

# Strategien für die Synthese funktioneller Naphthalindiimide

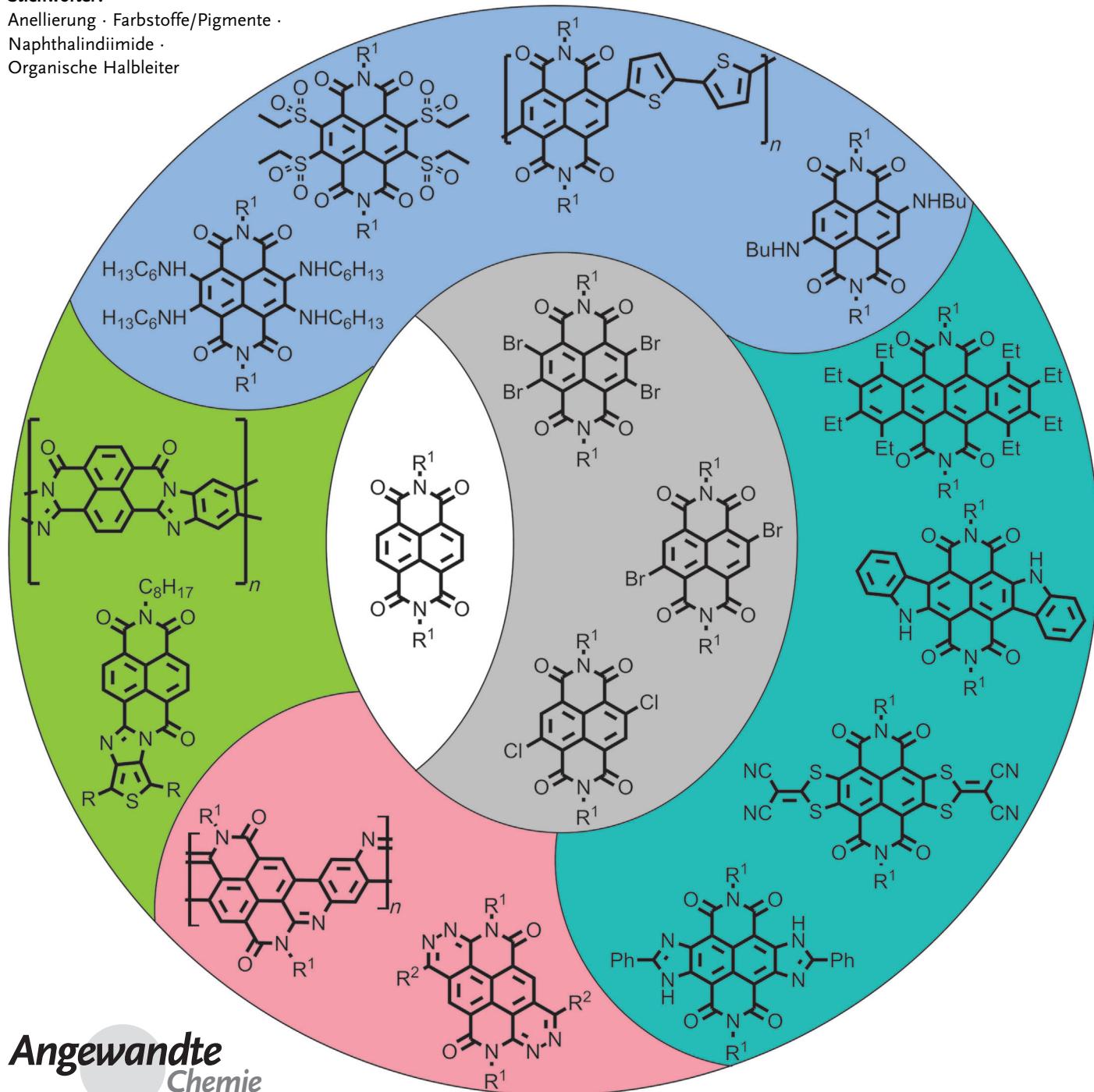
Sabin-Lucian Suraru und Frank Würthner\*

**Stichwörter:**

Anellierung · Farbstoffe/Pigmente ·

Naphthalindiimide ·

Organische Halbleiter



**N**aphthalindiimide, die lange im Schatten ihrer größeren homologen Perylendiimide standen, gehören gegenwärtig zu einer der am meisten untersuchten organischen Substanzklassen. Zu verdanken ist dies vornehmlich den präparativen Vorarbeiten zur Kernfunktionalisierung zu Beginn des letzten Jahrzehnts, welche die vielfältigen strukturellen Modifizierungen des Naphthalindiimid-Grundkörpers ermöglichen. Mit relativ geringem Syntheseaufwand sind Verbindungen mit stark veränderten optischen und elektrochemischen Eigenschaften zugänglich, die je nach Funktionalisierung leicht und effektiv eingesetzt werden können. Dies hat verschiedene interessante Anwendungen zur Folge. So macht der elektronenarme Charakter der Verbindungen sie besonders auf dem Gebiet der organischen Elektronik als luftstabile n-Halbleiter höchst bedeutsam, während die durch Kernsubstituenten über den gesamten sichtbaren Spektralbereich einstellbaren Absorptionsbanden interessante Photosysteme und Photovoltaikanwendungen möglich gemacht haben. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten zur Kernfunktionalisierung und die vornehmlich in den letzten fünf Jahren entwickelten Synthesestrategien zur Kernexpansion des Naphthalindiimids.

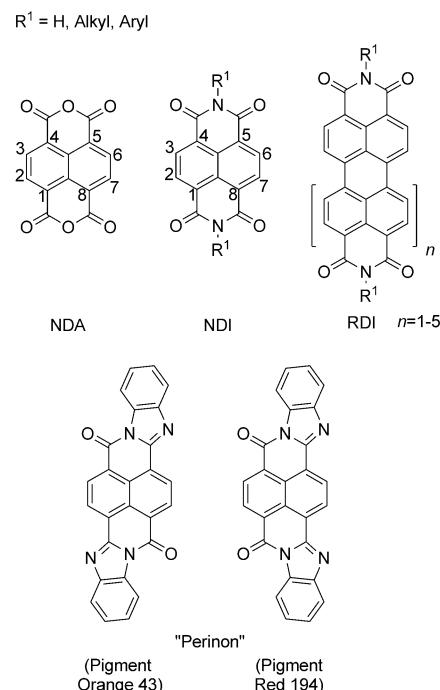
## 1. Einleitung

Die Struktur der Naphthalindiimid(NDI)-Stammverbindung besteht aus einem Naphthalinkern, der an den vier  $\alpha$ -Positionen zwei elektronenziehende Imidgruppen trägt und deren Stickstoffatom zudem mit unterschiedlichsten Alkyl- oder Arylresten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. NDI ist der kleinste Vertreter der Rylendiimide (RDI), unter denen das Perylendiimid<sup>[1]</sup> (PDI, n=1; Abbildung 1) sicherlich das bedeutsamste ist. Anders als Perylendiimide, die über herausragende Absorptionseigenschaften verfügen und somit als Industriepigmente höchst bedeutsam sind, sind Naphthalindiimide, die an den Kernpositionen 2, 3, 6 und 7 keine Substituenten tragen, wegen des kleineren aromatischen Systems – sofern sie von hoher Reinheit sind – farblose Feststoffe, die in Lösung lediglich UV-Strahlung mit Wellenlängen < 400 nm absorbieren. Industriell bedeutsam war nur das strukturell verwandte 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-1,8:4,5-dianhydrid (NDA; Abbildung 1), da es als Vorstufe bei der Herstellung von industriell relevanten Perinon-Pigmenten eingesetzt wird.<sup>[2]</sup> NDA fungiert zudem meist als Vorstufe zur Synthese von NDI-Derivaten aller Art.

Während die Forschung auf dem Gebiet der Perylendiimide<sup>[1]</sup> sowie der höheren Rylendiimide<sup>[3]</sup> wegen deren herausragender Fluoreszenzeigenschaften<sup>[4]</sup> seit Jahrzehnten eine Vielzahl von Forschern begeistert, fanden die Naphthalindiimide bis zur letzten Jahrtausendwende kaum Beachtung. Einzig ihre Redoxeigenschaften vermochten eine größere Gruppe von Wissenschaftlern zu verschiedenen Anwendungen zu inspirieren, von denen der Einsatz als n-Transportmaterialien in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) der wichtigste ist.<sup>[5]</sup> So haben einfache NDI-Derivate ein planares aromatisches Gerüst und sind wegen der beiden anellierten elektronenziehenden Imidgruppen leicht und re-

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7559
2. Kernsubstituierte Naphthalindiimide	7562
3. Kernanellierte Naphthalindiimide	7568
4. Zusammenfassung und Ausblick	7575



**Abbildung 1.** Allgemeine Strukturen von Naphthalindianhydrid (NDA), Naphthalindiimid (NDI), der Rylenediimid (RDI) sowie der beiden isomeren Perinone.

[\*] Dr. S.-L. Suraru, Prof. Dr. F. Würthner  
Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie  
und Center for Nanosystems Chemistry  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

versibel reduzierbar. In Dichlormethan weisen NDI-Derivate zwei reversible Einelektronenreduktionen auf (z.B. für R<sup>1</sup> = n-Octyl: E<sub>1/2</sub><sup>Red1</sup> = -1.10 V und E<sub>1/2</sub><sup>Red2</sup> = -1.51 V gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>); LUMO-Energie = -3.7 eV).<sup>[6]</sup> Die elektronenziehenden Imid-Carbonylgruppen bewirken zudem eine starke Polarisierung des π-Systems, sodass der aromatische Naphthalinkern über eine geringe π-Elektronendichte verfügt, woraus ein positives Quadrupolmoment und eine hohe π-Acidität des NDI-Gerüsts resultieren. Da der Einfluss der Imidsubstituenten auf die optischen oder elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen nur gering ist, kann durch Funktionalisierung in Imidposition das Löslichkeits- und Aggregationsverhalten gesteuert werden, ohne die elektronischen Eigenschaften des π-Gerüsts dabei wesentlich zu verändern.

Durch Funktionalisierung der Imidstickstoffatome wurden vielfältige Anwendungen erschlossen, die beispielsweise als Radikalanionsalze mit hoher Leitfähigkeit<sup>[7]</sup> und als leicht reduzierbare elektrochemische Einheiten in Photosystemen<sup>[8]</sup> oder supramolekularen Gerüsten<sup>[9]</sup> gegeben sind (Abbildung 2). Zunächst nutzten Iverson et al. das mittlerweile etablierte Charge-Transfer(CT)-Komplexmotiv aus elektronenarmen NDI-Derivaten in Kombination mit elektronenreichen 1,5-Dialkoxyphthalinen (DAN) zum Aufbau von durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisierten „Foldameren“ (Abbildung 2a).<sup>[9c,10]</sup> Diesen großen Molekülen mit flexiblem Gerüst wird ähnlich den in der Natur vorkommenden Proteinen durch schwache CT-Wechselwirkungen eine definierte Struktur verliehen. Durch ans Rückgrat angebundene anionische Seitengruppen wird eine Faltung in wässriger Lösung mit alternierend gestapelten NDI-Akzeptoren und DAN-Donoren realisiert, deren Triebkraft auf den solvophoben Effekt sowie komplementäre elektrostatische Wechselwirkungen der elektronenarmen und -reichen Arene zurückgeführt werden kann.<sup>[11]</sup> Die abwechselnde Stapelung von NDI und DAN wurde ferner auch als Templat zur Synthese entsprechender Catenane (Abbildung 2b)<sup>[12]</sup> und Rotaxane<sup>[9a,13]</sup> sowie zur strukturellen Stabilisierung synthetischer Ionenkanäle<sup>[9d]</sup> genutzt, während mithilfe des solvophoben Effekts der Aufbau komplexer molekularer Systeme wie das eines NDI-basierten Knotens gelang (Abbildung 2c).<sup>[14]</sup>

Das alternierende Stapelungsmuster konnte durch geeignete Funktionalisierung der DAN- und NDI-Derivate in

Imidstellung mit Amidgruppen beeinflusst werden, indem intermolekulare Wasserstoffbrücken zur Selbstsortierung der beiden Naphthalinderivate führen.<sup>[15]</sup> CT-Wechselwirkungen dieser Art gehen mit der Bildung einer CT-Bande im UV/Vis-Spektrum einher und bewirken so die Farbvertiefung der ansonsten farblosen Naphthalinderivate. In diesem Zusammenhang wurden NDI-haltige Organogele als colorimetrische Sensoren genutzt, was die Unterscheidung verschiedener regiosomaler Dihydroxynaphthaline ermöglichte.<sup>[16]</sup>

Die starke π-Acidität von NDI-Derivaten wurde darüber hinaus im Zusammenhang mit Anion-π-Wechselwirkungen<sup>[17]</sup> diskutiert. Der experimentelle Nachweis der Anion-π-Wechselwirkung erfolgte zum einen in der Gasphase, indem NDI-Anion-Komplexe mit verschiedenen Anionen massenspektrometrisch nachgewiesen wurden. Zum anderen konnte selektiver und effizienter transmembranärer Anionentransport durch Lipiddoppelschichten in Gegenwart von NDI-Derivaten nachgewiesen werden, an dem Anion-π-Wechselwirkungen beteiligt sind. Stabförmige Stickstoff-verknüpfte Oligonaphthalindiimide wirken dabei als „Gleitschienen“, an denen Anionen von einer Bindungsstelle am NDI zur nächsten hüpfen können, um die Membran zu passieren.<sup>[17]</sup> Kürzlich wurde darüber hinaus von Matile und Mitarbeitern an einem ersten Beispiel die katalytische Aktivität der aciden π-Oberfläche des NDI-Gerüsts aufgezeigt, womit sich ein weiteres interessantes Forschungsfeld für diese Substanzklasse auftut.<sup>[18]</sup> Saha et al. konnten ferner zeigen, dass bei der Wechselwirkung mit stark basischen Anionen wie Fluorid ein Elektronentransfer(ET)-Prozess zwischen Anion und elektronenarmen NDI auftritt, der je nach Lage der Grenzorbitale von NDI und Anion auch thermisch oder nur photoinduziert (PET) ablaufen kann.<sup>[19]</sup>

Abseits der Donor-Akzeptor-Komplexe wurden NDI-haltige organische Gerüste<sup>[20]</sup> und supramolekular organisierte Systeme durch entsprechende Funktionalisierung in Imidposition gebildet. Aminosäure-funktionalisierte NDI-Derivate wurden zum Aufbau helikaler Nanoröhren genutzt, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden und beispielsweise als Rezeptoren für C<sub>60</sub> fungieren können.<sup>[21]</sup>

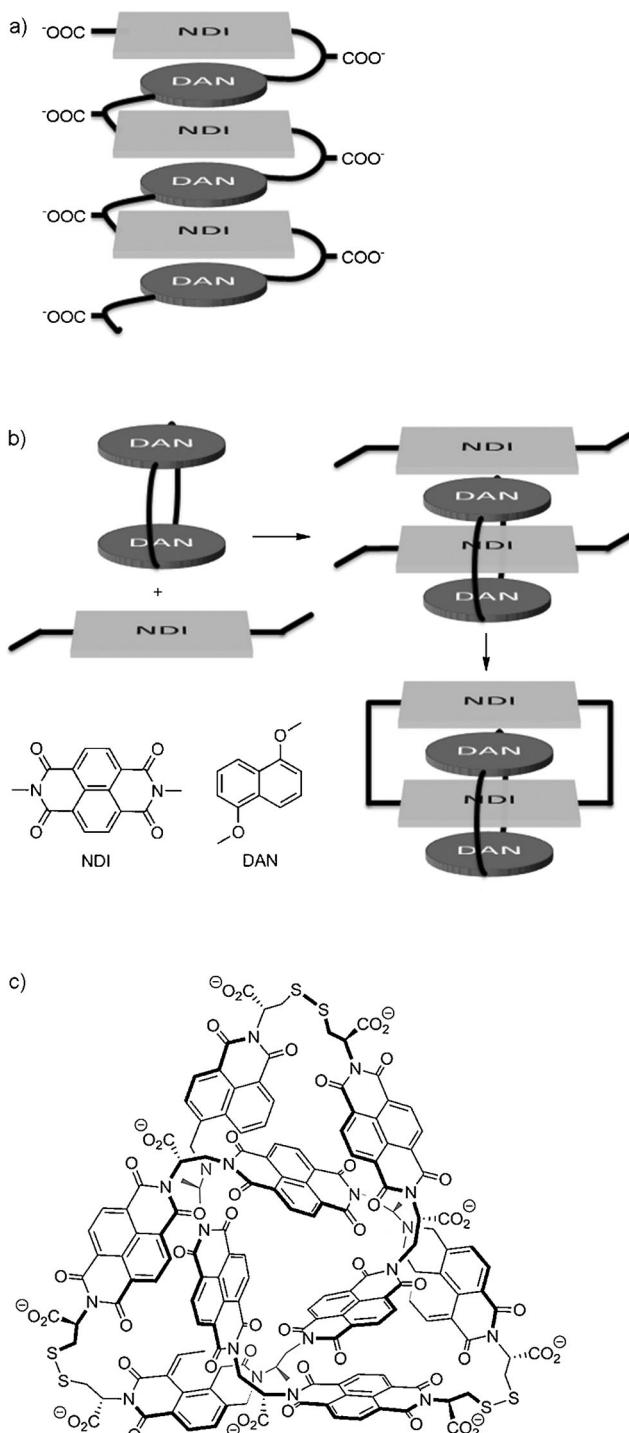
Für die bislang diskutierte Forschung war keine chemische Variation der vier am NDI-Kern verfügbaren Positionen erforderlich, und in der Tat waren bis zum Jahr 2000 nur sporadische Arbeiten hierzu in der Literatur zu finden. Vor diesem Hintergrund erschien die Kernfunktionalisierung des



Sabin-Lucian Suraru wurde 1982 in Transsilvania (Rumänien) geboren und studierte von 2003 bis 2008 Chemie an der Universität Würzburg. Unter Anleitung von Frank Würthner beschäftigte er sich im Rahmen seiner anschließenden Doktorarbeit mit der Synthese von Naphthalindiimiden und Diketopyrrolopyrrolen für organische Dünnschichttransistoren. Seit Dezember 2013 ist er als Postdoktorand bei Christine Luscombe an der University of Washington in Seattle (USA) tätig, wo er sich mit polycyclischen organischen Halbleitern beschäftigt.



Frank Würthner, geboren 1964, erhielt sein Chemiediplom an der Universität Stuttgart, wo er bei Franz Effenberger promovierte. Nach einem Postdoktorat am MIT in Cambridge (USA) bei Julius Rebek, Jr. folgten zwei Jahre in der Zentralen Forschung der BASF in Ludwigshafen und die Habilitation in organischer Chemie an der Universität Ulm (2001). 2002 wurde er als Professor ans Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg berufen, wo er auch Vorstand des Wilhelm-Conrad Röntgen-Forschungszentrums für komplexe Materialsysteme (seit 2006) sowie Gründer des Zentrums für Nanosystemchemie (2010) ist.



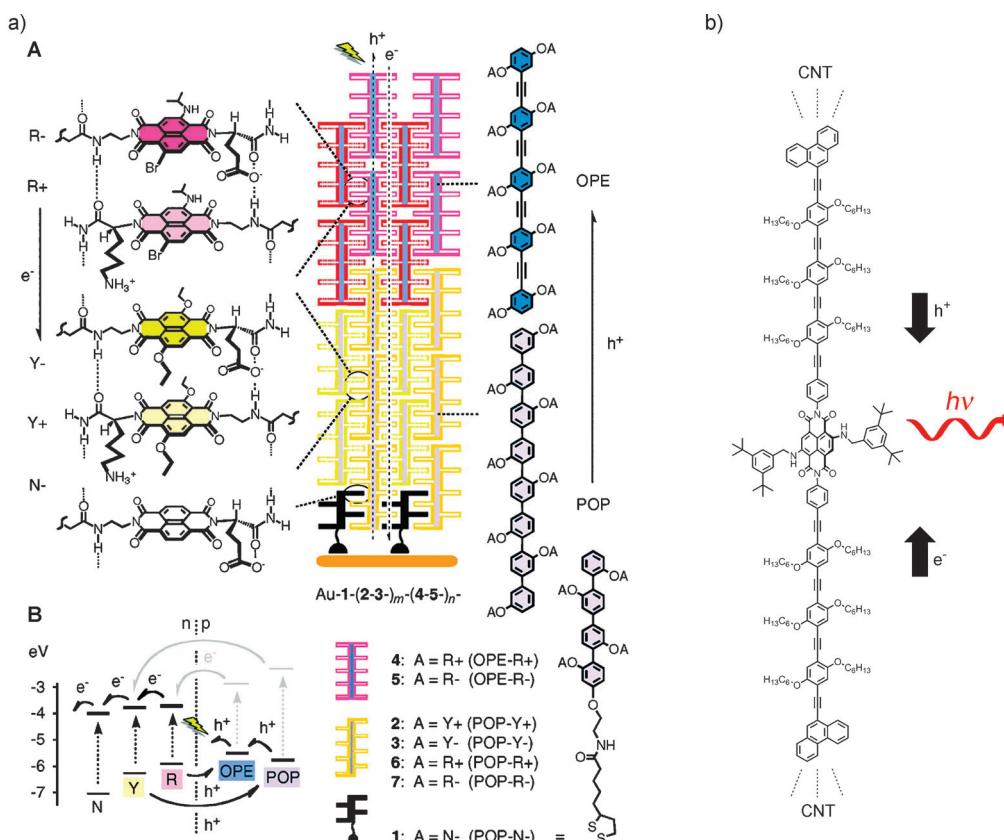
**Abbildung 2.** NDI-Derivate als Akzeptoreinheit in Charge-Transfer-Komplexen zum Aufbau supramolekularer Strukturen: a) Foldamer,<sup>[9c]</sup> b) [2]Catenan.<sup>[12a]</sup> c) Struktur eines NDI-basierten Knotens (angepasst von Lit. [14]).

NDI-Grundkörpers zur Modulation seiner optischen und elektronischen Eigenschaften zunächst als randständiges Arbeitsgebiet.<sup>[22]</sup> Dies hat sich jedoch in den vergangenen Jahren grundlegend geändert, und NDI-Derivate sind derzeit eine der meistuntersuchten organischen Substanzklassen. Die optischen und elektrochemischen Eigenschaften von NDI-De-

rivaten können in der Tat durch vergleichsweise kleine Strukturveränderungen am NDI-Kern drastisch verändert werden, z.B. indem die Wasserstoffatome am NDI-Kern durch Heteroatome substituiert werden. Durch Einbringen von N-, O- oder S-Donorsubstituenten am Kern sind NDI-Farbstoffe in allen Farben und mit unterschiedlicher Grenzorbitallage zugänglich,<sup>[23]</sup> was vor allem unter dem Gesichtspunkt der artifiziellen Photosynthese relevant ist.<sup>[24]</sup> Die Gruppe um Matile hat weiterhin beachtliche Anstrengungen unternommen, supramolekulare Reißverschluss-artige Aggregate („zipper assemblies“) mit ineinandergreifenden NDI- $\pi$ -Flächen als künstliche Photosysteme auf einem Goldsubstrat aufzubauen.<sup>[25]</sup> Durch geeignete Anordnung kernsubstituierter Naphthalindiiimide unterschiedlicher Farbe und Redoxpotentiale konnte durch Aufbau zweier antiparalleler Redoxgradienten zwischen den NDI-Derivaten einerseits sowie im *p*-Oligophenyl(POP)- oder *p*-Oligophenylethinylen(OPE)-Rückgrat andererseits eine n/p-Heterokontakt-Kaskade gebildet werden. Darin können Elektronen und Löcher getrennt transportiert werden, sodass bei Photoanregung eines NDI-Chromophors ein effizienter Photostrom generiert wird (Abbildung 3a).<sup>[25c]</sup>

Ein weiteres Einsatzgebiet kernsubstituierter NDI-Derivate resultiert aus ihren zum Teil herausragenden Emissionseigenschaften, deren Erforschung erst vor gut zehn Jahren begann.<sup>[22,26]</sup> Eine interessante Anwendung wurde in diesem Zusammenhang jüngst von Mayor, Krupke und Mitarbeitern vorgestellt, indem ein OPE-basiertes stabförmiges Molekül mit einem NDI-Fluorophor in dessen Zentrum<sup>[27]</sup> als molekulare Funktionseinheit zwischen zwei einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNT) fest verankert wurde.<sup>[28]</sup> Beim Anlegen einer Spannung zwischen den CNT-Elektroden wurde Elektrolumineszenz beobachtet, was das Potential der Verbindungsklasse als Emitter eindrucksvoll herausstellt (Abbildung 3b).

Außer durch diese aktuellen Entwicklungen, die erst durch die Kernfunktionalisierung von NDI möglich wurden, wurde die Erforschung neuer NDI-Derivate im vergangenen Jahrzehnt vor allem auch dadurch motiviert, dass das bereits tiefliegende niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) von NDI durch geeignete elektronenziehende Substituenten (z.B. Halogen, Cyan) für luftstabilen Elektronentransport in organischen Transistoren weiter abgesenkt werden kann.<sup>[5]</sup> So leitete die dem ersten Bericht von Katz et al. über luftstabile NDI-basierende OFETs<sup>[5a]</sup> folgende Einführung von zwei Cyangruppen im NDI-Kern durch Wasielewski, Marks et al.<sup>[5b,c]</sup> eine wichtige Entwicklung ein. Derzeit ist ein zweifach chloriertes NDI-Derivat mit einer an Luft gemessenen Elektronenmobilität von  $8.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  der derzeitige Rekordhalter unter den n-Kanal-Transportmaterialien (siehe Schema 6 und Abbildung 5 im nächsten Abschnitt).<sup>[29]</sup> Die Erschließung neuer NDI-Derivate fand in den vergangenen Jahren somit vornehmlich unter dem Gesichtspunkt statt, dass diese Substanzen für den Einsatz als organische Halbleiter optimiert werden sollten. Da hierfür nicht nur die molekularen, sondern auch die Packungseigenschaften im Festkörper von großer Bedeutung sind, waren über die Einführung von Donor- oder Akzeptorsubstituenten hinaus auch weitere Variationen am Gerüst vorzunehmen, wobei beson-



**Abbildung 3.** a) Reißverschluss-artiges Aggregat als n/p-Heterokontakt-Photosystem (Wiedergabe aus Lit. [25c] mit Genehmigung; Copyright 2010, American Chemical Society). A) NDI-Stapelung; B) Redoxgradient. b) NDI-Fluorophor als Funktionseinheit in einem molekularen Stab, der zwischen zwei einwandigen Kohlenstoffnanoröhren verankert ist und beim Anlegen einer Spannung Elektrolumineszenz aufweist.<sup>[28]</sup>

ders die Kernerweiterung durch Anellierung weiterer heteroaromatischer Einheiten großes Interesse fand.

Die von Chemikern in den vergangenen Jahren verfügbar gemachten NDI-Derivate decken nun einen sehr großen Struktur- und Eigenschaftsraum ab. In den folgenden Abschnitten wird zunächst ein Überblick über die grundsätzlichen Synthesestrategien für die Substitution des NDI-Kerns gegeben, gefolgt von einer umfassenden Übersicht über die zahlreichen Synthesekonzepte, die zu kernerweiterten NDI-Derivaten geführt haben. Bezuglich einer ausführlichen Diskussion der Eigenschaften und Anwendungen kernsubstituierter NDI-Derivate verweisen wir auf vorangehende Übersichten.<sup>[5d,e,23,30]</sup>

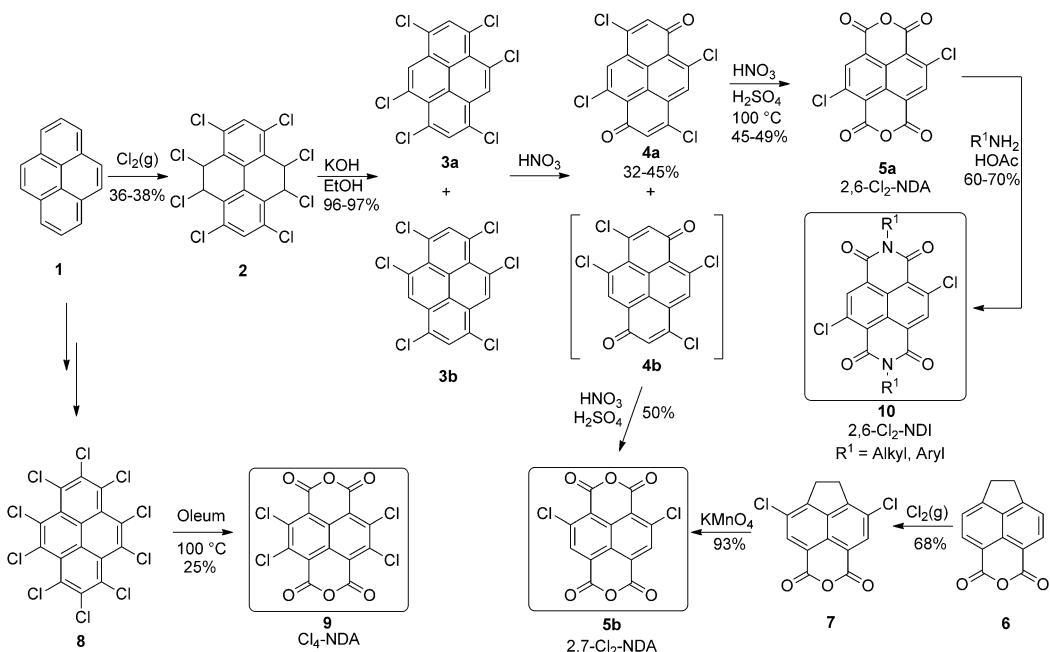
## 2. Kernsubstituierte Naphthalindiiimide

### 2.1. Synthese kernhalogenierter NDI-Derivate

Die Synthese kernsubstituierter Naphthalindiiimide geht üblicherweise von den entsprechenden halogenierten Naphthalindianhydriden (NDA) aus, sodass das Substitutionsmuster am NDI-Kern von der Stellung der Halogenatome am NDA-Kern vorbestimmt ist. Chlorierte NDA-Derivate wurden bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts von Vollmann und Mitarbeitern in den Laboren der Hoechst-

Werke im Rahmen oxidativer Derivatisierungen von Pyren **1** synthetisiert (Schema 1).<sup>[31]</sup> Nach dessen achtfacher Chloration und nach zweifacher baseninduzierter Eliminierung von HCl wird ein Gemisch aus zwei regioisomeren Hexachlorpyrenen **3a** und **3b** erhalten. Durch darauffolgende Oxidation in heißem Oleum kann ein Gemisch aus **5a** und **5b** erhalten und durch aufwendiges Umkristallisieren zu den beiden NDA-Isomeren aufgetrennt werden (Schema 1).

Vorteilhafter ist jedoch die zweistufige Oxidation der Hexachlorpyrene mit Salpetersäure. Bei Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen wird die Oxidation auf der Stufe der Tetrachlorpyrendione **4a** und **4b** angehalten, sodass die Isomere aufgrund unterschiedlich guter Löslichkeit in Salpetersäure durch Filtration voneinander getrennt werden können. Das aus der Reaktionslösung ausfallende Isomer **4a** ist dadurch in Reinform zugänglich. Die weitere Oxidation bei höheren Temperaturen liefert das isomerenreine 2,6-Cl<sub>2</sub>-NDA **5a**. Die Gesamtausbeute einer optimierten Variante dieser vierstufigen Synthese liegt bei ca. 8%.<sup>[6]</sup> Das Tetrachlorpyrendion **4b** kann durch mehrfache Umkristallisation gereinigt werden und liefert nach Oxidation das 2,7-Cl<sub>2</sub>-NDA **5b**. Eine von Vollmann et al. vorgestellte alternative Syntheseroute, die ebenfalls zum 2,7-Cl<sub>2</sub>-NDA **5b** führt, geht vom Acenaphthendicarbonsäureanhydrid **6** aus, das selektiv zweifach chloriert werden kann, sodass nach Oxidation von **7** mit Kaliumpermanganat die Reinheit des 2,7-Cl<sub>2</sub>-Regioiso-



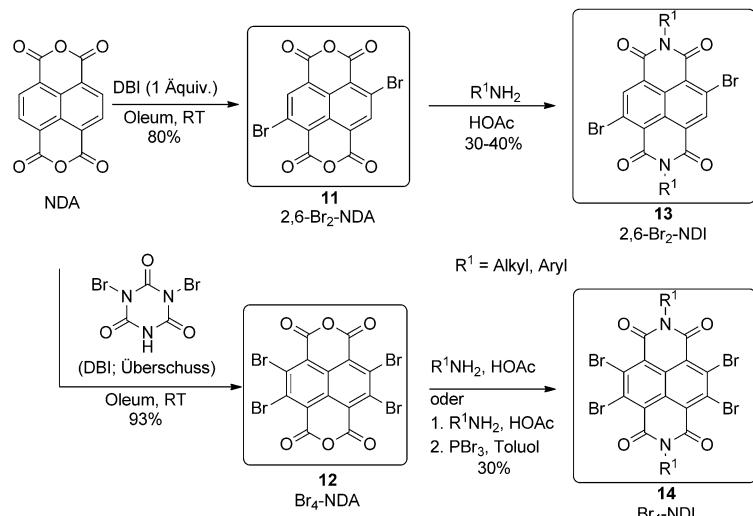
**Schema 1.** Synthese der Dichlor- und Tetrachlor-NDA-Derivate **5a**, **5b** und **9** nach Vollmann et al.<sup>[31]</sup> und Synthese von 2,6-Cl<sub>2</sub>-NDI-Derivaten **10**.

mers **5b** gesichert ist. Vollmanns Arbeit stellt auch die Synthese von Cl<sub>4</sub>-NDA **9** vor, das entsprechend durch Oxidation aus Decachlorpyren **8** erhalten werden kann.

Auch wenn halogenierte NDI-Derivate mit der Vollmann-Route bereits seit 75 Jahren zugänglich sind, so ist die rege Forschungsaktivität auf dem Gebiet der kernsubstituierten Naphthalindiimide sicherlich erst dadurch initiiert worden, dass direkte Halogenierungsmethoden wie die Bromierung des kommerziell verfügbaren kernunsubstituierten NDA entwickelt wurden (Schema 2). So beschrieben Thalacker und Würthner erstmals die Umsetzung von NDA mit einem Äquivalent Dibromisocyanursäure (DBI) in Oleum bei Raumtemperatur zum 2,6-Br<sub>2</sub>-NDA **11**, das in isomerenreiner Form erhalten werden kann.<sup>[6,32]</sup> Das 2,3,6,7-Tetrabrom-NDA (Br<sub>4</sub>-NDA) **12** wurde kurz darauf unabhängig voneinander von Würthner und Röger sowie der Gruppe von Zhu mit DBI bzw. elementarem Brom zugänglich gemacht.<sup>[33]</sup> Nachfolgend sind auch Vorschriften mit Natriumbromid/Oleum<sup>[34]</sup> oder 5,5-Dimethyl-1,3-dibromhydantoin<sup>[35]</sup> in konzentrierter Schwefelsäure erschienen, die die bromierten NDA-Derivate in ähnlich guten Ausbeuten liefern, wie es mit DBI der Fall ist. Selbstverständlich sind auch die Mono- und Tribrom-NDA-Derivate durch Kernbromierung zugänglich, sie sind jedoch wegen fehlender Symmetrie weniger bedeutsam.

Kernhalogenierte NDA-Derivate, von denen **5a**, **11** und **12** von praktischer Bedeutung sind, werden üblicherweise mit primären Alkyl- oder Arylaminen (R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>) zu den entsprechenden NDI-Derivaten **10** (2,6-Cl<sub>2</sub>-NDI), **13** (2,6-Br<sub>2</sub>-NDI) und **14** (Br<sub>4</sub>-NDI) umgesetzt (Schemata 1 und 2). Diese Reaktionen werden in der Regel im sauren Milieu

durchgeführt, um damit einerseits die Carbonylgruppen zu aktivieren und andererseits die Reaktivität des Amins herabzusetzen und so die mit der Imidierung konkurrierende Kernsubstitution zu unterdrücken.<sup>[22]</sup> Wegen der erhöhten Reaktivität des vierfach bromierten Naphthalinkerns hat sich bei der Synthese von Br<sub>4</sub>-NDI-Derivaten **14** eine zweistufige Reaktionsvorschrift durchgesetzt, bei der die Umsetzung von NDA mit dem Alkylamin in Essigsäure vorzeitig abgebrochen wird.<sup>[33b]</sup> Das so erhaltene Rohprodukt enthält ein Intermediat mit benachbarten Amid- und Carbonsäuregruppen in den Positionen 1, 4, 5 und 8. Nach Aufarbeitung, bei der

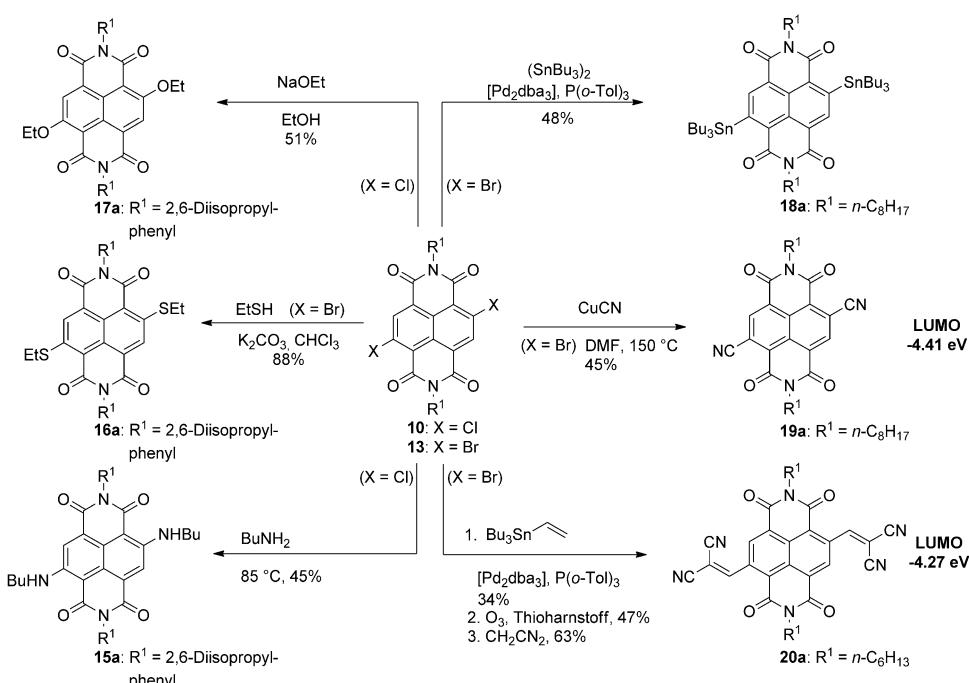


**Schema 2.** Zwei- und vierfache Bromierung von NDA mit DBI, die zu den NDA-Derivaten **11** und **12** führt, und Imidierung dieser Anhydride zu den entsprechenden halogenierten NDI-Derivaten **13** und **14**.

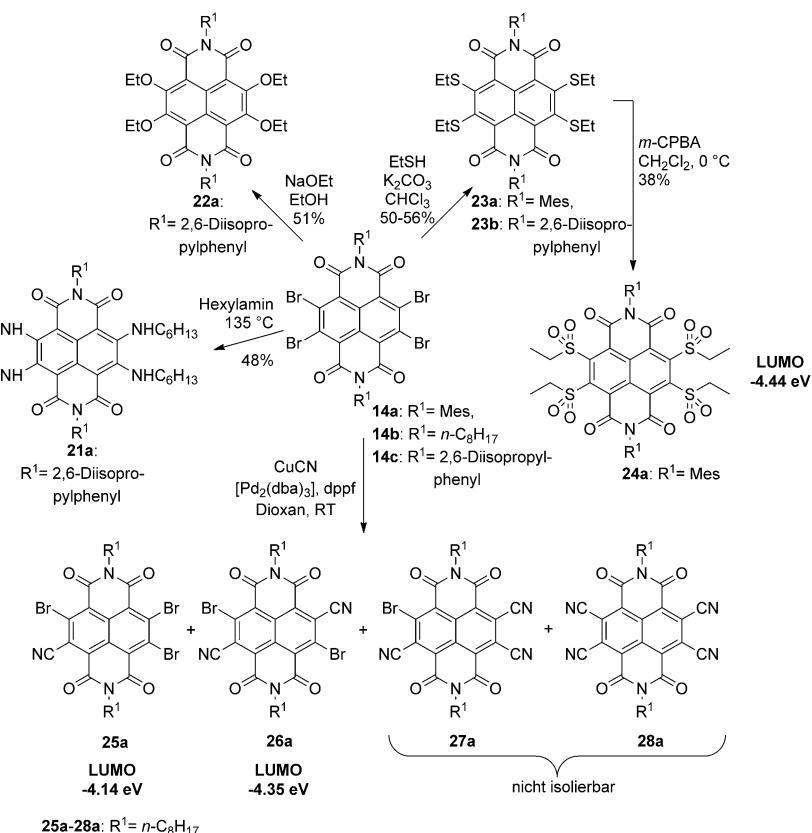
überschüssiges Amin entfernt wird, kann das Rohprodukt in Gegenwart von Phosphortribromid zum entsprechenden  $\text{Br}_4\text{-NDI}$  **14** cyclisiert werden. Kürzlich wurde von Zhu et al. eine praktischere Variante dieser Methode vorgestellt, bei der beide Stufen in einer Ein-topfreaktion in Dichlormethan durchgeführt werden können, wodurch sich die Ausbeute der Reaktion mehr als verdoppelt.<sup>[36]</sup>

## 2.2. Kernfunktionalisierung mit Nukleophilen

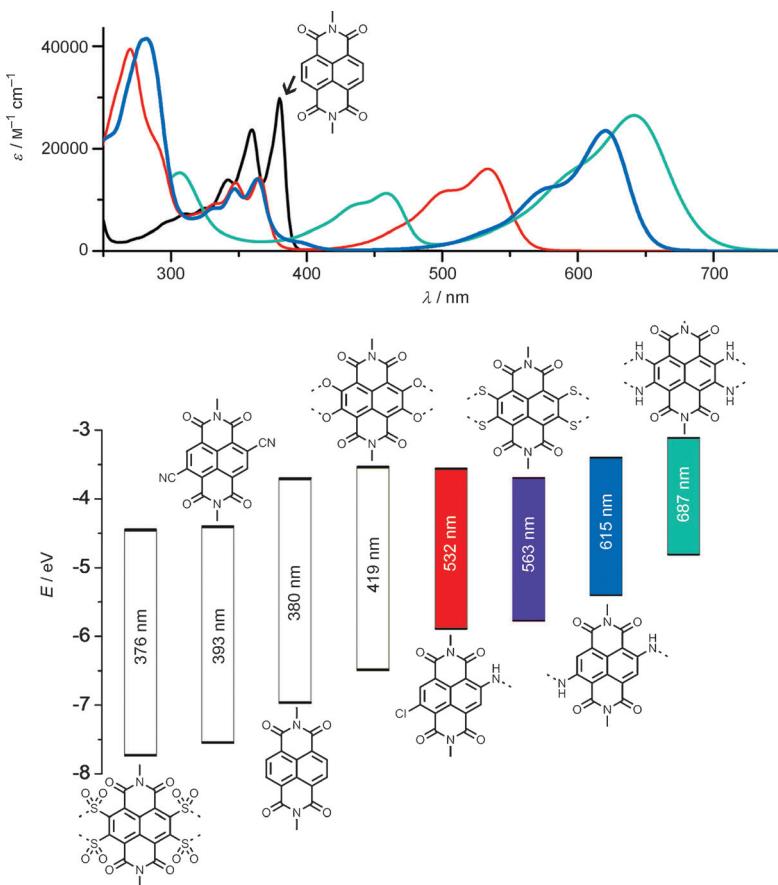
Kernhalogenierte Naphthalindiimide sind nützliche Vorstufen, aus denen sich eine breite Palette weiterer kernsubstituierter NDI-Derivate synthetisieren lässt (Schemata 3 und 4). Die in guten Ausbeuten erfolgende nukleophile Substitution der Halogenatome von 2,6-Di- und 2,3,6,7-Tetrahalogen-NDI-Derivaten mit Heteroatom-nukleophilen (Derivate **15–17**<sup>[22]</sup> und **21–23**<sup>[6]</sup>) eröffnet den Zugang zu Verbindungen, deren optische und elektro-chemische Eigenschaften über einen weiten Bereich eingestellt werden können (Abbildung 4).<sup>[22,23]</sup> Insbesondere gute Donorsubstituenten wie Thiol- oder Aminogruppen verändern die Eigenschaften von NDI grundlegend, da die freien Elektronenpaare dieser Donorgruppen mit den elektronenarmen Carbonylgruppen in Kreuzkonjugation treten.<sup>[22]</sup> Hierdurch entstehen Chromophore mit herausragenden Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften über einen breiten spektralen Bereich.<sup>[6,22,33a,37]</sup> Die Möglichkeiten werden noch dadurch erweitert, dass der Halogenaustausch schrittweise durchgeführt werden kann, da die Reaktivität gegenüber Nukleophilen mit fortschreitendem Austausch von Halogen gegen Donoratom sinkt.<sup>[22]</sup> Während das LUMO-Niveau der Verbindungen durch Variation der Donoren am Kern vergleichsweise wenig beeinflusst wird, kann das Niveau des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO)



**Schema 3.** Synthesen zweifach kernsubstituierter NDI-Derivate. Für die elektronenarmen, für OTFTs (OTFT=organic thin-film transistor; organischer Dünnschichttransistor) interessanten Derivate sind die LUMO-Werte angegeben.



**Schema 4.** Synthesen vierfach kernsubstituierter NDI-Derivate und stufenweise Cyanierung am  $\text{Br}_4\text{-NDI}$  **14**. Für die elektronenarmen, für OTFTs interessanten Derivate sind die LUMO-Werte angegeben.



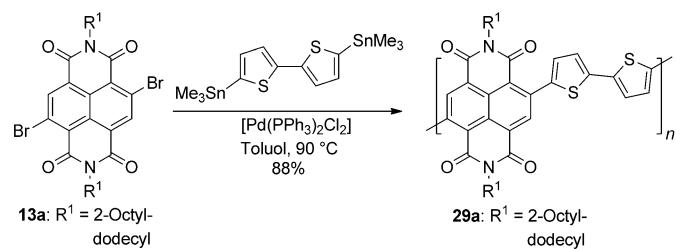
**Abbildung 4.** Einfluss von Kernsubstituenten auf die Grenzorbital-Energieniveaus ausgewählter NDI-Derivate sowie Auswahl dazugehöriger UV/Vis-Spektren. Die Wellenlänge gibt das langwellige Absorptionsmaximum der entsprechenden Verbindung in Dichlormethan an. Die Grenzorbitalniveaus sind aus den cyclovoltammetrischen (CV-)Daten berechnet (mit einem Potential von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bezüglich des Vakuumniveaus von  $-4.8 \text{ eV}$ ). Für den Fall, dass keine Oxidation beobachtet wurde, ergibt sich das HOMO-Niveau aus der Differenz der LUMO-Energie und der optischen Bandlücke; die Werte sind der Literatur entnommen.<sup>[6, 17c, 26a, 33a]</sup>

durch die elektronenschiebenden Substituenten deutlich angehoben werden. Dies geht mit einer Verringerung der Bandlücke und einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums einher. Aufgrund der günstigen Absorptions- und Ladungstransport-eigenschaften der betreffenden NDI-Farbstoffe wurden 2,6-disubstituierte Derivate beispielsweise zum Aufbau von supramolekularen Lichtsammelsystemen in Kombination mit Zinkchlorinen<sup>[38]</sup> oder lichtabsorbierenden und ladungstransportierenden Einheiten in selbstorganisierten artifiziellen Photosynthesemembranen eingesetzt, in denen bedingt durch einen photoinitierten Elektronentransfer ein Protonengradient aufgebaut werden konnte.<sup>[24]</sup> Zudem fanden solche Systeme in Reißverschlussartigen Aggregaten in Solarzellen mit inhärentem Transportgradienten Anwendung.<sup>[25, 39]</sup> Weiterhin wurden kernsubstituierte NDI-Chromophore als pH- oder Metallsensoren,<sup>[40]</sup> zur Sensibilisierung von Singuletsauerstoff<sup>[41]</sup> oder zur Wechselwirkung mit G-Quadruplex-DNA<sup>[42]</sup> eingesetzt.

Außer Heteroatomnukleophilen wurden auch zahlreiche Kohlenstoffnukleophile in Form metallorganischer Verbindungen in Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kreuzkupp-

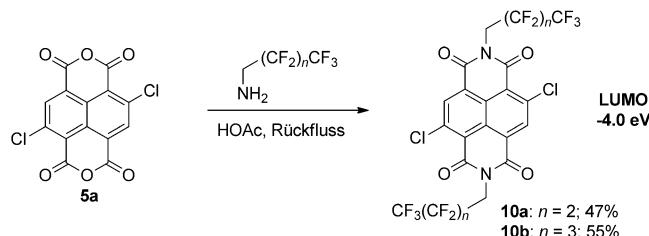
lungen mit halogenierten NDI-Derivaten eingeführt. So konnten entsprechend gekuppelte di-<sup>[43]</sup> und tetrasubstituierte<sup>[44]</sup> NDI-Derivate durch Suzuki-, Stille- oder Sonogashira-Kupplung erhalten werden. Dieser Ansatz fand zur Synthese konjugierter Oligomere<sup>[45]</sup> und Polymere<sup>[46]</sup> breite Anwendung, da mit ihm der Aufbau von Donor-Akzeptor-Polymeren für die organische Elektronik möglich wurde, welche wegen der konjugativen Wechselwirkungen des elektronenarmen NDI mit entsprechenden elektronenreichen Donormonomeren sehr niedrige Bandlücken möglich machen (low-band-gap polymers). Schema 5 zeigt exemplarisch die von Faccchetti und Mitarbeitern beschriebene Synthese eines NDI-Dithiophen-Copolymers **29a**, das durch seine herausragenden n-Halbleitereigenschaften in lösungsprozessierten Dünnschichttransistoren für Aufsehen in diesem Forschungsfeld gesorgt hat.<sup>[47]</sup> Kürzlich wurde von der Gruppe um Marder ein alternativer Syntheseansatz aufgezeigt, bei dem das 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**13**; R<sup>1</sup> = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) durch Reaktion mit (SnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zum entsprechenden 2,6-Stannylderivat **18a** (Schema 3) umgesetzt werden kann.<sup>[48]</sup> Diese Funktionalität am NDI-Kern eröffnet die Möglichkeit einer inversen Kupplungschemie, bei der dann das stannylierte NDI als Nukleophil mit weiteren Arylhalogeniden umgesetzt werden kann. Auf diese Weise gelangen die Acylierung des NDI-Kerns<sup>[49]</sup> sowie die Herstellung von Bi- und Ter-NDI-Derivaten durch direkte Kupplung zwischen stannylierten und bromierten NDI-Kernen.<sup>[48]</sup>

Während Donorsubstituenten am NDI-Kern das LUMO-Niveau nur wenig anheben, kann es durch elektronenziehende Substituenten deutlich abgesenkt werden (Abbildung 4). Hierzu sind etliche Ansätze in der Literatur bekannt, die sich die Verstärkung des elektronenarmen Charakters der NDI-Derivate zum Ziel gesetzt hatten. Hintergrund dieser Aktivitäten ist einerseits die Tatsache, dass die Stabilisierung des LUMO für die Luftstabilität organischer n-Halbleiter von großer Bedeutung ist,<sup>[50e]</sup> und andererseits die mit einer Erhöhung der  $\pi$ -Acidität verbundene Chance auf verbesserte Anionenbindungseigenschaften.<sup>[17, 50]</sup> Kernhalogenierungen erwiesen sich als bereits ausreichend, um den elektronenar-



**Schema 5.** Synthese eines konjugierten Donor-Akzeptor-Polymeres durch Stille-Kupplung.

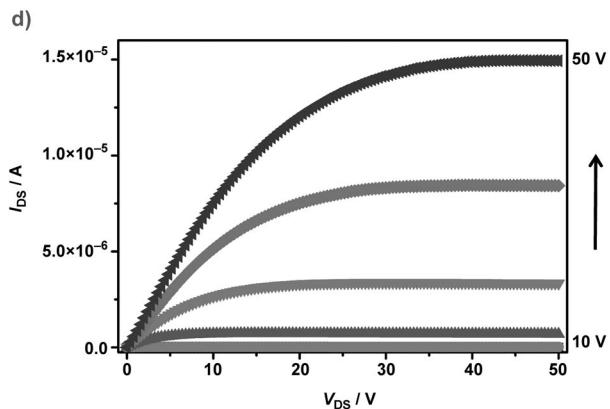
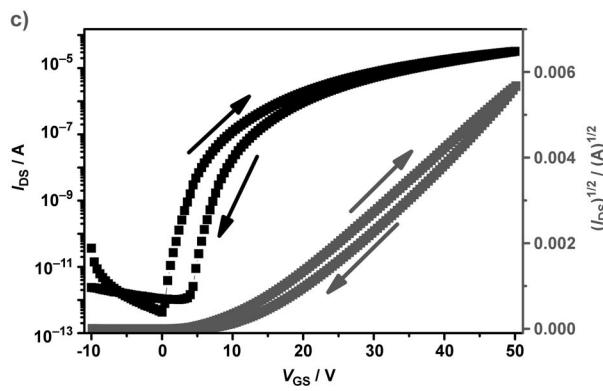
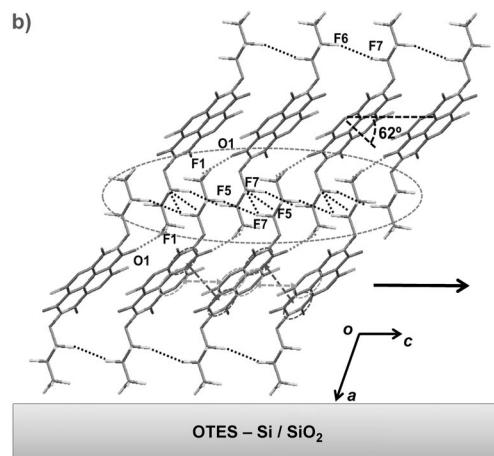
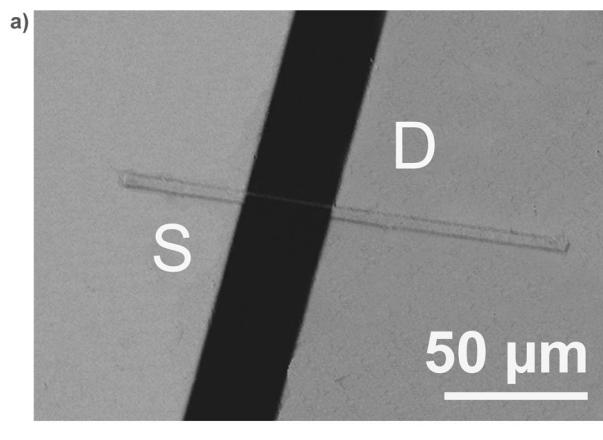
men Charakter von NDI-Derivaten für eine Realisierung luftstabilen n-Kanaltransistoren zu verstärken.<sup>[51]</sup> Der Einfluss von Halogensubstituenten auf das LUMO von NDI-Derivaten wird beim Vergleich des Reduktionspotentials des kernunsubstituierten NDI-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> ( $-1.10\text{ V}$  gegen Fc/Fc<sup>+</sup>) mit dessen kerndichloriertem Derivat 2,6-Cl<sub>2</sub>-NDI-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**10**; R<sup>1</sup>=n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) deutlich, dessen erstes Reduktionspotential bei  $-0.95\text{ V}$  liegt.<sup>[6]</sup> Somit bewirken die beiden Chloratome eine Anhebung des Reduktionspotentials um  $0.15\text{ V}$  zu höheren (weniger negativen) Werten hin. Die Kombination aus elektronenziehenden Halogensubstituenten am Kern und elektronenziehenden fluorierten Alkylketten in Imidstellung bewirkt eine weitere Absenkung der Reduktionspotentiale, sodass die erste Reduktion der dichlorierten Vertreter **10a** (R<sup>1</sup>=CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) und **10b** (R<sup>1</sup>=CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) jeweils bei  $-0.79\text{ V}$  liegt, was einer LUMO-Energie von ca.  $-4\text{ eV}$  gegen Vakuumniveau entspricht (Schema 6). Die beiden zuletzt genannten Vertreter stellen wegen der herausragenden Elektronenmobilitäten von über  $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  invakuum<sup>[51]</sup> sowie lösungssprozessierten<sup>[52]</sup> Dünnschichttransistoren und bis zu  $8.6\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  in Einkristalltransistoren (Abbildung 5)<sup>[29]</sup> in Kombination mit sehr hoher Luftstabilität außergewöhnliche



**Schema 6.** Synthese kernchlorierter NDI-Derivate mit fluorierten Alkylketten in Imidposition.

Kandidaten für den Einsatz als n-Halbleiter in der organischen Elektronik dar.

Darüber hinaus wurde durch Austausch von Halogenatomen eine breite Palette elektronenärmer NDI-Derivate mit ebenfalls sehr hohem Anwendungspotential als n-Halbleiter erhalten. Abgesehen von einzelnen Beispielen, bei denen elektronenziehende Aryl-,<sup>[26a, 43b, 44]</sup> Perfluoralkyl-<sup>[53]</sup> oder äußerst effektive Sulfonylreste (siehe NDI **24a**; Schema 4;  $E_{1/2}^{\text{RedI}} = -0.36\text{ V}$  gegen Fc/Fc<sup>+</sup>, LUMO-Energie =  $-4.44\text{ eV}$ <sup>[17c]</sup> an den NDI-Kern gekuppelt wurden, er-



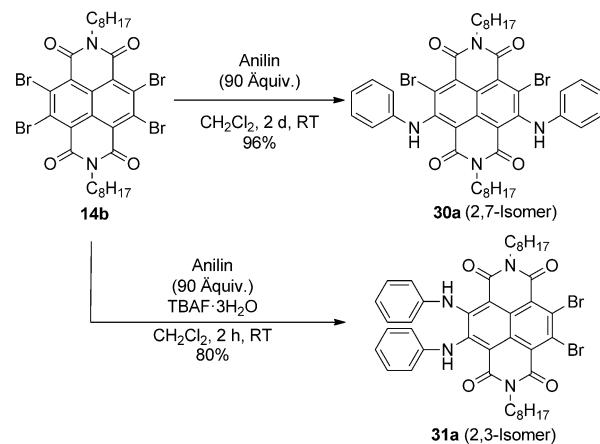
**Abbildung 5.** Einkristalltransistor mit NDI **10a** als organischem Halbleiter: a) Rasterelektronenmikroskopie(SEM)-Bild eines Einkristalls mit aufgebrachten Source(S)- und Drain(D)-Goldkontakte; b) Packung von **10a** im Einkristall und Richtung des Ladungstransports; c) Auftragung des Drain-Stroms (I<sub>DS</sub>; Transferkennlinie, schwarz) sowie der Quadratwurzel von I<sub>DS</sub> (grau) über die Gate-Spannung (V<sub>GS</sub>) im Sättigungsbereich; d) Abhängigkeit von I<sub>DS</sub> von der Drain-Spannung (V<sub>DS</sub>) bei unterschiedlichen V<sub>GS</sub>-Werten (Ausgangskennlinienfeld) des Transistors (modifiziert nach Lit. [29]).

schienen besonders Cyangruppen wegen ihres geringen sterischen Anspruchs und ihrer niedrigen Reorganisationsenergien<sup>[54]</sup> interessant.<sup>[26a,55]</sup> Ausgehend vom 2-Monobrom- und 2,6-Dibrom-NDI konnten in einer Rosemund-von-Braun-Reaktion das entsprechende 2-Monocyan- und 2,6-Dicyan-NDI **19a** (Schema 3) synthetisiert werden,<sup>[55]</sup> wobei ein Palladium-katalysierter Zugang<sup>[26a]</sup> ebenfalls bekannt ist. 2,6-(CN)<sub>2</sub>-NDI-Derivate zeichnen sich durch ein besonders tiefliegendes LUMO-Niveau aus (NDI **19a**: LUMO-Energie = -4.41 eV; Abbildung 4). Trotz intensiver Bestrebungen blieb jedoch die Substitution aller vier Bromatome durch Cyangruppen an Br<sub>4</sub>-NDI zu (CN)<sub>4</sub>-NDI bislang erfolglos.<sup>[17a,b,56]</sup> Während der einfache und zweifache Austausch der Bromatome durch Cyangruppen erfolgreich verläuft und die Produkte **25a** und **26a** eindeutig charakterisiert wurden, konnten weder das Br-(CN)<sub>3</sub>-NDI **27a** noch das Tetracyanderivat (CN)<sub>4</sub>-NDI **28a** zweifelsfrei nachgewiesen oder gar isoliert werden (Schema 4).<sup>[56]</sup> Es ist naheliegend, dass das starke Oxidationsvermögen einer mit vier elektronenziehenden Resten substituierten Naphthalinverbindung diese destabilisiert und ihre Isolierung erschwert. Aus den cyclovoltammetrisch bestimmten Halbpotentialen ergeben sich für das Br<sub>3</sub>-CN-NDI **25a** und das Br<sub>2</sub>-(CN)<sub>2</sub>-NDI **26a** LUMO-Werte von -4.14 bzw. -4.35 eV. Ein sehr elektronenarmes Derivat mit Dicyanvinylgruppen (**20a**; Schema 3) wurde von Marder et al. vorgestellt.<sup>[57]</sup>

### 2.3. Substitutionsmuster am NDI-Kern

Während sich die Konstitution der 2,6-kernsubstituierten NDI-Derivate von den 2,6-Dihalogen-NDI-Vorstufen ableitet und somit eindeutig ist, können Substitutionsreaktionen zweier Bromatome an Br<sub>4</sub>-NDI mit Nukleophilen theoretisch zu drei unterschiedlichen Isomeren führen. Reaktionen dieser Art wurden zunächst nicht untersucht, da sich die Umsetzungen von Br<sub>4</sub>-NDI auf den vierfachen Austausch aller Kernhalogenatome konzentrierten.<sup>[33a]</sup> Ein nur zweifacher Austausch eröffnet jedoch in der Tat interessante Möglichkeiten, auch solche Substitutionsmuster zu realisieren, die aus zweifach kernhalogenierten Vorstufen nicht zugänglich sind. Reaktionen, bei denen lediglich zwei Bromatome von Br<sub>4</sub>-NDI ausgetauscht werden, wurden zunächst mit 1,2-Phenyldiamin beschrieben, wobei sich hier die Regioselektivität der Substitutionsreaktion zwingend aus dem zweizähnigen Diaminonukleophil bei dessen Anellierung durch Austausch zweier Bromatome an benachbarten Kernpositionen ergibt.<sup>[58]</sup> Tatsächlich gibt es nur wenige Beispiele, bei denen das Substitutionsmuster von nukleophilen Substitutionen an Br<sub>4</sub>-NDI mit einzähnigen Nukleophilen untersucht wurde. Ein Beispiel hierfür ist das während der eben erwähnten Cyanierung auftretende 2,6-Br<sub>2</sub>-3,7-(CN)<sub>2</sub>-NDI **26a**.<sup>[56]</sup> Die Einkristallstruktur des durch anschließende Umsetzung mit *p*-*tert*-Butylthiophenol erhaltenen, vierfach substituierten Derivats belegt die 3,7-Positionen für die beiden Cyangruppen. Des Weiteren wurde von uns kürzlich publiziert, dass die drei denkbaren Regioisomere bei der Umsetzung mit Aminonukleophilen sehr wohl nachgewiesen werden können und die Regioselektivität durch die ange-

wendeten Reaktionsbedingungen, wie Lösungsmittel oder Einsatz von Additiven, stark beeinflusst werden kann.<sup>[59]</sup> Für die Umsetzung des Br<sub>4</sub>-NDI-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> **14b** mit Anilin wird in den meisten Lösungsmitteln in Abwesenheit von Additiven fast ausschließlich die Bildung des 2,7-Diamino-3,6-dibrom-NDI **30a** beobachtet (Schema 7). Der Zusatz von Tetrabutylam-



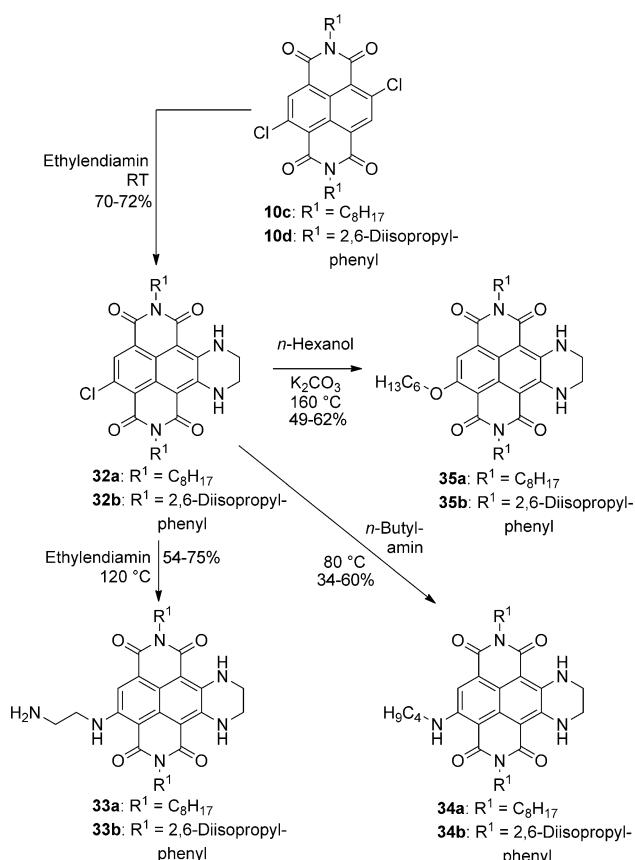
**Schema 7.** Regioselektivität bei der zweifachen Substitution von Br<sub>4</sub>-NDI **14b** mit Anilin in Ab- und Anwesenheit von TBAF.

moniumfluorid (TBAF) hat jedoch eine drastische Wirkung auf die Regioselektivität der Reaktion, sodass in seiner Gegenwart unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen selektiv das 2,3-Diamino-6,7-dibrom-NDI **31a** gebildet wird. Das dritte denkbare Isomer, 2,6-Diamino-3,7-dibrom-NDI, wurde – falls überhaupt – nur in Spuren gebildet. Der Wechsel der durch Fluoridionen hervorgerufenen Regioselektivität der Reaktion wurde von uns auf die Deprotonierung des intermediär auftretenden Monoamino-NDI zurückgeführt, das mit UV/Vis- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. In diesem Zusammenhang wurde zudem die Struktur eines zuvor bereits publizierten 2,6-Diamino-3,7-dibrom-NDI widerlegt,<sup>[60]</sup> bei dem es sich eigentlich um das 2,3-Diamino-6,7-dibrom-Isomer handelt.

### 2.4. Substitution am kernunsubstituierten NDI

Tatsächlich sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen kernunsubstituierte NDI-Derivate als Ausgangsverbindungen zur Kernsubstitution Verwendung finden. Beispiele hierzu sind die 1,3-dipolare Cycloaddition am NDI-Kern von Gryko et al.<sup>[61]</sup> und der von Marks, Wasielewski und Mitarbeitern vorgestellte Zugang zu einem 2,7-kerndialkylierten NDI-Derivat. Bei dieser Ruthenium-katalysierten Reaktion eines kernunsubstituierten NDI-Derivats mit Styrol wurde zunächst ohne Regiokontrolle ein 1:1-Gemisch der 2,6- und 2,7-kerndialkylierten NDI-Derivate erhalten, das anschließend mithilfe von HPLC getrennt werden konnte.<sup>[62]</sup>

Interessanterweise sind dreifach substituierte NDI-Derivate auch aus zweifach halogenierten Vorstufen zugänglich, sodass auch hier eine C-H-Bindung funktionalisiert wird



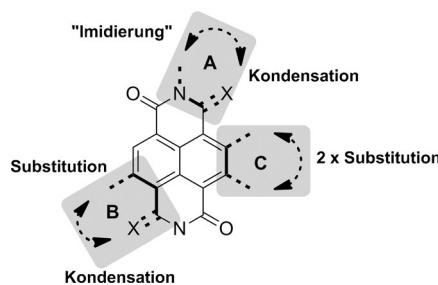
**Schema 8.** Dreifache Kernsubstitution an Cl<sub>2</sub>-NDI.

(Schema 8).<sup>[63]</sup> So verläuft die Reaktion von Cl<sub>2</sub>-NDI-Derivaten in Ethylenediamin bei Raumtemperatur nicht mit einem sukzessiven Austausch der beiden Chloratome, sondern führt interessanterweise zunächst unter Ringschluss zum dreifach substituierten Derivat **32**, dessen übriges Chloratom nachfolgend durch weitere Heteroatomnukleophile substituiert werden kann (Derivate **33–35**). Diese Verbindungen machen durch ihre hohen Fluoreszenzquantenausbeuten auf sich aufmerksam, die mit bis 70 % zu den höchsten für NDI-Derivate zählen. Es ist erwähnenswert, dass bei der longitudinalen Ringerweiterung kernunsubstituierter NDI-Derivate zu **36** (siehe Abbildung 7 im nächsten Abschnitt) ebenfalls in geringem Umfang eine Kernanellierung von Ethylenediamin beobachtet wurde.<sup>[64]</sup>

### 3. Kernanellierte Naphthalindiiimide

Die longitudinale Erweiterung des konjugierten Systems um zusätzliche Naphthalineinheiten innerhalb der Reihe der Rylendiimide wurde von Müllen und Mitarbeitern in systematischer Weise erschlossen. Hierdurch wurden über das bekannte PDI ( $n=1$ ; Abbildung 1) hinaus die höheren homologen Terrylen- ( $n=2$ ),<sup>[3a,b]</sup> Quaterrylen- ( $n=3$ ),<sup>[3c,d]</sup> Pentaaarylen- ( $n=4$ ) und Hexarylendiimide ( $n=5$ )<sup>[3e,f]</sup> zugänglich, deren Absorptionsbanden sich mit jeder weiteren Naphthalineinheit um ca. 100 nm zu längeren Wellenlängen ver-

schieben. Ebenso wurde auch die Erweiterung des  $\pi$ -Systems in orthogonaler Richtung durch Anellierung carbocyclischer Einheiten an die PDI-Buchtpositionen realisiert.<sup>[65]</sup> Gerade wegen der herausragenden Bedeutung der PDI-Derivate werden die höheren Homologen von NDI innerhalb der Rylenreihe als eigenständige Substanzklassen in der Literatur geführt und somit nicht zu den kernerweiterten Naphthalindiiimiden gezählt. Vielmehr sind hier anellierte Systeme zu nennen, die sich durch Ringkondensation vom NDI-Gerüst ableiten. Zur Erweiterung des konjugierten Systems von Naphthalindiiimiden sind prinzipiell drei Möglichkeiten denkbar: die Anellierung entlang der N-N-Achse (longitudinal, Strategie A in Abbildung 6) sowie schräg (diagonal, Strategie B) und senkrecht zur N-N-Achse (lateral, Strategie C).



**Abbildung 6.** Schematische Darstellung der Strategien zur Erweiterung des NDI-Kerns: longitudinal (Strategie A), diagonal (Strategie B) oder lateral (Strategie C). Je nach Strategie findet die Funktionalisierung am Imid-Stickstoff, an der Imid-Carbonylgruppe oder am Naphthalinkern statt.

gie C). Die Funktionalisierung kann formal am Imid-Stickstoffatom, an der Carbonylgruppe der Imideinheit sowie an den Kernpositionen in unterschiedlicher Kombination erfolgen. Die für die Strategie C anzuwendenden Synthesemethoden wurden in den zahlreichen bereits erwähnten Arbeiten zur Kernsubstitution von NDI verfügbar gemacht und stützen sich im Wesentlichen auf die Substitution von NDI-gebundenen Bromatomen durch Heteroatomnukleophile oder auf Metall-katalysierte C-C-Kupplungen. Interessanterweise wurde diese gesamte Chemie erst innerhalb der letzten fünf Jahre erschlossen, was gerade vor dem Hintergrund der oben erwähnten, schon Ende des letzten Jahrhunderts durchgeführten PDI-Kernerweiterungen überraschen mag.

#### 3.1. Longitudinale Kernerweiterung

Die longitudinale Erweiterung gemäß Strategie A kann durch Imidierung und gleichzeitige Kondensation der Carbonylgruppe an einer Anhydridfunktion mit einem zweizähligen Nukleophil erreicht werden. Industriell relevant sind hierbei die bereits erwähnten Perinone (Abbildung 1), die in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts von der I.G. Farbenindustrie A.G. zunächst als Küpenfarbstoffe entwickelt wurden und später als Pigmente Bedeutung erlangt haben.<sup>[2,66]</sup> Sie werden aus dem mit dem NDA verwandten Monoanhydrid der Naphthalintetracarbonsäure und Phenyl-

lendiamin erhalten. Auch die Umsetzung von NDA mit Ethylenediamin liefert Bisamidine (**37**), die offensichtlich durch Oxidation des primären Kondensationprodukts erhalten werden, während das entsprechende Iminoimid **36** durch Reaktion von Ethylenediamin mit dem entsprechenden *N*-Aryl-NDI ( $R^1 = \text{Aryl}$ ) oder durch Cokondensation mit einem Alkylamin und NDA ( $R^1 = \text{Alkyl}$ ) erhalten wird.<sup>[64]</sup> Ferner können ein- und zweiseitig anellierte Verbindungen aufgezählt werden, deren konjugierte Systeme um weitere anellierte Fünf- (**38a,b**,<sup>[67]</sup> *trans*- und *cis*-**40**<sup>[68]</sup>) und Sechsringe (**39a,b**<sup>[69]</sup>) erweitert sind (Abbildung 7). Diese Strategie wurde auch zum Aufbau eines scheibenförmigen Moleküls **41** genutzt, in dem drei NDI-Moleküle an einen zentralen Triphenylenkern kondensiert sind.<sup>[70]</sup> Bereits 1966 wurde eine ähnliche Strategie zum Aufbau des Leiterpolymers BBL (**42**) beschrieben, das aus Naphthalintetracarbonsäure und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol zugänglich ist und als n-Halbleiter mit einer Elektronenmobilität von  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an Luft eines der ersten Beispiele für ein n-halbleitendes Polymer ist.<sup>[71]</sup>

Bei der Synthese der zweifach longitudinal anellierten Moleküle wird stets ein Gemisch aus zwei Konstitutionsisomeren erhalten, die voneinander getrennt werden müssen. Bei den Perinonen können die beiden Isomere *Pigment Orange 43* und *Pigment Red 194* (Abbildung 1) durch Fällung getrennt werden, was wegen der verschiedenen optischen Eigenschaften für ihre praktische Anwendung als Industriepigmente von großer Bedeutung ist.<sup>[2]</sup> Während die Isomere *trans*-**37** und *cis*-**37** durch Chromatographie ebenfalls getrennt wurden,<sup>[64]</sup> gibt es für *trans*-**40** und *cis*-**40** keine Berichte über eine Trennung.<sup>[68]</sup> Die Erweiterung des konjugierten Systems von NDI geht mit einer bathochromen Verschiebung der Absorption einher, sodass diese Verbindungen im Regelfall auch dann farbig sind, wenn keine zusätzlichen Heteroatomsubstituenten am Kern involviert sind. Während NDI in Chloroform eine strukturierte Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 381 nm aufweist, wird bei dem um einen einzigen Fünfring erweiterten Derivat **36** eine bathochrome Verschiebung der verbreiterten Absorptionsbande zu 436 nm gefunden. Die Kondensation des zweiten Fünfrings führt zu einer weiteren Rotverschiebung, sodass die Maxima für *trans*-**37** und *cis*-**37** jeweils bei 448 bzw. 511 nm liegen.<sup>[64]</sup> Die Absorptionsmaxima der einfach benzanellierten Derivate **39a** und **39b** liegen bei 425 bzw. 423 nm,<sup>[69a]</sup> während besonders rotverschobene Maxima von knapp über 750 nm für die Isomerengemische *trans*- und *cis*-**40** gefunden wurden. In diesem Fall macht sich der Einfluss der elektronenreichen (Oligo)thiopheneinheiten bemerkbar.<sup>[68]</sup>

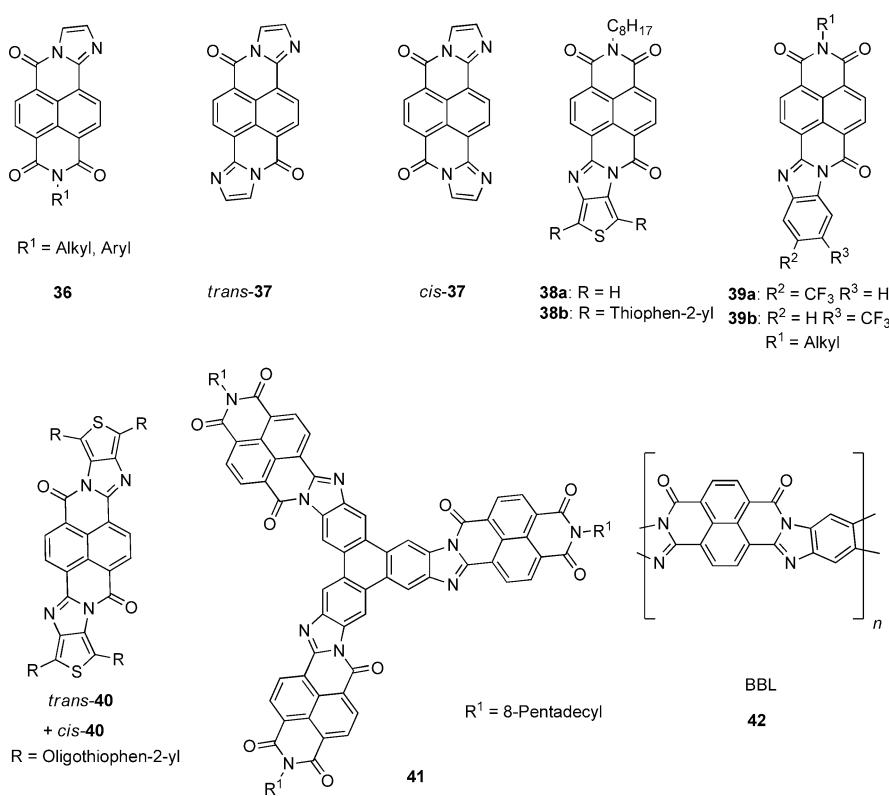
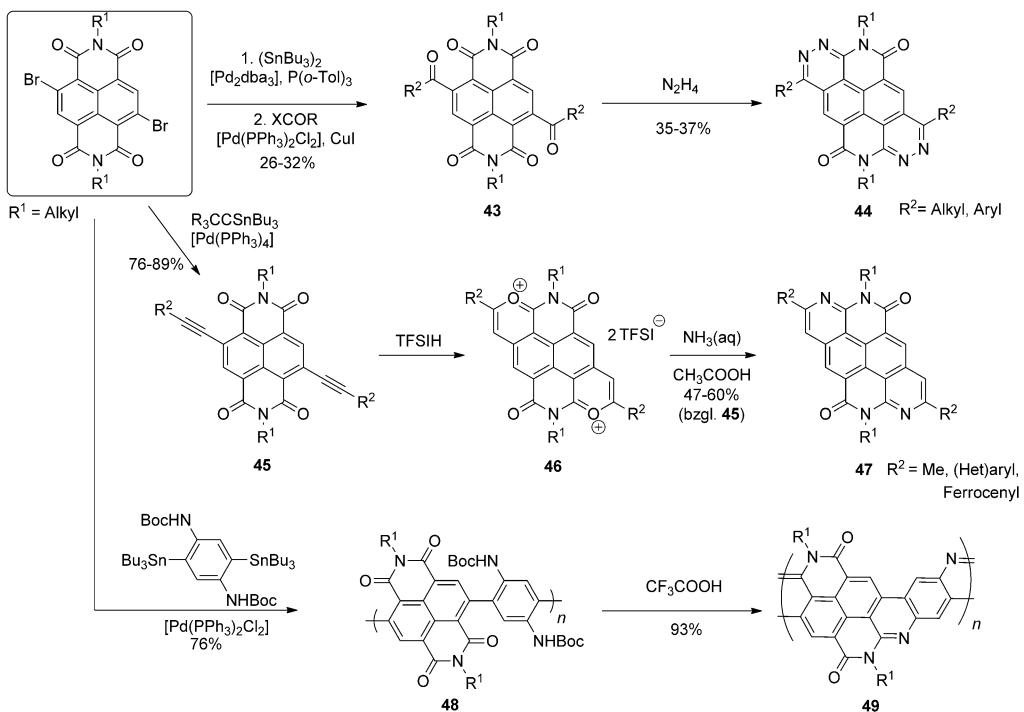


Abbildung 7. Strukturen longitudinal erweiterter Naphthalindiimide.

### 3.2. Diagonale Ringerweiterung

Anders als die zuvor beschriebenen longitudinalen Kernerweiterungen wurde die Anellierung zu diagonal expandierten NDI-Derivaten (Strategie B) erst jüngst entwickelt; dabei wird die Imid-Carbonylgruppe durch Kondensation und gleichzeitige Substitution am Naphthalinkern derivatisiert. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind drei solcher Systeme literaturbekannt, deren Synthese von 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI ausgeht (Schema 9). Bei allen Wegen erfolgt zunächst in einer Stille-Kreuzkupplung die Funktionalisierung des NDI-Kerns und im Anschluss die Kondensationsreaktion an der Carbonylgruppe. Im ersten Beispiel von Marder et al. wurden 2,6-Diacetyl-NDI-Derivate **43** aus dem entsprechenden Distanzylderivat und Acylhalogeniden synthetisiert.<sup>[49]</sup> Die Umsetzung des Acylderivats **43** mit Hydrazin ergibt in einer doppelten Kondensation schließlich das erweiterte NDI-Derivat **44** mit zwei anellierten Pyridazineinheiten. Ein NDI-Derivat mit anellierten Pyridinringen (**47**) kann gemäß einer Vorschrift von Zhang et al. in zwei Stufen aus dem Dialkyl-NDI **45** erhalten werden, das durch Stille-Kupplung mit Alkinylstannanen zugänglich ist.<sup>[72]</sup> Nach dessen Umsetzung mit dem stark sauren Bis(trifluormethansulfon)imid (TFSIH) entsteht durch Cyclisierung das Pyryliumkation **46**, dessen Struktur (R<sup>2</sup> = Ferrocenyl) durch Einkristallstrukturanalyse bewiesen werden konnte. Die Kondensation mit wässrigem Ammoniak liefert schließlich das NDI-Derivat **47**. Strategie B wurde auch zum Aufbau diagonal kondensierter NDI-basierter Leiterpolymere genutzt, wie von Luscombe et al. gezeigt wurde.<sup>[73]</sup> Nach Stille-Kupplung von 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI mit Di-*tert*-



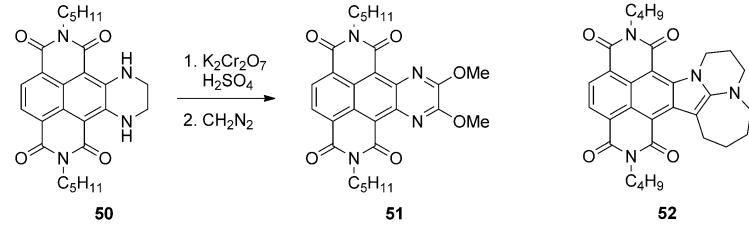
**Schema 9.** Synthese diagonal erweiterter NDI-Derivate **44** und **47** sowie des NDI-basierten Leiterpolymers **49**. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

butyl(2,5-bis(tributylstannyl)-1,4-phenylen)dicarboxylat werden die Boc-geschützten Aminogruppen der polymeren Verbindung **48** nach saurer Spaltung mit den benachbarten Carbonylgruppen der NDI-Imideinheiten zum Leiterpolymer **49** kondensiert, dessen Gerüst auf einem diagonal erweiterten NDI basiert.

Auch die diagonale Erweiterung führt zur Rotverschiebung der UV/Vis-Absorption. Für **44** wird wegen der Ringerweiterung eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von 50–60 nm gegenüber dem Maximum des kernunsubstituierten NDI gefunden (422 nm, R<sup>2</sup> = *n*-Pentyl; 433 nm, R<sup>2</sup> = Phenyl).<sup>[49]</sup> Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Erweiterung des konjugierten Systems mit einer Anhebung der Grenzorbitalniveaus einhergeht, wobei diese beim HOMO stärker ausgeprägt ist und somit eine Verringerung der optischen Bandlücke nach sich zieht. Der optische Übergang bei **44** hat einen ausgeprägten HOMO-LUMO-Übergangscharakter. Verbindung **47** absorbiert weiter rotverschoben mit Absorptionsmaxima bei 466 nm (R<sup>2</sup> = Methyl) oder 480 nm (R<sup>2</sup> = Phenyl).

### 3.3. Laterale Ringerweiterung

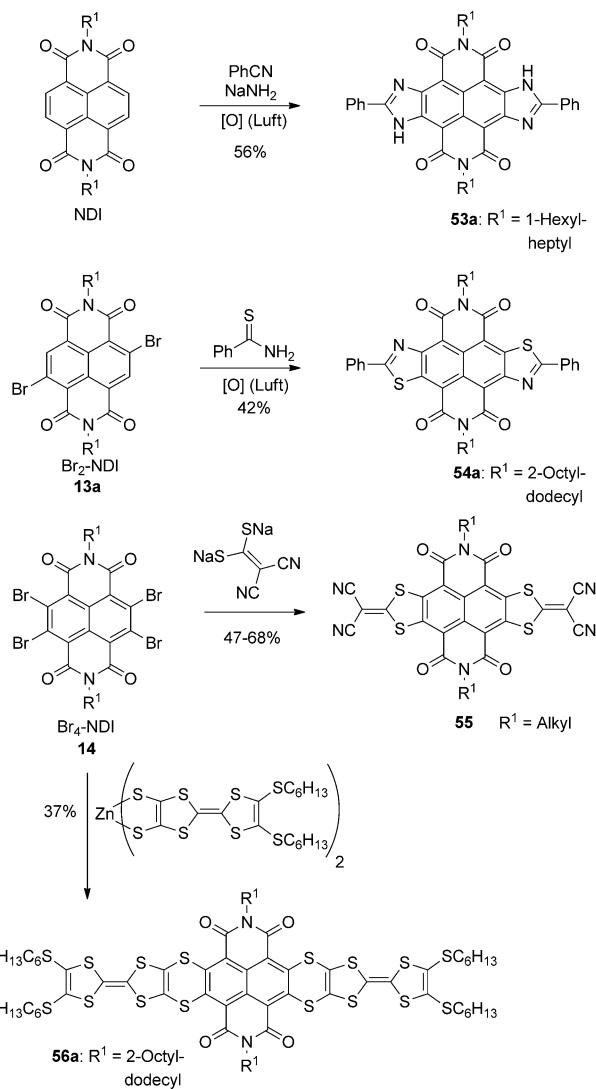
Zur ebenfalls erst in den vergangenen fünf Jahren erschlossenen lateralen Erweiterung des NDI-Gerüsts (Strategie C) werden ausschließlich die Kernpositionen der Naphthalineinheit funktionalisiert. Das erste Beispiel eines lateral erweiterten, vollständig konjugierten NDI ist das ausgehend von Ethylenediamin-substituierten NDI-Derivaten<sup>[33a, 63]</sup> zu-



**Schema 10.** Zwei Beispiele von NDI-Derivaten mit laterale unsymmetrisch erweiterten Kernen.

gängliche, um einen Pyrazinring erweiterte, Benzo[g]chinonoxalin-artige **51**, das aus drei kondensierten Ringen besteht (Schema 10).<sup>[74]</sup> Freccero et al. gingen hierzu von 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI aus, das mit Ethylenediamin nach Dehalogenierung zum 2,3-disubstituierten NDI **50** umgesetzt wurde. Die Oxidation der Ethylenegruppe zum Dion und die weitere Reaktion mit Diazenomethan liefern schließlich **51**. Die Arbeiten von Freccero et al. behandeln jedoch vornehmlich die präparativen Zugänge zum erwähnten Dion und dessen Eigenschaften als pH-Sensor und G-Quadruplex-bindender Ligand,<sup>[75]</sup> während die elektronischen Eigenschaften von **51** nicht weiter untersucht wurden. Li et al. stellen ferner eine Kupfer-katalysierte Reaktion von kernunsubstituiertem NDI-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit 1,8-Diaza bicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU) vor, wobei das kernerweiterte NDI-Derivat **52** mit drei in Konjugation stehenden, kondensierten Ringen erhalten wird.<sup>[76]</sup> Im Vordergrund der Arbeit stehen die optischen Eigenschaften von **52** sowie diejenigen des durch Protonierung generierten Kations [**52** + H]<sup>+</sup>, das sich durch eine deutlich erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute auszeichnet.

Das erste Beispiel für ein systematisch aufgebautes, symmetrisch lateral kernerweiterteres NDI wurde 2010 von Langhals und Kinzel in Form von **53a** vorgestellt (Schema 11).<sup>[77]</sup> Anders als bei den in der Folge beschriebenen Schritten folgt der oxidative Ringschluss. Ein ähnliches Synthesekonzept wurde später von Zhang et al. zur Herstellung des Thiazolanalogons **54a** genutzt.<sup>[78]</sup> Im Unterschied zur Langhals-Methode wurde hier ein kernsubstituiertes 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI als Ausgangsverbindung verwendet und mit Benzothioamid an Luft umgesetzt, sodass **54a** nach nukleophiler Substitution und oxidativem Ringschluss erhalten werden konnte. Die Reaktion des entsprechenden Br<sub>4</sub>-NDI mit Benzothioamid als unsymmetrischem zweizähnigem Nukleophil führt dagegen zu einem Gemisch aus zwei Konstitutionsisomeren, dem abgebildeten *anti*-Derivat **54a** sowie seinem *syn*-Isomer.



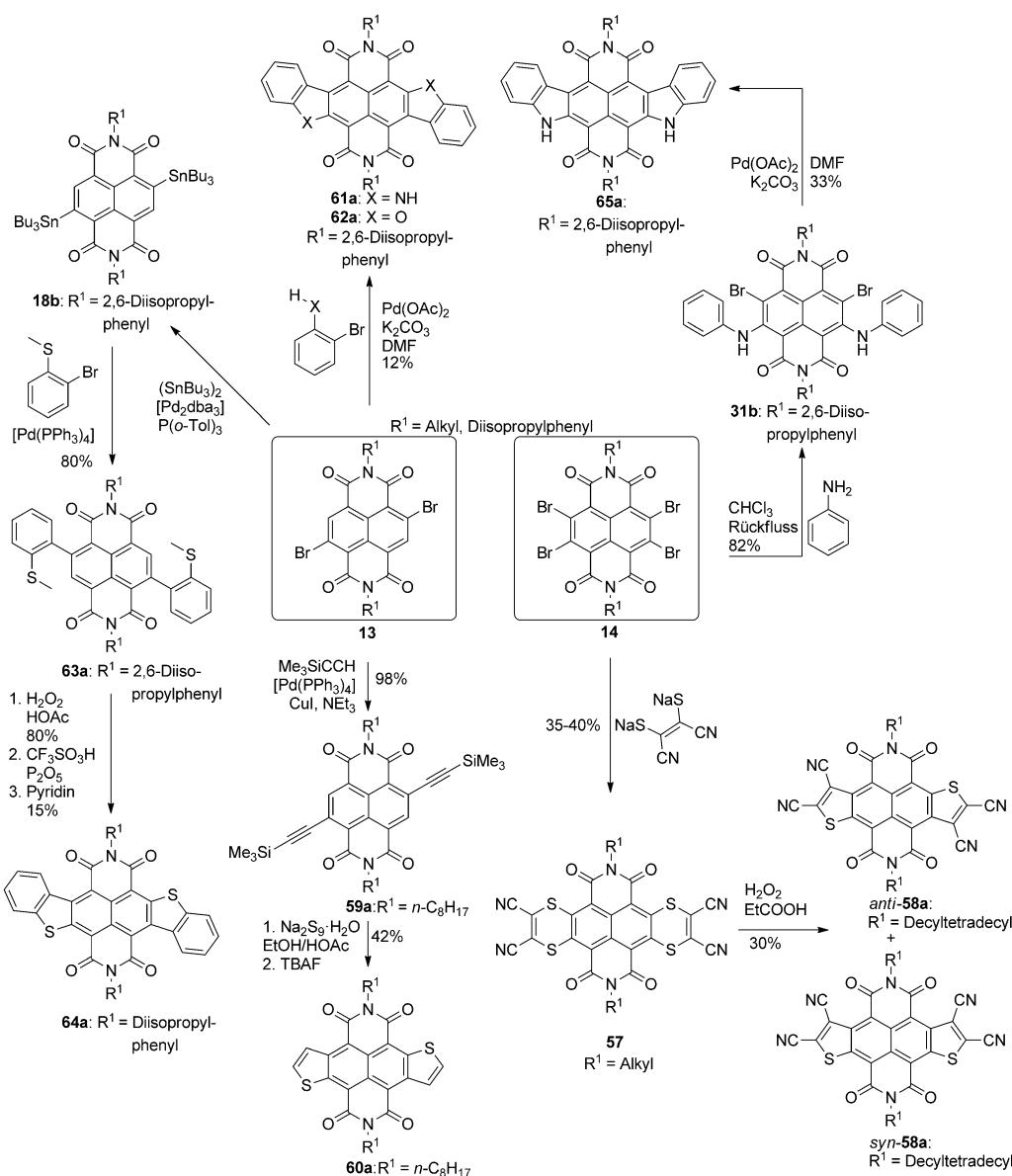
**Schema 11.** Synthese von Fünfring-anellierte Heteroatom-haltigen NDI-Derivaten.

nen Kernexpansionen gehen diese Autoren nicht von einer kernsubstituierten NDI-Vorstufe aus; vielmehr wird durch Reaktion des unsubstituierten Naphthalindiimids mit Benzoniitril und Natriumamid in Gegenwart von Luftsauerstoff eine oxidative Cyclisierung zum kernerweiterten NDI **53a** vollzogen. Interessanterweise funktionieren auch analoge Umsetzungen mit 2-Naphthonitril und 4-Dimethylaminobenzoniitril. Der Mechanismus der Reaktion wurde von den Autoren nicht diskutiert. Denkbar wäre hier eine Tschitschibabin-Reaktion des elektronenarmen NDI mit dem Amidion oder dem in situ gebildeten Amidinatanion im ersten Schritt, wie sie zuvor bereits bei Reaktionen von NDI mit Ethylen diamin diskutiert wurde (Schema 8).<sup>[63,64]</sup> Im

zweiten Schritt folgt der oxidative Ringschluss. Ein ähnliches Synthesekonzept wurde später von Zhang et al. zur Herstellung des Thiazolanalogons **54a** genutzt.<sup>[78]</sup> Im Unterschied zur Langhals-Methode wurde hier ein kernsubstituiertes 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI als Ausgangsverbindung verwendet und mit Benzothioamid an Luft umgesetzt, sodass **54a** nach nukleophiler Substitution und oxidativem Ringschluss erhalten werden konnte. Die Reaktion des entsprechenden Br<sub>4</sub>-NDI mit Benzothioamid als unsymmetrischem zweizähnigem Nukleophil führt dagegen zu einem Gemisch aus zwei Konstitutionsisomeren, dem abgebildeten *anti*-Derivat **54a** sowie seinem *syn*-Isomer.

Eine von Zhu et al. entwickelte NDI-Ringerweiterung um Fünfringheterocyclen mit zwei Heteroatomen führt zur Verbindungs klasse **55** (Schema 11). Dabei wird ein vierfach bromierter Naphthalinkern in einer nukleophilen Substitution lateral mit 1,1-Dicyanethen-2,2-bis(thiolat) erweitert.<sup>[79]</sup> Der konjugierte Charakter des erweiterten NDI-Kerns wurde durch quantenchemische Rechnungen aufgezeigt, die eine gleichmäßige Verteilung des HOMO über den gesamten erweiterten Kern bestätigen. Andererseits bewirken die elektronenziehenden Cyangruppen ein besonders tiefliegendes LUMO der Verbindungen. Derivate mit langen, verzweigten Alkylresten in Imidposition haben große Beachtung als lösungsprozessierbare, luftstabile n-Halbleiter gefunden, deren Elektronenmobilitäten von über  $3.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  an Luft zu den höchsten je gemessenen zählen.<sup>[80]</sup> Diese bedeutenden Befunde für eine neue Klasse organischer Halbleiter zogen in den letzten Jahren zahlreiche Folgearbeiten nach sich, in denen die Synthese lateral erweiterter NDI-Derivate durch Substitution mit Dithiolen oder Dithiolaten nach dem gleichen Synthesekonzept variiert wurde. Zu nennen sind hier die zu **55** analogen Verbindung mit peripheren Cyanacetatgruppen, das durch Sechsringanellierung mit 1,4-Dithiin-2,3-dicarbonitri erhaltene Derivat **57** (Schema 12)<sup>[79b]</sup> sowie die von Zhang et al. entwickelten, schwefelreichen (z. B. **56a**)<sup>[81]</sup> und lateral unsymmetrisch erweiterten Derivate,<sup>[82]</sup> die je nach Lage ihrer Grenzorbitale p-, n- oder ambipolare organische Halbleiter sind.

Interessant ist die Umsetzung von **57** mit Wasserstoffperoxid. Dabei wird ein Gemisch der isomeren Derivate *syn*-**58a** und *anti*-**58a** erhalten, die lateral um zwei Thiophenringe erweitert sind und einen Naphthodithiophenkern aufweisen (Schema 12).<sup>[79b]</sup> Eine selektive Synthese von *anti*-Naphthodithiophendiimiden wurde kürzlich von der Gruppe um Tamakiya vorgestellt.<sup>[83]</sup> Ausgehend vom 2,6-Bis(trimethylsilyl-ethinyl)-NDI **59a** gelang der Ringschluss mithilfe von Natriumsulfid-Nonahydrat. Die Trimethylsilylgruppen konnten mit TBAF entfernt werden, sodass das kernerweitere Derivat **60a** erhalten wurde. Darüber hinaus wurden kernerweitere NDI-Derivate mit anellierten Indol-, Benzofuran- sowie Benzothiopheneinheiten von unserer Gruppe sowie von der Gruppe von Wang vorgestellt (Schema 12). Als eines der ersten Beispiele von mit Heterocyclen kernerweiterten NDI-Derivaten wurde das *anti*-Carbazolocarbazoldiimid (CbDI) **61a** ausgehend von isomerenreinem 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI in einer Palladium-katalysierten Eintopfreaktion mit 2-Bromanilin synthetisiert.<sup>[84]</sup> Die Synthese der entsprechenden Sauerstoffverbindung **62a** gelang auf analoge Weise mit 2-Brom-



**Schema 12.** Synthesen Heteroatom-haltiger kernerweiterter NDI-Derivate.

phenol.<sup>[85]</sup> Eine selektive Route, die zum *anti*-Benzothiophenanalogen **64a** in isomerenreiner Form führt, wurde kürzlich von Wang et al. vorgestellt.<sup>[86]</sup> Ausgehend vom 2,6-Distannyl-NDI **18b** wird in einer Stille-Kupplung mit 2-Bromthioanisol der NDI-Kern substituiert und **63a** erhalten. Nach Oxidation der Thioetherfunktion in **63a** zum Sulfoxid erfolgt der Ringschluss zu **64a** in Trifluormethansulfonsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxid und nach anschließender Demethylierung in Pyridin.

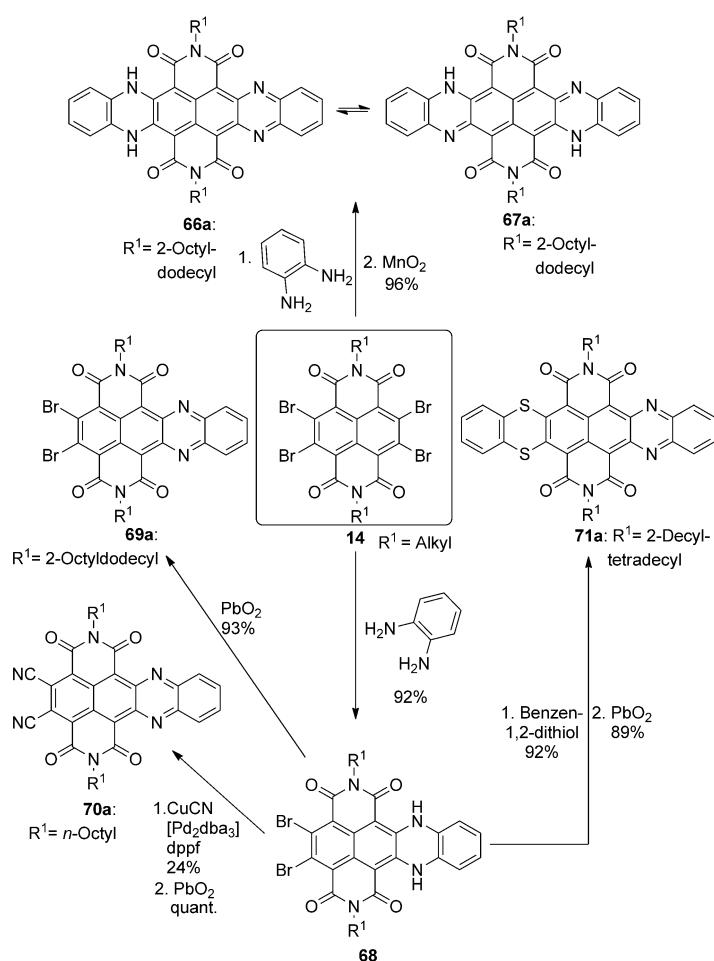
Die eben gezeigten Strategien der Kernerweiterung führen ausgehend vom isomerenreinen 2,6-Br<sub>2</sub>-NDI entweder selektiv zu inversionssymmetrischen Verbindungen oder ausgehend von Br<sub>4</sub>-NDI zu Isomerengemischen, sofern kein gleichmäßiger Austausch mit symmetrischen zweizähnigen Nukleophilen, wie bei der Synthese von **55**, stattfindet. Dem gegenüber steht die selektive Synthese von Carbazolocarbazolen wie **65a** mit *syn*-Konnektivität.<sup>[85]</sup> Hierzu machten wir

uns die 2,7-Selektivität der nukleophilen Substitution von Anilin an Br<sub>4</sub>-NDI (siehe Schema 7 und 12) zunutze, an die ein Palladium-katalysierter Ringschluss angeschlossen werden kann. Die Synthese kernsubstituierter Derivate von **65a** gelang zudem entweder durch entsprechend Phenyl-substituierte NDI-Vorstufen oder nachträglich durch Chlorierung.<sup>[85]</sup>

Zusätzlich zur Herstellung der gerade genannten NDI-basierten Heteroatom-haltigen Polycyclen wurden von Zhao et al. Versuche unternommen, Derivate mit einem Azaacenc Kern zu synthetisieren (Schema 13).<sup>[87]</sup> Nach Substitution der vier Bromatome von Br<sub>4</sub>-NDI mit zwei Äquivalenten Phenylendiamin wurde das Tetrahydrotetraazaacen erhalten. Die Oxidation mit Braunstein lieferte das Dihydrotetraazaacen in Form seiner beiden Tautomere **66a** und **67a** mit benzoider bzw. chinoider Struktur, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Dessen

Lage wird stark durch die Solvenspolarität beeinflusst, wobei die dipolare benzoide Struktur **66a** in polaren Lösungsmitteln bevorzugt vorliegt. Der Versuch, das Azaacen zu isolieren, scheiterte. Während der Weiteroxidation mit Blei(IV)-oxid wurde seine Bildung zwar beobachtet, es konnte jedoch wegen seiner geringen Stabilität nicht isoliert werden. Die gleiche Strategie wurde auch zur Synthese weiterer unsymmetrischer NDI-Derivate mit einem Diazatetracen-Kern genutzt. Die beiden Bromatome der Dihydrotetraazaacen **68** konnten durch ein- oder zweizähnige Nukleophile substituiert werden, sodass nach Oxidation außer dem Dibromderivat **69a** auch Verbindungen mit Cyangruppen (**70a**<sup>[88]</sup>) oder anellierte Derivate zugänglich wurden (z. B. **71a**<sup>[89]</sup>).

Beispiele für NDI-Derivate mit heteroatomfreien Acenartigen Kerngerüsten sind bislang noch rar (Schema 14). Chi et al. gelang nach vierfacher Stille-Kupplung eines Thiophen-2-ylstannans an Br<sub>4</sub>-NDI die oxidative Kupplung der Thio-



**Schema 13.** Erweiterung des NDI-Kerns zu Derivaten mit einem Azaacenekern.

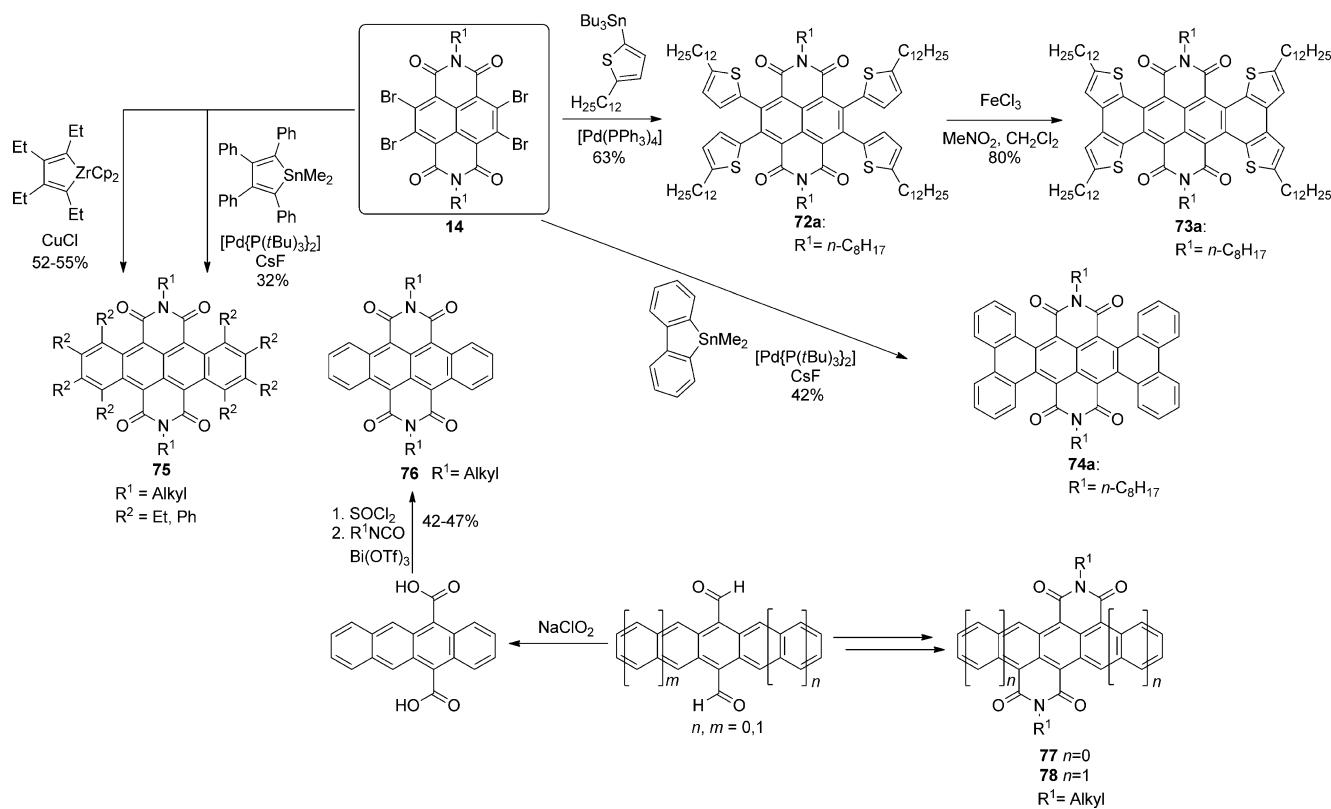
phen subsituenten am betreffenden NDI **72a**.<sup>[90]</sup> Das Produkt **73a** verfügt formal über einen heteroatomfreien Tetracen-kern, der mit jeweils vier Thiophenringen angular kondensiert ist und somit aus insgesamt acht anellierten Kernringen besteht. Das analoge Tetrabenzotetracenderivat **74a** wurde von Wang et al. durch doppelte Stille-Kreuzkupplung erhalten.<sup>[91]</sup> Die Synthese von Tetracendiimid **75** gelang durch Umsetzung der Br<sub>4</sub>-NDI-Vorstufe mit Zirconacyclopentadien in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid oder in einer doppelten Stille-Kreuzkupplung mit 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol.<sup>[91]</sup>

Die so erhaltenen erweiterten NDI **75** tragen Substituenten am Tetracenkern, die durch das Substitutionsmuster der eingesetzten Metallacylen vorgegeben sind. Die räumliche Nähe der Substituenten zu den Imid-Sauerstoffatomen hat eine Verdrillung des tetracyclischen  $\pi$ -Gerüsts zur Folge, wie aus einer Einkristallstruktur ersichtlich wurde. Hierin dürfte der Grund liegen, dass, anders als bei den zuvor beschriebenen planaren heterocyclisch kernerweiterten NDI-Derivaten aus Schemata 11 und 12, bislang keine besonders leistungsfähigen organischen Transistoren auf Basis der verfügbaren Acendiimide realisiert werden konnten. Einen Zugang zu unsubstituierten Tetracendiimid, der jedoch nicht vom Naphthalindiimid ausgeht, sondern bei dem die

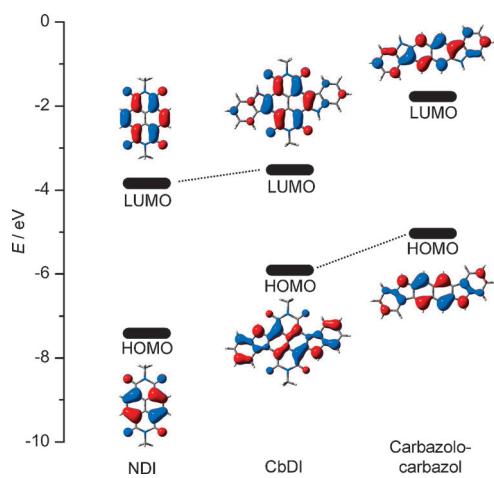
Imidgruppen an das Tetracengerüst angebracht werden, wurde von Yamada et al. vorgestellt.<sup>[92]</sup> Die Synthese geht von der Tetracen-5,12-dicarbonsäure aus, die durch Oxidation des Dialdehyds zugänglich ist. Nach Aktivierung der Säurefunktion zum Säurechlorid kann dieses in Gegenwart einer Lewis-Säure mit einem Alkylisocyanat zum Tetracendiimid **76** cyclisiert werden. Die analoge Reaktionsfolge mit Anthracen-9,10-dicarbonsäure oder Pentacen-6,13-dicarbonsäure liefert die inversionssymmetrischen Acendiimide **77**<sup>[93]</sup> und **78**.<sup>[92]</sup> Für ein Derivat von **76** ( $R^1 = C_6H_{13}$ ) wurde eine moderate Elektronenmobilität von  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berichtet. Die Kondensation von NDI- und PDI-Derivaten über ihre Kernpositionen wurde ferner von Marder, Wang und Mitarbeitern entwickelt.<sup>[94]</sup> Dabei wurden zwei Monostannyl-NDI-Derivate an die Buchtposition eines tetrachlorierten PDI gekuppelt.

Die elektronischen Eigenschaften aller lateral kernerweiterten NDI-Derivate werden durch die strukturelle Modifizierung stark verändert, was sich sowohl auf die optischen Eigenschaften als auch auf die Grenzorbitallagen und damit verbunden auch auf die Halbleitereigenschaften auswirkt. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass das HOMO im Regelfall über den gesamten konjugierten Kern hinweg verteilt ist, das LUMO jedoch auf die ursprüngliche NDI-Einheit lokalisiert bleibt. Abbildung 8 verdeutlicht dies am Beispiel des CbDI **61a**, des kernunsubstituierten NDI sowie des Carbazolocarbazol-Grundkörpers. Die Erweiterung durch Indolanellierung führt zu einer starken Anhebung des HOMO-Niveaus, wenn man das kernunsubstituierte NDI zum Vergleich heranzieht. Die Gestalt des CbDI-HOMO ähnelt zudem der des Carbazolocarbazol-Grundkörpers. Im Unterschied dazu kommt das LUMO des CbDI sowohl in seiner Gestalt als auch in seiner energetischen Lage dem von NDI sehr nahe. Damit können diese Verbindungen in der Tat als Hybride zwischen archetypischen Rylendiimid-n-Halbleitern, deren Transporteigenschaften vom LUMO bestimmt werden, und archetypischen (Hetero)acen-p-Halbleitern, deren Transporteigenschaften vom HOMO bestimmt werden, angesehen werden.

Die Kombination aus elektronenziehenden Imidgruppen und elektronenreichem Carbazolgerüst führte in der Tat zu einem ambipolaren Transportverhalten von **61a** und **65a** in organischen Dünnschichttransistoren, wobei die Lochtransporteigenschaften um bis zu vier Größenordnungen besser als die Elektronentransporteigenschaften waren. Als Grund hierfür wurde die durch den sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylrest in Imidposition bedingte Packung der Moleküle angesehen, die bessere  $\pi$ - $\pi$ -Kontakte zwischen den HOMOs benachbarter Moleküle (rot) als zwischen den LUMOs benachbarter Moleküle (blau) ermöglicht (Abbildung 9). Durch die Lokalisierung der Grenzorbitale entlang unterschiedlicher Molekülachsen sollte somit die Transportcharakteristik über die jeweilige Packung zwischen Acenartig (p-Kanal) und Rylendiimid-artig (n-Kanal) einstellbar sein.<sup>[84,85]</sup>

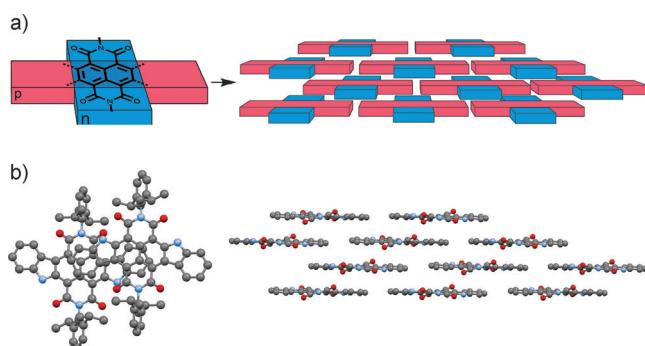


**Schema 14.** Synthesen der Tetracendiimde **73–76** sowie des Anthra- und Pentacendiimids **77** bzw. **78**.



**Abbildung 8.** Quantenchemisch berechnete Lage und Gestalt der Grenzorbitale von Naphthalindiimid (links), CbDI **61a** (Mitte) sowie dem Carbazolocarbazol-Grundkörper (rechts); DFT-Rechnungen, Basissatz: 6-311 + + G\*\*; Funktional: B3LYP; zur Vereinfachung tragen NDI und **61a** Methylgruppen in den Imidpositionen.

Die symmetrisch kernexpandierten Naphthalindiimide mit anellierten Fünfring-Heterocyclen (Schema 11) weisen meist intensive Absorptionsbanden auf ( $\epsilon = 2 \times 10^4$ – $5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die um elektronenziehende 1,1-Dicyanethen-2,2-bis(thiolat)einheiten lateral erweiterten Derivate (**55**) zeichnen sich durch eine substantielle Verkleinerung der Bandlücke sowie durch weit abgesenkte LUMO-Niveaus aus (LUMO-Energie  $\approx -4.4$  eV). Niedrige LUMO-Werte



**Abbildung 9.** a) Für den p- und n-Ladungstransport verantwortliche Molekülsegmente (HOMO delokalisiert über rotes Segment, LUMO delokalisiert über blaues Segment) in kernerweiternden NDI-(Hetero)acenen (links) und einer wegen des großen HOMO-HOMO-Überlaps für den Lochtransport idealen Packung (rechts).<sup>[84]</sup> b) Durch sterisch anspruchsvolle Iminosubstituenten verursachte, versetzte Stapelung der Carbazolocarbazolkerne (links) und daraus resultierendes, Backstein-artiges Packungsmuster der  $\pi$ -Flächen (rechts) von CbDI **61a** im Einkristall (H-Atome sind nicht gezeigt).<sup>[85]</sup>

werden auch für die Cyan-substituierten isomeren Naphthodithiophenderivate *syn*- und *anti*-**58a** gefunden (LUMO-Energie  $= -4.5$  eV).<sup>[79b]</sup> **61a**, **62a** und **64a**, die sich nur durch das entsprechende Heteroatom im erweiterten Kern unterscheiden, weisen in den UV/Vis-Spektren deutliche Unterschiede auf. Während das Sauerstoff-haltige **62a** ( $\text{R}^1 = 2,6$ -Diisopropylphenyl) in Dichlormethan ein Absorptionsmaximum bei 474 nm hat, zeigen sowohl das Benzothiophenderi-

vat **64a** als auch das Carbazolderivat **61a** eine breite Absorption im sichtbaren Bereich, bestehend aus zwei Absorptionsbanden (**64a**: 586 und 494 nm in  $\text{CHCl}_3$ , **61a**: 622 und 491 nm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Der stärker elektronenschiebende + M-Effekt des Stickstoffatoms gegenüber jenem von Schwefel macht sich in der bathochromen Verschiebung der Bande bei längeren Wellenlängen (**64a**: 586 nm in  $\text{CHCl}_3$ , **61a**: 622 nm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bemerkbar. Die zweite Absorptionsbande (**64a**: 494 nm, **61a**: 491 nm) hingegen ist bei beiden Verbindungen nahezu unverändert. Interessanterweise liegt das elektrochemisch bestimmte LUMO-Niveau des Schwefelderivats **64a** bei  $-3.96 \text{ eV}$  ( $E_{1/2}^{\text{Red}} = 0.85 \text{ V}$  gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )<sup>[86]</sup> und somit tiefer als das der Sauerstoff- ( $-3.86 \text{ eV}$ )<sup>[85]</sup> und Stickstoffanaloga ( $-3.73 \text{ eV}$ ).<sup>[84]</sup> Erwähnenswert ist zudem, dass sich die beiden isomeren Carbazolocarbazolderivate **61a** und **65a** zwar nicht in ihren Redoxeigenschaften, jedoch sehr wohl in ihren Absorptionsspektren und somit in ihrer Farbe (**61a**: grün, **65a**: rot) unterscheiden, was die Bedeutung eines selektiven Synthesezugangs zu diesen beiden Verbindungen unterstreicht.

Die Eigenschaften der in Schema 14 gezeigten Acendiimide lassen sich analog zu denen der Heteroacendiimide interpretieren. So bewirkt die gegenüber dem Acengrundkörper gegebene Absenkung des LUMO der entsprechenden Diimide eine Verringerung der Bandlücke. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Tetracendiimide **73–76** weisen somit gegenüber denen der Stammverbindungen NDI ( $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Tetracen ( $\lambda_{\max} = 475 \text{ nm}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>[95]</sup> eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionsmaxima auf. Die Tetracendiimide **75** und **76** zeigen zwei weniger intensive Absorptionsbanden ( $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) im sichtbaren und ein intensiveres Maximum in Nah-UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Das Maximum der langwelligen Bande des planaren Moleküls **76** ( $R^1 = \text{Isopropyl}$ ) liegt in Chloroform bei 624 nm und das der persubstituierten Derivate **75** bei 737 ( $R^1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $R^2 = \text{Et}$ ) bzw. 756 nm ( $R^1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ) in Dichlormethan. Die deutliche Verringerung der Bandlücke bei diesen Derivaten gegenüber der von Tetracen oder NDI wurde durch quantenchemische Rechnungen gedeutet. Auch hier ist wie für das zuvor diskutierte *anti*-Carbazolocarbazolderivat **61a** das HOMO des Tetracendiimids in seiner Gestalt wie auch energetischen Lage ähnlich dem von Tetracen, während das LUMO mit dem von NDI nahezu identisch ist. Diese neu geschaffene elektronische Situation führt zur Verringerung der Bandlücke und somit zur bathochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums, das im Wesentlichen als eine HOMO → LUMO-Anregung beschrieben werden kann.

Eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums relativ zur Situation bei **75** und **76** findet man für das Tetrabenzotetracendiimid **74a** ( $\lambda = 584 \text{ nm}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Dieser Effekt ist mit der Clarschen Regel im Einklang und von den polycyclischen Arenen her bekannt. Er lässt sich mit der hohen benzoiden Charakterordnung der vier angular anellierten Benzolringe erklären, wodurch die effektive Konjugation im Molekül verringert ist.<sup>[91,96]</sup> Der Austausch der angular kondensierten Benzolringe durch Thiophene bewirkt bei Derivat **73a** wieder eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums ( $\lambda = 655 \text{ nm}$  in Chloro-

form).<sup>[90]</sup> Die oxidierten Heteroacendiimide **69a** und **70a** zeigen Absorptionen mit Bandkanten bei ca. 600 nm. Ferner ist die elektrochemische Reduktion der Heteroacendiimide **69a** und **70a** gegenüber jener der jeweiligen Dihydroverbindung deutlich erleichtert, sodass in Kombination mit Cyangruppen elektronenarme Verbindungen wie **70a** mit einem LUMO-Niveau deutlich unterhalb  $-4.0 \text{ eV}$  erhalten werden.<sup>[88]</sup>

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im vorliegenden Aufsatz haben wir die enorme Erweiterung des aus dem Grundkörper von Naphthalindiiimid abgeleiteten Strukturraums aufgezeigt, der in nur wenigen Jahren infolge des großen Interesses an organischen n-Halbleitern erschlossen wurde. Da in der Vergangenheit vornehmlich NDI-Derivate Beachtung fanden, die lediglich in Imidposition substituiert waren, war die Variationsbreite der elektrochemischen Eigenschaften dieser farblosen Verbindungen zunächst gering. Die Wiederentdeckung kernchlorierter sowie die daraufhin entwickelte Synthese kernbromierter NDI-Derivate waren die Grundlage für den anschließenden, enormen Anstieg der Forschungsaktivitäten, die sich mit Strukturmodifikationen am NDI beschäftigten. Der elektronenarme Charakter der NDI-Derivate ermöglichte auch eine effiziente und über fassbare Zwischenstufen verlaufende nukleophile Substitution der Halogensubstituenten sowie das Einbringen elektronenschiebender Sauerstoff-, Schwefel- und Aminonukleophile. Die hierdurch bedingte Anhebung des HOMO-Niveaus verringert die Bandlücke und vermag die Absorption der Derivate über den gesamten sichtbaren spektralen Bereich zu verschieben. Diese Tatsache eröffnet somit den Zugang zu einer Reihe an NDI-Farbstoffen mit sehr guten Absorptions- und Emissionseigenschaften. Demgegenüber bewährten sich verschiedene Methoden zur Einführung elektronenziehender Substituenten zur Verstärkung des elektronenarmen Charakters der Verbindungen, womit NDI-Derivate mit besonders niedrig liegendem LUMO-Niveau und herausragender  $\pi$ -Acidität zugänglich wurden.

Motiviert durch herausragende n-Kanaltransistoren auf Basis einfacher NDI-Derivate spielten Versuche der Ringanellierung am NDI in den letzten Jahren eine zunehmende Rolle. Besonders die laterale Erweiterung zu Acen- und Heteroacendiimiden hat den Charme, dass durch sie zwei bedeutende Klassen organischer Halbleiter – die p-halbleitenden (Hetero)acene und die n-halbleitenden Ryleniimide – in einem Molekül fusioniert werden. Mithilfe einer relativ geringen Palette von Synthesemethoden, wie nukleophiler Substitution und Metall-katalysierter Kupplung, wurden kernerweiterte NDI-Derivate erhalten, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften sowohl vom ursprünglichen NDI als auch untereinander je nach Struktur wesentlich unterscheiden können. Die kernerweiterten NDI-Derivate haben vor allem für den Einsatz in der organischen Elektronik als elektronenarmes Gegenstück zu den meist p-halbleitenden Acenen und Heteroacenen als n-Halbleiter oder ambipolare Materialien großes Interesse geweckt. Die anstehende Aufgabe auf diesem Gebiet ist, aus der Vielzahl der

nun verfügbaren Grundstrukturen diejenigen Moleküle herauszufiltern, die sich für weitere Optimierungen hinsichtlich präparativem Zugang, Löslichkeit, Verarbeitbarkeit und Stabilität der Bauteile am besten eignen. Nicht zuletzt sind viele der gezeigten kernerweiternden NDI-Derivate interessante Leitstrukturen für organische Solarzellen, in denen sie wegen ihrer tiefliegenden LUMOs Fullerene ersetzen könnten. Zusätzlich zu ihrem Absorptionsvermögen für Sonnenlicht erscheint auch die Möglichkeit zur Variation des LUMO-Niveaus als großer Vorteil. Mit ihren interessanten Absorptions- und Emissionseigenschaften können kernsubstituierte Naphthalindiiimide ferner den eingangs erwähnten supramolekularen Architekturen (Catenane, Rotaxane usw.) weitere Funktionalitäten aufprägen, die sich für die Herstellung molekularer Sensoren oder lichtgetriebener Schalter oder Maschinen nutzen lassen sollten.

*Gerade vor dem Hintergrund der in diesem Aufsatz beschriebenen, umfangreichen weltweiten Aktivitäten zur Erschließung neuer NDI-Derivate gebührt der kleinen, häufig nur aus einem Mitarbeiter bestehenden NDI-„Mannschaft“ unseres Arbeitskreises unser besonderer Dank. Im Bereich der Synthese waren dies vor Dr. Sabin-Lucian Suraru die Mitarbeiter Dr. Christoph Thalacker (Promotion 2001), Dr. Shahadat Ahmed (Humboldt-Postdoktorand 2001) und Dr. Cornelia Röger (Promotion 2007), im Bereich der Transistorforschung waren dies Dr. Matthias Stolte (akademischer Rat seit 2008), Dr. Marcel Gsänger (Promotion 2013) und Dr. Tao He (Postdoktorand seit 2013). Für die gute Zusammenarbeit bei der Erforschung von elektronischen und optischen Eigenschaften neuer NDI-Derivate danken wir unseren Kooperationspartnern Prof. Zhenan Bao (Stanford), Dr. Hagen Klauk und Dr. Ute Zschieschang (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) sowie zahlreichen Kollegen der BASF SE in Ludwigshafen. Wir danken Dr. Chantu R. Saha-Möller für Korrekturen am Manuskript und die Übersetzung ins Englische. Besonders danken möchten wir dem BMBF, der BASF SE und der Alexander von Humboldt-Stiftung, die unsere Forschungsarbeiten zur Naphthalindiiimidchemie in den vergangenen zwölf Jahren finanziell unterstützt haben.*

Eingegangen am 8. November 2013  
Online veröffentlicht am 24. Juni 2014

- [1] a) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500; b) F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579; c) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407.
- [2] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [3] a) F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219–225; b) S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8435–8440; c) H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487–1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323–1325; d) Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357–2369; e) N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1429–1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1401–1404; f) Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3814–3826.

- [4] a) A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934; b) H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 143–145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 201–203; c) G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303–317; d) F. C. De Schryver, T. Vosch, M. Cotlet, M. Van der Auweraer, K. Müllen, J. Hofkens, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 514–522.
- [5] a) H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. Y. Lin, A. Dodabalapur, *Nature* **2000**, *404*, 478–481; b) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259–15278; c) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1329–1339; d) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268–284; e) F. Würthner, M. Stolte, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109–5115.
- [6] C. Thalacker, C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8098–8105.
- [7] L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417–423.
- [8] a) M. P. Debreczeny, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *Science* **1996**, *274*, 584–587; b) M. Borgström, N. Shaikh, O. Johansson, M. F. Anderlund, S. Styring, B. Åkerman, A. Magnusson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17504–17515; c) F. Chaignon, F. Buchet, E. Blart, M. Falkenström, L. Hammarström, F. Odobel, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 408–416; d) E. Iengo, G. D. Pantoş, J. K. M. Sanders, M. Orlandi, C. Chiorboli, S. Fracasso, F. Scandola, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 676–685; e) V. L. Gunderson, A. L. Smeigh, C. H. Kim, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4363–4372; f) M. Natali, M. Ravaglia, F. Scandola, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19334–19345; g) S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. Böhm, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19831–19844.
- [9] a) S. A. Vignon, T. Jarrosson, T. Iijima, H.-R. Tseng, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9884–9885; b) S. K. Dey, A. Coskun, A. C. Fahrenbach, G. Barin, A. N. Basuray, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1046–1053; c) R. S. Lokey, B. L. Iverson, *Nature* **1995**, *375*, 303–305; d) P. Talukdar, G. Bollot, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6528–6629.
- [10] G. J. Gabriel, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15174–15175.
- [11] M. S. Cubberley, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7560–7563.
- [12] a) D. G. Hamilton, J. E. Davies, L. Prodi, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 608–620; b) D. G. Hamilton, M. Montalti, L. Prodi, M. Fontani, P. Zanello, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 608–617; c) F. B. L. Cougnon, N. A. Jenkins, G. D. Pantoş, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1472–1476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1443–1447.
- [13] a) T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarrosson, J. K. M. Sanders, F. Marchionni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6375–6392; b) A. M. Brouwer, C. Frochet, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. c. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124–2128.
- [14] N. Ponnuswamy, F. B. L. Cougnon, J. M. Clough, G. D. Pantoş, J. K. M. Sanders, *Science* **2012**, *338*, 783–785.
- [15] a) M. R. Molla, A. Das, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10084–10093; b) A. Das, M. R. Molla, A. Banerjee, A. Paul, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6061–6066.
- [16] P. Mukhopadhyay, Y. Iwashita, M. Shirakawa, S.-i. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1622–1625; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1592–1595.
- [17] a) J. Mareda, S. Matile, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 28–37; b) R. E. Dawson, A. Hennig, D. P. Weimann, D. Emery, V. Ravikumar, J. Montenegro, T. Takeuchi, S. Gabutti, M. Mayor, J. Mareda, C. A. Schalley, S. Matile, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 533–538; c) J. Mišek,

- A. V. Jentzsch, S.-i. Sakurai, D. Emery, J. Mareda, S. Matile, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7846–7849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7680–7683.
- [18] Y. Zhao, Y. Domoto, E. Orentas, C. Beuchat, D. Emery, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10124–10127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9940–9943.
- [19] a) S. Guha, S. Saha, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17674–17677; b) S. Guha, F. S. Goodson, S. Roy, L. J. Corson, C. A. Gravemier, S. Saha, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15256–15259; c) S. Guha, F. S. Goodson, L. J. Corson, S. Saha, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13679–13691.
- [20] a) A. Mitra, C. T. Hubley, D. K. Panda, R. J. Clark, S. Saha, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6629–6631; b) S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, D. Jiang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2071–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2017–2021.
- [21] a) G. D. Pantoş, P. Pengo, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 198–201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 194–197; b) N. Ponnuswamy, G. D. Pantoş, M. M. J. Smulders, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 566–573; c) G. D. Pantoş, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2288–2290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2238–2240.
- [22] F. Würthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742–4750.
- [23] N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225–4237.
- [24] S. Bhosale, A. L. Sisson, P. Talukdar, A. Fürstenberg, N. Banerji, E. Vauthey, G. Bollot, J. Mareda, C. Röger, F. Würthner, N. Sakai, S. Matile, *Science* **2006**, *313*, 84–86.
- [25] a) N. Sakai, A. L. Sisson, T. Bürgi, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15758–15759; b) R. S. K. Kishore, O. Kel, N. Banerji, D. Emery, G. Bollot, J. Mareda, A. Gomez-Casado, P. Jonkheijm, J. Huskens, P. Maroni, M. Borkovec, E. Vauthey, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11106–11116; c) N. Sakai, R. Bhosale, D. Emery, J. Mareda, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6923–6925.
- [26] a) S. Chopin, F. Chaignon, E. Blart, F. Odobel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4139–4146; b) I. Pugliesi, P. Krok, S. Lochbrunner, A. Błaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12555–12560; c) I. Pugliesi, U. Megerle, S.-L. Suraru, F. Würthner, E. Riedle, S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *504*, 24–28.
- [27] S. Grunder, D. M. Torres, C. Marquardt, A. Błaszczyk, R. Krupke, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 478–496.
- [28] C. W. Marquardt, S. Grunder, A. Błaszczyk, S. Dehm, F. Hennrich, H. v. Lohneysen, M. Mayor, R. Krupke, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 863–867.
- [29] T. He, M. Stolte, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6951–6955.
- [30] a) S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331–342; b) S. V. Bhosale, S. V. Bhosale, S. K. Bhargava, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6455–6468.
- [31] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Liebigs Ann.* **1937**, *531*, 1–159.
- [32] C. Thalacker, Dissertationsschrift, Universität Ulm, **2001**.
- [33] a) C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070–8075; b) X. Gao, W. Qiu, X. Yang, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, T. Qi, Y. Liu, K. Lu, C. Du, Z. Shuai, G. Yu, D. Zhu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3917–3920.
- [34] T. D. M. Bell, S. Yap, C. H. Jani, S. V. Bhosale, J. Hofkens, F. C. De Schryver, S. J. Langford, K. P. Ghiggino, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1542–1550.
- [35] M. Sasikumar, Y. V. Suseela, T. Govindaraju, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 779–785.
- [36] Y. Hu, Z. Wang, X. Yang, Z. Zhao, W. Han, W. Yuan, H. Li, X. Gao, D. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2271–2273.
- [37] A. Błaszczyk, M. Fischer, C. von Hänisch, M. Mayor, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1986–2005.
- [38] a) C. Röger, M. G. Müller, M. Lysetska, Y. Miloslavina, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6542–6543; b) C. Röger, Y. Miloslavina, D. Brunner, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5929–5939.
- [39] a) M. Lista, J. Areephong, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15228–15231; b) N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18542–18545.
- [40] a) L. Shen, X. Lu, H. Tian, W. Zhu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5612–5618; b) Q. Li, M. Peng, H. Li, C. Zhong, L. Zhang, X. Cheng, X. Peng, Q. Wang, J. Qin, Z. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2094–2097.
- [41] F. Doria, I. Manet, V. Grande, S. Monti, M. Freccero, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8065–8073.
- [42] G. W. Collie, R. Promontorio, S. M. Hampel, M. Micco, S. Neidle, G. N. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2723–2731.
- [43] a) F. Chaignon, M. Falkenström, S. Karlsson, E. Blart, F. Odobel, L. Hammarström, *Chem. Commun.* **2007**, 64–66; b) S. V. Bhosale, M. B. Kalyankar, S. V. Bhosale, S. J. Langford, E. F. Reid, C. F. Hogan, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2409–2413.
- [44] S.-L. Suraru, F. Würthner, *Synthesis* **2009**, *11*, 1841–1845.
- [45] a) H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, D. Dobreva, N. Koch, A. Vollmer, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3715–3723; b) W. Yue, Y. Zhen, Y. Li, W. Jiang, A. Lv, Z. Wang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3460–3463; c) L. E. Polander, S. P. Tiwari, L. Pandey, B. M. Seifried, Q. Zhang, S. Barlow, C. Risko, J.-L. Brédas, B. Kippelen, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3408–3410; d) P. M. Alvey, B. L. Iverson, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2706–2709.
- [46] a) X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333–5336; b) E. Ahmed, G. Ren, F. S. Kim, E. C. Hollenbeck, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4563–4577; c) V. Senkovskyy, R. Tchachov, H. Komber, M. Sommer, M. Heukens, B. Voit, W. T. S. Huck, V. Kataev, A. Petr, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19966–19970; d) X. Guo, F. S. Kim, M. J. Seger, S. A. Jenekhe, M. D. Watson, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1434–1442; e) M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6348–6352; f) M. Yuan, M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, D. F. Zeigler, A. H. Rice, Y. Segawa, C. K. Luscombe, *J. Polym. Sci. Part A* **2013**, *51*, 4061–4069.
- [47] a) Z. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8–9; b) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, *457*, 679–686.
- [48] L. E. Polander, A. S. Romanov, S. Barlow, D. K. Hwang, B. Kippelen, T. V. Timofeeva, S. R. Marder, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 918–921.
- [49] L. E. Polander, L. Pandey, A. Romanov, A. Fonari, S. Barlow, B. M. Seifried, T. V. Timofeeva, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5544–5551.
- [50] P. Ballester, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 874–884.
- [51] a) J. H. Oh, S.-L. Suraru, W.-Y. Lee, M. Könemann, H. W. Höffken, C. Röger, R. Schmidt, Y. Chung, W.-C. Chen, F. Würthner, Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2148–2156; b) M. Stolte, S.-L. Suraru, F. Würthner, J. H. Oh, Z. Bao, J. Brill, M. Könemann, J. Qu, U. Zschieschang, H. Klauk, *Proc. SPIE* **2010**, 777804.
- [52] a) W.-Y. Lee, J. H. Oh, S.-L. Suraru, W.-C. Chen, F. Würthner, Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4173–4181; b) M. Stolte, M. Gsänger, R. Hofmockel, S.-L. Suraru, F. Würthner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14181–14185.
- [53] Z. Yuan, J. Li, Y. Xiao, Z. Li, X. Qian, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3007–3016.
- [54] V. Copceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.

- [55] B. A. Jones, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2703–2705.
- [56] J. Chang, Q. Ye, K.-W. Huang, J. Zhang, Z.-K. Chen, J. Wu, C. Chi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2964–2967.
- [57] L. E. Polander, S. Barlow, B. M. Seifried, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9426–9428.
- [58] S. V. Bhosale, S. V. Bhosale, M. B. Kalyankar, S. J. Langford, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5418–5421.
- [59] S.-L. Suraru, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5227–5238.
- [60] S. Guo, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3933–3943.
- [61] D. T. Gryko, M. K. Rogacki, J. Klajn, M. Gałczowski, D. K. Stępień, M. K. Cyrański, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2020–2023.
- [62] J. E. Bullock, M. T. Vagnini, C. Ramanan, D. T. Co, T. M. Wilson, J. W. Dicke, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1794–1802.
- [63] C. Röger, S. Ahmed, F. Würthner, *Synthesis* **2007**, *9*, 1872–1876.
- [64] H. Langhals, H. Jaschke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2815–2824.
- [65] a) U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1463–1467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434–1437; b) W. Jiang, Y. Li, W. Yue, Y. Zhen, J. Qu, Z. Wang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 228–231; c) C. L. Eversloh, C. Li, K. Müllen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4148–4150.
- [66] H. E. Fierz-David, C. Rossi, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 1466–1489.
- [67] R. P. Ortiz, H. Herrera, R. Blanco, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, J. L. Segura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8440–8452.
- [68] M. Luo, Q. Wang, Z. Y. Wang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4092–4095.
- [69] a) P. Deng, Y. Yan, S.-D. Wang, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2591–2593; b) R. P. Ortiz, H. Herrera, C. Seoane, J. L. Segura, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 532–543.
- [70] Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6528–6531.
- [71] a) R. L. Van Deusen, *J. Polym. Sci. Part B* **1966**, *4*, 211–214; b) A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656–13657.
- [72] Y. Li, G. Zhang, G. Yang, Y. Guo, C. Di, X. Chen, Z. Liu, H. Liu, Z. Xu, W. Xu, H. Fu, D. Zhang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2926–2934.
- [73] M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, Y. Segawa, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4721–4728.
- [74] F. Doria, M. di Antonio, M. Benotti, D. Verga, M. Freccero, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8616–8625.
- [75] F. Doria, M. Nadai, G. Sattin, L. Pasotti, S. N. Richter, M. Freccero, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3830–3840.
- [76] C. Zhou, Y. Li, Y. Zhao, J. Zhang, W. Yang, Y. Li, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 292–295.
- [77] H. Langhals, S. Kinzel, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7781–7784.
- [78] X. Chen, Y. Guo, L. Tan, G. Yang, Y. Li, G. Zhang, Z. Liu, W. Xu, D. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1087–1092.
- [79] a) X. Gao, C. Di, Y. Hu, X. Yang, H. Fan, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3697–3699; b) Y. Hu, X. Gao, C. Di, X. Yang, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1204–1215.
- [80] F. Zhang, Y. Hu, T. Schuettfert, C. Di, X. Gao, C. R. McNeill, L. Thomsen, S. C. B. Mannsfeld, W. Yuan, H. Sirringhaus, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2338–2349.
- [81] a) L. Tan, Y. Guo, G. Zhang, Y. Yang, D. Zhang, G. Yu, W. Xu, Y. Liu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18042–18048; b) L. Tan, Y. Guo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang, G. Yu, W. Xu, Y. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2530–2541.
- [82] a) X. Chen, J. Wang, G. Zhang, Z. Liu, W. Xu, D. Zhang, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1720–1727; b) H. Luo, Z. Cai, L. Tan, Y. Guo, G. Yang, Z. Liu, G. Zhang, D. Zhang, W. Xu, Y. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2688–2695.
- [83] Y. Fukutomi, M. Nakano, J.-Y. Hu, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11445–11448.
- [84] S.-L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11504–11506.
- [85] S.-L. Suraru, C. Burschka, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 128–139.
- [86] J. Gao, Y. Li, Z. Wang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1366–1369.
- [87] K. Cai, Q. Yan, D. Zhao, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3175–3182.
- [88] Q. Ye, J. Chang, K.-W. Huang, X. Shi, J. Wu, C. Chi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1194–1197.
- [89] C. Li, C. Xiao, Y. Li, Z. Wang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 682–685.
- [90] Q. Ye, J. Chang, K.-W. Huang, C. Chi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5960–5963.
- [91] W. Yue, J. Gao, Y. Li, W. Jiang, S. Di Motta, F. Negri, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18054–18057.
- [92] S. Katsuta, K. Tanaka, Y. Maruya, S. Mori, S. Masuo, T. Okujima, H. Uno, K. Nakayama, H. Yamada, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10112–10114.
- [93] A. R. Mohebbi, C. Munoz, F. Wudl, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2560–2563.
- [94] W. Yue, A. Lv, J. Gao, W. Jiang, L. Hao, C. Li, Y. Li, L. E. Polander, S. Barlow, W. Hu, S. Di Motta, F. Negri, S. R. Marder, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5770–5773.
- [95] S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245–4248.
- [96] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**.