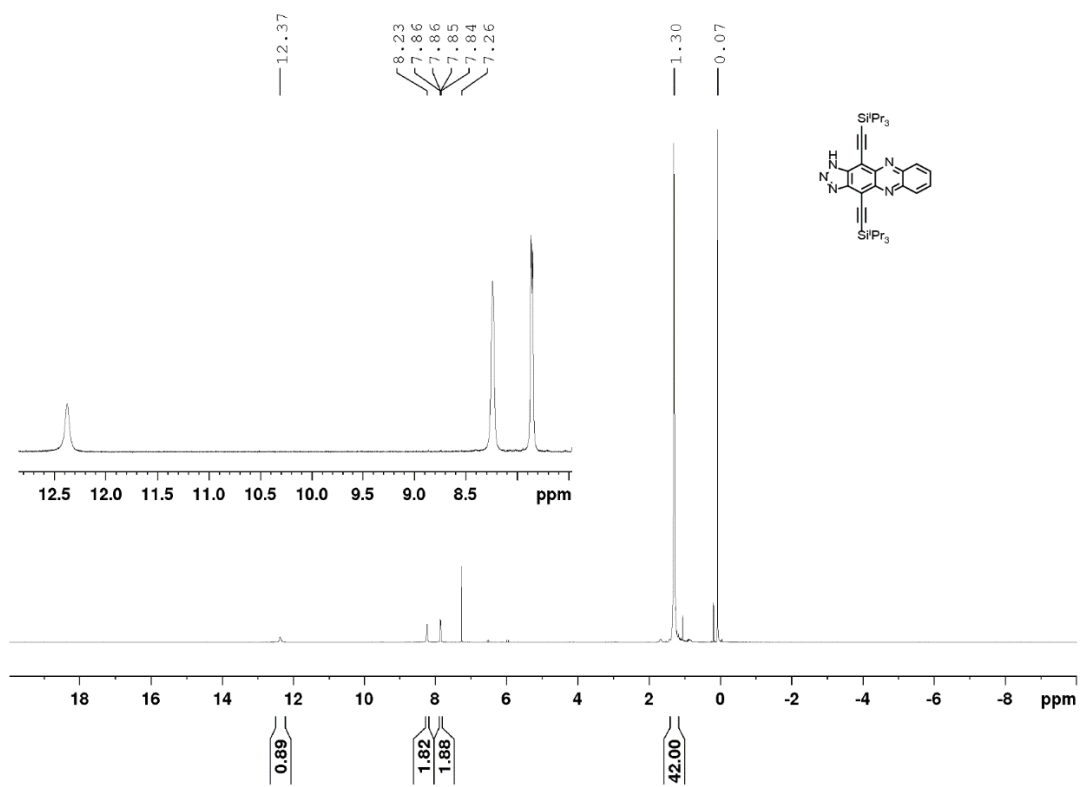


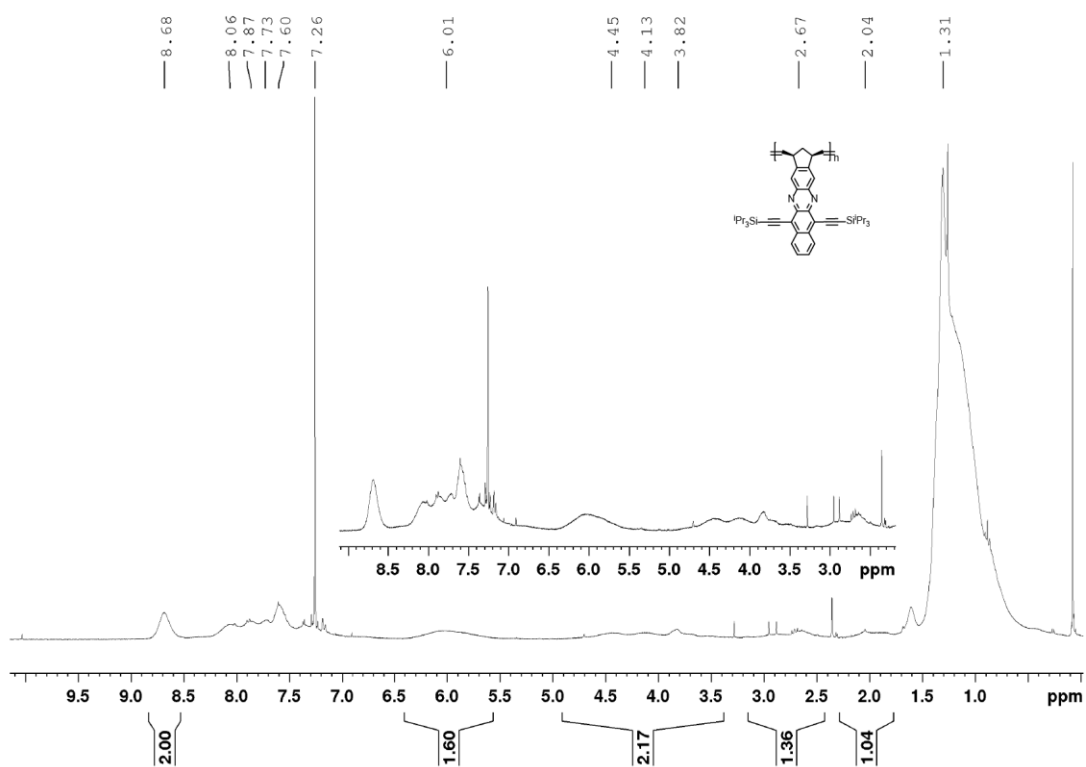
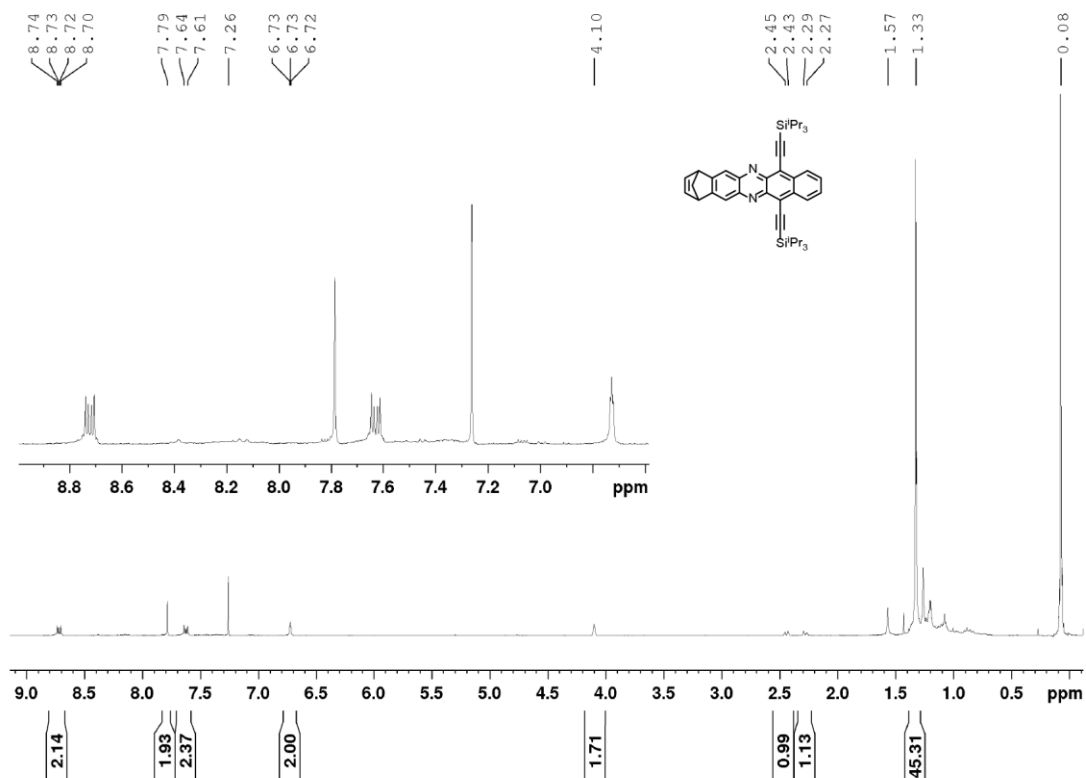






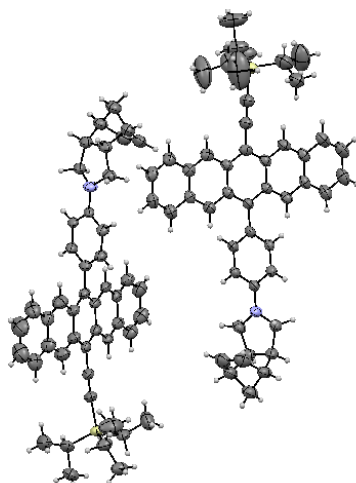






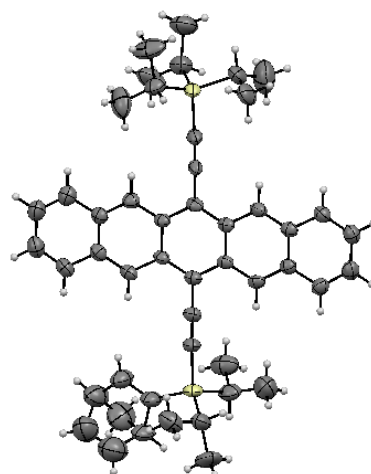
## 7.6 Kristallstrukturanalysen

(3*aR*,7*aS*)-2-(4-{13-[(tripropan-2-ylsilyl)ethynyl]pentacen-6-yl}phenyl)-  
2,3,3*a*,4,7,7*a*-hexahydro-1*H*-4,7-methanoisindole **26**



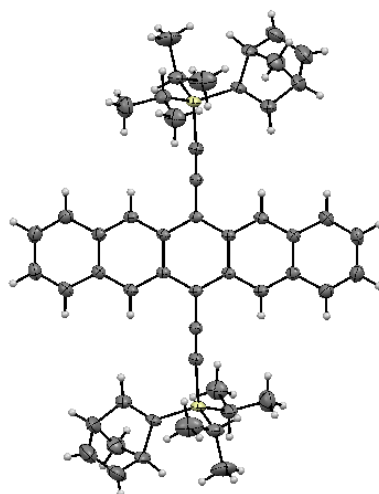
Strukturkennzeichen	mip7, MP333
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>49</sub> NSi
Molmasse	667.97 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Z	4
Gitterkonstanten	a = 14.0424(17) Å $\alpha$ = 103.503(3)° b = 17.078(2) Å $\beta$ = 103.484(3)° c = 19.099(2) Å $\gamma$ = 113.045(3)°
Zellvolumen	3819.0(8) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.162 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.096 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.150 x 0.110 x 0.080 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	green
Gemessener Theta-Bereich	1.177 bis 19.781 °
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	29530
Unabhängige Reflexe	6909 (R(int) = 0.0864)
Beobachtete Reflexe	3819 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.83
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	6909 / 1534 / 973
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.074, wR2 = 0.185
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.57 und -0.23 eÅ <sup>-3</sup>

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl(dipropan-2-yl)({13-[(tripropan-2-ylsilyl)-ethynyl]-pentacen-6-yl}ethynyl)silane **45**



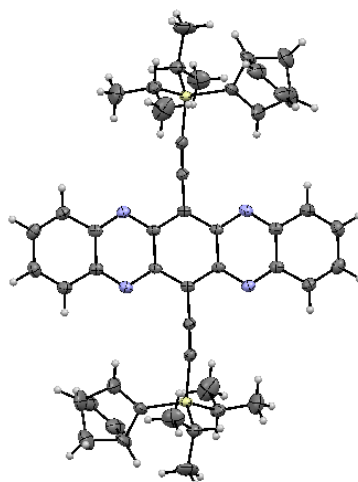
Strukturkennzeichen	mip6, MP285-2
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Si <sub>2</sub>
Molmasse	687.09 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	a = 8.9551(16) Å $\alpha$ = 71.167(5)° b = 14.894(3) Å $\beta$ = 81.634(5)° c = 16.840(3) Å $\gamma$ = 72.925(5)°
Zellvolumen	2028.9(6) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.125 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.119 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	needle
Kristallgröße	0.250 x 0.080 x 0.050 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	blue
Gemessener Theta-Bereich	1.280 bis 21.965 °
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	13360
Unabhängige Reflexe	4964 (R(int) = 0.0708)
Beobachtete Reflexe	2455 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.76
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	4964 / 621 / 506
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.088, wR2 = 0.239
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.32 und -0.43 eÅ <sup>-3</sup>

(Pentacene-6,13-diyl-diethyne-2,1-diyl)bis[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl-(dipropan-2-yl)silane] **43**

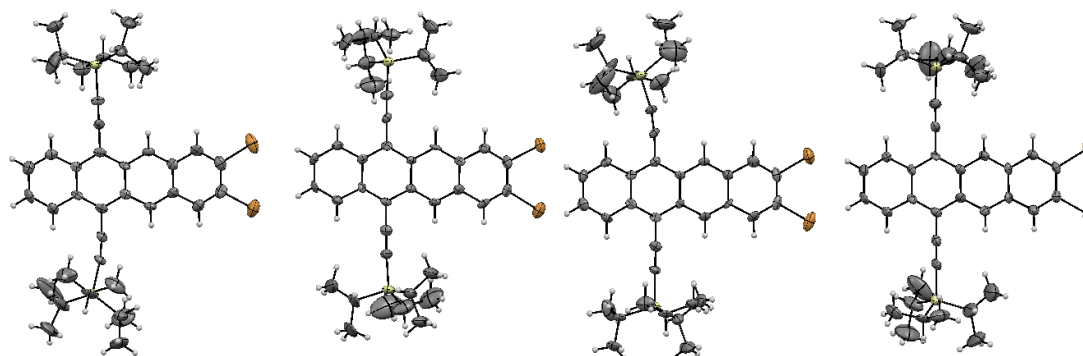


Strukturkennzeichen	mip5, MP284
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> Si <sub>2</sub>
Molmasse	735.13 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Z	1
Gitterkonstanten	a = 7.4483(16) Å $\alpha$ = 95.929(4)° b = 8.8759(18) Å $\beta$ = 94.048(4)° c = 17.631(4) Å $\gamma$ = 113.779(3)°
Zellvolumen	1052.8(4) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.159 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.119 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	plate
Kristallgröße	0.270 x 0.190 x 0.040 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	blue
Gemessener Theta-Bereich	1.170 bis 27.208 °
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	10190
Unabhängige Reflexe	4663 (R(int) = 0.0335)
Beobachtete Reflexe	3327 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.90
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	4663 / 238 / 308
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.10
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.131
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>



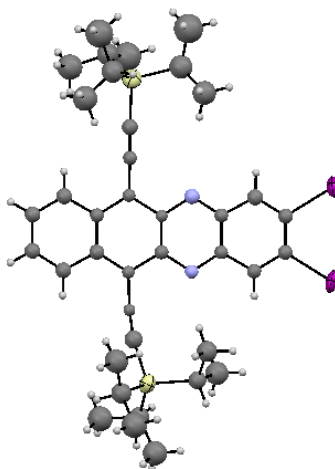
6,13-bis[[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl(dipropan-2-yl)silyl]ethynyl]-quinoxalino-[2,3-*b*]phenazine **46**

Strukturkennzeichen	mip9, MP373
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molmasse	739.10 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Z	1
Gitterkonstanten	a = 7.4460(8) Å $\alpha$ = 81.188(3)° b = 8.7331(10) Å $\beta$ = 88.469(3)° c = 16.5225(19) Å $\gamma$ = 78.898(3)°
Zellvolumen	1041.8(2) Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	1.178 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.123 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	plate
Kristallgröße	0.160 x 0.110 x 0.070 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	red
Gemessener Theta-Bereich	1.247 bis 25.116 °
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	10087
Unabhängige Reflexe	3708 (R(int) = 0.0520)
Beobachtete Reflexe	2468 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.85
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restriants/Parameter	3708 / 217 / 312
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.060, wR2 = 0.135
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>

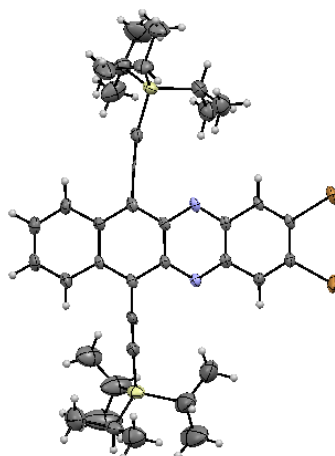
8,9-dibromo-5,12-bis-(tri(isopropyl)silyletynyl)tetracene **49**

Vier unabhängige Moleküle.

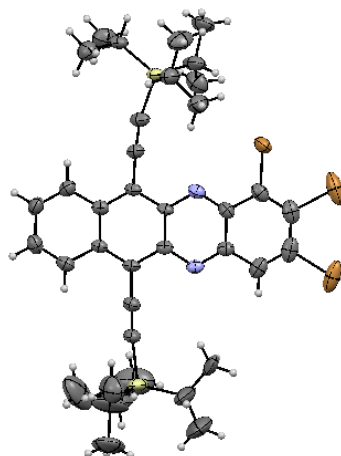
Strukturkennzeichen	mip4, MP136, <b>CCDC</b> 1017527
Summenformel	$C_{40}H_{50}Br_2Si_2$
Molmasse	746.80 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 14.5988(11)$ Å $\alpha = 75.894(2)^\circ$ $b = 18.3712(13)$ Å $\beta = 82.961(2)^\circ$ $c = 29.645(2)$ Å $\gamma = 89.936(2)^\circ$
Zellvolumen	$7649.5(10)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.297$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$2.208$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	needle
Kristallgröße	$0.57 \times 0.05 \times 0.04$ mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	red
Gemessener Theta-Bereich	1.14 bis 21.04 °
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	46577
Unabhängige Reflexe	16499 (R(int) = 0.1065)
Beobachtete Reflexe	8351 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.92 and 0.37
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	16499 / 3952 / 1605
Goodness-of-fit an $F^2$	0.91
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.062, wR2 = 0.111
Max/min Restelektronendichte	0.48 und -0.51 eÅ <sup>-3</sup>

2,3-diiodo-6,11-bis((trisopropylsilyl)ethynyl)benzo-[b]phenazine **61**

Strukturkennzeichen	mip2, MP131, <b>CCDC</b> 1017528	
Summenformel	$C_{38}H_{48}I_2N_2Si_2$	
Molmasse	842.76 g/mol	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.610(4) Å	$\alpha = 83.035(5)^\circ$
	b = 15.889(4) Å	$\beta = 80.225(5)^\circ$
	c = 18.550(5) Å	$\gamma = 90.002(5)^\circ$
Zellvolumen	3923.1(18) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.427 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1.691 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.55 x 0.42 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	red	
Gemessener Theta-Bereich	1.12 bis 25.04 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	25367	
Unabhängige Reflexe	13415 (R(int) = 0.0446)	
Beobachtete Reflexe	9269 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.92 and 0.46	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	13415 / 1019 / 394	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.084, wR2 = 0.204	
Max/min Restelektronendichte	2.22 und -2.35 eÅ <sup>-3</sup>	

2,3-dibromo-6,11-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo-[b]phenazine **60**

Strukturkennzeichen	mip8, MP145B, <b>CCDC</b> 1017529	
Summenformel	$C_{38}H_{48}Br_2N_2Si_2$	
Molmasse	748.78 g/mol	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 13.244(4)$ Å	$\alpha = 96.878(7)^\circ$
	$b = 15.750(5)$ Å	$\beta = 100.070(7)^\circ$
	$c = 18.711(6)$ Å	$\gamma = 90.069(7)^\circ$
Zellvolumen	$3814(2)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.304 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	2.216 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.130 x 0.100 x 0.060 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	red	
Gemessener Theta-Bereich	1.114 bis 24.838 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	31933	
Unabhängige Reflexe	13117 (R(int) = 0.0854)	
Beobachtete Reflexe	7105 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.90 and 0.76	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	13117 / 2303 / 793	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.088, wR2 = 0.217	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	2.71 und -0.84 eÅ <sup>-3</sup>	

1,2,3-tribromo-6,11-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo-[b]phenazine **62**

Strukturkennzeichen	mip3, MP138A, <b>CCDC</b> 1017530
Summenformel	$C_{38}H_{47}Br_3N_2Si_2$
Molmasse	827.69 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 35.2753(13)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.2226(5)$ Å $\beta = 104.246(1)^\circ$ $c = 14.7459(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$7674.8(5)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.433$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$3.244$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	plate
Kristallgröße	$0.41 \times 0.19 \times 0.06$ mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	red
Gemessener Theta-Bereich	1.46 bis 25.09 °
Indexgrenzen	$-41 \leq h \leq 40$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	40460
Unabhängige Reflexe	6808 (R(int) = 0.0459)
Beobachtete Reflexe	4942 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.83 and 0.35
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	6808 / 893 / 500
Goodness-of-fit an $F^2$	1.02
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.066, wR2 = 0.138
Max/min Restelektronendichte	1.28 und -1.61 eÅ <sup>-3</sup>



# Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Uwe Bunz, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die guten Forschungsbedingungen und die Freiheit, die er mir während des gesamten Forschungsprojektes gewährte. Besonders bedanke ich mich auch für die hilfreichen Anregungen und interessanter Gespräche.

Herrn Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. Irene Wacker und Lisa Veith für die SEM-Aufnahmen und bei Stefan Höfle für die OLED-Kooperation.

Fabian Paulus sei für die angenehme Zusammenarbeit und produktiven Gespräche bezüglich der elektronischen Bauelemente, sowie für außeruniversitäre Aktivitäten gedankt. Besonderer Dank gilt auch Thimon Schwaebel, Dr. Christian Melzer und Dr. Manuel Hamburger für hilfreiche Diskussionen und Anregungen während dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis Bunz danke ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft. Neben dem Arbeitsklima sind es die lustigen Kaffeepausen, fröhlichen Grillabende, das Kicken und lehrreiche Skiurlaube, die diesen Arbeitskreis auszeichnen. Besonders zu erwähnen sind Thimon Schwaebel, Dominic Mäker, Fabian Paulus, Philipp Biegger, Maximilian Krämer, Sebastian Menning, Christian Patze, Jens Engelhart, Malte Jesper und Manuel Schaffroth für äußerst interessante Unterhaltungen und feucht-fröhliche Freizeitunternehmungen.

Kerstin Brödner danke ich für die freundliche Unterstützung im Laboralltag und Regelung zahlreicher organisatorischer Angelegenheiten. Kerstin Windisch danke ich für das Erledigen der bürokratischen Anliegen und Holger Lambert für das schnelle Lösen der PC-Probleme.

Mein Dank gilt allen Kollegen aus Labor 2.03 für die angenehme und außerordentlich gute Zusammenarbeit. Auch meinem Forschungsstudenten Sebastian Kallus sei für die Mitarbeit und das gute Arbeitsklima gedankt.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Angestellten des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Dr. Frank Rominger und Sonja Pfrommer für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen. Auch den Mitarbeitern der NMR- und MS-Abteilung sowie den Feinmechanikern, Elektrikern und Schlossern danke ich herzlichst.

Ein herzliches Dankeschön allen fleißigen Korrekturlesern: Thimon Schwaebel, Jan Freudenberg, Philipp Biegger, Manuel Schaffroth, Elias Rüdiger, Florian Geyer sowie Eva Rettenmeier.

Großer Dank geht an alle Freunde, die mich durch das Studium begleitet haben. Für viele lehrreiche Stunden in der Bib und am Kicker, für lustige Grillabende und Spielerunden. Ein besonderer Dank geht an Sebastian Kopf für das entwirren dieser kleinen Dinge, die verknüpft sind mit einer Art von Handarbeitszeug, das durch die Verknüpfung verknüpft ist...

Liebe Kirstin, dir gilt ein ganz besonderer Dank! Du bist immer für mich da und du hast immer Verständnis gezeigt, wenn unsere gemeinsame Zeit oder meine Laune gelitten hat. Du hast mich immer unterstützt und motiviert - Danke!

Liebe Eltern, ihr steht immer an meiner Seite. Ihr habt mir die Möglichkeit dazu gegeben, zu wachsen und zu lernen. Ohne euch wäre ich nie so weit gekommen. Ich liebe euch von ganzem Herzen!







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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

*„Nichtkonjugierte acenhaltige Polymere durch  
Ringöffnende Metathesepolymerisation“*

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

---

Ort und Datum

---

Unterschrift