



# **Farbe und Funktion neuer Molekülarchitekturen auf Rylencarbonsäureimid-Basis**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und  
Pharmazie der Johannes  
Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Sibylle Müller**  
geb. in Siegen

Mainz, im Juni 2006



---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Farben nicht nur von ästhetischem Wert.....</i>	1
1.1.1	Der Anfang der Farbchemie .....	3
1.1.2	Funktionelle Farbmittel .....	4
1.2	<i>Rylenfarbmittel.....</i>	5
1.2.1	Perylenfarbmittel.....	5
1.2.2	Höhere Rylenfarbmittel.....	11
1.3	<i>Beeinflussung der Absorption eines Chromophors.....</i>	13
1.3.1	Größe des $\pi$ -Systems .....	13
1.3.2	Topologie des $\pi$ -Systems .....	14
1.3.3	Substitution im und am $\pi$ -System .....	16
1.4	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	18
<b>2</b>	<b>MOTIVATION UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>SYNTHESE EINES MOLEKULAREN ROTORS.....</b>	<b>27</b>
3.1	<i>Einleitung.....</i>	28
3.1.1	Einzelmolekülspektroskopie .....	28
3.1.1.1	Historie und verschiedene Arten der Einzelmolekülspektroskopie.....	28
3.1.1.2	Anwendungen von einzelmolekülspektroskopischen Messungen.....	29
3.1.2	Molekulare Bewegung .....	32
3.1.3	Motivation zur Darstellung eines molekularen Rotors .....	33
3.1.4	Synthesestrategie .....	35
3.2	<i>Synthese.....</i>	38
3.2.1	Synthese und Charakterisierung der Chromophore.....	38
3.2.2	Synthese und Charakterisierung des Gerüstkerns .....	49
3.2.3	Verknüpfung des Gerüstkerns mit den Chromophoren.....	51

3.2.4	Einführung geladener Endgruppen und Charakterisierung der Produkte .....	53
3.3	<i>Optische Charakterisierung im Ensemble</i> .....	59
3.4	<i>Einzelmolekülspektroskopische Messungen</i> .....	63
3.4.1	Vorversuche zur Detektion von Rotation .....	63
3.4.2	Immobilisierung der Rotormoleküle .....	69
3.4.3	Defokussierte Einzelmolekülspektroskopie .....	71
3.5	<i>Zusammenfassung</i> .....	77
3.6	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	79
<b>4</b>	<b>NEUE FARBMITTEL MIT CORONENTETRACARBONSÄUREDIIMID-GRUNDKÖRPER</b> .....	<b>84</b>
4.1	<i>Einleitung</i> .....	84
4.1.1	Coronentetracarbonsäurediimide .....	84
4.1.1.1	Synthese und Eigenschaften .....	84
4.1.1.2	Coronentetracarbonsäurediimide als Elektronenakzeptoren in STM- und STS-Messungen 85	
4.1.2	Phasenverhalten von Tetracarbonsäurediimiden .....	90
4.1.3	Motivation zur Darstellung von Coronentetracarbonsäurediimiden und Dibenzocoronentetracarbonsäurediimiden .....	92
4.1.4	Synthesestrategie .....	93
4.2	<i>Synthese</i> .....	94
4.2.1	Synthese und Charakterisierung eines Dibenzodiarylcoronenderivates .....	94
4.2.2	Synthese und Charakterisierung eines Dibenzodialkylcoronenderivates .....	102
4.2.3	Synthese und Charakterisierung eines Dialkylcoronenderivates .....	105
4.3	<i>Optische Eigenschaften der dargestellten Coronenderivate</i> .....	108
4.4	<i>Phasenverhalten des Dibenzocoronenderivates und Coronenderivates mit verzweigten Alkylketten in der Imidstruktur</i> .....	116
4.4.1	Thermisches Verhalten .....	117
4.4.2	Röntgendiffraktometrische Messungen .....	118
4.4.3	Selbstorganisation aus der Schmelze .....	122

---

4.4.4	Vergleich mit Rylensfarbstoffen .....	122
4.5	<i>Monoschichten von reinem Coronentetracarbonsäurediimid und Coronentetracarbonsäurediimid in Mischung mit einem polycyclischen Kohlenwasserstoffen .....</i>	<i>124</i>
4.6	<i>Zusammenfassung .....</i>	<i>129</i>
4.7	<i>Literaturverzeichnis .....</i>	<i>131</i>
<b>5</b>	<b>NEUE FARBMITTEL MIT INDENOSTRUKTUR .....</b>	<b>134</b>
5.1	<i>Einleitung .....</i>	<i>134</i>
5.1.1	Funktionsweise eines Feldeffekttransistors.....	134
5.1.2	Anforderungen an das Halbleitermaterial.....	135
5.2	<i>Indenoperylencarbonsäuremonoimide .....</i>	<i>136</i>
5.2.1	Motivation zur Synthese eines Indenoperylencarbonsäuremonoimids .....	136
5.2.2	Synthesestrategie .....	136
5.2.3	Synthese .....	137
5.2.3.1	Synthese und Charakterisierung eines Arylindenoperylenderivate .....	137
5.2.3.1	Synthese und Charakterisierung eines Alkylindenoperylenderivate.....	141
5.2.4	Optische Eigenschaften der Indenoperylenderivate .....	143
5.2.5	Phasenverhalten des Indenoperylenderivate und des Perylenderivate mit verzweigten Alkylketten in der Imidstruktur.....	146
5.2.5.1	Thermisches Verhalten .....	146
5.2.5.2	Röntgendiffraktometrische Messungen.....	149
5.2.5.3	Selbstorganisation aus der Schmelze.....	150
5.3	<i>Diindenoterrylens.....</i>	<i>152</i>
5.3.1	Motivation zur Synthese eines Diindenoterrylens .....	152
5.3.2	Synthesestrategie .....	152
5.3.3	Synthese und Charakterisierung eines Diindenoterrylens .....	153
5.3.4	Optische Eigenschaften des Diindenoterrylens.....	156
5.3.5	Stufensublimation .....	158
5.4	<i>Zusammenfassung .....</i>	<i>161</i>

---

5.5	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	163
<b>6</b>	<b>SUBSTITUIERTE PERYLENDICARBONSÄUREMONOIMIDE</b> .....	<b>164</b>
6.1	<i>Einleitung</i> .....	164
6.1.1	Einfluss von Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften eines Chromophors.....	164
6.1.2	Funktionsweise einer farbstoffbasierten Solarzelle .....	165
6.1.3	Elektrochromismus .....	167
6.2	<i>Diaminoperylendicarbonsäuremonoimid</i> .....	168
6.2.1	Motivation zur Synthese eines Diaminoperylenmonoimids .....	168
6.2.2	Synthesestrategie .....	169
6.2.3	Versuchte Synthese eines Diaminoperylenmonoimids .....	170
6.3	<i>Benzochinon-Substitution am Perylenmonoimid</i> .....	176
6.3.1	Motivation zur Synthese eines benzochinonsubstituierten Perylenmonoimids... ..	176
6.3.2	Synthesestrategie .....	176
6.3.3	Synthese eines benzochinonsubstituierten Perylenmonoimids .....	177
6.3.4	Optische Charakterisierung .....	181
6.4	<i>Zusammenfassung</i> .....	185
6.5	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	187
<b>7</b>	<b>SYNTHESE EINES ERWEITERTEN DIKETOPYRROLOPYRROLS</b> .....	<b>189</b>
7.1	<i>Einleitung</i> .....	189
7.1.1	Diketopyrrolopyrrol.....	189
7.1.2	Motivation zur Darstellung eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols .....	190
7.1.3	Synthesestrategie .....	191
7.2	<i>Synthese und Charakterisierung des erweiterten Diketopyrrolopyrrols</i> .....	192
7.3	<i>Optische Charakterisierung des erweiterten Diketopyrrolopyrrols</i> .....	203
7.4	<i>Zusammenfassung</i> .....	205
7.5	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	206

<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>208</b>
<b>9</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>215</b>
9.1	<i>Instrumentelle Analytik.....</i>	<i>215</i>
9.2	<i>Materialien .....</i>	<i>216</i>
9.3	<i>Beschreibung der Synthesen .....</i>	<i>217</i>
9.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	217
9.3.2	Spezielle Arbeitsvorschriften .....	219
9.4	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	<i>281</i>
<b>10</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>283</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit
AFM	Atomic Force Microscopy
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	attenuated Total Reflection
ber.	berechnet
CDI	Coronentetracarbonsäurediimid
COSY	Correlated Spectroscopy
CT	Charge Transfer
d	Dublett
DBCDI	Dibenzocoronentetracarbonsäurediimid
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en
dd	Dublett vom Dublett
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPP	Diketopyrrolopyrrol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSSC	dye sensitized solar cell
$E_{1R}$	erstes Redoxpotential
ECD	electrochromic display
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FD	Field Desorption
FET	Feldeffekttransistor
griech.	griechisch
h	Stunden
HBC	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronon
HDI	Hexarylentetracarbonsäurediimid
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
KBr	Kaliumbromid
konz.	konzentriert
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital



---

m	Multipllett
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation– Time Of Flight
Min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MW	molare Masse
NHOMO	Next Highest Occupied Molecular Orbital
NLUMO	Next Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NMR	Nuclear Magnatic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
5DI	Pentarylentetracarbonsäurediimid
PDA	Perylenteracarbonsäuredianhydrid
PDI	Perylentetracarbonsäurediimid
Ph	Phenyl
PMA	Polymethylacrylat
PMI	Perylendicarbonsäuremonoimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polarisationmikroskopie
ppm	parts per million
QDI	Quaterylentetracarbonsäurediimid
R <sub>f</sub>	Retension factor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCE	gesättigte Kalomelelektrode
smFPA	single molecule Fluorescence polarization Anisotropy
SMS	Single Molecule Spectroscopy
SNR	Signal Noise Ratio
STM	Scanning Tunneling Microscopy
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
t	Tripllett
TDI	Terrylentetracarbonsäurediimid
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMI	Terrylendicarbonsäuremonoimid
UV-Vis	Ultraviolett-Visible

---

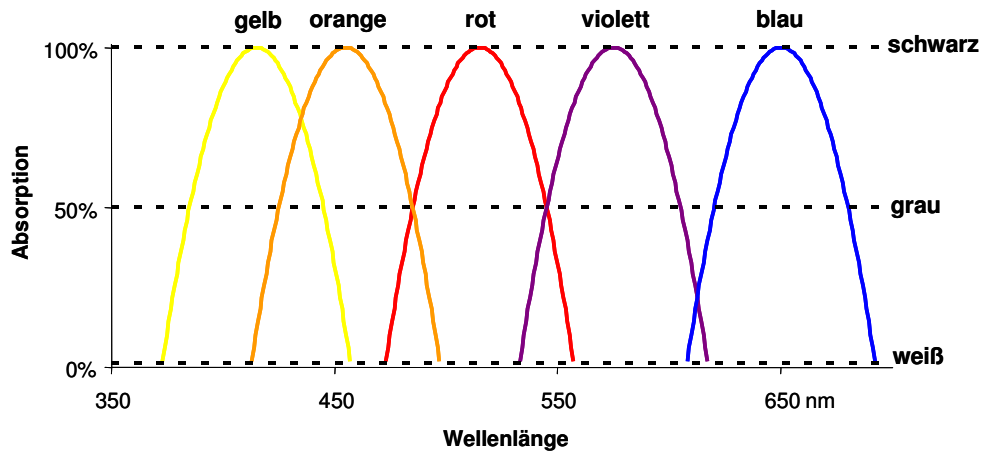
vs	versus
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
z.B.	zum Beispiel
$\alpha$	Winkel der Einheitszelle
$\delta$	chemische Verschiebung
$\epsilon$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
$\theta$	out-of-plane Winkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Wellenzahl
$\tau$	Lebenszeit
$\Phi$	in-plane Winkel
$\Phi_{\text{FI}}$	Fluoreszenzquantenausbeute

# 1 Einleitung

Synästhetiker sind Menschen, die bei der Erregung eines Sinnesorgans die übermittelten Reize auch als Reize eines anderen Sinnesorgans wahrnehmen. Sie hören beispielsweise bestimmte Töne, wenn sie Farben sehen. Eine solche verknüpfte Wahrnehmung tritt etwa bei jedem Tausendsten Erwachsenen auf. Das Wahrnehmen von Farben spielt ganz allgemein eine wichtige Rolle in unserem Leben. Man geht davon aus, dass 40 % aller von uns aufgenommenen Informationen über Farbe verfügbar werden.<sup>1</sup> Im allgemeinen Sprachgebrauch spricht man oft ein wenig unpräzise von Farbe und bezeichnet damit all das, was durch eine Kaskade von physikalischen, chemischen, physiologischen und psychologischen Prozessen einen Farbeindruck hervorruft.<sup>2</sup> Das folgende Kapitel soll zunächst einen Überblick darüber geben, was der Farbstoffchemiker als Farbmittel definiert, sowie einen kurzen Einblick in die Entwicklung der Farbenchemie von Urzeiten bis zum heutigen Tage gewähren. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Klasse der Rylensfarbstoffe vorgestellt, die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen. Das Kapitel schließt mit einer allgemeinen Betrachtung zur Beeinflussung des Farbverhaltens von Chromophoren.

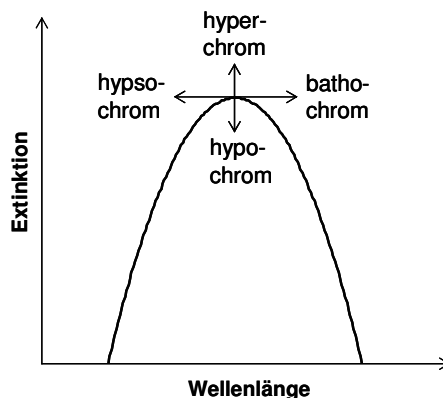
## ***1.1 Farben nicht nur von ästhetischem Wert***

Physikalisch beruht die Entstehung von Farbe auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im sogenannten sichtbaren Bereich zwischen 400 und 750 nm mit den Molekülen der Materie. Wird die Strahlung vollständig reflektiert, so sehen wir das Objekt weiß, wird sie vollständig absorbiert, so erscheint der Gegenstand schwarz. Farben nimmt das Auge wahr, wenn bestimmte Wellenlängenbereiche aus diesem sichtbaren Bereich absorbiert und andere reflektiert werden (Abbildung 1).



**Abbildung 1: Schematische Darstellung der Absorption von farbigen Substanzen (aus: H. Zollinger, Color Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003)**

Die Art der Wechselwirkung von Strahlung und Materie, die den Farbeindruck bestimmt, kann verschieden sein. Der Chemiker unterscheidet zwischen Farbstoffen und Pigmenten, die er unter dem Oberbegriff Farbmittel zusammenfasst. Pigmente sind in ihrem Anwendungsmedium unlöslich. Der von ihnen hervorgerufene Farbeindruck wird wesentlich durch die Kristallstruktur, also die Packung der Moleküle im Kristall, bestimmt. Farbstoffe hingegen sind im Anwendungsmedium gelöst, ihre Farbigkeit kommt durch die Wechselwirkung der Strahlung mit einzelnen Molekülen zustande. Diese Moleküle bestehen aus einem System von konjugierten Doppelbindungen und tragen in der Regel noch weitere chromophore Gruppen.



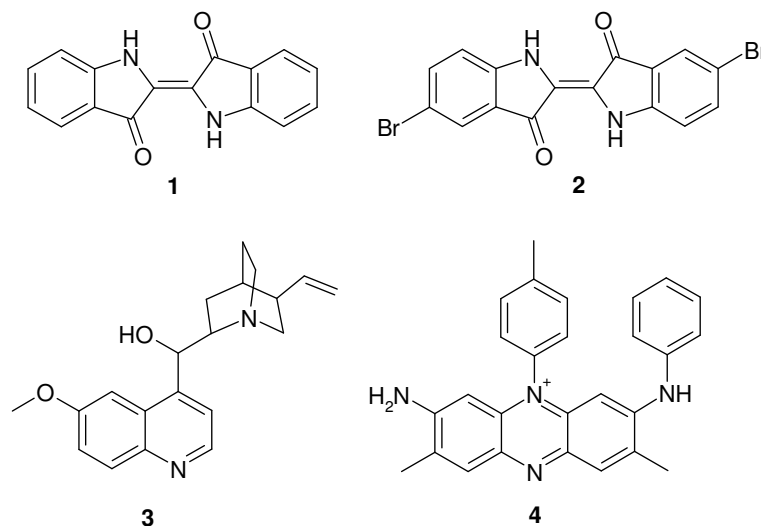
**Abbildung 2: Bezeichnungen für die Veränderung von Absorption und Extinktion**

Die Lage der Absorption sowie deren Intensität, die Extinktion, hängen vom Einfluss dieser Gruppen und der Größe des  $\pi$ -Elektronensystems ab (Abbildung 2).<sup>2</sup>

In der Praxis kann die Einteilung in Farbstoffe und Pigmente nicht immer ganz streng vorgenommen werden. Einige Pigmente besitzen eine gewisse Restlöslichkeit während Farbstoffe je nach Anwendungsmedium und Konzentration zur Aggregation und zur Bildung von Kristalliten neigen können.

### 1.1.1 Der Anfang der Farbchemie

Schon vor Tausenden von Jahren benutzte die Menschheit Farben, was wir noch heute in Form von Höhlenmalereien sehen können. Bei den damals verwendeten Substanzen handelte es sich zumeist um anorganische Pigmente oder aus der Natur gewonnene Farbstoffe wie das Indigo der Indigopflanze (**1**) oder das Purpur der Purpurschnecken (**2**). Der erste synthetische organische Farbstoff geht auf W.H. PERKIN zurück, der 1856 Anilin zu dem damals einzig bekannten Antimalariamittel Chinin (**3**) oxidieren wollte. Er erhielt dabei einen malvenfarbigen Stoff, den er aufgrund seiner Farbe Mauvein (**4**) nannte (Abbildung 3). Er erkannte das kommerzielle Potential und begründete somit auch die großtechnische Produktion von Farbstoffen, welche die industrielle Entwicklung des 19. Jahrhunderts maßgeblich prägte.



**Abbildung 3: Strukturformel von Indigo (1), Purpur (2), Chinin (3) und Mauvein (4)**

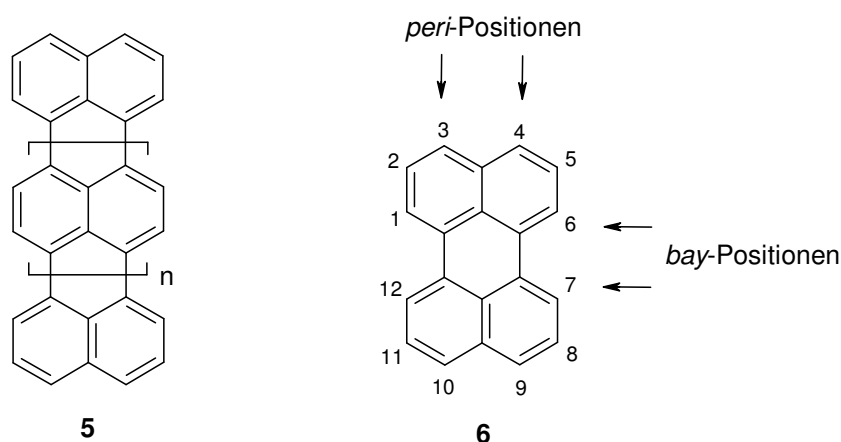
### 1.1.2 Funktionelle Farbmittel

Neben dem ästhetischen Wert, den Farben besitzen, können Farbmittel auch eine Funktion erfüllen. Ein Beispiel hierfür ist das Chlorophyll in der Natur, ohne das Leben auf der Erde nicht möglich wäre. Hierbei ist es unbedeutend, dass die Blätter eines Baumes grün gefärbt sind, jedoch entscheidend, dass das komplexe System des Photosyntheseprozesses die Produktion von Sauerstoff und Kohlenhydraten ermöglicht. Für Farbmittel dieser Art, deren Bedeutung weit über die reine Farbgebung hinausgeht, verwendet man den Begriff des „funktionellen Farbstoffes“.<sup>3</sup> Der Begriff „Farbstoff“ ist hier allgemeiner zu sehen als bisher beschrieben. Er bezeichnet Materialien, die durch elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 200 und 1500 nm zu Elektronenübergängen angeregt werden können. Für verschiedene Anwendungen werden unterschiedliche Eigenschaften des Farbstoffes ausgenutzt. Diese Eigenschaften können seine Absorption, Emission, lichtinduzierte Polarisation, photochemische Aktivität und (photo)-elektrische Aktivität sein.<sup>4</sup> Die Absorption eines IR-Farbstoffes wird beispielsweise im Bereich der optischen Datenspeicherung<sup>5</sup> oder zum solaren Wärmemanagement in transparenten Systemen genutzt.<sup>6</sup> Die Emission von Farbstoffen ermöglicht ihre Verwendung in Fluoreszenzsolarkollektoren<sup>7</sup> und für analytische bzw. diagnostische Zwecke.<sup>8</sup> Mit Hilfe von Fluoreszenzmikroskopie kann heutzutage die Emission eines einzelnen Moleküls detektiert werden.<sup>9</sup> Die Eigenschaft der lichtinduzierten Polarisation findet Anwendung im Bereich der nichtlinearen Optik,<sup>10</sup> z.B. zur Vervielfachung von Laserfrequenzen. Aufgrund ihrer photochemischen Aktivität können Farbstoffe als Photoinitiatoren und Photosensibilisatoren,<sup>11</sup> im Bereich der Photochromie<sup>12</sup> sowie in der photodynamischen Krebstherapie eingesetzt werden.<sup>13</sup> Ein besonders aktuelles Thema der Forschung ist der Bau kostengünstiger Solarzellen, in denen die photoelektrische Aktivität von Farbstoffen genutzt wird.<sup>14</sup> Im Bereich der Darstellung von Feldeffekttransistoren (FETs) spielen die elektronischen Eigenschaften von maßgeschneiderten Farbstoffmolekülen eine Rolle.<sup>15</sup>

Dennoch haben die klassischen Aufgaben der Farbenforschung nach wie vor Bedeutung. Dazu gehören die molekular oder supramolekular ausgeübte Kontrolle über die Wellenlänge von Absorption und Emission, die Brillanz und die Stabilität des Farbmittels.

## 1.2 Rylenfarbmittel

Als Rylenfarbmittel bezeichnet man Farbstoffe und Pigmente, deren chromogenes System aus in der *peri*-Position verknüpften Naphthalineinheiten besteht. Perylen (**6**) (vollständig *peri*-Dinaphthylen,  $n = 0$ ) ist das niedrigste Homologe der Serie und der industriell wichtigste Vertreter dieser Klasse. Abbildung 4 zeigt die allgemeine Formel der Rylene als Oligo(*peri*-naphthylene) (**5**) und verdeutlicht die Nummerierung und Benennung der Positionen des Perylens (**6**).



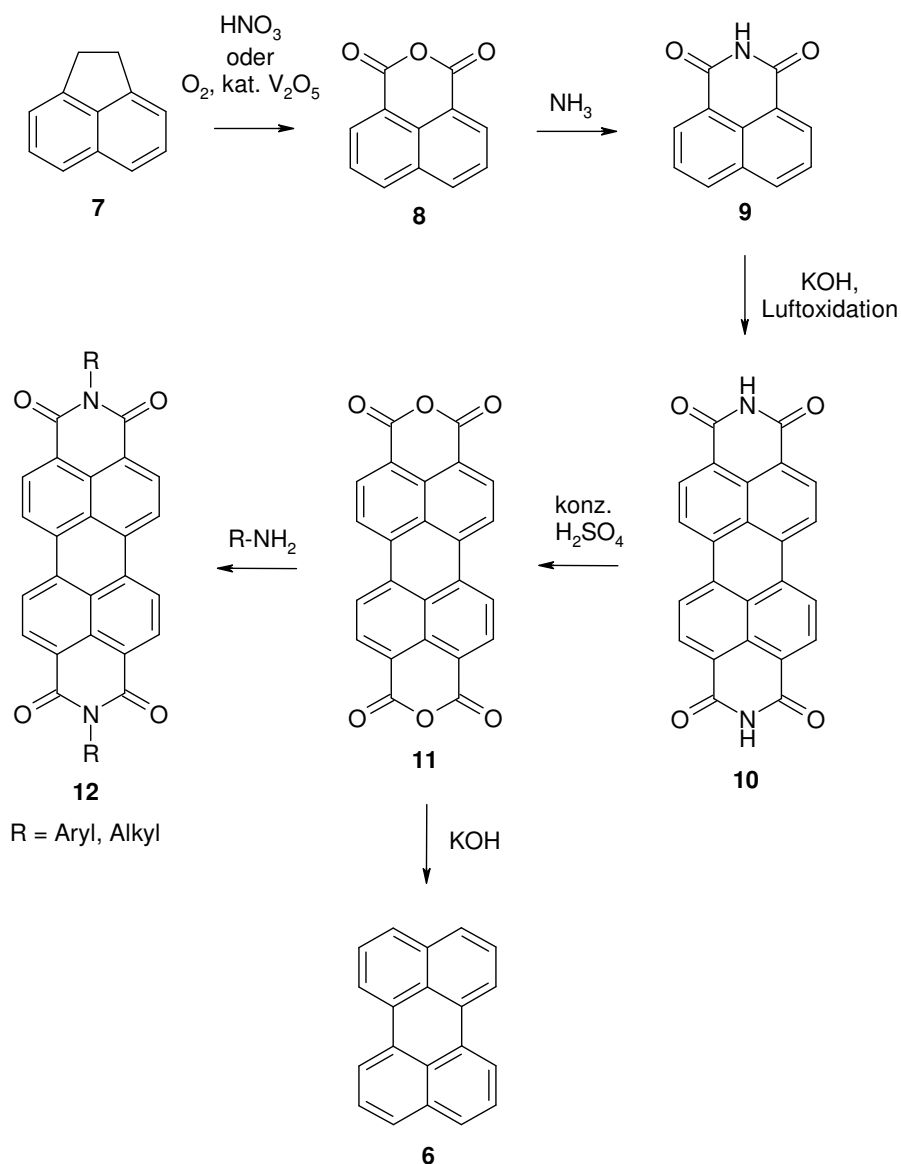
**Abbildung 4: Allgemeine Struktur der Rylene als Oligo(*peri*-naphthylene) (**5**) und Nomenklatur des Perylens (**6**)**

Im Folgenden wird zunächst auf die Chemie und die Anwendung von Perylenpigmenten und Perylenfarbstoffen eingegangen. Im Anschluss daran werden die höheren Homologen der Rylenfarbmittel (**5**,  $n = 1, 2, \dots$ ) vorgestellt. Das Kapitel schließt mit einer allgemeinen Betrachtung von Einflüssen auf die Farbe eines Farbmittels.

### 1.2.1 Perylenfarbmittel

Die technische Synthese von Perylenfarbmitteln geht auf ein von M. KARDOS im Jahre 1913 patentiertes Verfahren zurück (Abbildung 5).<sup>16</sup> Ausgangsmaterial ist das Acenaphthen (**7**), das unter den Bedingungen der Steinkohlenteerdestillation aus dem im Rohteer zu 2 % enthaltenen Acenaphthylen durch Hydrierung gebildet wird. Im ersten Schritt wird Acenaphthen zum 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**8**) oxidiert. Die Kondensation dieses Anhydrids mit Ammoniak liefert das 1,8-Naphthalin-

dicarbonsäuremonoimid (**9**), welches im nächsten Schritt durch basenkatalysierte oxidative Kupplung zum 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (**10**) umgesetzt werden kann. Durch saure Verseifung erhält man das 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PDA, **11**). Bei vollständiger Decarboxylierung des Anhydrids erhält man Perylen (**6**) selbst, die Kondensation mit aromatischen oder aliphatischen Aminen führt zu N,N'-diaryl- und N,N'-dialkylsubstituierten Perylendiimiden (PDI, **12**).

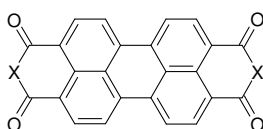


**Abbildung 5: Technische Synthese von Perylenpigmenten und –farbstoffen**



Das pigmentäre Perylen selbst hat nur eine geringe Bedeutung als Farbmittel. Die Löslichkeit der Perylen-carbonsäureimide, also die Frage, ob es sich eher um Pigmente oder Farbstoffe handelt, hängt entscheidend von der Substitution in der Imidstruktur ab. Sterisch anspruchsvolle N-Alkylsubstituenten stören die planparallele Stapelung des chromogenen Gerüsts, wodurch es zu einer Längs- und Querversetzung der in Stapeln angeordneten Moleküle kommt. Als löslichkeitsinduzierende Gruppen haben sich vor allem o-substituierte Phenyle, wie das 1,6-Diisopropylphenyl<sup>17</sup> oder das 1,5-Di-*tert.*-butylphenyl<sup>18</sup> sowie verzweigte Alkylketten<sup>19</sup> etabliert.

**Tabelle 1: Farbe und 3D-Molekülsimulationen (Hyperchem 6.0) einiger Perylenfarbstoffe**

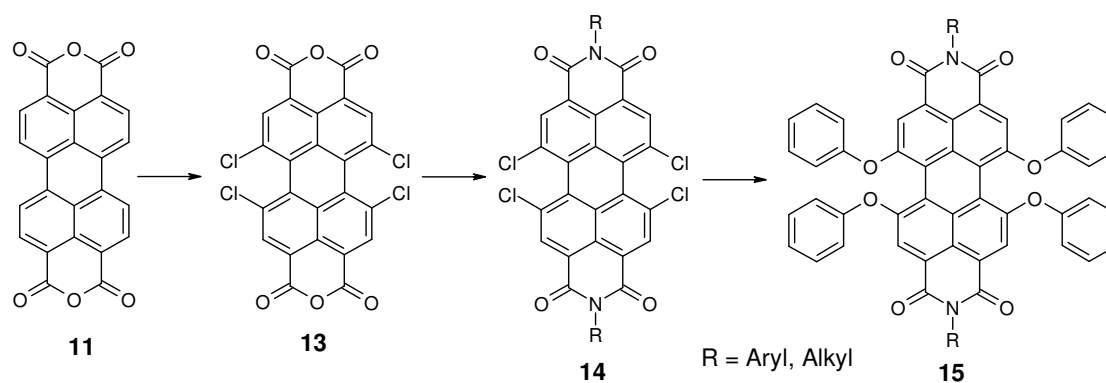


Name (Color Index)	X	Farbton des Feststoffs	3D-Struktur
Pigment Violet 29	NH	bordeaux-rot	
Pigment Red 224	O	blautichig-rot	
Pigment Black 31		schwarz	
Farbstoff Lumogen- orange		orange-rot	
Farbstoff N,N'-(1''- Heptyloctyl)- PDI		orange-rot	

Die Farbe der Perylenpigmente wird durch die Art der Kristallpackung mitbestimmt. Kristallstrukturanalysen zeigen, dass bei roten Pigmenten die Überlappung der aromatischen  $\pi$ -Systeme schwächer ist als bei schwarzen Pigmenten.<sup>20, 21, 22</sup> Dieser Effekt wird als Kristallochromie bezeichnet.<sup>23, 24</sup> Tabelle 1 zeigt die 3D-Struktur einiger Perylenfarbstoffe.

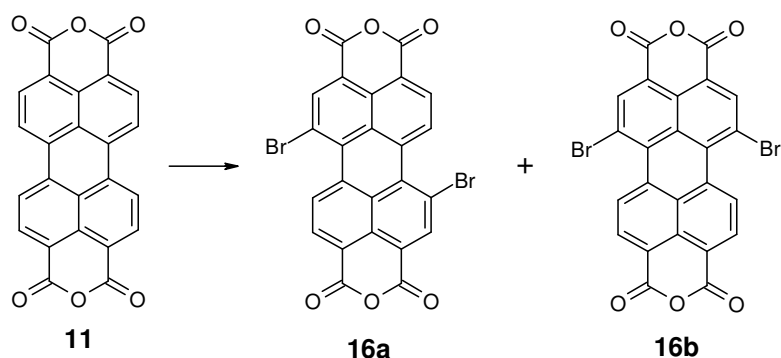
In organischen Lösungsmitteln haben Perylendiimide ein Absorptionsmaximum zwischen 510 und 530 nm mit Extinktionskoeffizienten von 5000 bis 10000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Ihre Lösungen sind intensiv orange und zeichnen sich durch eine intensive Fluoreszenz mit Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 99 % aus.<sup>18</sup> Die wohl wichtigste Eigenschaft der Fluoreszenz von Perylenen blieb aufgrund der zunächst mangelnden Löslichkeit der Farbstoffe lange verborgen. Erst fast ein halbes Jahrhundert nach der Entdeckung der Farbstoffklasse wurde sie 1959 erstmals von GEISLER und REMY beschrieben.<sup>25</sup>

Einen weiteren Einfluss sowohl auf die Löslichkeit als auch auf das Absorptionsmaximum haben Substituenten in der *bay*-Region der Perylendiimide. Durch Chlorierung des Perylendicarbonsäureanhydrids (**11**) erhält man das Tetrachlorderivat **13**,<sup>26, 27</sup> welches nach Imidisierung und anschließender Phenoxylierung durch vierfache Veretherung mit Phenol oder einem Phenolderivat zu dem Tetraphenoxyderivat **15** reagiert (Abbildung 6).<sup>28</sup> Die Substituenten in der *bay*-Region führen zu einer Verdrillung des sonst planaren Perylengerüsts, was ein Stapeln im Kristallgitter erschwert und somit ebenfalls die Löslichkeit erhöht. Als zusätzliche Donatoren führen die Phenoxy-substituenten zu einer bathochromen Verschiebung von etwa 60 nm im Vergleich zu den entsprechenden nicht *bay*-funktionalisierten Derivaten.<sup>29</sup>



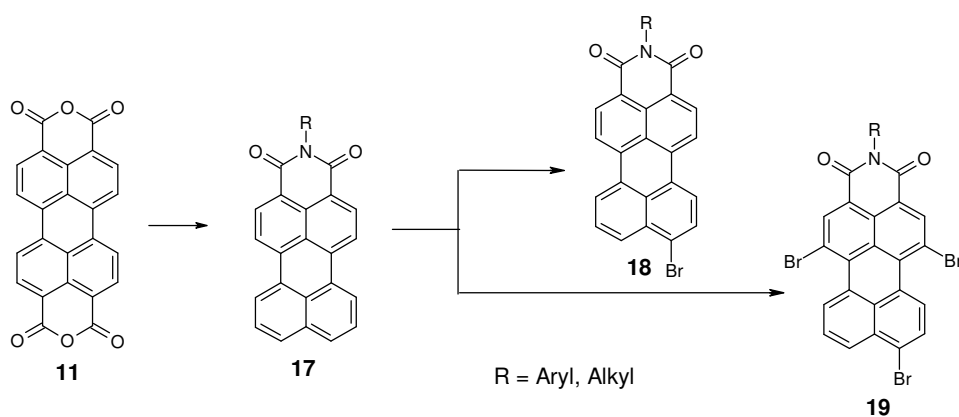
**Abbildung 6: Darstellung von Tetraphenoxyperylendiimiden 15**

Eine zweifache Halogenierung kann durch Bromierung des Perylendianhydrids (**11**) erreicht werden (Abbildung 7).<sup>30, 27</sup> Hierbei entstehen zwei Stellungsisomere, das 1,7- und das 1,6-Dibromperylendianhydrid (**16a** und **16b**). Das Verhältnis der Isomere hängt von den Bromierungsbedingungen ab.<sup>31</sup>



**Abbildung 7: Zweifache Bromierung des Perylendianhydrids (11)**

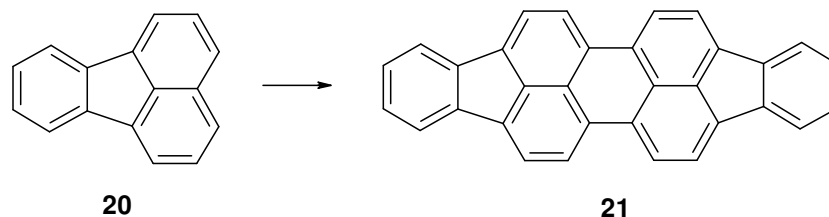
Perylendicarbonsäuremonoimide **17** sind durch partielle Decarboxylierung des Perylentetracarbonsäuredianhydrids (**11**) unter Verwendung von sterisch anspruchsvollen Aminen zugänglich.<sup>32</sup> Das sich intermediär bildende Monoimidmonoanhydrid verseift schneller als das Dianhydrid, so dass das Monoimid in hohen Ausbeuten darstellbar ist.<sup>33</sup> Je nach Bedingungen können die Monoimide selektiv in der 9-Position<sup>34</sup> oder dreifach in den Positionen 1,6 und 9 bromiert werden (Abbildung 8).<sup>35</sup> Sie spielen eine wichtige Rolle zur Darstellung höherer Rylenfarbstoffe.



**Abbildung 8: Darstellung von substituierten Perylenmonoimiden 18 und 19**

Die Perylenfarbstoffe werden aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften zu den Hochleistungsfarbstoffen gezählt. Sie zeichnen sich insbesondere durch hohe Farbstärken und eine hervorragende chemische und photochemische Stabilität aus,<sup>36</sup> weswegen sie auch auf dem Gebiet der funktionellen Farbstoffe vielfach Verwendung finden. Aufgrund ihrer photoelektrischen Eigenschaften werden sie im Bereich der Photovoltaik<sup>37</sup> und der Xerographie eingesetzt.<sup>38</sup> Für den Einsatz in Kunststoffen schätzt man ihre guten Migrationsechtheiten.<sup>39</sup> Nach Einarbeitung von thermotropen Perylenderivaten in eine Polymermatrix können Kunststoffe unter Einwirkung eines Lasers geeigneter Wellenlänge beschriftet werden.<sup>40</sup> Durch ihre intensive Fluoreszenz finden Perylenfarbstoffe Anwendung im Bereich der Zellmarkierung,<sup>41</sup> in Fluoreszenzkollektoren<sup>29</sup>, in licht-emittierenden Dioden (LEDs),<sup>42, 43</sup> zur Ertragssteigerung in Gewächshausfolien<sup>44</sup> und in Laserfarbstoffen.<sup>45, 46</sup> Auch in der Grundlagenforschung spielen Perylenfarbstoffe eine wichtige Rolle. Untersuchungen auf dem Einzelmolekülniveau haben sich immer mehr zu einer Schlüsseltechnik in den Naturwissenschaften entwickelt. Sie ermöglichen die Beobachtung von Phänomenen, die bei Ensemblemessungen typischerweise durch Mittelung verborgen blieben.<sup>47</sup> Dabei gewinnt gerade die Fluoreszenz aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber umgebenden Einflüssen und ihren verschiedenen gleichzeitig auslesbaren Parametern, wie der Fluoreszenzintensität, der Fluoreszenzlebensdauer oder der Fluoreszenzanisotropie, in der Einzelmolekülanalyse zunehmend an Bedeutung. Neben einer hohen photochemischen Stabilität müssen die untersuchten Chromophore eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, eine kurze Fluoreszenzlebensdauer sowie eine geringe Intersystem-Crossing-Rate und kurze Triplettlebensdauern aufweisen. Ein ausreichend großer Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission erleichtert die Abtrennung des Anregungslichtes vom Fluoreszenzsignal.<sup>48</sup> Perylenchromophore erfüllen diese Kriterien und sind aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften ideal für das Gebiet der Einzelmolekülspektroskopie (single molecule spectroscopy, SMS) geeignet.<sup>49, 50, 51, 52, 53</sup>

Das Diindenoperylen (**21**), auch Periflanthen genannt, ist wie das Perylen ein reiner Kohlenwasserstoff. Seine Darstellung durch Kondensation zweier Fluoranthren-Moleküle (**20**) wurde erstmals 1934 von VON BRAUN beschrieben (Abbildung 9).<sup>54</sup> Die Kristalle des Pigments besitzen eine tiefrote Farbe.

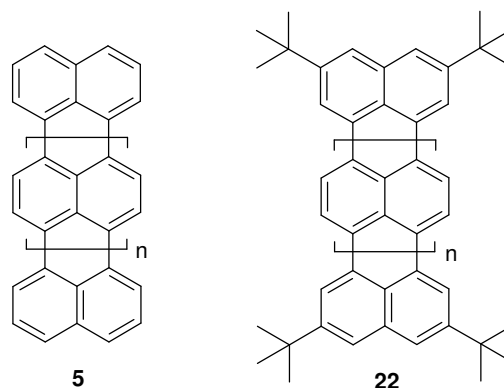


**Abbildung 9: Synthese von Diindenoperylen (21)**

Neben der Verwendung als Pigment sind vor allem die Halbleitereigenschaften des Diindenoperylens für die Entwicklung von elektronischen Bauteilen wie z.B. Feldeffekttransistoren (FETs), basierend auf organischen Materialien, interessant.<sup>55; 56</sup>

### 1.2.2 Höhere Rylenfarbstoffe

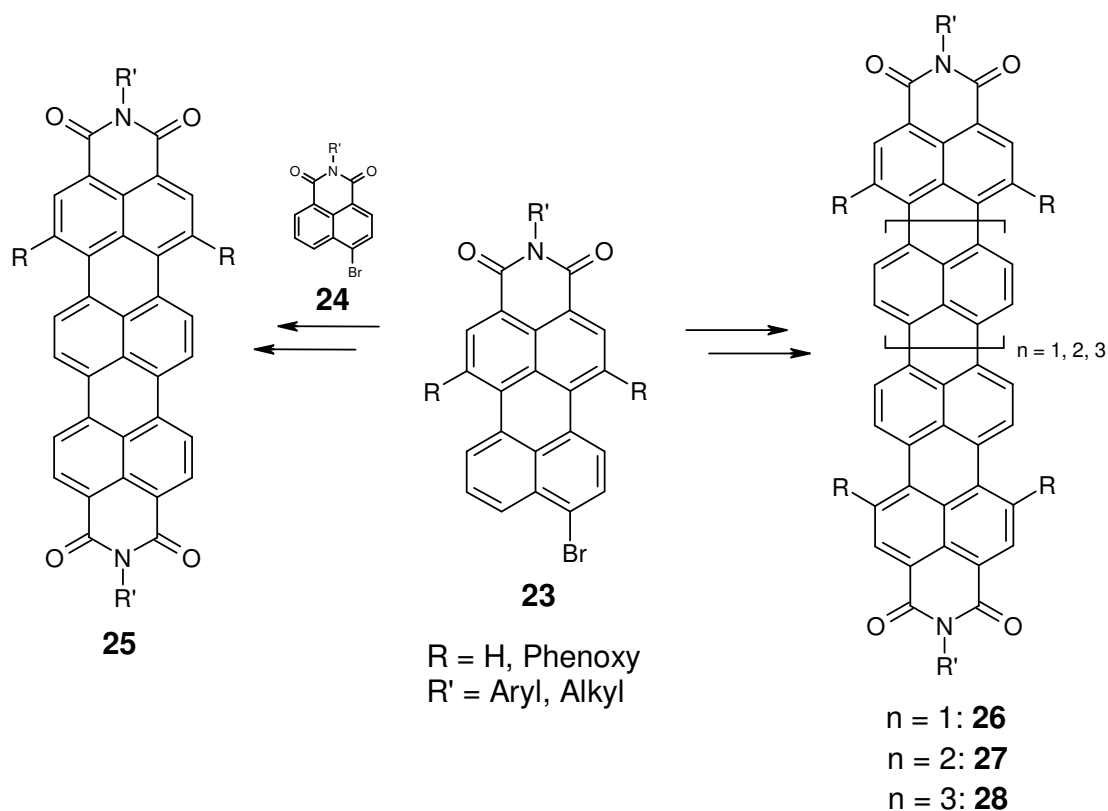
Die nächst höheren Homologen der Rylenfarbstoffe sind das Terrylen (**5**,  $n=1$ ) und das Quaterrylen (**5**,  $n=2$ ). Sie wurden erstmals 1956 von CLAR beschrieben.<sup>57</sup> Unter Verwendung von Löslichkeitssteigernden tert.-Butylgruppen gelang die Synthese von Rylenfarbstoffen bis hin zum Pentarylen (**22**,  $n=3$ ) (Abbildung 10).<sup>58</sup>



**Abbildung 10: Allgemeine Struktur der Rylene als Oligo(*peri*-naphthylene)**

Wichtiger sind jedoch auch bei den höheren Homologen die Carbonsäureimide, da diese photochemisch stabiler sind<sup>59</sup> und durch geeignete Substitution bessere Löslichkeiten erzielt werden können. In den 90er Jahren gelang in der Arbeitsgruppe MÜLLEN die Synthese von Quaterrylentetracarbonsäurediimid (QDI, **26**)<sup>60</sup> und Terrylen-tetracarbonsäurediimid (TDI, **25**)<sup>61</sup> durch Homokupplung eines Perylenmonoimids **23**

bzw. die Kupplung eines Perylenmonoimids **23** mit einem Naphthalinmonoimid **24** (Abbildung 11). Auch die höheren Rylene weisen extrem gute thermische, chemische und photochemische Stabilitäten auf.



**Abbildung 11: Darstellung der höheren Homologen TDI 25, QDI 26, 5DI 27 und HDI 28**

Durch intensive Arbeiten zur Darstellung und Kupplung von Ryleneimidderivaten, insbesondere die Einführung von Boronsäurederivaten der Farbstoffe und deren Umsatz unter Suzuki-Bedingungen,<sup>62</sup> konnte die homologe Reihe der Rylentetracarbonsäurediimide in jüngster Zeit um zwei weitere Vertreter, das Pentarylentetracarbonsäurediimid (5DI, **27**) und das Hexarylentetracarbonsäurediimid (HDI, **28**) erweitert werden.<sup>63</sup> Durch die Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems um je eine Naphthalineinheit kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums und zu einem fast linearen Anstieg des Extinktionskoeffizienten innerhalb der homologen Reihe der Rylene.<sup>64</sup> Terrylenimide weisen eine intensive Fluoreszenz im Nahen Infrarotbereich auf, weswegen sie Anwendung als NIR-Fluoreszenzfarbstoffe z.B. in der Zellmarkierung finden.<sup>65</sup> Wie die Perylenfarbstoffe,

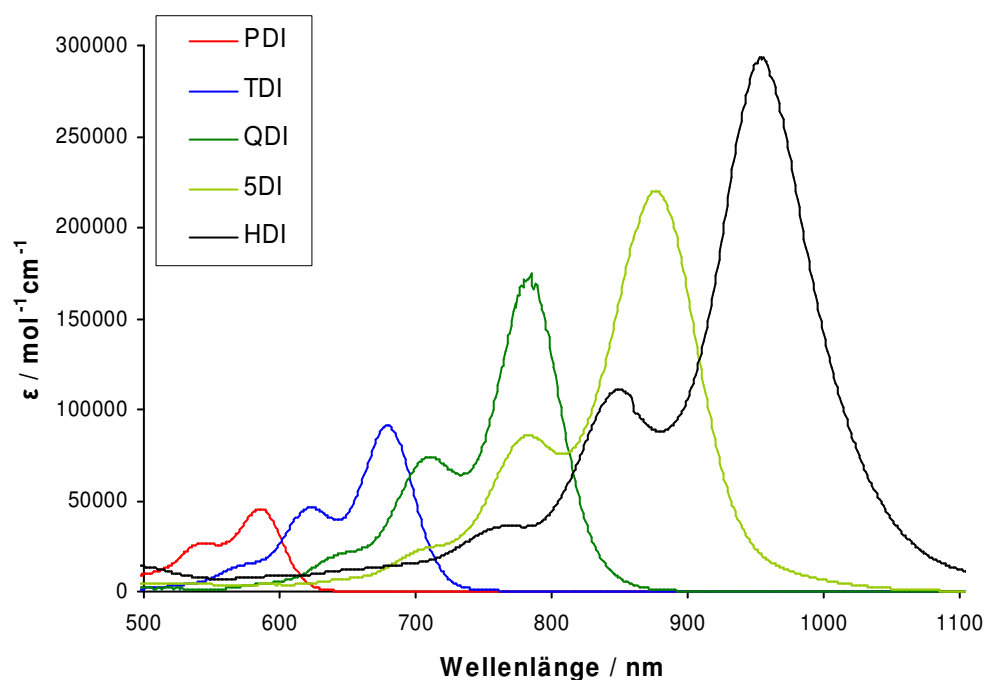
eignet sich auch Terrylen hervorragend für Einzelmolekülstudien.<sup>66, 67</sup> In Molekülarchitekturen, in denen verschiedene Rylenfarbstoffe in definierter Weise angeordnet wurden, konnte das Phänomen des Förster-Energietransfers visualisiert werden.<sup>68, 69</sup> Die Absorption der höheren Rylenfarbstoffe Quaterrylentetracarbonsäurediimid, Pentarylentetracarbonsäurediimid und Hexarylentetracarbonsäurediimid im NIR-Bereich macht diese Farbstoffe extrem interessant für das Gebiet der NIR-Absorber, welche Anwendung in modernen Prozessen wie dem Laserschweißen<sup>70</sup> oder der optischen Datenspeicherung finden.<sup>71</sup>

### **1.3 Beeinflussung der Absorption eines Chromophors**

Die Wellenlänge, bei der eine Verbindung absorbiert, kann durch unterschiedliche Variation des Chromophors beeinflusst werden. Dabei spielen drei wesentliche Aspekte eine Rolle: die Größe des  $\pi$ -Systems, die Topologie des  $\pi$ -Systems und die Substitution im und am aromatischen System. In Abhängigkeit dieser drei Faktoren kommt es zu Veränderungen der Absorption wie in Abbildung 2 dargestellt.

#### **1.3.1 Größe des $\pi$ -Systems**

Die in Abbildung 12 dargestellten Absorptionsspektren der homologen Reihe der Rylenfarbstoffe zeigen, dass das Absorptionsmaximum durch die systematische Vergrößerung des aromatischen  $\pi$ -Elektronensystems eine bathochrome Verschiebung von jeweils ca. 100 nm erfährt. Dieser Zusammenhang zwischen Größe und Absorption eines Moleküls begründet sich in der Tatsache, dass mit zunehmender Beweglichkeit der Elektronen, die wiederum mit der Größe zunimmt, das Molekül bei kleineren Energien also größeren Wellenlängen absorbiert. Das gleiche Phänomen wird beispielsweise auch bei den Cyanin-Farbstoffen beobachtet. Auch hier bewirkt eine Verlängerung des Chromophors um eine Methineinheit eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 100 nm.<sup>72</sup>



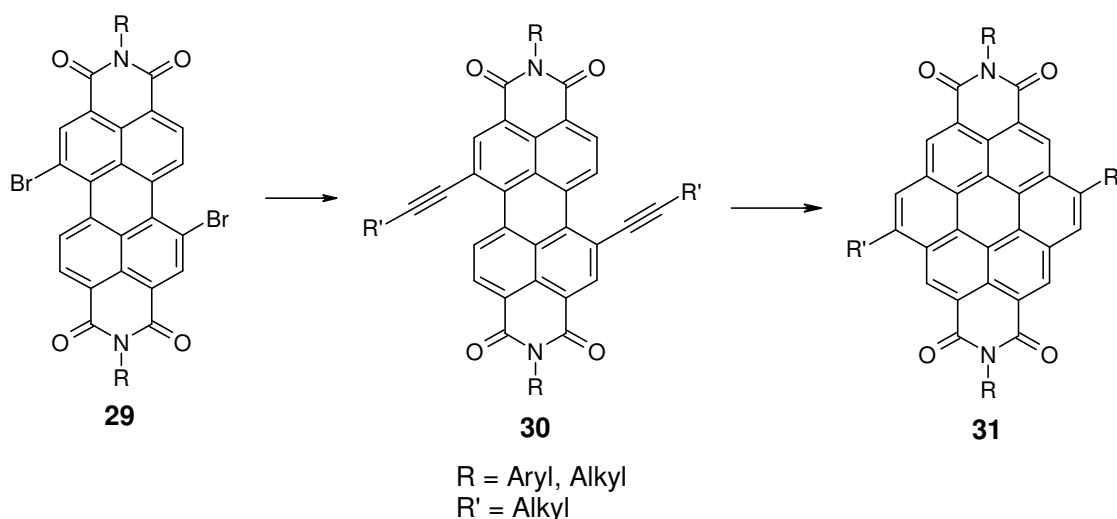
**Abbildung 12: Absorptionsspektren der homologen Reihe von Rylendiimidfarbstoffen**

Es gibt jedoch auch Beispiele, für die diese allgemeine Regel nicht gilt, denn neben der Größe kann auch die Topologie des chromogenen Systems eine entscheidende Rolle spielen.

### 1.3.2 Topologie des $\pi$ -Systems

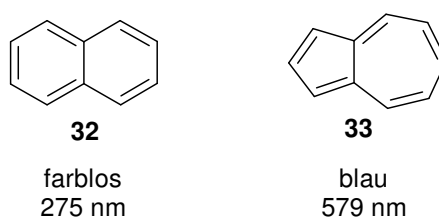
Die Coronentetracarbonsäurediimide **31** sind Perylenabkömmlinge, deren aromatisches  $\pi$ -Elektronensystem entlang der kurzen Molekülachse vergrößert wurde (Abbildung 13).





**Abbildung 13: Syntheseweg zur Darstellung von Coronendiimiden 31**

Trotz der Vergrößerung des chromogenen Systems erfährt die Absorptionsbande der Coronene gegenüber der Absorption der entsprechenden Perylene eine hypsochrome Verschiebung, so dass die Verbindungen in Lösung und im Festkörper eine brillante gelbe Farbe besitzen.<sup>73</sup> Die Ursache hierfür kann durch eine Betrachtung der an den optischen Übergängen beteiligten Grenzorbitale erklärt werden.<sup>74</sup> Auch bei Systemen exakt gleicher Größe kann es aufgrund der Topologie zu erheblichen Farbunterschieden kommen wie z. B. im Fall des Azulens (**33**).

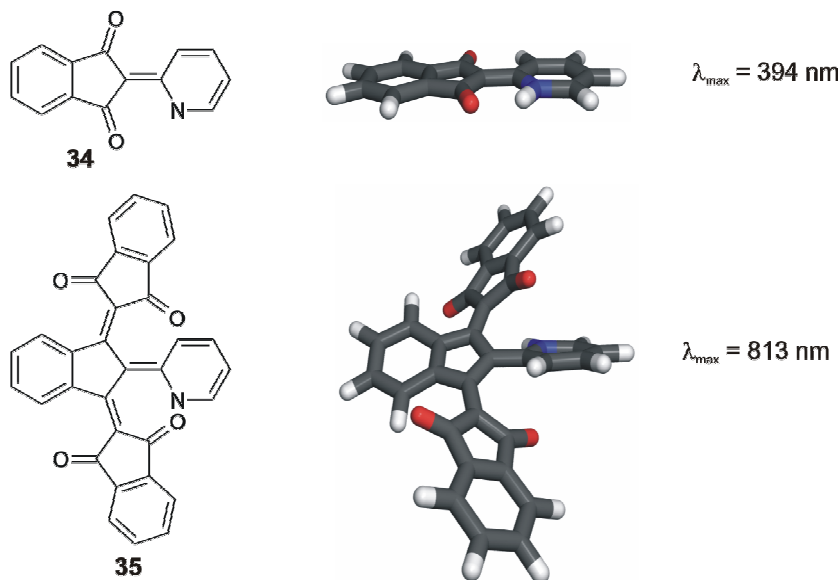


**Abbildung 14: Strukturformeln von Naphthalin (32) und Azulen (33)**

Wie der Name schon sagt (von span. azul = blau) ist das Absorptionsmaximum der nicht-alternierenden Verbindung im Vergleich zu seinem alternierenden Analogon Naphthalin (**32**) deutlich bathochrom verschoben (Abbildung 14).<sup>75</sup>

Das Maß der Verdrillung in einem chromophoren System ist ein weiterer struktureller Aspekt, der die optischen Eigenschaften eines Moleküls erheblich beeinflussen kann. Eine solche Verdrillung verändert die energetische Lage der Molekülorbitale, was mit

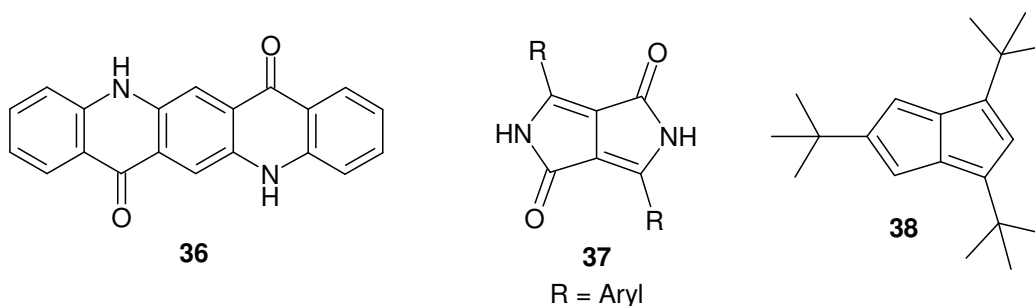
einer bathochromen Verschiebung einhergeht. Die Veränderung von 419 nm der Absorption des 2-(2-(1H)-Pyridinyliden)-1,3-indandions (**34**) im Vergleich zum Merocyaninfarbstoff **35** zeigt dies eindrucksvoll (Abbildung 15).<sup>76</sup>



**Abbildung 15: Strukturformeln und Absorptionsmaxima von 34 und 35 sowie die 3D-Molekülsimulationen (Hyperchem 6.0)**

### 1.3.3 Substitution im und am $\pi$ -System

Neben den Perylenfarbstoffen finden zwei weitere Typen von Farbstoffen breite Anwendung als gelbe und rote Pigmente und Farbstoffe, das *trans*-Quinacridon (**36**) und die Diketopyrrolopyrrole (DPP, **37**) (Abbildung 16).



**Abbildung 16: Strukturformeln von *trans*-Quinacridon (**36**), Diketopyrrolopyrrolen **37** und dem Pentalenderivat **38****

Insbesondere die rote Farbe der Diketopyrrolopyrrol-Pigmente **37** ist bemerkenswert, da das aromatische System sehr klein ist. Das Grundgerüst der DPPs, die Anfang der 80er-Jahre entdeckt und patentiert wurden,<sup>77</sup> bilden zwei anellierte Fünfringe, die jeweils eine Carbamidgruppe enthalten. Der reine Kohlenwasserstoff, das Pentalen, ist eine thermisch sehr instabile Verbindung, die den antiaromatischen  $\pi$ -Systemen zuzurechnen ist. Eine Stabilisierung des Systems kann durch sterische Abschirmung, z.B. durch tert.-Butylgruppen wie in **38**, oder, wie im Fall des DPPs, durch Einführung von Donor- und Akzeptorfunktionen erfolgen. Diese Substitution im  $\pi$ -System hat einen dramatischen Effekt auf alle Eigenschaften des Moleküls: während die Kristalle des Pentalens **38** extrem instabil und blau sind,<sup>78</sup> sind DPP-Pigmente stabile, rote Hochleistungspigmente. Neben sehr guten Licht- und Wetterechtheiten weisen sie eine hohe Hitzebeständigkeit und geringe Migrationstendenzen auf, so dass sie hauptsächlich in hochwertigen Industrielacken und Kunststoffen Anwendung finden.<sup>39</sup> Sie sind ebenfalls antiaromatisch, gelten aber als schwächer antiaromatisch als Pentalen.<sup>79</sup> Die Diketopyrrolopyrrole **37** sind somit ein Beispiel dafür, dass auch Unterschiede in der atomaren Zusammensetzung des chromogenen Grundkörper ähnlicher Moleküle einen großen Effekt auf die Absorption haben können.

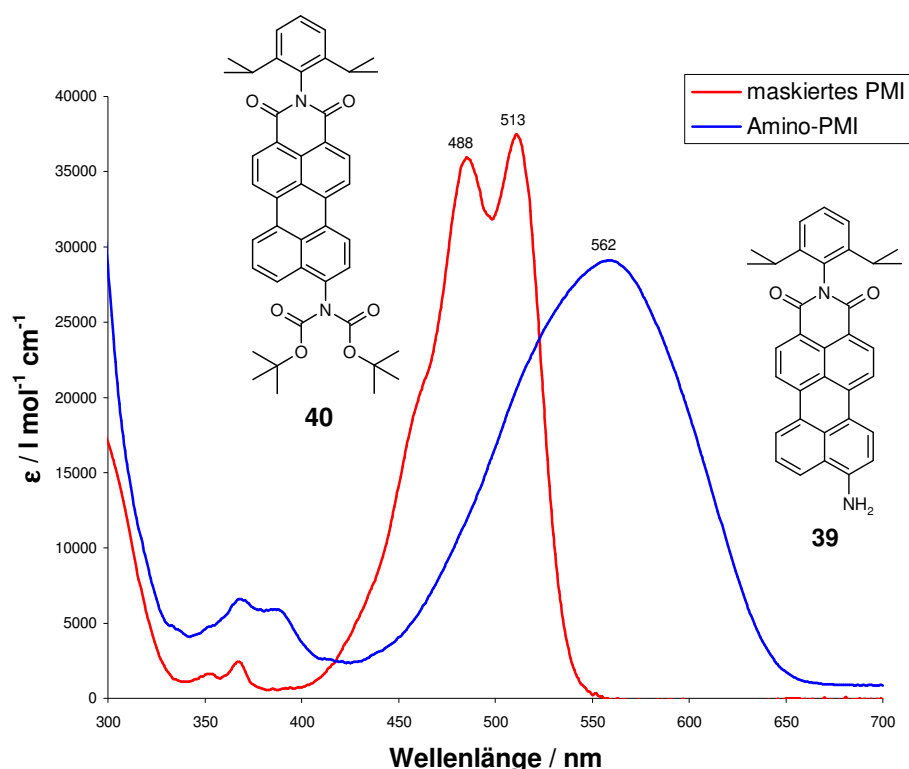


Abbildung 17: Absorptionsspektren von **40** und **39** in Chloroform

Schließlich kann eine Donor-Akzeptor-Substitution am aromatischen Grundgerüst eines Moleküls zu einer enormen Veränderung der Farbe führen. Das 9-Aminoperylenmonoimid **39** beispielsweise hat aufgrund einer Charge-Transfer-Wechselwirkung (CT-Wechselwirkung) zwischen dem freien Elektronenpaar der Aminogruppe als Donor und den Imidcarbonylgruppen als Akzeptoren eine tiefblaue Färbung. Schützt man die freie Aminogruppe jedoch mit *tert.*-Butoxycarbonylgruppen (**40**), so setzen diese als starke Akzeptoren die Donorwirkung des Stickstoffes am aromatischen  $\pi$ -System deutlich herab, und die Verbindung erscheint rot (Abbildung 139).<sup>40</sup>

## 1.4 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> N. Welsch, C. C. Liebmann, *Farben*, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, München, **2004**
- <sup>2</sup> H. Zollinger, *Color Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**
- <sup>3</sup> J. Griffiths, *Chimica* **1991**, 45, 304-307
- <sup>4</sup> J. Griffiths, *Chem. unserer Zeit* **1993**, 1, 21-31
- <sup>5</sup> B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 37, 8267-8310
- <sup>6</sup> A. Böhm, „IR-Absorber – Konzepte und Lösungen für ein effektives Wärmemanagement“, Presse-Information BASF **2004**
- <sup>7</sup> H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 10, 716-718
- <sup>8</sup> C. Aubert, Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, H. Langhals, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1985**, 320, 361-364
- <sup>9</sup> T. Basché, W. E. Mörner, M. Orrit, U.P. Wild, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1996**
- <sup>10</sup> M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, I. Ledoux, J. Zyss in *Organic Materials for Non-linear Optics* (Hrsg. R. A. Hann, D. Bloor), Royal Society of Chemistry, **1988**, 170-175
- <sup>11</sup> H. G. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**
- <sup>12</sup> H. Dürr, *Angew. Chem.* **1998**, 101, 427-445

- <sup>13</sup> A. Hirth, U. Michelsen, D. Wöhrle, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 2, 84-94
- <sup>14</sup> M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4, 145-153
- <sup>15</sup> G. Witte, C. Wöll, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 7, 1889-1916
- <sup>16</sup> M. Kardos, D. R. P. 276357, **1913**
- <sup>17</sup> F. Graser, DE 3049215 A1, **1980**
- <sup>18</sup> A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934
- <sup>19</sup> S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230
- <sup>20</sup> E. Hädicke, F. Graser, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 189-195
- <sup>21</sup> E. Hädicke, F. Graser, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 195-198
- <sup>22</sup> G. Klebe, F. Graser, E. Hädicke, J. Berndt, *Acta Cryst.* **1989**, B45, 69-77
- <sup>23</sup> F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994-2011
- <sup>24</sup> F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 483-494
- <sup>25</sup> G. Geißler, H. Remy, DE 1138876, **1959**
- <sup>26</sup> G. Henning, E. Hahn, P. Hauser, M. Patsch, DE 3631678 C2, **1986**
- <sup>27</sup> V. I. Rogovik, L. F. Gutnik, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1988**, 24, 3, 635-639
- <sup>28</sup> G. Seybold, A. Stange, DE 3545004 A1, **1985**
- <sup>29</sup> G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, 11, 303-317
- <sup>30</sup> A. Böhm, H. Arms, G. Henning, P. Blaschka, DE 19547209 A1, **1995**
- <sup>31</sup> pers. Mitteilung Peter Blaschka, **2006**
- <sup>32</sup> L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 7, 1229-1244
- <sup>33</sup> A. Böhm, H. Arms, W. Helfer, G. Henning, DE 19622673 A1, **1996**
- <sup>34</sup> Y. Nagao, Y. Abe, T. Misono, *Dyes Pigm.* **1991**, 16, 19-25
- <sup>35</sup> H. Quante, Dissertation, Universität Mainz, **1994**
- <sup>36</sup> Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigm.* **1984**, 5, 171-188
- <sup>37</sup> L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, *Science* **2001**, 293, 1119-1122

- <sup>38</sup> K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-486
- <sup>39</sup> W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, VCH, Weinheim, **1995**
- <sup>40</sup> A. Böhm, H. Schmeisser, S. Becker, K. Müllen, DE 19940708 A1, **1999**
- <sup>41</sup> T. Weil, M. A. Abdalla, C. Jatzke, J. Hengstler, K. Müllen, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 68-79
- <sup>42</sup> X. Z. Jiang, Y. Q. Liu, S. G. Liu, W.F. Qiu, X. Q. Song, D. B. Zhu, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 253-256
- <sup>43</sup> J. Qu, J. Zhang, A. C. Grimsdale, F. Jaiser, X. Yang, D. Neher, K. Müllen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8297-8306
- <sup>44</sup> S. Haremza, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *5*, 233
- <sup>45</sup> H. G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys.* **1989**, B48, 449-452
- <sup>46</sup> R. Reifeld, G. Seybold, *Chimica* **1990**, *44*, 295-297
- <sup>47</sup> W. E. Moerner, M. Orrit, *Science* **1999**, *283*, 1670-1676
- <sup>48</sup> P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2698-2728
- <sup>49</sup> T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 24, 3970-3974
- <sup>50</sup> J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278-9288
- <sup>51</sup> J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 255-263
- <sup>52</sup> T. D. M. Bell, S. Habuchi, S. Masuo, I. Oesterling, K. Müllen, P. Tinnefeld, M. Sauer, M. van der Auweraer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1169-1173
- <sup>53</sup> E. Lang, F. Würthner, J. Köhler, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 935-941
- <sup>54</sup> J. von Braun, G. Mans, DE 595024, **1934**
- <sup>55</sup> M. Münch, Dissertation, Universität Stuttgart, **2001**
- <sup>56</sup> A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, H. Dosch, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 12, 2276-2278

- <sup>57</sup> E. Clar, W. Kelly, R. M. Laird, *Monatsh. Chem.* **1956**, 87, 391-398
- <sup>58</sup> K. H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2091-2100
- <sup>59</sup> H Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 1, 477-500
- <sup>60</sup> H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1487-1489
- <sup>61</sup> F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem Eur. J.* **1997**, 3, 219-225
- <sup>62</sup> F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 13, 3959-3967
- <sup>63</sup> N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1401-1404
- <sup>64</sup> A. Herrmann, K. Müllen, *Chem Lett.* **2006**, eingereicht
- <sup>65</sup> C. Jung, B. K. Müller, D. C. Lamb, F. Nolde, K. Müllen, C. Bräuchle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5283-5291
- <sup>66</sup> S. Kummer, T. Basché, C. Bräuchle, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 309-316
- <sup>67</sup> F. Kulzer, F. Koberling, T. Christ, A. Mews, T. Basché, *Chem. Phys.* **1999**, 247, 23-34
- <sup>68</sup> T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 11, 1900-1904
- <sup>69</sup> C. G. Hübner, V. Ksenofontov, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 23, 10867-10870
- <sup>70</sup> T. Ebert, *Kunststoffe* **1999**, 89, 12, 58-60
- <sup>71</sup> K. Hunger, *Industrial Dyes*, VCH, Weinheim, **2003**
- <sup>72</sup> M. Klessinger, *Chem. unserer Zeit* **1978**, 12, 1-11
- <sup>73</sup> U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 10, 1434-1437
- <sup>74</sup> P. Schlichting, *Dissertation*, Universität Mainz, **1998**
- <sup>75</sup> D. E. Mann, J. R. Platt, H. B. Klevens, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 481-484
- <sup>76</sup> R. Gompper, A. Beck, T. Gessner, K. Hartmann, D. Heindl, K. Polborn, R. Klinger, K. Yokogawa, *NATO ASI Series, Series 3: High Technology* **1998**, 363-384

<sup>77</sup> A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, EP 0094911 A2, 1983

<sup>78</sup> K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* **1973**, 14, 626-628

<sup>79</sup> F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 6, 564-567



## 2 Motivation und Zielsetzung

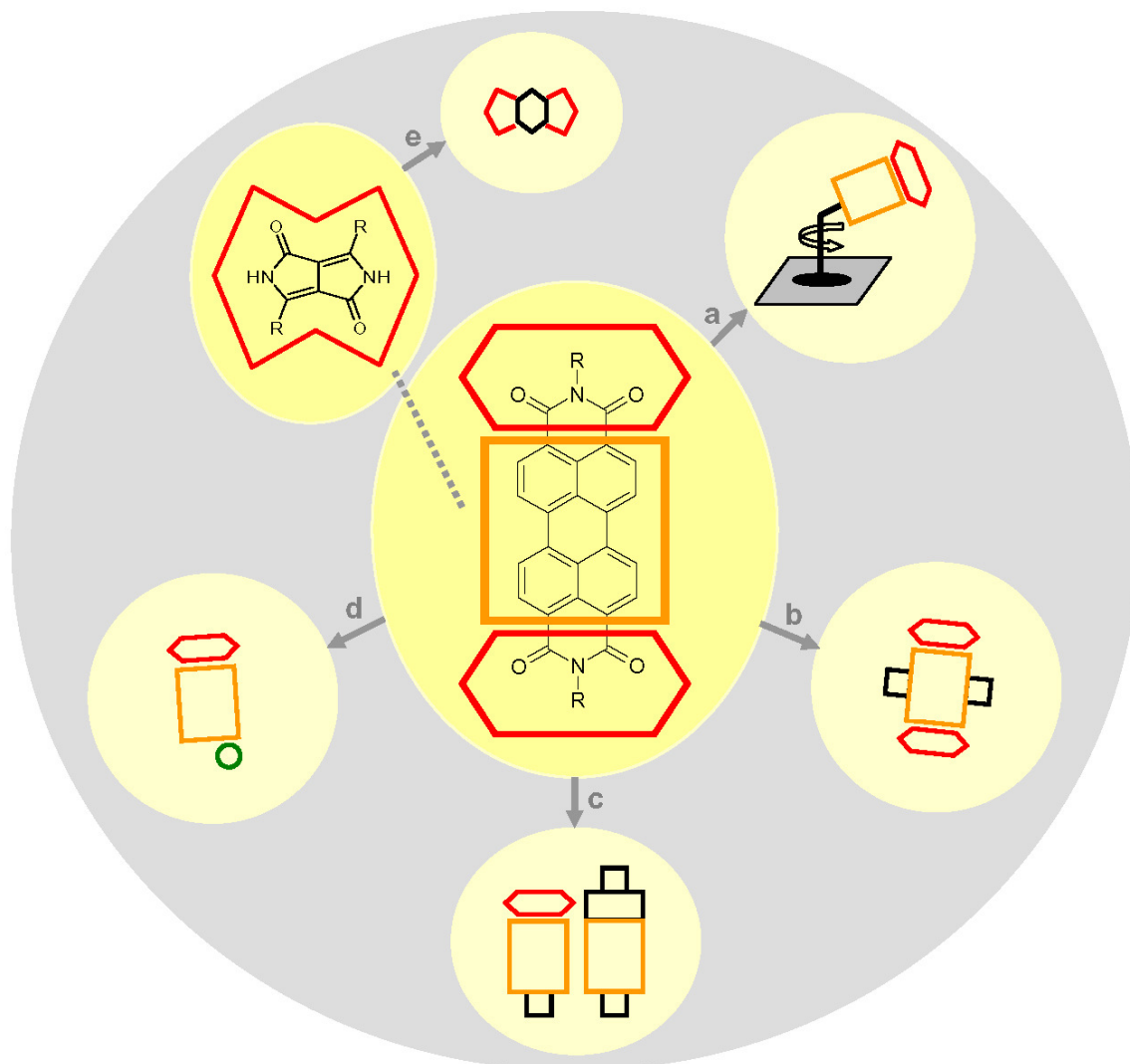
Der heutigen Farbmittelforschung stellen sich zwei wesentliche Aufgaben. Zum einen gilt es nach wie vor, neue chromophore Systeme hoher Brillanz und Stabilität mit maßgeschneiderter Absorption und Emission zu finden und sie für ihren Einsatz als klassische Farbmittel zu optimieren. Auf der anderen Seite steht mehr und mehr auch die Funktion von Farbmitteln im Vordergrund. Diese geht weit über die reine Farbgebung hinaus und erlaubt eine Anwendung von der Grundlagenforschung bis hin zum Hi-Tech-Material.

Rylencarbonsäureimide sind aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften für beide Anwendungsgebiete von Bedeutung. Ihre hohe Brillanz, die thermische sowie chemische Stabilität und ihre außergewöhnliche Wetterfestigkeit machen sie zu ausgezeichneten Farbmitteln. Weiterhin sind Rylenfarbstoffe extrem photostabil und weisen hohe molare Extinktionskoeffizienten sowie hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf, weshalb sie auch eine breite Anwendung als funktionelle Farbstoffe finden. Ein weiterer Vorteil ist die gute Funktionalisierbarkeit dieser Farbstoffklasse, welche es ermöglicht, Derivate mit neuen Eigenschaften und Anwendungen synthetisch darzustellen.

Das Grundgerüst der Perylencarbonsäureimide steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Durch gezielte Modifikation sollen ausgehend von bekannten Perylenfarbstoffen neue Materialien synthetisiert und ihre Eignung als funktionelle Farbmittel studiert werden.

Im ersten Teil der Dissertation steht die Verwendung von Perylenchromophoren bei der Einzelmolekülspektroskopie im Vordergrund. Die Methode der Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht die Beobachtung von Phänomenen, die durch automatische Mittelung bei einer Ensemblemessung verdeckt bleiben. Rylenfarbstoffe erfüllen die Anforderungen für einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen von Chromophoren besonders gut, weswegen es bereits einige Studien auf diesem Gebiet gibt. Dabei werden die Chromophore bzw. die chromophortragenden Teilchen in einer Matrix immobilisiert, wobei man keinen Einfluss auf die Orientierung des Farbstoffmoleküls hat. Motiviert von faszinierenden Beispielen von molekularer Bewegung in der Natur, ist es ein Ziel der aktuellen Forschung, Bewegung auf molekularer Ebene in synthetischen Architekturen zu detektieren. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Konstrukt

synthetisiert werden, das zum einen die Immobilisierung eines Rylencarbonsäureimids auf einer Oberfläche bei definierter Orientierung des Chromophors erlaubt und zum anderen die Detektion von Rotation dieses Chromophors mittels Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht (Abbildung 18a).



**Abbildung 18: Graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit; a) Synthese eines molekularen Rotors, b) Neue Farbstoffe mit CDI-Grundkörper, c) Neue Farbstoffe mit Indenstruktur, d) Substituierte Perylendicarbonsäuremonoimide und e) Synthese eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols**

Im zweiten Teil der Arbeit sollen ausgehend vom Perylen-Grundkörper neue Farbstoffe synthetisiert werden. Bei der Darstellung solcher neuer Chromophore ist es wesentlich

zu verstehen, wie sich strukturelle Veränderungen von Größe, Topologie und Substitution bekannter Systeme auf die Farbeigenschaften und die Funktion der Stoffe auswirken.

Im zweiten Kapitel wird die Synthese von neuen Farbmitteln mit Coronen-Struktur beschrieben. Einige Coronentetracarbonsäurediimide, welche man als entlang der kurzen Molekülachse vergrößerte Perylendiimidfarbmittel ansehen kann, sind bereits in der Literatur beschrieben. Die Erweiterung des aromatischen  $\pi$ -Systems führt zu interessanten Veränderungen der Moleküleigenschaften. Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche ist zum einen die Synthese neuer Coronendiimidderivate und zum anderen die Synthese einer neuartigen Substanzklasse, der Dibenzocoronendiimide, deren aromatisches Grundgerüst im Vergleich zum Coronengrundkörper nochmals erweitert ist (Abbildung 18b). Der erfolgreichen Synthese soll sich die Untersuchung der Eigenschaften beider Substanzklassen anschließen. Dies umfasst sowohl die optischen Eigenschaften wie Absorption und Emission als auch die Stabilität der neuen Stoffe und deren Anwendung als funktionelle Farbmittel, beispielsweise als phasenbildende Substanzen in optoelektronischen Bauteilen.

Ziel des dritten Kapitels ist die Synthese von Indeno-Derivaten bekannter Rylenfarbmittel. Eine systematische Vergrößerung des  $\pi$ -Systems entlang der langen Molekülachse von Perylendiimiden wurde bereits in Form der homologen Reihe von Rylenfarbmitteln verwirklicht. Das Vergrößern um eine oder zwei Indeno-Einheiten anstelle der *peri*-verknüpften Naphthalineinheiten führt zu neuen Farbmittelarchitekturen, deren Größe zwischen den bekannten Derivaten liegt (Abbildung 18c). Der Vergleich mit ähnlichen Rylenfarbmitteln ermöglicht ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen geringfügigen strukturellen Veränderungen und den Stoffeigenschaften.

Wie in der Einleitung bereits am Beispiel des 9-Amino-PMIs beschrieben, können verschiedene Substituenten am chromophoren Grundkörper eines Farbmittels als sogenannte auxochrome Gruppen einen erheblichen Einfluss auf das optische Verhalten eines Moleküls haben. Im Rahmen des vierten Kapitels werden amino- und chinonsubstituierte Perylenmonoimide mit neuen optischen und elektrochemischen Eigenschaften dargestellt und deren Eignung als funktionelle Farbstoffe diskutiert (Abbildung 18d).

Die Diketopyrrolopyrrole sind ebenso wie die Perylenfarbstoffe rote Hochleistungspigmente. Im Gegensatz zu dem relativ großen  $\pi$ -Aromatensystem des Perylens besitzen die DPPs ein erstaunlich kleines chromogenes System. Höhere Homologe des DPPs sind nicht bekannt. Ziel des letzten Kapitels ist es, das aromatische System der DPPs systematisch zu vergrößern und die Veränderung der optischen Eigenschaften zu untersuchen (Abbildung 18e).

### 3 Synthese eines molekularen Rotors

Im Jahre 1960 hielt R. P. FEYNMAN einen beeindruckenden Vortrag mit dem Titel: „There’s Plenty of Room at the Bottom“.<sup>1</sup> Schon damals war er sich sicher, dass die bereits eingesetzte Entwicklung der Miniaturisierung bis zum Jahr 2000 hin zur Verwendung von einzelnen Molekülen als funktionelles Element in elektronischen Bauteilen fortgeführt werden kann. Als Voraussetzung formulierte er die Optimierung der bestehenden Mikroskopiemethoden, um einzelne Moleküle hoch aufgelöst detektieren zu können. Er schloss seinen Vortrag mit den Worten: „...I want to offer [...] \$1,000 to the first guy who makes an operating electric motor – a rotating electric motor – which can be controlled from the outside and, not counting the lead in wires, is only 1/64 inch cube. I do not expect that such prizes will have to wait very long for claimants.“

R. P. FEYNMAN sollte Recht behalten. Die Methoden zur Detektion von einzelnen Molekülen haben sich enorm weiterentwickelt, und das Erforschen von Phänomenen auf Einzelmolekülniveau ist das Ziel vieler Wissenschaftler aus unterschiedlichen Bereichen.

Im folgenden Kapitel dieser Dissertation soll zunächst die Methode der Einzelmolekülspektroskopie (single molecule microscopy, SMS) vorgestellt werden. Nach einem kurzen historischen Überblick soll auf Anwendungen der SMS eingegangen werden und schließlich die besondere Eignung der Rylenfarbstoffe für diese Methode erläutert werden. Der zweite Teil der Einleitung behandelt das Gebiet der molekularen Bewegung. Der Hauptteil des Kapitels beschreibt das Konzept zur Darstellung eines molekularen Rotors auf Basis eines Rylenfarbstoffs sowie dessen Synthese und Charakterisierung. Am Ende werden erste Ergebnisse aus einzelmolekülspektroskopischen Messungen diskutiert.

### 3.1 Einleitung

#### 3.1.1 Einzelmolekülspektroskopie

##### 3.1.1.1 Historie und verschiedene Arten der Einzelmolekülspektroskopie

Untersuchungen auf Einzelmolekülniveau haben gegenüber der Ensemblemessung einen wesentlichen Vorteil: sie ermöglichen die Detektion von Phänomenen, die bedingt durch die Mittelung der Beobachtungen im Ensembleexperiment oft verborgen bleiben. Eine vollständige Synchronisierung aller Moleküle im Messbereich ist meist nicht möglich, so dass zum einen temporäre Schwankungen eines Moleküls (dynamische Unordnung) sowie andererseits auch statistische Verteilungen von Molekülen in verschiedenen Zuständen (statische Unordnung) auftreten können. Im Einzelmolekülexperiment ist die Beobachtung solcher Phänomene möglich.<sup>2</sup>

Die ersten Messungen zur Untersuchung einzelner Moleküle erfolgten nicht-optisch. 1976 gelang es E. Neher und B. Sakmann durch die Entwicklung der „patch clamp technique“ den Ionentransport durch einen einzelnen Ionenkanal, eingebettet in eine Zellmembran, zu detektieren.<sup>3</sup> Die Realisierung von Rastertunnel- (scanning tunneling microscopy, STM)<sup>4</sup> und Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM)<sup>5</sup> komplettierte in den frühen 80er Jahren die schon seit 1938 bestehende Elektronenmikroskopie (zunächst scanning electron microscopy, SEM, später auch transmission electron microscopy, TEM) und eröffnete somit ganz neue Möglichkeiten der Visualisierung auf molekularer Ebene. Erst Ende der 80er Jahre gewann die Einzelmolekülspektroskopie zunehmend an Bedeutung und gehört heute zu den wichtigsten Methoden für Beobachtungen auf Einzelmolekülniveau. 1989 gelang W. E. Moerner und L. Kador die Visualisierung einzelner Pentacen-Moleküle in einem p-Terphenylkristall.<sup>6</sup> Die auf Absorption basierende Messanordnung erforderte jedoch extrem tiefe Temperaturen von wenigen K und eignete sich nur für ausgesuchte Wirt-Gast-Systeme. Mit der Entwicklung von einzelmolekülspektroskopischen Messungen, bei denen Fluoreszenz als Ausleseparameter diente, konnte 1993 von Betzig und Chichester erstmals ein Einzelmolekül bei Raumtemperatur beobachtet werden.<sup>7</sup> Um Moleküle einzelmolekülspektroskopisch vermessen zu können, sind prinzipiell zwei Anforderungen wichtig. Zum einen muss es möglich sein, die einzelnen Moleküle räumlich ausreichend voneinander zu separieren, zum anderen muss das Messsignal gut vom Anregungslicht unterscheidbar und sein Verhältnis zum Untergrundrauschen

ausreichend groß sein (signal noise ratio, SNR).<sup>8</sup> Die Messung von Fluoreszenz eignet sich daher besonders gut, da sie sich durch die Stokes-Verschiebung deutlich vom Anregungswellenlicht unterscheiden lässt und sich klar vom Untergrund abhebt, wenn man fluoreszente Verunreinigungen im Probenvolumen vermeidet. Man unterscheidet zwischen Nahfeld- (near-field scanning optical microscopy, NSOM), konfokaler Weitfeld- (confocal wide-field oder auch far-field scanning optical microscopy) und defokussierter Weitfeld- Messanordnung (defocused wide-field scanning optical microscopy). Im ersten Fall wird Licht durch einen dünnen Spalt oder durch abgeschwächte Totalreflektion (attenuated total reflection, ATR) auf die Probe projiziert und diese im Nahfeldbereich vermessen. Die near-field Methode zeichnet sich durch extrem hohe Auflösungen aus.<sup>9</sup> Bei der konfokalen Weitfeld-Methode wird das Anregungslicht mittels eines Objektivs fokussiert, so dass einzelne, örtlich separierte Moleküle angeregt werden können. Gleichzeitig wird das Objektiv auch zur Abbildung der Probe genutzt. Die konfokale Messanordnung ist die am weitesten verbreitete einzelmolekülspektroskopische Methode.<sup>10</sup> Die defokussierte Weitfeld-Methode ermöglicht die simultane Anregung mehrere Moleküle im Probenvolumen und die Beobachtung von deren Fluoreszenzmuster, aus denen Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle gezogen werden können.<sup>11, 12</sup>

### **3.1.1.2 Anwendungen von einzelmolekülspektroskopischen Messungen**

Auch in Bezug auf ihre Anwendungen ist das Gebiet der Einzelmoleküldetektion in den letzten Jahren durch eine rasante Entwicklung geprägt: stand am Anfang der Mikroskopie noch das akademische Interesse zur Visualisierung von einzelnen Molekülen an sich im Vordergrund, so wird die Einzelmolekülspektroskopie heute auch zum Studium zahlreicher Phänomene auf Einzelmolekülniveau genutzt. Besonders im Bereich der Biologie gibt es eine Vielzahl von Fragestellungen wie beispielsweise die Beweglichkeit oder strukturelle Veränderung einzelner Motorproteine unter physiologischen Bedingungen, bei der die Einzelmolekülspektroskopie Aufklärung leisten kann.<sup>13</sup> Auch die Beobachtung von chemischen Reaktionen am einzelnen Molekül ist Gegenstand aktueller Forschung.<sup>14</sup>

Die in der Einleitung beschriebenen Rylensfarbstoffe sind aufgrund ihrer Eigenschaften hervorragend für die Einzelmolekül-Fluoreszenz-Spektroskopie geeignet. Moleküle unter Einzelmolekülbeobachtung werden durch die Laserbestrahlung relativ drastischen Bedingungen ausgesetzt, so dass sie eine hohe Photostabilität aufweisen müssen.

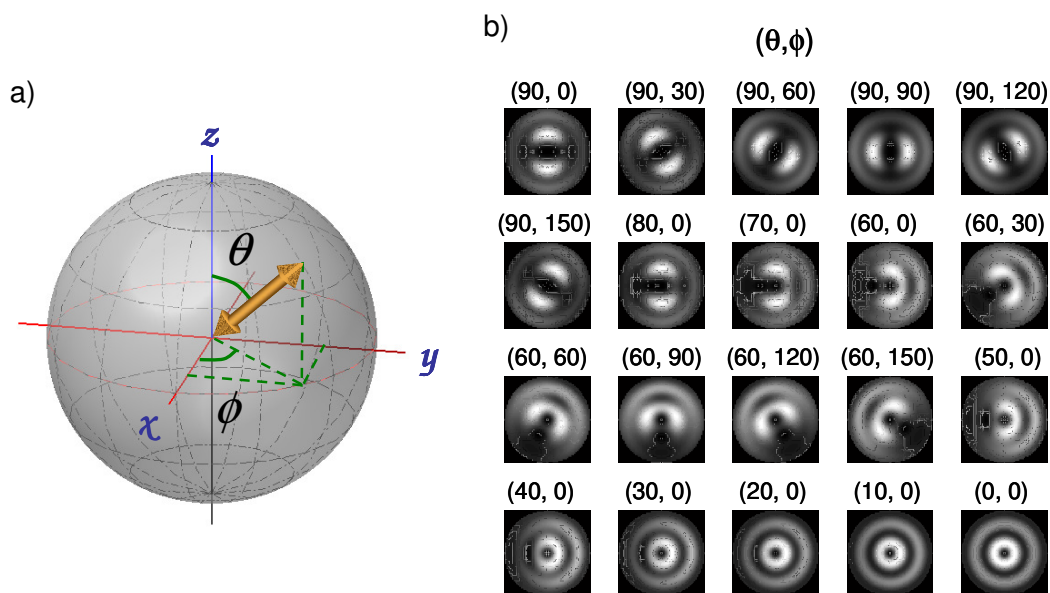
Eine hohe chemische Inertheit gewährleistet, dass keine chemischen Reaktionen zwischen dem Fluorophor und der Matrix stattfinden. Idealerweise verfügen die Moleküle über hohe Extinktionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute. Die Fluoreszenzlebensdauer der Farbstoffe sollte kurz sein, um möglichst viele Photocyclen pro Zeitintervall detektieren zu können. Da Übergänge in den Triplett-Zustand zu sogenannten „Aus“-Zeiten der Moleküle führen, sollten die Intersystemcrossing-Rate des Systems möglichst gering und die Triplett-Lebensdauer kurz sein.<sup>15</sup> All diese Anforderungen werden von den Rylenfarbstoffen ideal erfüllt, weswegen sie bereits vielfach Verwendung als Einzelmolekülfluorophore gefunden haben. Die folgende Aufzählung nennt einige Beispiele, bei welchen Rylenfarbstoffe aus der Arbeitsgruppe von K. MÜLLEN eine wichtige Rolle gespielt haben:

- Energietransfer auf Einzelmolekülniveau,<sup>16, 17, 18</sup>
- Elektronentransfer auf Einzelmolekülniveau,<sup>19</sup>
- Identifizierung eines multichromophoren Einzelmoleküls als Einzelphotonenemitter,<sup>20, 21</sup>
- Nachweis von Matrixinhomogenitäten in einem Polymer,<sup>22</sup>
- Nachweis von konformationellen Änderungen von einzelnen Molekülen und spektrale Identifizierung der entsprechenden Isomeren<sup>23, 24</sup> und
- Detektion des Rotationsverhaltens von Einzelmolekülen in einer Polymermatrix.<sup>25</sup>

Da das Rotationsverhalten eines Einzelmoleküls eine wichtige Rolle im ersten Kapitel dieser Dissertation spielt, soll auf den letzten Punkt hier nochmals etwas genauer eingegangen werden. Die Bestimmung der Fluoreszenzanisotropie eines einzelnen Moleküls (single molecule fluorescence polarization anisotropy, smFPA) ermöglicht die Beobachtung von Rotationsbewegungen des Moleküls. Diese Methode beruht darauf, dass ein Molekül in Abhängigkeit von der Ausrichtung des Übergangsdipolmoments unterschiedlich mit polarisiertem Anregungslicht wechselwirkt. Nur diejenigen Moleküle, deren Absorptions-Übergangsdipolmoment parallel zur Anregungsebene ausgerichtet ist, können zur Fluoreszenz angeregt werden. Ändern sie während des angeregten Zustands ihre Ausrichtung aufgrund von Rotationsbewegungen, so bringt dies eine Depolarisation des Fluoreszenzlichts mit sich, die gemessen und dann in Beziehung mit der Rotationsbewegung des Moleküls gesetzt werden kann.<sup>26</sup> Allerdings



kann diese Methode nur Veränderungen in der Messebene, also zweidimensional, detektieren.<sup>27</sup> In den letzten Jahren wurden jedoch auch Einzelmolekülmethoden entwickelt, um die Orientierung des Moleküls im dreidimensionalen Raum zu erfassen. Im Falle von NSOM und konfokaler Mikroskopie sind nur wenige Ausnahmen publiziert, bei denen eine 3D-Analyse möglich war.<sup>28, 29</sup> Besser geeignet ist hier die defokussierte Weitfeld-Einzelmolekülspektroskopie. Das gezielte Defokussieren hat hier zwei wesentliche Vorteile: zum einen lassen sich mehrere Moleküle simultan beobachten, zum anderen ergeben sich charakteristische Fluoreszenz-Muster.<sup>25</sup> J. ENDERLEIN et al. haben solche Muster für unterschiedlichste Übergangsdipolorientierungen berechnet.<sup>12, 30</sup> Die Ausrichtung des Dipolmomentes wird dabei von den beiden Winkeln  $\theta$  und  $\Phi$  beschrieben.  $\theta$  entspricht dem Winkel zwischen der optischen Achse  $z$  und dem Übergangsdipolmoment, welches in Abbildung 19a durch den orangenen Pfeil dargestellt ist.  $\Phi$  beschreibt den Winkel der Dipolorientierung in der  $xy$ -Ebene. In Abbildung 19b sind berechnete Fluoreszenzmuster für verschiedene Orientierungen dargestellt.



**Abbildung 19:** a) Definition der Winkelkoordinaten:  $\theta$  beschreibt den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment (orangener Pfeil) und der optischen Achse ( $z$ -Achse),  $\Phi$  beschreibt die Dipolorientierung in der  $xy$ -Ebene; b) Beispiele für berechnete Fluoreszenzmuster bei verschiedenen Orientierungen

Gemessene Muster können mit den berechneten Mustern verglichen werden, wodurch eine Aussage über die wahrscheinliche Orientierung des Moleküls und somit dessen Rotation möglich wird. Diese Messmethode birgt somit hohes Potential zur Beobachtung von lokalen Veränderungen von Matrices sowie zur Detektion von molekularer Bewegung.

#### **3.1.2 Molekulare Bewegung**

In der Natur spielt die koordinierte Bewegung von einzelnen Molekülen eine wichtige Rolle. Molekulare Motoren sind Proteine, die aufgrund eines neuronalen Signals Konformationsänderungen durchführen und sich somit bewegen und Arbeit leisten. Die für diese Vorgänge benötigte Energie, die sie dann in mechanische Arbeit umwandeln, beziehen sie aus der Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) oder in Form von protonenmotorischer Kraft.<sup>31</sup> Man unterscheidet zwei Arten von molekularen Motoren: Lineare Motoren führen zu gerichteter Bewegung entlang einer Achse, wohingegen sich rotierende Motoren um eine Achse drehen.<sup>32</sup> Das Kontrahieren unserer Muskeln beruht auf der Wirkung eines linear arbeitenden molekularen Motors,<sup>31</sup> während die ATP-Synthase ein Beispiel für einen rotierenden Motor darstellt.<sup>33</sup>

Schon diese beiden Beispiele zeigen, welche enorm hohe Bedeutung der gerichteten Bewegung von einzelnen Molekülen in der Natur zukommt. Chemiker versuchen daher seit einigen Jahren, diese komplizierten, natürlichen Vorgänge mit Hilfe von synthetisch aufgebauten Modellen nachzuahmen und so eine unidirektionale Bewegung von Molekülen zu induzieren. Der äußere Stimulus hierfür kann ganz unterschiedlich sein. Im einfachsten Fall erfolgt eine Aktivierung thermisch, jedoch ist die resultierende Bewegung in diesem Fall völlig ungerichtet. Eine chemische, photochemische oder elektrochemische Aktivierung hat konformationelle oder konstitutionelle Veränderungen des Moleküls zur Folge, die mit einer Bewegung einhergehen.<sup>34, 35</sup> Alternativ sind je nach Beschaffenheit des Moleküls auch externe Felder, Laserbestrahlung oder ein Ionenstrom denkbar, die zur Bewegung eines einzelnen Moleküls führen können. Gerade in den letztgenannten Fällen ist ein spezielles Design der Moleküle nötig.

### 3.1.3 Motivation zur Darstellung eines molekularen Rotors

Für die gezielte Untersuchung der Rotation von Molekülteilen in einem synthetisierten Konstrukt gibt es bereits Beispiele in der Literatur. So synthetisierten sowohl J. MICHL et al. als auch M. GARCIA-GARIBAY et al. Moleküle, in denen sie die Rotation einer Einheit im Molekül untersuchten. Die Detektion der Rotation erfolgte als Ensembleexperiment mittels NMR-Spektroskopie.<sup>36, 37, 38, 39</sup> Neben der praktischen Auseinandersetzung mit dem Thema der molekularen Rotation motivierte diese Fragestellung auch die Theoretiker, so dass beispielsweise die Computersimulation eines mechanisch betriebenen molekularen Rotors beschrieben ist.<sup>40</sup>

Auch auf Einzelmolekülniveau gibt es, wie oben beschrieben, Untersuchungen zum Rotationsverhalten von Molekülen, jedoch wurden mittels dieser Technik bisher zumeist nur Chromophore beobachtet, die eine Rotation in einer umgebenden Polymermatrix vollführten, also unter Bedingungen, die hinsichtlich Orientierung und Umgebung wenig definiert sind. Zudem handelt es sich bei diesen Rotationen in einer Polymermatrix nicht um eine kontinuierliche Bewegung, sondern eher um eine Umorientierung des Chromophors. Bisher gibt es kein Beispiel in der Literatur, in der die definierte Rotation einer Einheit eines synthetisierten Moleküls, immobilisiert auf einer Oberfläche, einzelmolekülspektroskopisch im dreidimensionalen Raum nachgewiesen werden konnte.

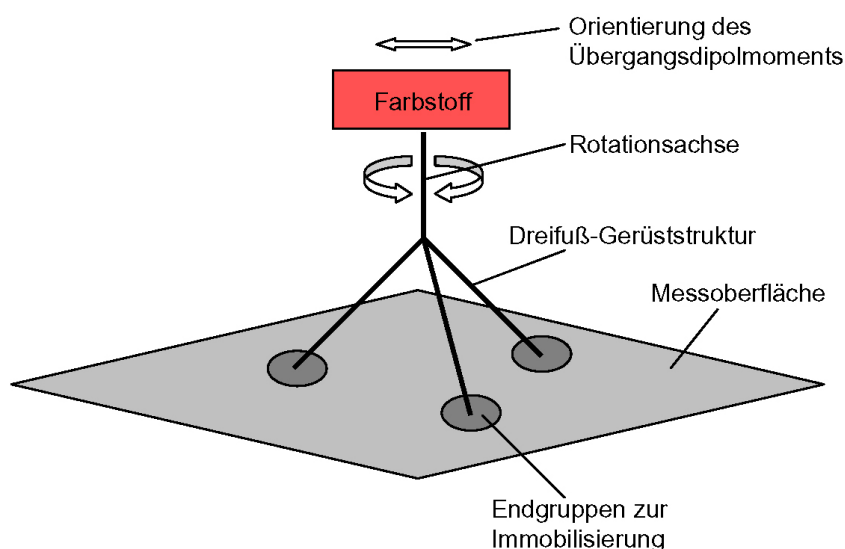
Ziel dieser Dissertation war daher die Synthese eines molekularen Rotors, der die folgenden Eigenschaften erfüllt:

1. Die rotierende Einheit samt Ihrer Bewegung soll mittels Einzelmolekülspektroskopie detektierbar sein. Da Rylensfarbstoffe für SMS besonders geeignet sind und zusätzlich eine breite Palette von Funktionalisierungsmöglichkeiten bieten, sei es in der Imidstruktur oder in der bay-Region, soll ein Perylencarbonsäureimid in geeigneter Weise funktionalisiert werden, um als Sonde eines rotierenden Elements zu fungieren. Dabei ist es wichtig, dass die Hauptkomponente des Übergangsdipolmomentes in einem von 90° verschiedenen Winkel zur Messoberfläche ausgerichtet sein muss, um eine Rotation beobachten zu können. Eine parallele Orientierung ist optimal.
2. Der Fluorophor soll über eine starre Gerüststruktur auf einer Oberfläche immobilisiert sein, um eine genau definierte Anordnung zu gewährleisten. Diese Gerüststruktur muss daher zwei Funktionen erfüllen: Einerseits muss es möglich sein,

den Fluorophor chemisch so anzubinden, dass eine Rotation der Einheit möglich ist. Andererseits muss die Struktur über Ankergruppen verfügen, die eine ausreichende Bindung mit der Messoberfläche eingehen. Optisch darf das Gerüst dabei kein Signal in der SMS-Messung verursachen.

3. Die Ankergruppen müssen das Konstrukt immobilisieren, dürfen jedoch ebenfalls keinen Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten haben.

Die folgende Abbildung 20 zeigt schematisch einen solchen Rotor.



**Abbildung 20: Schematische Darstellung eines auf einer Oberfläche immobilisierten, molekularen Rotors**

Parallel zu dieser Dissertation wurde von J. M. TOUR et al. ein in Teilen ähnliches Konzept veröffentlicht. Der Gruppe gelang die Synthese eines Dreifusses mit Silizium im Kern, dessen Enden über Thiolgruppen auf einer Goldoberfläche immobilisiert wurden. Die Rotoreinheit stellen verschiedene Donor-Akzeptor-substituierte Carbazoleinheiten dar, deren Rotation in Folgearbeiten mittels eines elektrischen Feldes induziert werden sollte.<sup>41, 42</sup>

### 3.1.4 Synthesestrategie

Für eine Anbindung eines Perylencarbonsäureimids an eine Gerüststruktur, wobei die Ausrichtung des resultierenden Übergangsdipolmomentes parallel oder wenigstens in einem Winkel unter  $90^\circ$  zur Oberfläche erfolgt, sind zwei Ansätze möglich. Perylentetracarbonsäurediimide **12** reagieren in einer Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zunächst zu einem Diimid-monoanhydrid **41**, welches durch eine Imidisierungsreaktion zu einem Triimid **42** weiter umgesetzt werden kann (Abbildung 21).<sup>43</sup> Bei Verwendung eines para-funktionalisierten Anilins steht eine Funktion zur Verfügung, über die später die Anbindung an eine Gerüststruktur erfolgen kann, wobei der Chromophor optimal ausgerichtet wäre.

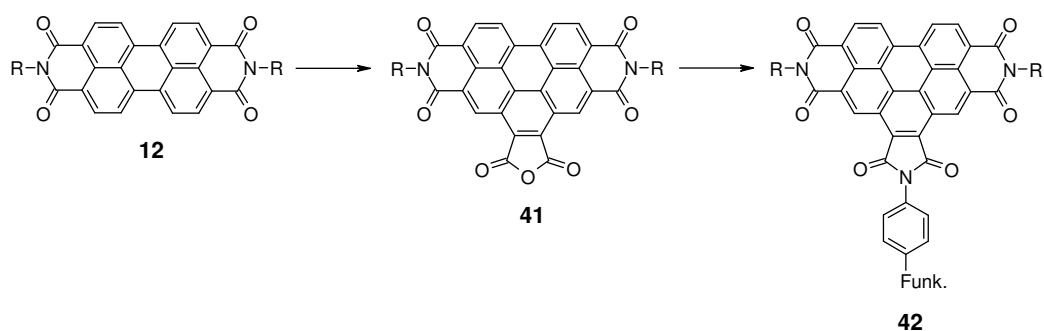


Abbildung 21: Syntheseweg zur Darstellung eines einfach bay-funktionalisierten Perylentetracarbonsäurediimids **42**

Alternativ kann ein Perylenmonoimid **43** in seiner 9-Position in meta-Stellung mit einem funktionalisierten Benzol **44** verknüpft werden, welches dann ebenfalls mit der Gerüststruktur verbunden werden kann (Abbildung 22).<sup>44</sup>

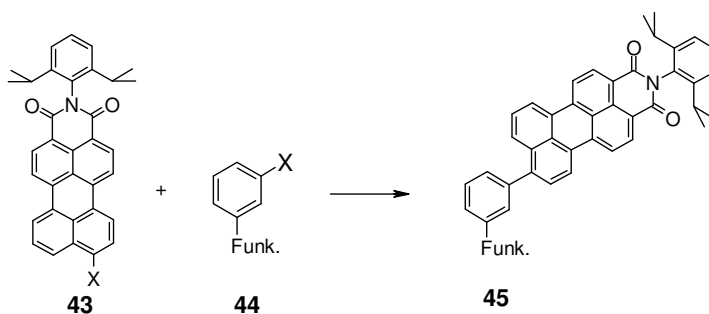
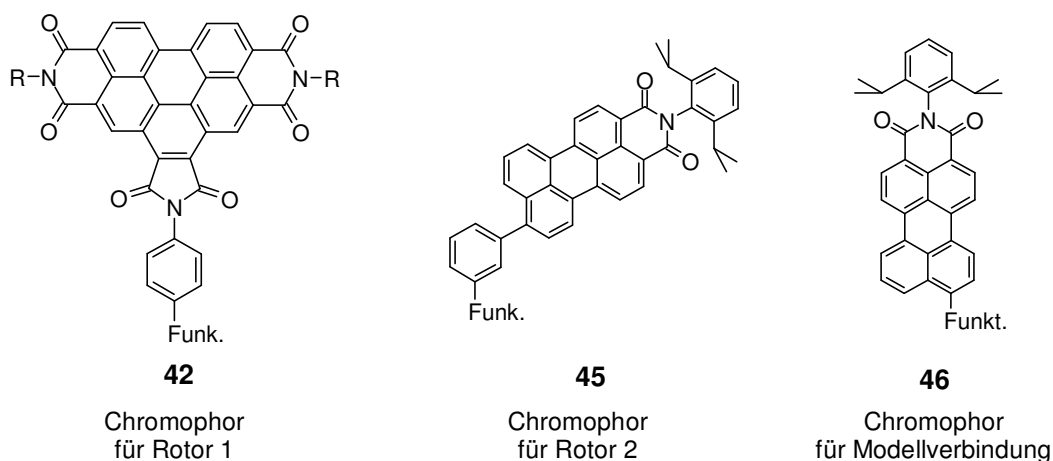


Abbildung 22: Syntheseweg zur Darstellung eines in meta-Position funktionalisierten 9-Phenyl-Perylendicarbonsäuremonoimids **45**

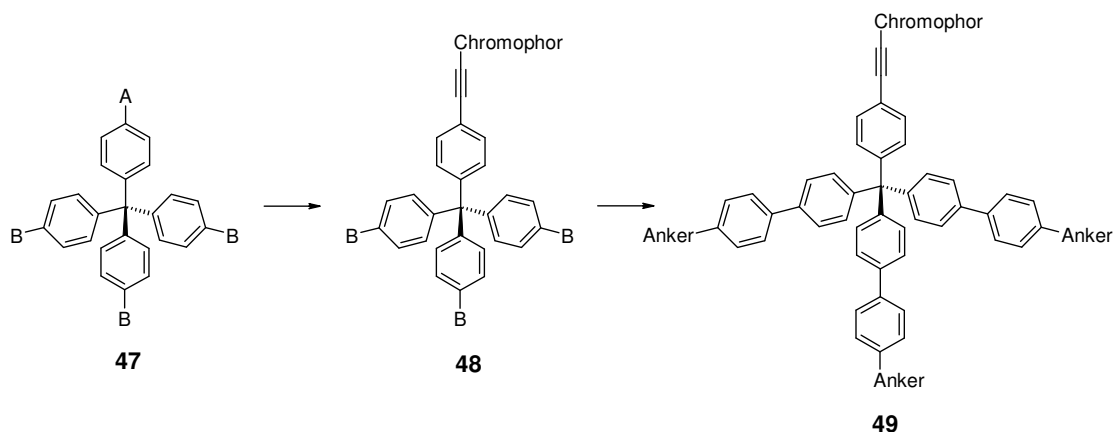
Da das Übergangsdipolmoment der Perylenmono- und diimide entlang der langen Molekülachse verläuft, ist in beiden Anordnungen gegeben, dass das Moment später nicht vertikal zur späteren Messoberfläche liegt. Setzt man hingegen ein direkt in der 9-Position funktionalisiertes PMI ein, so erhält man eine senkrechte Orientierung zur Oberfläche. Als Vergleichssubstanz soll diese ebenfalls synthetisiert werden (Abbildung 23).



**Abbildung 23: Mögliche Strukturen der Chromophore für einen molekularen Rotor (42 und 45) und eine Modellverbindung (46)**

Ein Perylenmonoimid hat gegenüber einem Perylendiimid den Vorteil, dass es zusätzlich ein permanentes Dipolmoment besitzt und somit in einem elektrischen Feld orientiert werden kann. Dies eröffnet im Fall eines molekularen Rotors die Möglichkeit, der Rotation durch das Anlegen eines variablen, elektrischen Feldes eine Richtung vorzugeben.

Für die Synthese der Gerüststruktur stellt der in der Polyphenylendendrimersynthese häufig verwendete Kernbaustein Tetraphenylmethan eine ideale Ausgangsverbindung dar. Durch geschickte Substitution kann eine  $AB_3$ -Funktionalisierung in den para-Positionen erfolgen (**47**), die im Weiteren die selektive Anbindung des eigentlichen Rotors über A (**48**) sowie die Anbindung dreier Ankergruppen über B ermöglicht (**49**). Dabei soll die Anbindung des Fluorophors über eine Acetylenfunktion erfolgen, um eine spätere vertikale Ausrichtung auf der Oberfläche zu gewährleisten. Die Ankergruppen können über eine weitere, entsprechend para-substituierte Phenylfunktion eingeführt werden (Abbildung 24).



**Abbildung 24: Syntheseweg zur Darstellung einer tetraedrischen Gerüststruktur 49**

Für die Anbindung von Molekülen an Oberflächen gibt es verschiedene Strategien. Eine weit verbreitete Möglichkeit sind die auch von J. M. Tour verwendeten Thiofunktionen, deren gute Anbindung an Gold bekannt ist.<sup>45</sup> In unserem Fall jedoch könnten die Thiofunktionen zum einen die Fluoreszenz beeinträchtigen, zum anderen ist man bei der Einzelmolekülspektroskopie auf transparente Träger angewiesen. In der Literatur beschrieben ist auch die kovalente Anbindung der Moleküle. Hierfür wird eine Oberfläche zunächst aminosilanisiert. Tragen die zu immobilisierenden Moleküle Carboxylgruppen, so können diese über eine Amidbindung auf der aminosilanisierten Oberfläche angebunden werden.<sup>46</sup> Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über gängige Wechselwirkungen und deren Stärke sowie charakteristische Merkmale.<sup>47</sup>

**Tabelle 2: Verschiedene Arten der molekularen Wechselwirkung und charakteristische Merkmale**

Art der Wechselwirkung	Stärke / kJ mol <sup>-1</sup>	Reichweite	Charakter
van der Waals	51	kurz	nicht selektiv, nicht gerichtet
Wasserstoffbrücken	5-65	kurz	selektiv, gerichtet
Koordination	50-200	kurz	gerichtet
ionisch	50-250	lang	nicht selektiv
kovalent	350	kurz	irreversibel

Der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Rotor soll über elektrostatische Wechselwirkungen an eine Oberfläche gebunden werden. Wie in der Tabelle dargestellt, können ionische Wechselwirkungen sehr stark sein und haben eine große Reichweite. Ihre geringe Selektivität eröffnet eine breite Palette von Realisierungsmöglichkeiten bei der Auswahl der geladenen Spezies.

## 3.2 Synthese

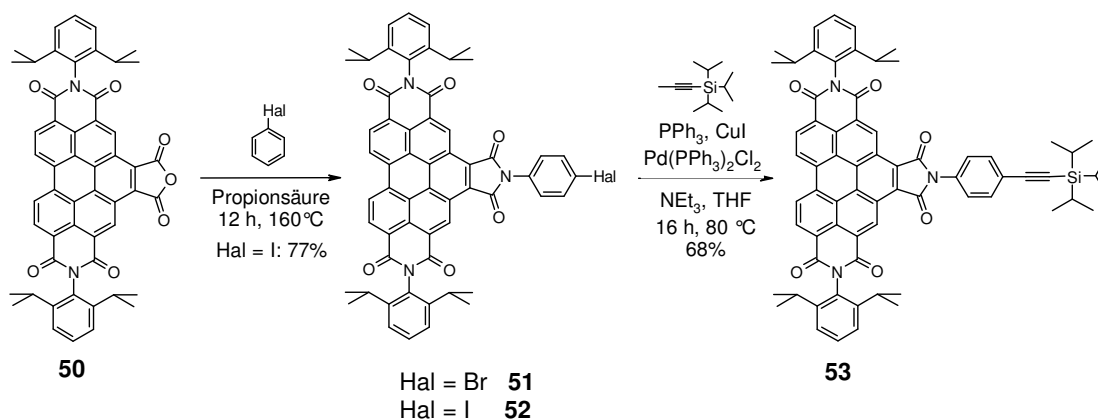
### 3.2.1 Synthese und Charakterisierung der Chromophore

Die einseitige DIELS-ALDER-Reaktion in der *bay*-Region von Perylendiimiden mit Maleinsäureanhydrid ist in der Literatur beschrieben.<sup>43</sup> Die Reaktion wird in einer Schmelze von Maleinsäureanhydrid und unter Zugabe von Chloranil durchgeführt, welches eine simultane Aromatisierung in der *bay*-Region ermöglicht. Im Rahmen der Diplomarbeit<sup>48</sup> wurde bereits das 2,6-Di*isopropylphenyl*-substituierte Derivat **50** dargestellt. Auch die Darstellung des Trisimids **51** gelang in guten Ausbeuten. Allerdings stellte sich in späteren Versuchen heraus, dass die Bromfunktion unter HAGIHARA-Bedingungen extrem reaktionsträge ist. Offensichtlich deaktiviert die Malimidstruktur das Halogen in der *para*-Position des Phenylsubstituenten erheblich.

Die Hagihara-Reaktion geht auf die Arbeiten von F. R. HECK, L. CASSAR, K. SONOGASHIRA und N. HAGIHARA zurück.<sup>49, 50, 51</sup> Sie dient der Kupplung eines Arylhalogenderivates mit einer endständigen Ethynylfunktion zur Darstellung eines disubstituierten Acetylens bei Verwendung eines Palladiumkatalysators und einer Base. Durch Dimerisierung zweier Acetylenanionen kann das sog. GLASER- EGLINTON-Produkt als Nebenprodukt entstehen.<sup>52, 53</sup> Wählt man Tri*isopropylsilylacetylen* oder Trimethylacetylen als Ethynylkomponente, so dient die Reaktion nach der Entschützung der Silylgruppe auch zur Darstellung acetylsubstituierter Arylverbindungen.<sup>54</sup> Besondere Bedeutung hat diese C-C-Bindungsknüpfung vor allem insofern erlangt, als die unterschiedlichen Reaktivitäten zwischen Iod- und Bromaromaten einen selektiven Zugang zu unsymmetrischen Arylethynylderivaten ermöglichen. Während die Reaktion von Iodaromaten mit endständigen Ethynylfunktionen in Gegenwart von Kupfer(I)iodid in Triethylamin schon bei Raumtemperatur in bis zu quantitativen Ausbeuten durchführbar ist, werden für eine analoge Umsetzung von Bromaromaten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C notwendig, um zu hohen Reaktionsausbeuten zu gelangen.



Im Rahmen der Dissertation wird daher die entsprechende Iodkomponente **52** durch Umsatz von **50** mit Iodanilin dargestellt (Abbildung 25). Nach zwölfstündigem Kochen in Propionsäure kann der Ansatz aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt werden.



**Abbildung 25: Synthese des TIPS-substituierten Perylenhexacarbonsäure-triimids 53**

Die Struktur von **52** kann neben einem Massenspektrum mit einem Molekülionenpeak bei  $1005.4 \text{ g mol}^{-1}$  (ber.  $1005.92 \text{ g mol}^{-1}$ ) vor allem NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Aufgrund der Symmetrie innerhalb des Moleküls gelingt eine vollständige Zuordnung aller Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 26). Am tiefsten im Feld liegen die Signale der Perylenprotonen in Form eines Singulets für e bei  $\delta = 10.53 \text{ ppm}$  und zweier Dubletts für f und g bei  $\delta = 9.58$  bzw.  $\delta = 9.31 \text{ ppm}$ . Die beiden Dubletts für die Protonen des Phenylsubstituenten in der Malimidstruktur h und i liegen etwas höher im Feld bei  $\delta = 7.98$  und  $\delta = 7.50 \text{ ppm}$ . Die Phenylwasserstoffe der anderen beiden Imidstrukturen erscheinen bei  $\delta = 7.58 \text{ ppm}$  als doppeltes Dublett für a und bei  $\delta = 7.43 \text{ ppm}$  als Dublett für b. Im aliphatischen Bereich führen die Methinfunktionen c zu einem Septett bei  $\delta = 2.89 \text{ ppm}$ . Die Protonen der Methylgruppen d verursachen zwei Dubletts im Bereich von  $\delta = 1.21 \text{ ppm}$ , da sie aufgrund der einseitigen Substitution am Perylengrundkörper unterschiedliche Umgebungen wahrnehmen.

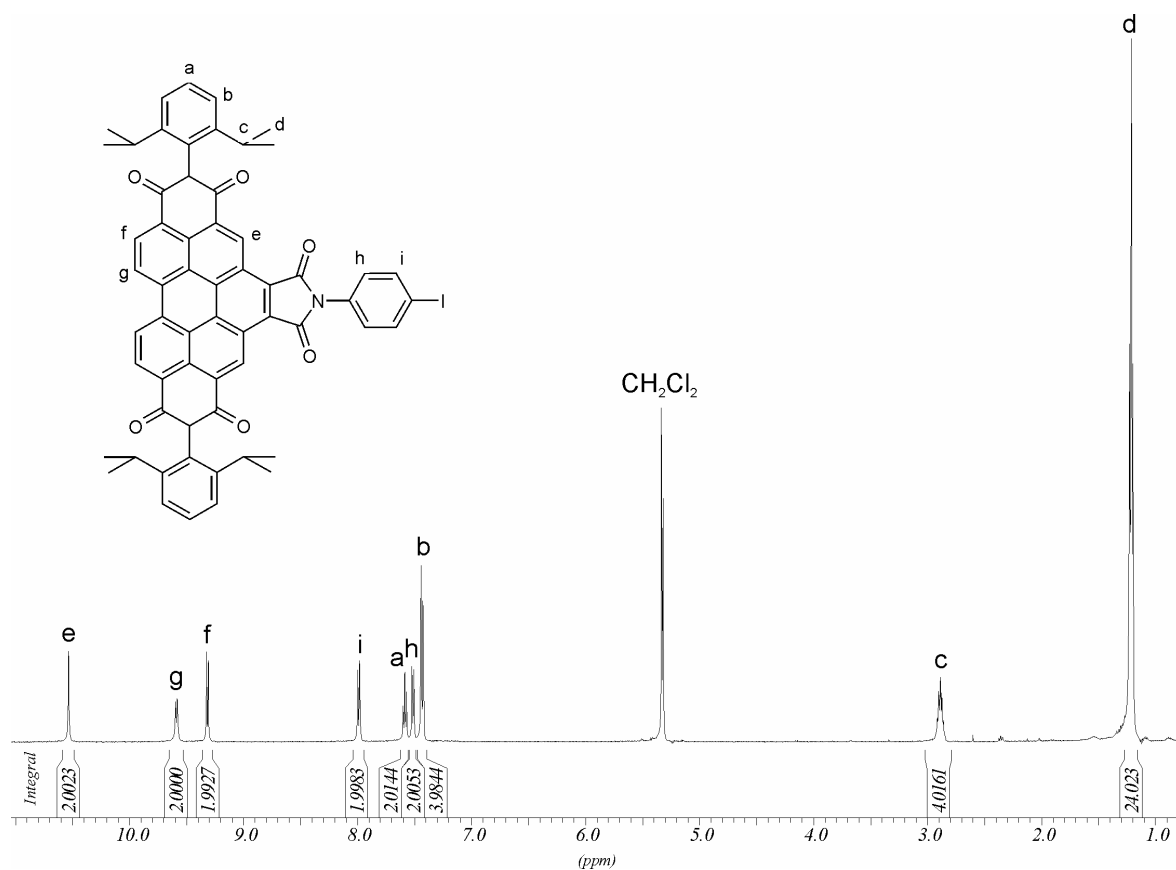
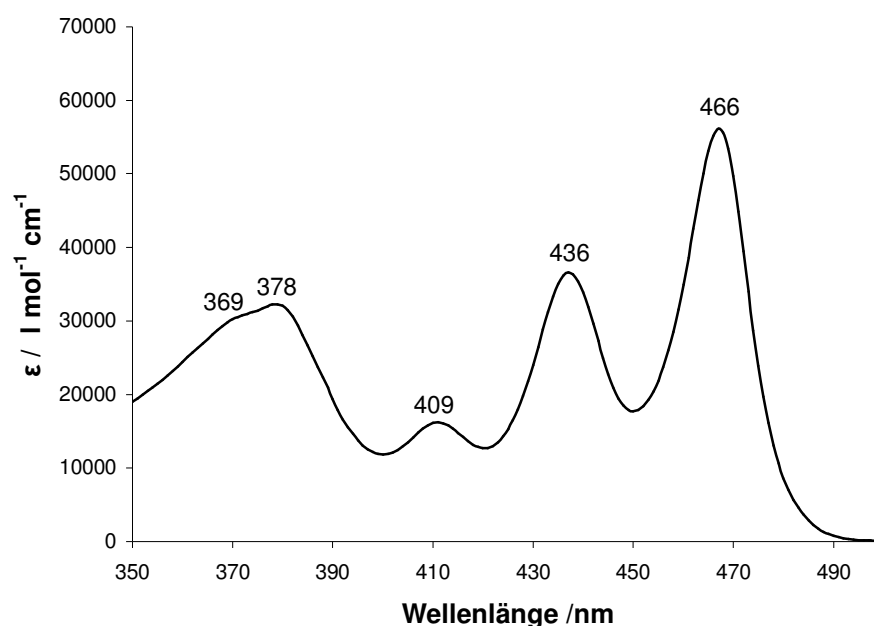


Abbildung 26: 500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **52** (LM =  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spinoechoexperiment zeigt die erwarteten 14 quaternären und neun tertiären Kohlenstoffsignale, wobei der iodgebundene Kohlenstoff hochfeldverschoben bei  $\delta = 94.03$  ppm liegt. Die Diisopropylgruppen verursachen zwei charakteristische Signale bei  $\delta = 29.69$  und  $\delta = 24.17$  ppm. Aufgrund der Semicoronstruktur ist der Feststoff **52** leuchtend gelb. Das UV-Spektrum, gemessen in Chloroform, zeigt zwei Absorptionsbanden (Abbildung 27). Die Bande mit Maxima bei 466, 436 und 409 nm zeigt die typische Perylendiimidfeinstruktur, während die Bande mit Maxima bei 378 und 369 nm breit und kaum strukturiert ist.

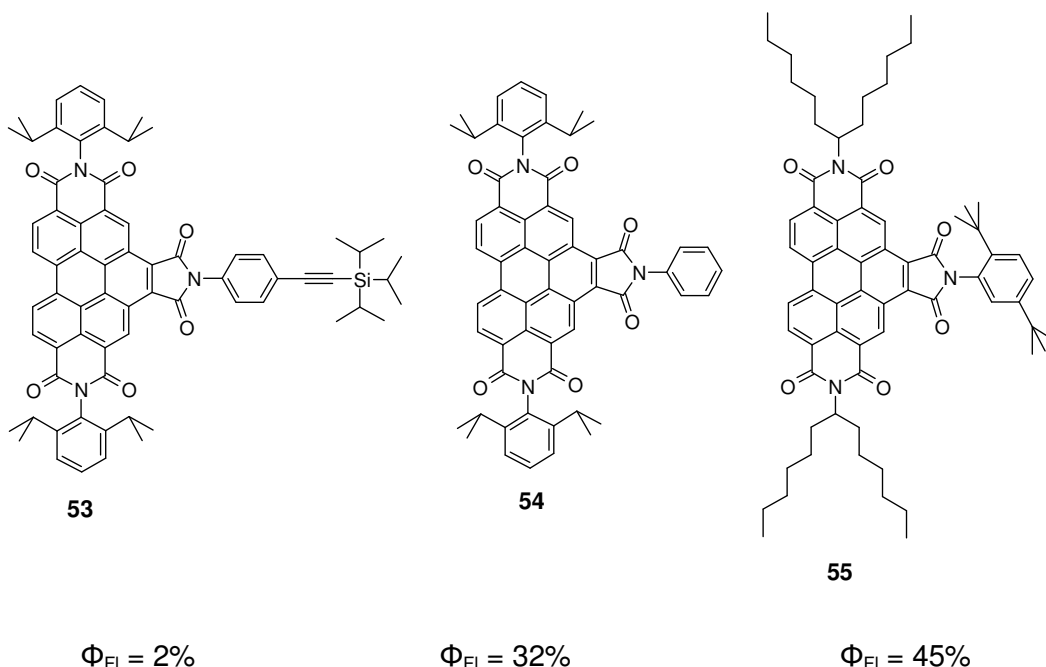


**Abbildung 27:** Absorptionsspektrum von **52** in Chloroform

Um den Fluorophor später in horizontaler Ausrichtung an die Gerüststruktur anzubinden, soll die Iodfunktion im Folgenden acetylenfunktionalisiert werden. Im Gegensatz zur Bromkomponente **51** gelingt es, das Iodderivat unter HAGIHARA-Bedingungen umzusetzen. Unter Verwendung von 1.2 Äquivalenten Triisopropylsilylacetylen kann **53** nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 68% gewonnen werden. Gewöhnlich reagieren Iodverbindungen bereits bei Raumtemperatur. Um die Deaktivierung des Halogens durch die Malimidstruktur zu überwinden, ist in diesem Fall eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C nötig. Wie das Startmaterial **52** kann auch **53** mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hat die veränderte Substitution kaum Einfluss auf den aromatischen Bereich des Spektrums. Die zusätzlichen Signale für die *iso*Propylsilylschutzgruppe fallen mit dem Signal für die *iso*Propylmethylwasserstoffe zusammen und verursachen so ein Multiplett bei  $\delta = 1.21$  ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man die erwarteten Signale, wobei vor allem die charakteristischen Signale für die Acetylenkohlenstoffe bei  $\delta = 106.49$  und  $\delta = 92.81$  ppm auffallen. Eine mit der erwarteten Zusammensetzung übereinstimmende Elementaranalyse bestätigt ebenfalls die Identität der Verbindung. Im UV-Spektrum ergeben sich keine Veränderungen im Vergleich zu **52**.

In der Literatur sind Fluoreszenzquantenausbeuten für Perylentrisingimide beschrieben.<sup>43</sup> Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_{\text{Fl}}$  eines Stoffes besagt, welcher Anteil der optisch angeregten Elektronen tatsächlich unter Aussendung von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand zurückfällt. Die Bestimmung von  $\Phi_{\text{Fl}}$  erfolgt als Relativmessung: hierzu wird ein Farbstoff A benötigt, dessen Quantenausbeute bei Anregung mit einer bestimmten Wellenlänge bereits ermittelt wurde. Um zum Vergleich geeignet zu sein, muss der Farbstoff B mit unbekannter Fluoreszenzquantenausbeute bei eben dieser bestimmten Wellenlänge anregbar sein, darf jedoch in dem Bereich noch keine Fluoreszenz zeigen. Nach dem Messen der Fluoreszenzspektren von Lösungen von A und B gleicher optischer Dichte bei Anregung mit besagter Wellenlänge kann über die Integration der Graphen mit Hilfe der im Anhang beschriebenen Formel 1 die Fluoreszenzquantenausbeute von B berechnet werden.

Der für **55** publizierte Wert der Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 45% (Abbildung 28).<sup>43</sup> Die Messung der Fluoreszenzquantenausbeute von **53** hingegen liefert einen Wert von nur 2% (Vergleichsfarbstoff Acridin-Gelb in Methanol). Zur Ursachenbestimmung wurde auch die Modellverbindung **54** durch Imidisierung von **50** mit Anilin dargestellt. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Verbindung liegt bei 32%.

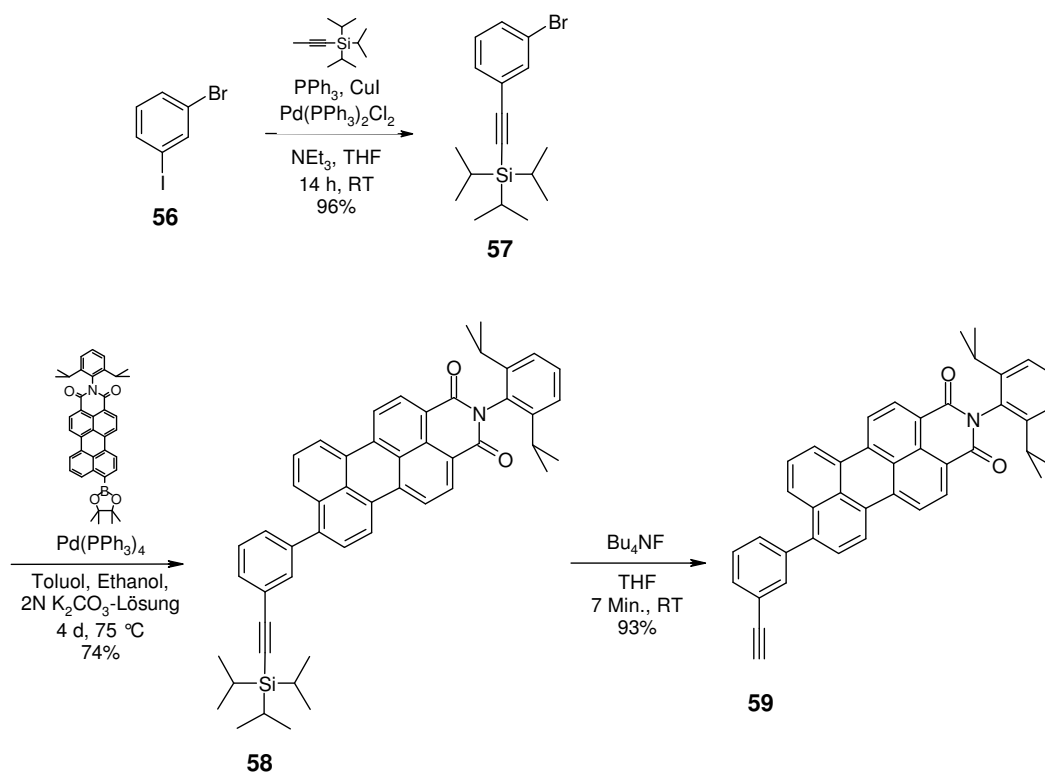


**Abbildung 28:** Strukturformeln der drei Perylenhexacarbonsäuretrisimide **53**, **54** und **55** mit entsprechenden Quantenausbeuten (Vergleichsfarbstoff Acridin-Gelb)

Offensichtlich steht der Verlust der Fluoreszenz im Fall von **53** in Zusammenhang mit der Acetylensubstitution. Zwischen der Dreifachbindung und dem Perylendiimid kann es zu einem photoinduzierten Elektronentransfer kommen, der meist mit einem erheblichen Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute verbunden ist.<sup>55</sup>

Da zur Detektion der Bewegung des Rotors Fluoreszenz als Ausleseparameter dienen soll, ist die Anbindung von **53** über eine Dreifachbindung ungeeignet. Im Folgenden wird daher die zweite Synthesestrategie zur Darstellung eines geeigneten Chromophors verfolgt.

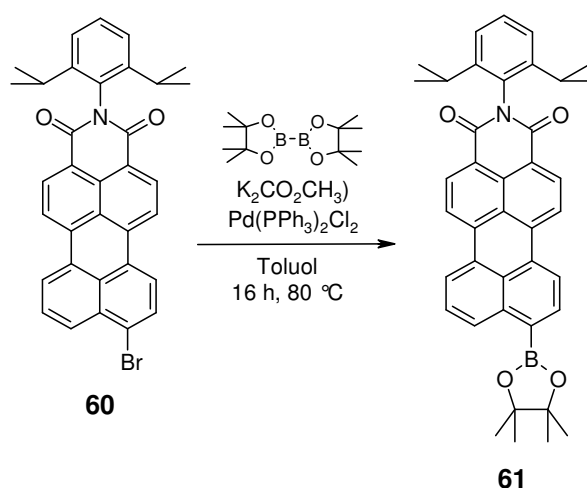
Die auf Perylenmonoimid basierende Alternative zur Darstellung eines geeigneten Chromophors zeigt Abbildung 29.



**Abbildung 29: Synthese des 9-(3-Ethynyl-phenyl)-Perylendicarbonsäuremonoimids **59****

Ausgangsmaterial ist das kommerziell verfügbare 2-Bromiodbenzol (**56**). Durch die Selektivität der Hagihara-Reaktion in Bezug auf Brom und Iod gelingt der einfache Umsatz mit 1.5 Äquivalenten TIPS-Acetylen bei Raumtemperatur zur Darstellung von **57**. Die analytischen Daten stimmen mit Angaben in der Literatur überein.<sup>56</sup>

Eine moderne und effektive Methode zur Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen ist die Suzuki-Reaktion, bei der Arylhalogenide mit Arylboronsäuren oder -boronsäureestern gekuppelt werden.<sup>57</sup> Wie bei der HAGIHARA-Reaktion handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Reaktion, die ebenfalls nach dem dreistufigen Mechanismus einer Übergangsmetallinduzierten Kupplung verläuft. Die Darstellung der Boronsäurederivate erfolgt traditionell durch Lithiierung der Arylkomponente und Reaktion mit einer Boronverbindung. Diese Methode eignet sich aufgrund der Reaktivität des Lithierungsreagenzes beispielsweise nicht für Carbonylverbindungen. Bei der Methode nach N. MIYAJIMA entstehen Arylboronsäureester durch Umsatz einer geschützten Diboronsäure (Bispinakolatodiboron) mit einem Arylhalogenid bei Anwesenheit nukleophiler Zentren.<sup>58</sup> Diese Methode ist daher auch zur Funktionalisierung von Perylen-carbonsäureimiden geeignet.



**Abbildung 30: Synthese zur Darstellung des 9-Boronsäureester-Perylenmonoimids 61**

Die Darstellung des Boronsäureesters des Perylenmonoimids **61** wurde in der Arbeitsgruppe bereits mehrfach durchgeführt und optimiert (Abbildung 30). Durch den palladiumkatalysierten Umsatz von 9-Brom-PMI **60** mit Bispinakolatodiboron bildet sich **61**, welches nach Aufarbeitung säulenchromatographisch gereinigt werden muss. Dabei ist es wichtig, dass die Substanz nach Möglichkeit nicht länger als eine Stunde in Kontakt mit dem Säulenmaterial Kieselgel ist, da sonst erfahrungsgemäß große Ausbeuteverluste auftreten. Als Ursache hierfür wird die Spaltung des Esters bedingt durch die leicht sauren Eigenschaften des Kieselgels vermutet. Da die dabei

entstehende Boronsäure stark mit der stationären Phase wechselwirkt und so nicht mehr vom Eluenten transportiert wird, wurde dies allerdings nie nachgewiesen. Durch die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen von °C kann sowohl die Entbromierung als auch die Homokupplung des Startmaterials in größeren Mengen vermieden werden. Dennoch können kleinere Verunreinigungen dieser beiden Nebenprodukte durch die schnelle Säulenchromatographie nicht vollständig abgetrennt werden, so dass der Boronsäureester **61** stets Verunreinigungen von etwa 5 bis 10% enthält. Für analytische Zwecke können kleinere Mengen von **61** vollständig aufgereinigt werden. Die vollständige Charakterisierung ist in der Literatur veröffentlicht.<sup>59</sup>

Für die Kupplung von **57** mit **61** verwendet man 10 mol% Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol, Ethanol und 2-molarer wässriger Kaliumcarbonatlösung. Während der Reaktion bei 75 °C wird das Zweiphasensystem durch starkes Rühren gut durchmischt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wird das Produkt **58** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 74% erhalten. Den Beleg für die erfolgreiche Einführung der geschützten Acetylengruppe liefern außer dem FD-Massenspektrum, das ein Molekülionensignal von  $m/z = 738.9$  (ber.  $738.07 \text{ g mol}^{-1}$ ) entsprechend der berechneten Molmasse zeigt, auch die korrekte Elementaranalyse und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Zuordnung der Signale anhand eines H,H-COSY-Spektrums zeigt Abbildung 31 und soll im Folgenden exemplarisch für die Rylene monoimide ausführlich beschrieben werden. Am tiefsten im Feld bei  $\delta = 8,56 \text{ ppm}$  erscheint das Dublett der zur Imidstruktur benachbarten Protonen c und k. Deren Kopplungspartner im AB-System d und j liegen benachbart bei  $\delta = 8,45 \text{ ppm}$ , wobei in diesem Multiplett auch die anderen bay-Protonen e und i enthalten sind. Das Proton i zeigt eine Kopplung zum Multiplett bei  $\delta = 7,56 \text{ ppm}$ , welches somit unter anderem von h verursacht wird. Proton e, welches Teil eines ABC-Systems ist, koppelt ebenfalls mit diesem Multiplett, das also auch f enthält, sowie mit dem Dublett bei  $\delta = 7,90 \text{ ppm}$ , das g zugeordnet werden kann. Für die Protonen des anderen ABC-Systems erwartet man ein Triplet für n und zwei Dubletts für m und o. Das H,H-NOESY-Experiment zeigt, dass das Triplet von dem Singulett bei  $\delta = 7,44 \text{ ppm}$  für l überlagert wird. Dieses Signal zeigt ebenfalls eine Kopplung mit dem Multiplett bei  $\delta = 7,56 \text{ ppm}$ , woraus man schließen kann, dass hier auch m und o enthalten sind. Am höchsten im Feld erkennt man das Triplet und das Dublett des  $\text{AB}_2$ -Systems für die aromatischen Diisopropylphenylprotonen bei  $\delta = 7,39$  bzw.  $\delta = 7,25 \text{ ppm}$ .

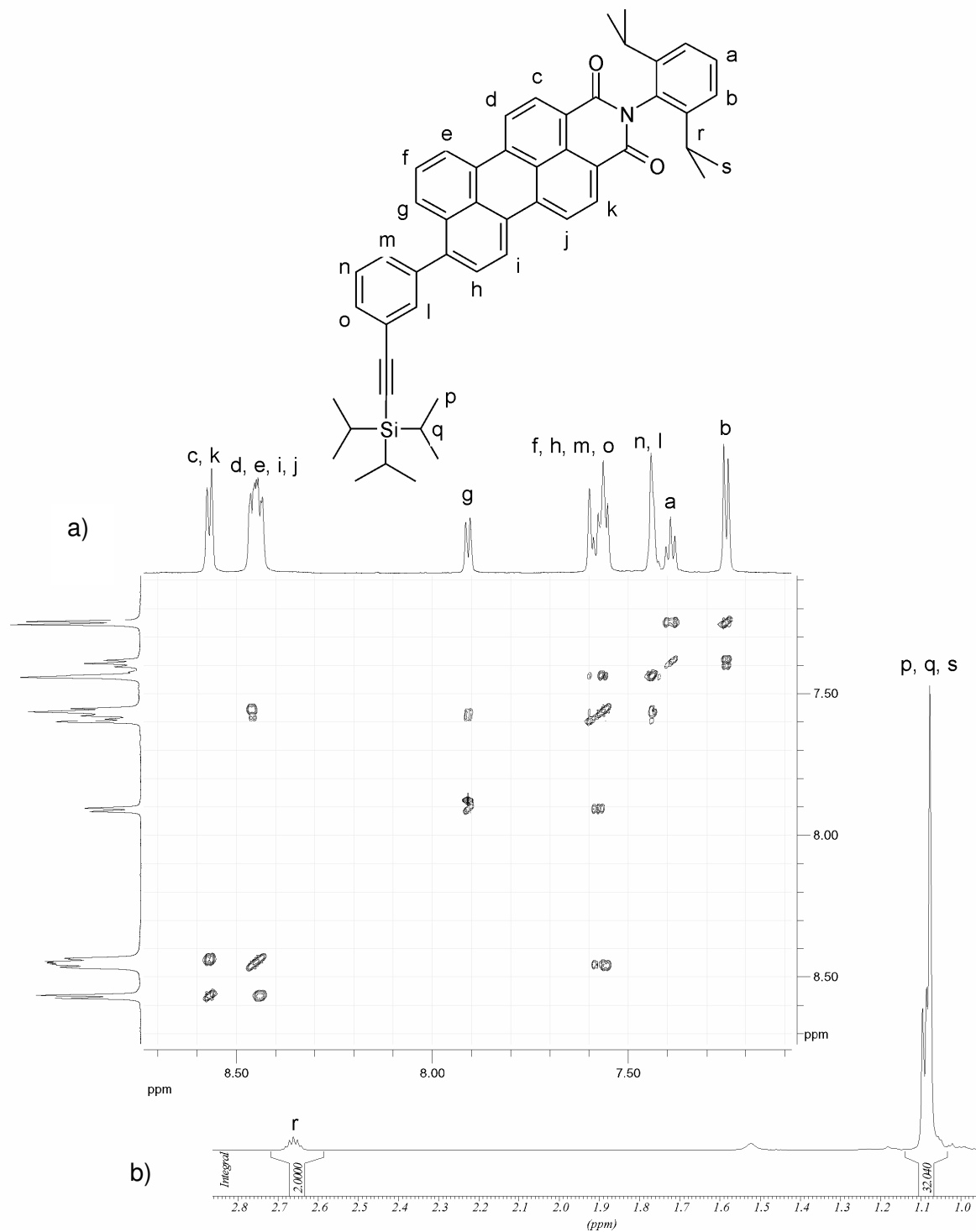


Abbildung 31: 700 Mhz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 58 (LM = C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 298 K); a) H,H-COSY-NMR des aromatischen Bereichs; b) <sup>1</sup>H-NMR des aliphatischen Bereichs

Die Methinprotonen des Imidsubstituenten verursachen ein Septett bei  $\delta = 2,65$  ppm. Wie im Falls von **53**, fallen auch hier die zusätzlichen Signale für die



*iso*Propylsilylschutzgruppe mit dem Signal für die *iso*Propylmethylwasserstoffe im aliphatischen Bereich zusammen und verursachen so ein Multiplett bei  $\delta = 1.08$  ppm.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spinechoexperiment von **58** betätigt mit Anzahl und Lage der Signale ebenfalls die Struktur. **58** zeigt eine intensive Fluoreszenz mit einem Maximum von 563 nm (Abbildung 32). Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform beträgt 100% und stimmt damit mit der des unsubstituierten Perylenmonoimids überein. Durch die meta-Verknüpfung wirkt sich die Acetylsubstitution hier nicht auf die Fluoreszenzeigenschaften aus, wie es beispielsweise bei **53** der Fall ist. Somit sollte **58** die für die Detektion des Rotormoleküls nötigen optischen Eigenschaften voll erfüllen.

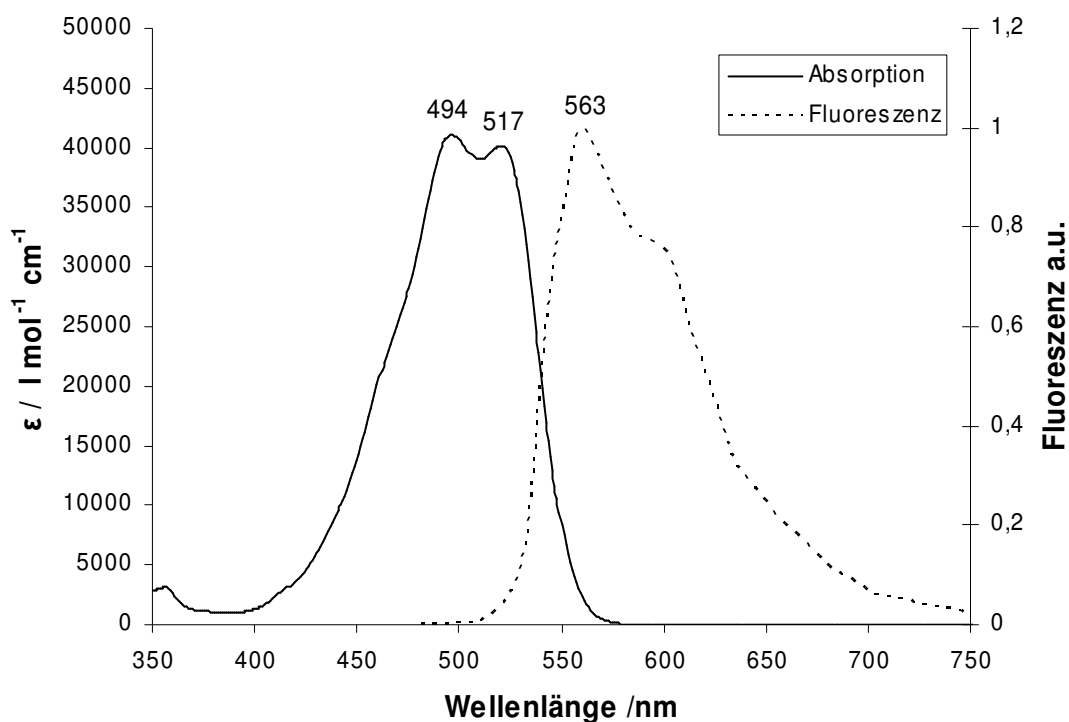


Abbildung 32: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **58** in Chloroform

Die Abspaltung der *Triisopropylsilylschutzgruppe* gelingt nahezu quantitativ durch Lösen von **58** in Tetrahydrofuran (THF) und Zugabe von 1.1 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid. Schon nach einigen Minuten kann dünnstichtchromatographisch der vollständige Reaktionsumsatz detektiert werden. Zur Reinigung

wird das Produkt **59** nach der wässrigen Aufarbeitung einer kurzen Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen. Sowohl das FD-Massenspektrum als auch die Elementaranalyse beweisen die Existenz des Produktes. Die NMR-spektroskopische Analyse stützt dies: während der Aromatenbereich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Vergleich zu **58** im Wesentlichen unverändert bleibt, erkennt man bei  $\delta = 3.14$  ppm das Singulett für das Proton der nun freien Acetylfunktion. Die Protonen der *iso*Propylgruppen sind ohne Überlagerung anderer Signale als Dublett zu erkennen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegen die Signale der Acetylenkohlenstoffe hochfeldverschoben bei  $\delta = 83.74$  und  $\delta = 78.56$  ppm. Das optische Verhalten ändert sich durch die Entschützung nicht.

Die Synthese des Perylenmonoimids **63** wurde bereits in einer Dissertation unserer Gruppe beschrieben und analog wiederholt (Abbildung 33). Die spektroskopischen Daten können der Dissertation von A. HERRMANN entnommen werden.<sup>60</sup>

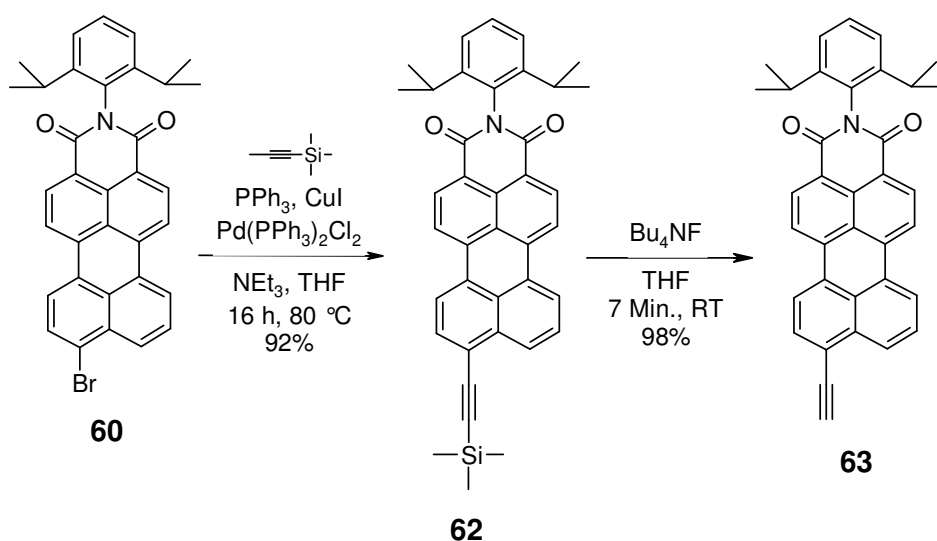


Abbildung 33: Synthese des 9-Ethynyl-Perylendicarbonsäuremonoimids **63**

Mit den beiden Perylenmonoimiden **59** und **63** stehen nun zwei Fluorophore mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten zur Verfügung, die im Folgenden über die Dreifachbindung mittels einer HAGIHARA-Reaktion mit einer halogenfunktionalisierten Gerüststruktur verknüpft werden können. Durch die Linearität der Dreifachbindung ergibt sich im Fall von **63** eine vertikale Ausrichtung des Übergangsdipolmoments, wenn man die Gerüststruktur auf einer Oberfläche aufstellt, während im Fall von **59** eine gekippte Orientierung vorliegt. Für die beiden unterschiedlichen Ausrichtungen

werden im Einzelmolekülexperiment daher unterschiedliche Fluoreszenzbilder bei Immobilisierung auf einer Oberfläche erwartet. Die Synthese einer geeigneten Gerüststruktur wird im folgenden Kapitel beschrieben.

### 3.2.2 Synthese und Charakterisierung des Gerüstkerns

Für die Synthese einer geeigneten Gerüststruktur wird ein 1:3-funktionalisierter Tetraphenylmethanbaustein benötigt. Im Rahmen ihrer Dissertation entwickelte T. Weil ein Verfahren zur Darstellung solcher Bausteine. Ausgehend von Tetraiodtetraphenylmethan (**64**) ersetzte sie die Halogenfunktionen zunächst durch Acetylenfunktionen, in dem sie Trimethylsilylacetylen unter HAGIHARA-Bedingungen einführte und diese im zweiten Schritt durch Rühren mit wässrigem Alkali entschützte.

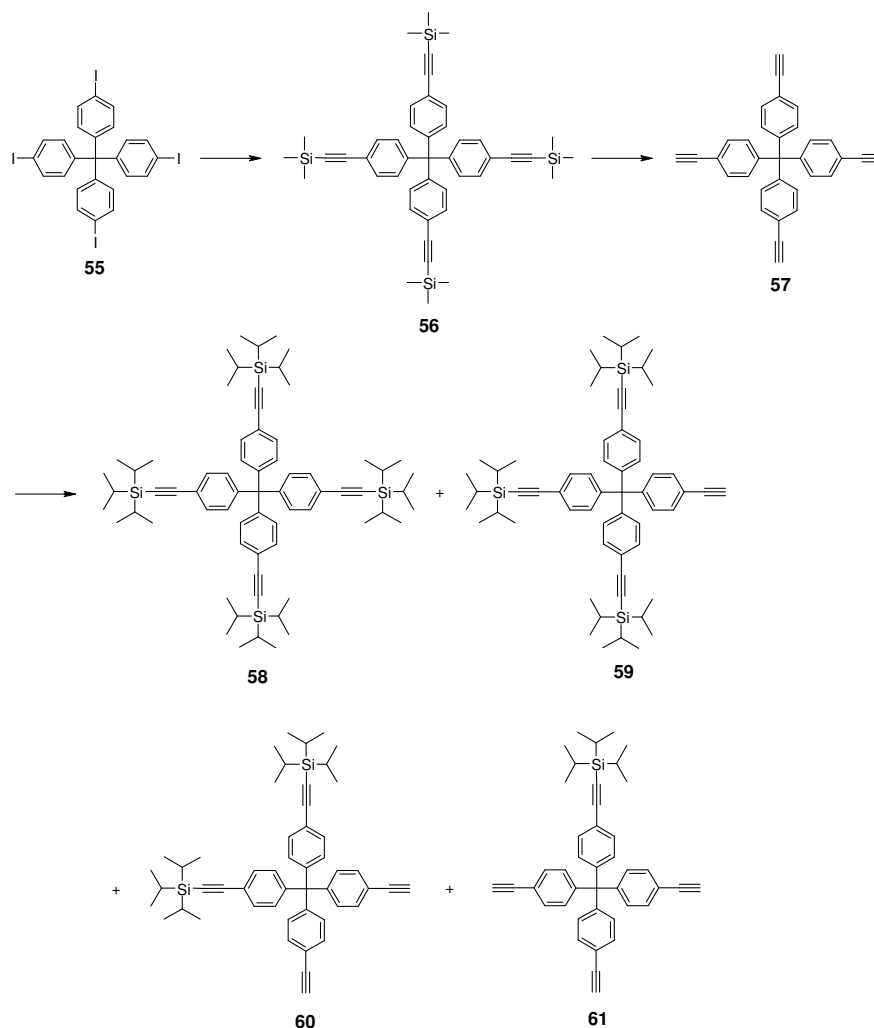
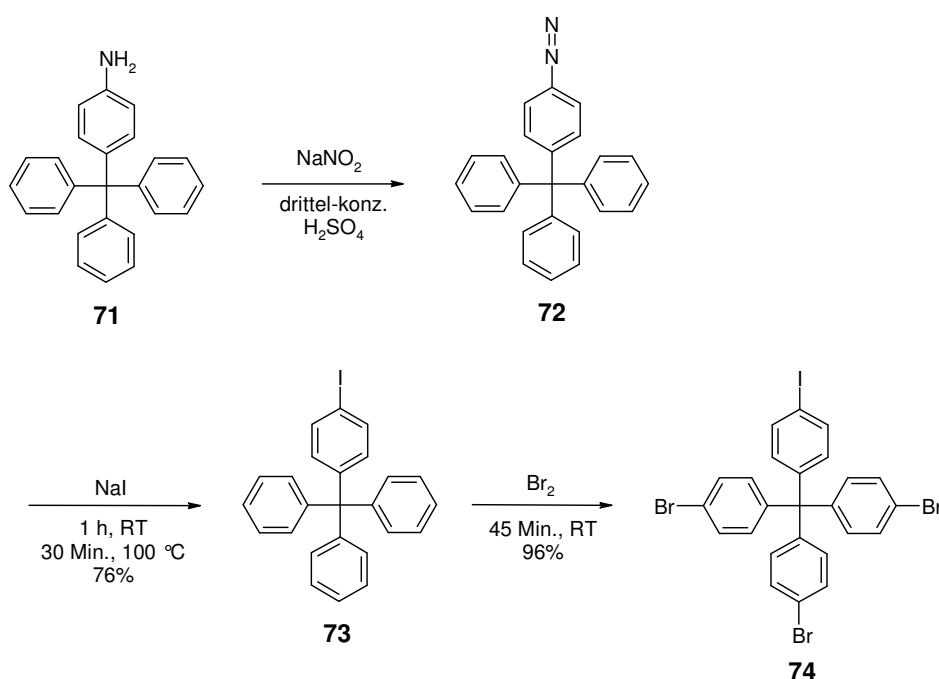


Abbildung 34: Mögliche Synthese zur Darstellung von verschiedenen substituierten Tetraphenylmethanbausteinen

Der anschließende Umsatz mit genau definierten Mengen von *Triisopropylsilylchlorid* ließen die unterschiedlich oft substituierten Derivate **67-70** entstehen, die durch vorsichtige Säulenchromatographie voneinander getrennt werden konnten (Abbildung 34).

Im Rahmen dieser Dissertation sollte ein direkterer Weg zur Darstellung von 1:3-desymmetrisierten Tetraphenylmethanbausteinen gefunden werden. Hintergrund für entsprechende Überlegungen war wiederum die Selektivität der HAGAIHARA-Reaktion zwischen Iod- und Bromsubstituenten. Ziel war daher die Synthese eines Tetraphenylmethanbausteins, der eine Iod- und drei Bromfunktionen in seinen para-Positionen trägt. Abbildung 35 zeigt den hierfür verfolgten Syntheseweg.



**Abbildung 35: Synthese des 1:3 desymmetrisierten Tetraphenylmethans 74**

Die Umwandlung der Aminfunktion des kommerziell verfügbaren **71** in einen Iodsubstituenten erfolgt durch Überführen in ein Diazoniumsalz und anschließende SANDMEYER-Reaktion. Zur Darstellung von **73** wird das 4-(Triphenylmethyl)-anilin (**71**) in drittelkonzentrierter Schwefelsäure suspendiert und mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Wichtig ist, dass der Ansatz hierbei eisgekühlt wird, um eine Abspaltung von Stickstoff zu vermeiden. Die dabei entstehende Suspension von **72** wird ohne weitere Aufarbeitung in eine wässrige Natriumiodidlösung eingetragen. Nach

Filtration des gebildeten Feststoffs wird dieser mit Wasser gewaschen und nach Trocknung an Kieselgel chromatographiert. Die Strukturidentität kann massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch bewiesen werden. Die Elementaranalyse stimmt ebenfalls mit der erwarteten Zusammensetzung überein. Das Einführen der drei Bromfunktionen erfolgt einfach und schnell. Dazu wird **73** in einer eben rührbaren Menge von elementarem Brom umgesetzt. Schon nach 45 Minuten ist die selektive Bromierung in den para-Positionen vollständig. Das Produkt **74** kann aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt werden. Auch hier kann die Existenz der Verbindung mit Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und mittels Elementaranalyse belegt werden.

### 3.2.3 Verknüpfung des Gerüstkerns mit den Chromophoren

Zur Verknüpfung des Gerüstkerns mit den Fluorophoren wird in ersten Versuchen die Iodfunktion im Gerüstbaustein selektiv durch eine TIPS-Acetylengruppe ersetzt und diese entschützt (Abbildung 36, vgl. auch experimenteller Teil). Der so gewonnene Baustein **76** reagierte mit den halogenfunktionalisierten Chromophoren **60** und **52** unter HAGIHARA-Bedingungen jedoch nur in relativ schlechten Ausbeuten.

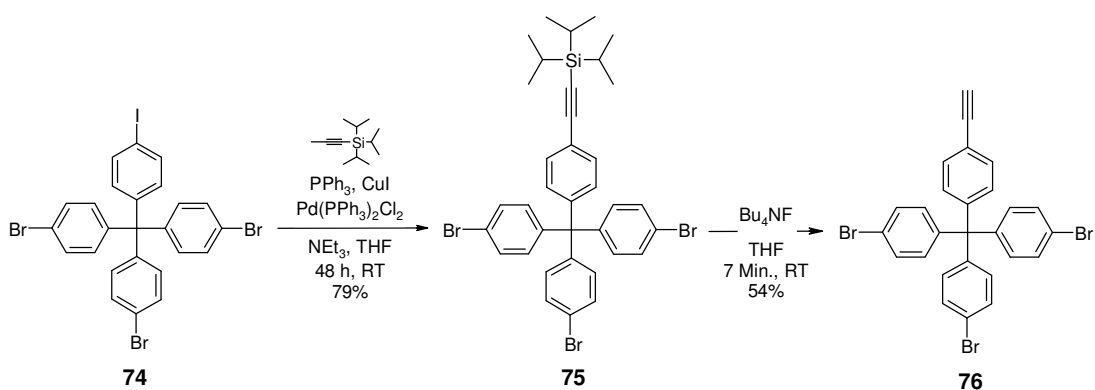
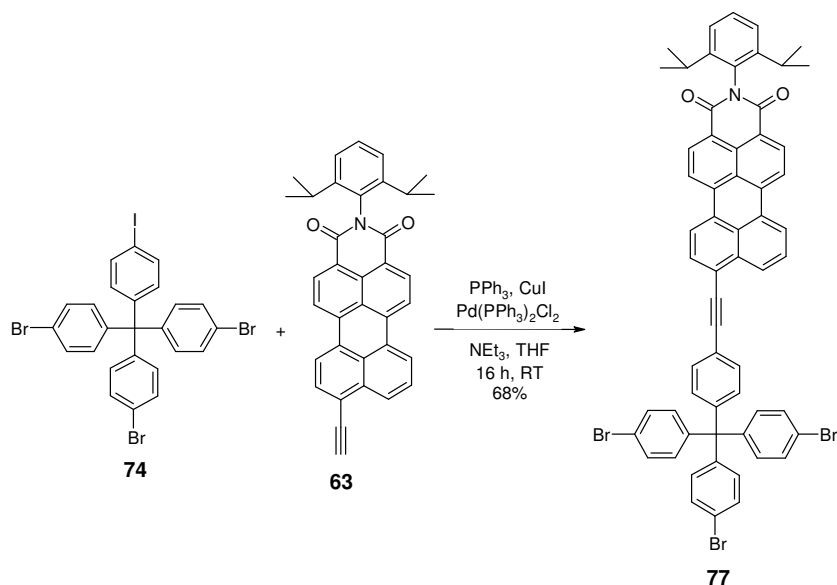


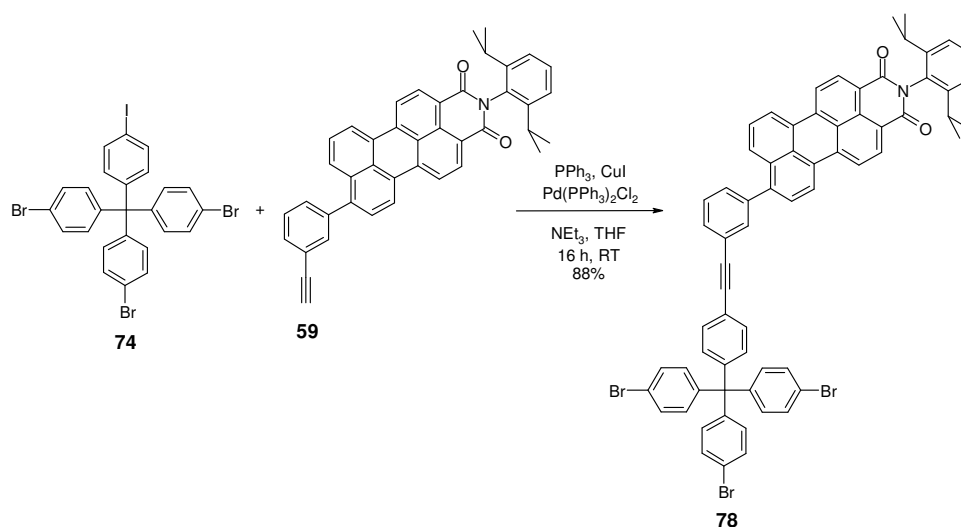
Abbildung 36: Überführen der Iodfunktion in **74** in eine Ethinylfunktion

Als wesentlich besser erwiesen sich die Einführung der Dreifachbindung am Chromophor wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben und dessen Kupplung mit dem Gerüstkern **74** (Abbildung 37).



**Abbildung 37: Verknüpfung des Tetraphenylmethanbausteins 74 mit dem 9-Ethynyl-PMI 63**

Bei Verwendung von 1.5 Äquivalenten des Chromophors **63** bezogen auf den Gerüstkern und 15 mol% Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid bezogen auf die Acetylenkomponente ist der Reaktionsumsatz nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur vollständig. Nach der wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt an Kieselgel gereinigt und kann vollständig charakterisiert werden. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 68%.



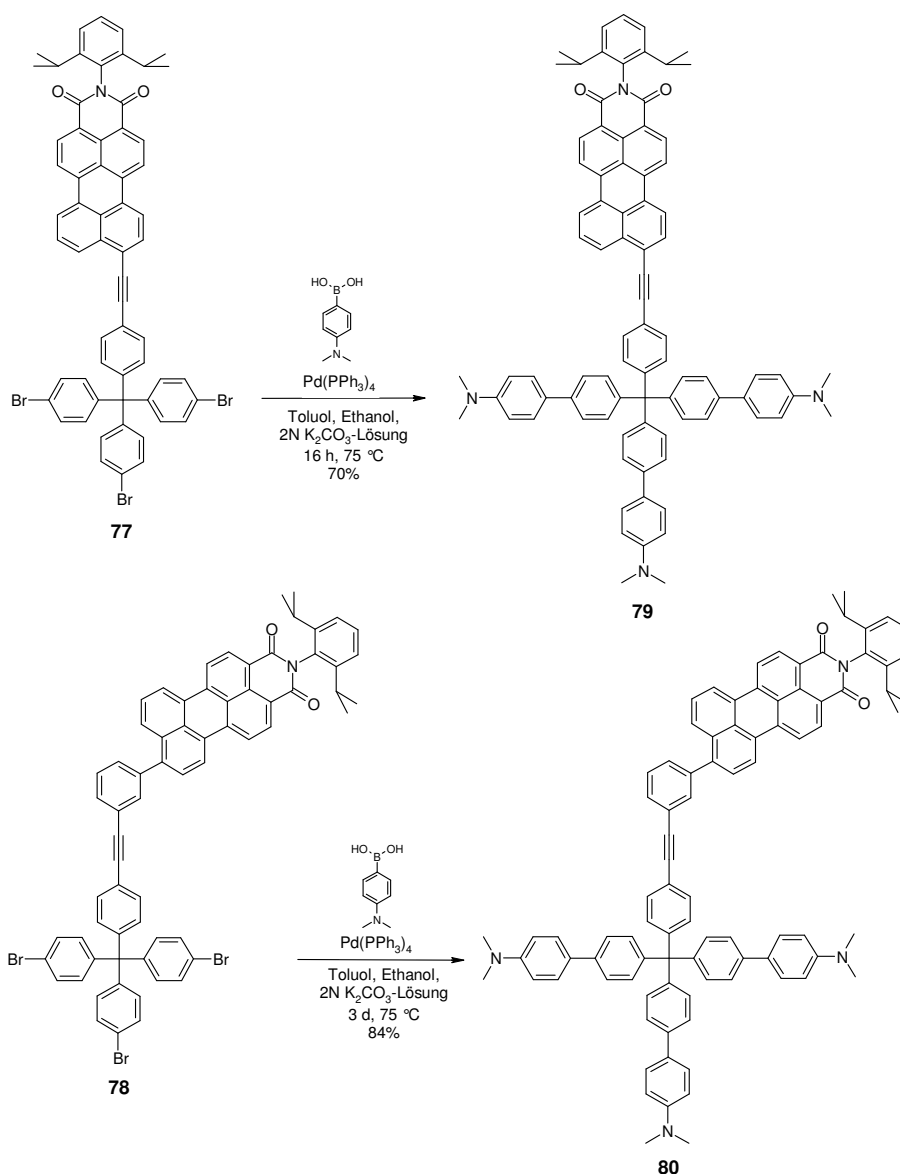
**Abbildung 38: Verknüpfung des Tetraphenylmethanbausteins 74 mit dem 9-(3-Ethynylphenyl)-PMI 59**

Die Verknüpfung des Fluorophoren **59** gelingt unter identischen Bedingungen mit einer Ausbeute von 88% (Abbildung 38). Auch hier belegen alle gängigen Analysemethoden die Existenz der Verbindung.

### **3.2.4 Einführung geladener Endgruppen und Charakterisierung der Produkte**

Die spätere Anbindung der beiden Strukturen **77** und **78** an eine Messoberfläche soll über die drei verbleibenden Funktionen der Gerüststruktur erfolgen. Dazu sollen diese um eine weitere Phenyleinheit verlängert werden, deren para-Position eine Gruppe trägt, die im Folgenden leicht in eine geladene Spezies überführt werden kann. Als Gruppen dieser Art bieten sich beispielsweise Carboxylatfunktionen oder tertiäre Amine an. Erstere können in Form ihrer Ester eingeführt und nach Hydrolyse in das Carboxylatanion überführt werden. Allerdings liegen in diesem Falle das Anion und seine protonierte Form in einem pH-Wert-abhängigen Gleichgewicht vor. Tertiäre Amine lassen sich durch Protonen ebenfalls pH-Wert-abhängig in geladene Gruppen, in diesem Falle kationischer Natur, überführen. Verwendet man jedoch anstelle von Protonen beispielsweise ein Methylierungsreagenz wie Methyljodid oder Dimethylsulfat, so können diese auch pH-Wert-unabhängig irreversibel zu geladenen Gruppen umgesetzt werden.

Abbildung 39 zeigt das Konzept zur Einführung der Aminophenyleinheiten, die im letzten Schritt quaternisiert werden sollen. Unter Suzuki-Bedingungen werden **77** und **78** dreifach mit der kommerziell verfügbaren 4-N,N-Dimethylamin-phenylboronsäure zur Reaktion gebracht, wobei ein hoher Überschuss der Boronsäure (zehn Äquivalente bezogen auf das Edukt) eingesetzt wurde. Nach Rühren über Nacht wird die organische Phase des Ansatzes isoliert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel gereinigt. Die FD-Massenspektren der Verbindungen **79** und **80** weisen bereits auf die erfolgreiche Produktbildung hin. Bestätigt werden kann dies in beiden Fällen auch mittels NMR-Spektroskopie.



**Abbildung 39:** Einführen der Aminophenylfunktionen an den Farbstoffen **77** und **78**

Abbildung 40 zeigt beispielhaft das  $^1\text{H}$ - sowie das  $\text{H,H-COSY}$ -Spektrum von **80**, welches auch hier eine eindeutige Zuordnung der Signale ermöglicht. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem in Abbildung 31 gezeigten, so erkennt man deutlich die Signale für die Phenylprotonen der Gerüststruktur im höheren Bereich des aromatischen Feldes. Im aliphatischen Bereich verursachen die Methylgruppen der Amine zusätzlich ein Singulett bei  $\delta = 2.91$  ppm. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sieht man das Signal für diese Methylgruppen bei  $\delta = 40.83$  ppm. Die NMR-Spektren von **79** zeigen ebenfalls alle für diese Struktur erwarteten Signale.



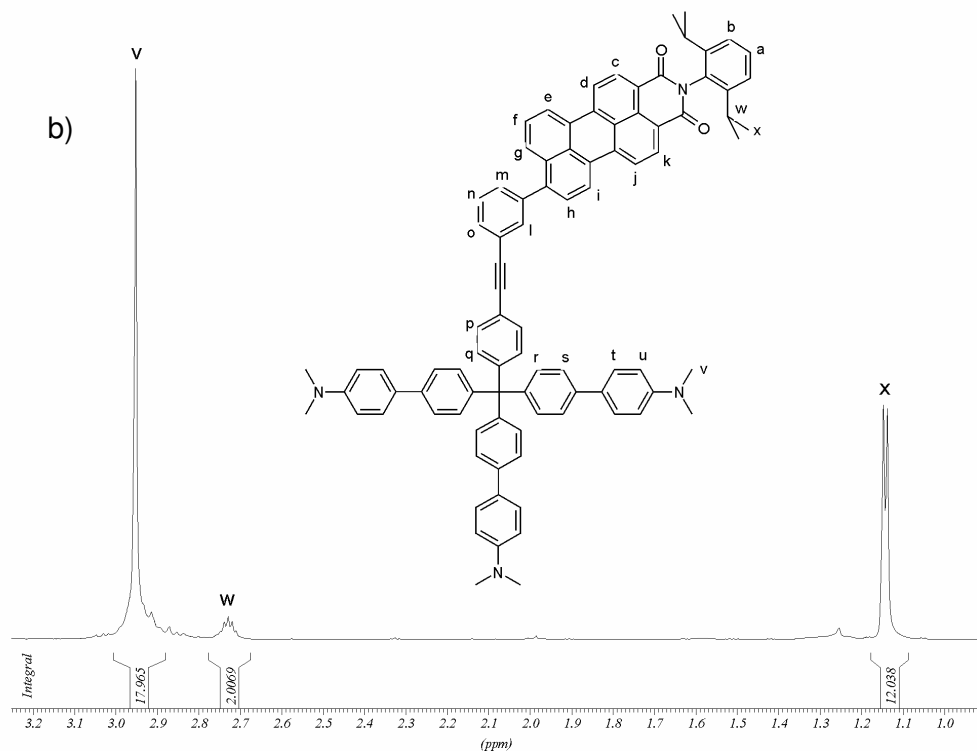
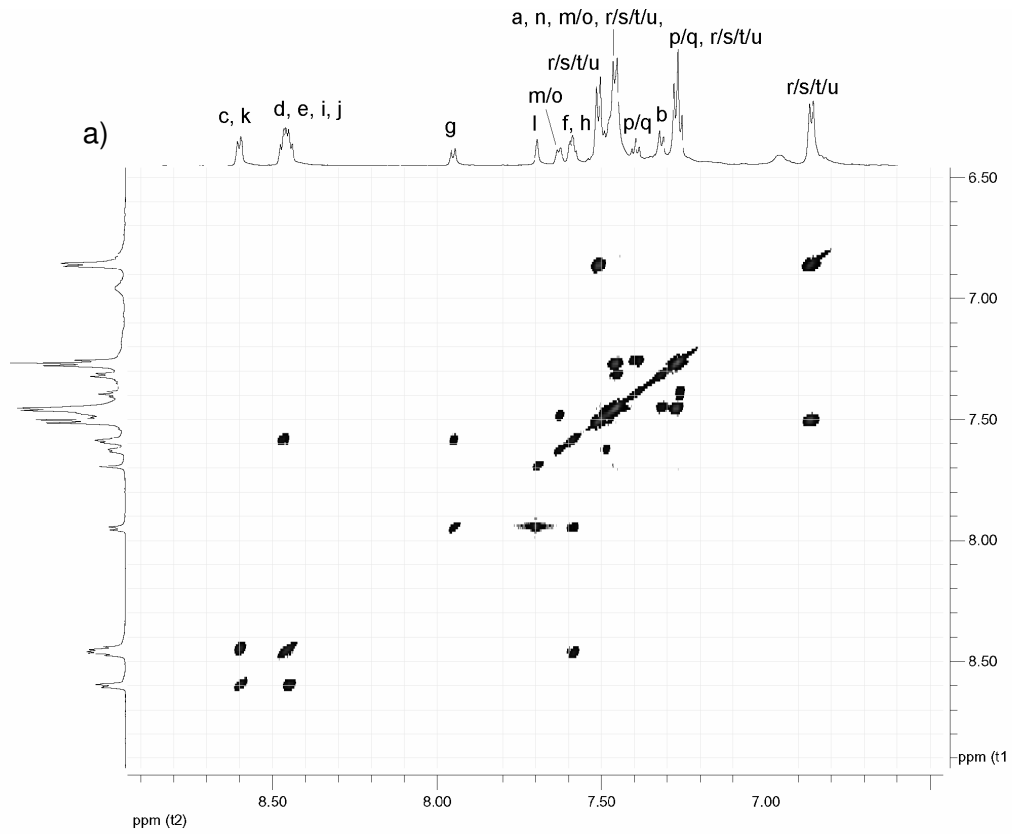
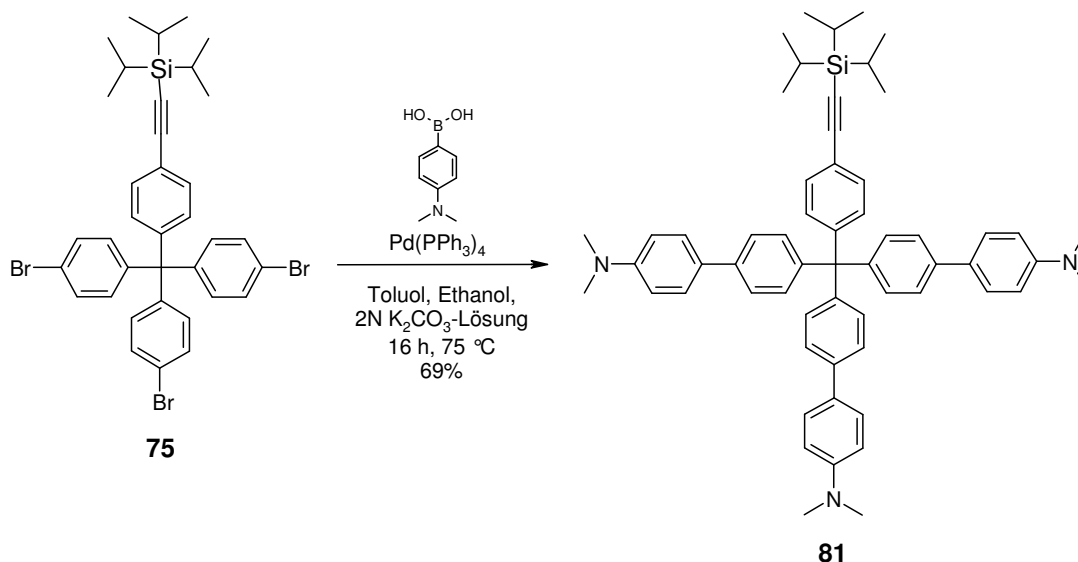


Abbildung 40: 700 Mhz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 80 (LM =  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 373 K); a) H,H-COSY-NMR des aromatischen Bereichs; b)  $^1\text{H}$ -NMR des aliphatischen Bereichs

Für spätere optische Vergleichsmessungen wurde zusätzlich die Struktur **81** synthetisiert (Abbildung 41). Auch in diesem Fall gelingt eine vollständige Analyse des Produktes.



**Abbildung 41: Einführen der Aminophenylfunktionen an der Gerüststruktur 75**

Für die Quaternisierung der Dimethylaminogruppen wird analog der Quaternisierung zur Darstellung von wasserlöslichen Perylentetracarbonsäurediimiden verfahren: hierbei wurde der Pyrodoxy-funktionalisierte Farbstoff zunächst mit einem Überschuss Methyljodid in Methanol methyliert. Nur mit hohen Überschüssen konnte ein vollständiger Umsatz erzielt werden. Durch Trocknung des Reaktionsansatzes gelang es, Reste des Methyljodids vollständig zu entfernen. Anschließend wurde das Gegenion durch Rühren mit Silbermethansulfonat ausgetauscht, was zu einer wesentlichen Verbesserung der Löslichkeit führte.<sup>61, 62</sup>

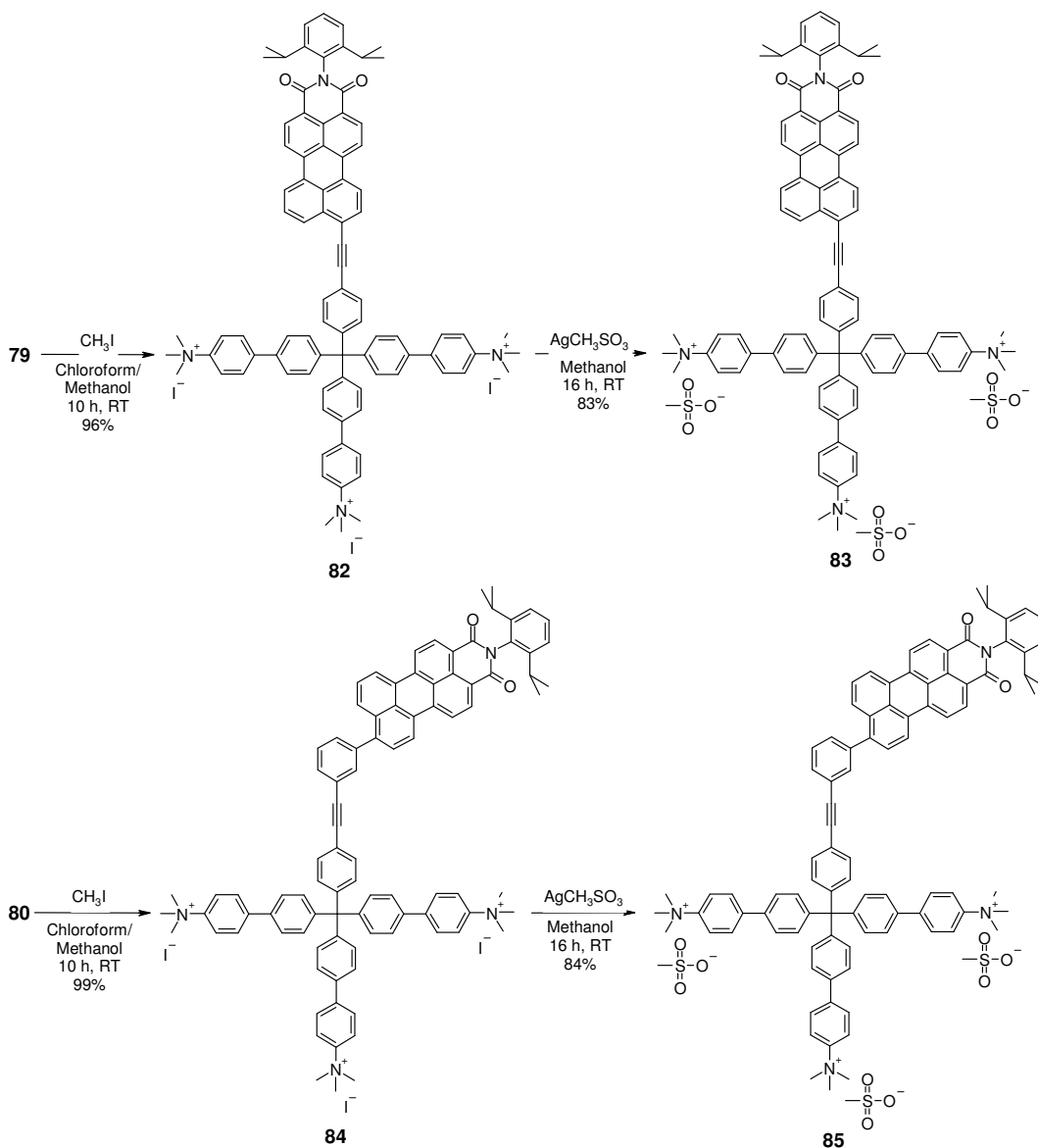


Abbildung 42: Quaternisierung der eingeführten Aminofunktionen

Aufgrund der nur sehr geringen Löslichkeit von **79** und **80** in Methanol werden die Edukte zunächst in Chloroform gelöst und mit Methyljodid versetzt. In beiden Fällen bildete sich nach wenigen Stunden ein Niederschlag, was mit der teilweisen Quaternisierung begründet werden kann. Bedingt durch den nun teilweise hydrophilen Charakter des Moleküls nimmt die Löslichkeit in Chloroform ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Methanol aufgenommen und nochmals mit Methyljodid gerührt, wobei sich auch hier nach wenigen Stunden wieder ein Niederschlag bildet. Die Lösung und der Niederschlag sind violett gefärbt und zeigen keine Fluoreszenz im UV-Licht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels sowie des

im Überschuss eingesetzten Methyljodids werden diese Zwischenstufen ohne weitere Charakterisierung einem Ionenaustausch unterzogen. Hierzu werden die Produkte **82** und **84** jeweils in Methanol aufgenommen und mit fünf Äquivalenten Silbermethansulfonat gerührt. Neben einer etwas besseren Löslichkeit führt der Austausch auch zur Änderung der optischen Eigenschaften. Die Lösung erhält ihre intensiv rote Farbe zurück und zeigt wieder Fluoreszenz. Beide Produkte **83** und **85** werden zur Reinigung 48 Stunden in Wasser dialysiert (Abbildung 42).

Eine Charakterisierung der quaternisierten Produkte **83** und **85** gestaltet sich schwierig. Wie im Falle der positiv geladenen Perylendiimide kann weder mittels FD-Massenspektrometrie noch in der MALDI-TOF-Messung der Molekülionenpeak nachgewiesen werden.<sup>63</sup> Auch die Aufnahme von gut aufgelösten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren scheitert an der zu geringen Löslichkeit der Produkte. Bedingt durch die Molekülstruktur haben sowohl **83** als auch **85** einen amphiphilen Charakter: der Farbstoffteil ist wie alle Vorstufen hydrophob, während die Endgruppen der Gerüststruktur durch die quaternisierten Aminogruppen polar und daher hydrophil sind. Somit sind eine starke Aggregation sowie die Ausbildung von micellaren Strukturen wahrscheinlich, was zu einer schlechten Auflösung der Signale im NMR-Spektrum führt.

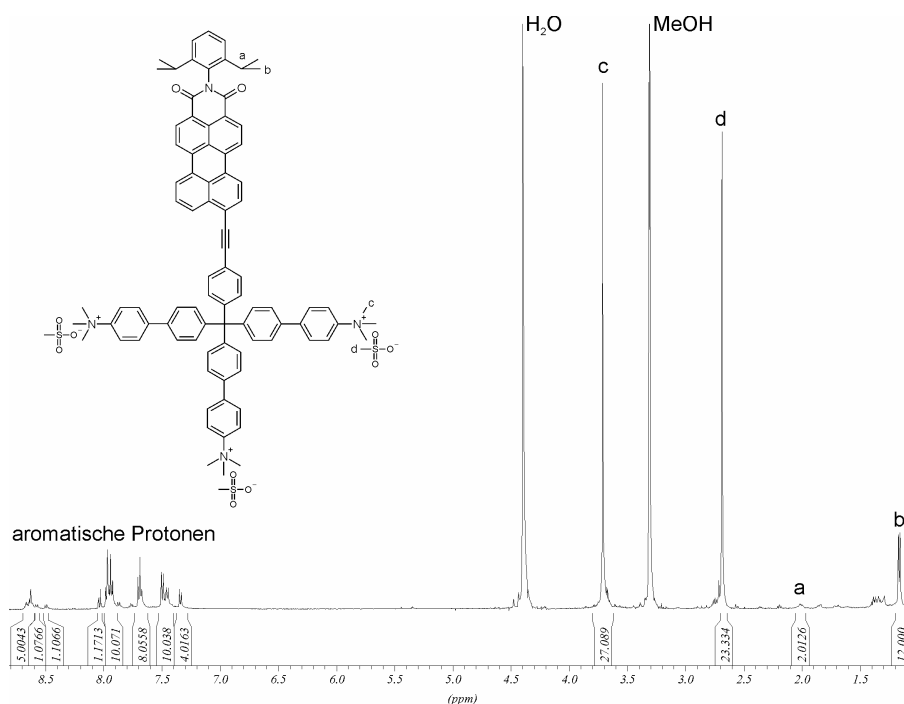


Abbildung 43: 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **83** (LM = MeOD, 323 K)

Abbildung 43 zeigt exemplarisch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **83**. Im aliphatischen Bereich sind wie erwartet drei Signalgruppen zu erkennen. Am höchsten im Feld liegt das Dublett der *iso*Propylphenylprotonen. Die Methylgruppen der Gegenionen erscheinen als Singulett bei  $\delta = 2.69$  ppm. Dessen Intensität ist mit 23 höher als erwartet, was darauf hinweist, dass noch Reste des Silbersalzes vorliegen, die sich leider trotz der Dialyse nicht entfernen ließen. Die Methylgruppen am quaternisierten Stickstoff verursachen ein Singulett bei  $\delta = 3.71$  ppm, dessen Integration von 27 Protonen die vollständige Quaternisierung beweist. Durch die mangelhafte Auflösung im Aromatenbereich auch bei höheren Messtemperaturen gelingt eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht. Die Integration der Signale stimmt jedoch mit der erwarteten Anzahl von vierzig Wasserstoffen überein.

### 3.3 Optische Charakterisierung im Ensemble

Wie bereits im Kapitel der Synthesestrategie beschrieben, ist es wichtig, dass die Gerüststruktur keine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes zeigt. Abbildung 44 zeigt das UV-Vis-Spektrum des Fluorophors **58** und der Gerüststruktur **81**, die für diesen Vergleich analog zur Darstellung von **79** und **80** gemäß Abbildung 39 synthetisiert wurde.

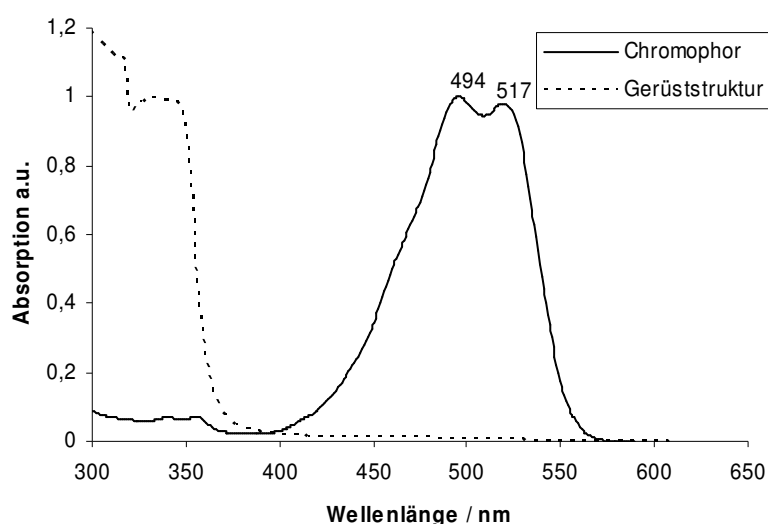
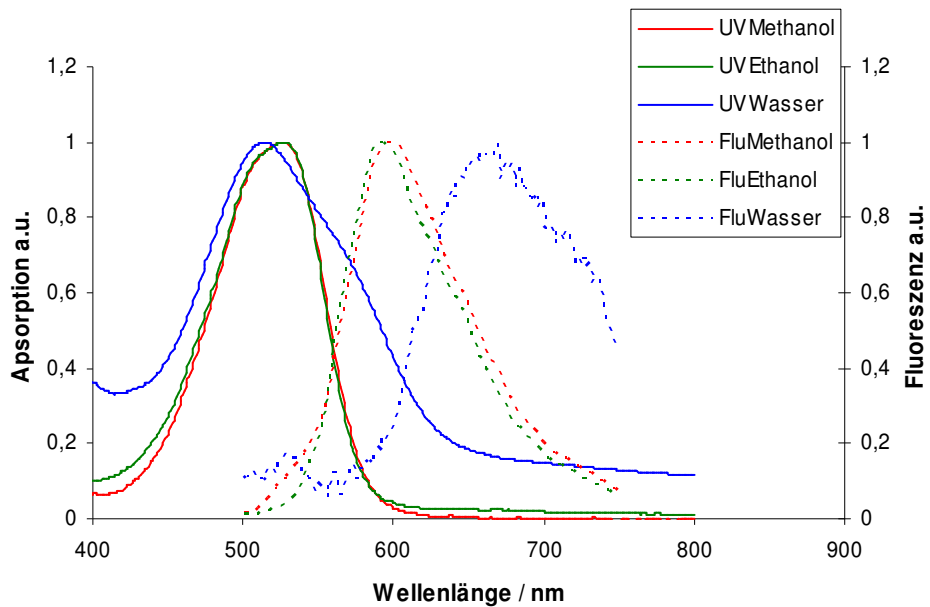
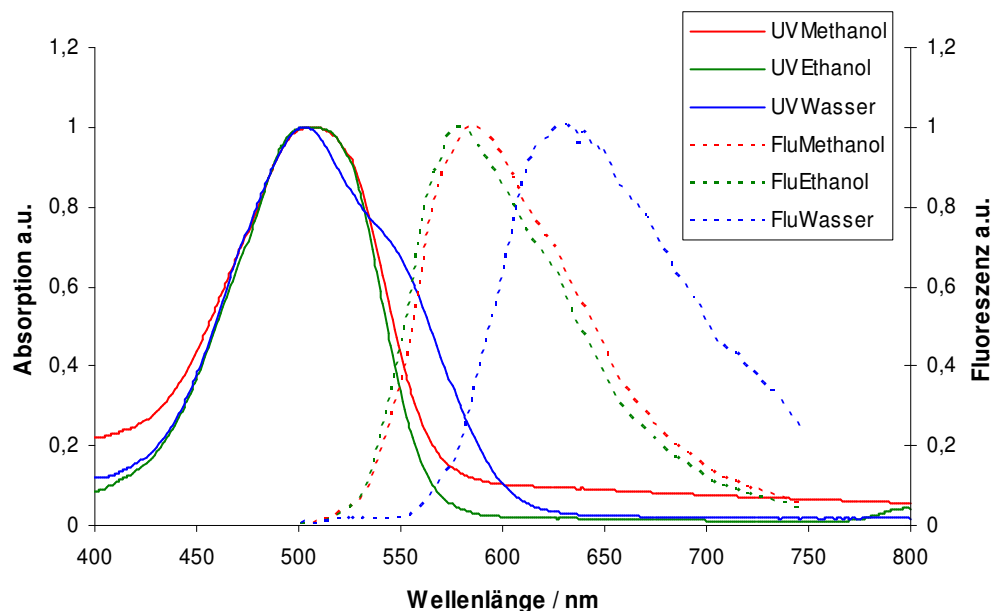


Abbildung 44: Absorptionsspektren der Gerüststruktur **81** (gestrichelte Linie) und des Farbstoffs **58** (durchgezogene Linie) in Chloroform

Man erkennt, dass die Gerüststruktur nicht im Bereich zwischen 400 und 800 nm absorbiert, so dass sie optisch keinen Einfluss auf die Einzelmolekülmessung nimmt.



**Abbildung 45: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 83 in Methanol (rot), Ethanol (grün) und Wasser (blau)**



**Abbildung 46: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 85 in Methanol (rot), Ethanol (grün) und Wasser (blau)**

Abbildung 45 und Abbildung 46 zeigen die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **83** und **85** in Wasser, Methanol und Ethanol. Beim Vergleich der Absorptionsmaxima bei 508 nm für die Modellverbindung **83** und 527 nm für den Rotor **85** fällt auf, dass die Absorption von **83** im Vergleich zu der von **85** etwa 20 nm rot-verschoben ist. Dies ist auf die unterschiedliche Anbindung der Chromophore an die Gerüststruktur zurückzuführen: während der Farbstoff in **83** direkt über eine Dreifachbindung mit dem Tetraphenylmethankern verknüpft ist, verbindet in **85** ein zusätzlicher, meta-substituierter Phenylring die beiden Komponenten miteinander. In beiden Fällen sind die Absorptionsbanden unstrukturiert, was auf Aggregation der Farbstoffe in den polaren Lösungsmitteln hindeutet. Besonders stark ist diese Aggregation offensichtlich in Wasser, da hier eine zusätzliche bathochrom verschobene Schulter beobachtet wird. Auch die Fluoreszenz ist in Wasser deutlich rot-verschoben, die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt für beide Moleküle in Wasser unter 5%. In Ethanol konnten hingegen Quantenausbeuten von 82% für **85** und 50% für **83** ermittelt werden. Ein Grund für die deutlich niedrigere Ausbeute im Fall von **83** ist auch hier ein möglicher Elektronentransfer zwischen dem Perylenchromophor und der in para-Position substituierten Dreifachbindung.

Im Ensembleexperiment, durchgeführt von T. Vosch in der Arbeitsgruppe von F. De Schryver an der Universität Leuven (Katholieke Universiteit Leuven, Belgien), wurden die Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau$  in Ethanol bestimmt. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 3: Ergebnisse der zeitaufgelösten Einzelmolekülspektroskopie im Ensembleexperiment**

Substanz	Anregung / nm	Emission / nm	Lebenszeit $\tau_1$ / ns		Lebenszeit $\tau_2$ / ns
<b>85</b>	488	580	3,999	gemittelt	
		600	4,010	4,0	
		620	4,003		
<b>83</b>	488	580	3,209	gemittelt	0,094
		600	3,168	3,2	0,275
		620	3,160		0,361

Für **85** wird eine mittlere Abklingzeit von 4 ns ermittelt, was gut mit anderen literaturbekannten Perylendicarbonsäuremonoimidderivaten übereinstimmt.<sup>64</sup> **83** zeigt einen biexponentiellen Abfall mit einer Dauer von 3.2 ns und einer zweiten Komponente, die zwischen 100 und 400 ps liegt. Es fällt auf, dass die zweite Abklingzeit offensichtlich nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Emissionswellenlänge ansteigt, deren Anteil an der Gesamtpopulation jedoch mit größeren Detektionswellenlängen abnimmt. Dieses Phänomen ist bisher nicht verstanden. Wie bereits in Zusammenhang mit der Fluoreszenzquantenausbeute diskutiert, wurde auch in früheren Experimenten beobachtet, dass eine in para-Position zum Chromophor substituierte Dreifachbindung einen Elektronentransfer ermöglicht, was Ursache für ein solches Verhalten sein könnte.

**Tabelle 4: Ergebnisse der zeitaufgelösten Anisotropie-Einzel-molekülspektroskopie im Ensembleexperiment**

Substanz	Anregung / nm	Emission / nm	Lebenszeit $\tau_1$		Lebenszeit $\tau_2$	
			/ ns		/ns	
<b>85</b>	488	580	1,559	gemittelt	0,317	gemittelt
		600	2,194	1,9	0,852	0,6
		620	1,918		0,627	
<b>83</b>	488	580	2,057	gemittelt		
		600	2,276	2,1		
		620	2,129			

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse von Anisotropiemessungen der beiden Moleküle **83** und **85** im Ensemble. **85** zeigt hier ein biexponentielles Verhalten mit Abklingzeiten von 1,9 ns und 0,6 ns, wohingegen **83** einem monoexponentiellen Abfall mit einem Wert von 2,1 ns folgt. Da die Moleküle eine vergleichbare Größe besitzen, entspricht die Zeit um etwa 2 ns wahrscheinlich der Rotation des ganzen Moleküls im Lösungsmittel. Die Tatsache, dass die zweite Abklingzeit von 0,6 ns nur im Falle des Rotors **85** auftritt, verleitet zu der Annahme, dass diese einer Drehung des Chromophors innerhalb des Moleküls zugeordnet werden kann. Eine direkte Detektion der Rotation soll einzelmolekülspektroskopisch erfolgen.



### 3.4 Einzelmolekülspektroskopische Messungen

Ziel der Einzelmolekülexperimente war es, beide Moleküle **83** und **85** auf einer Oberfläche zu immobilisieren und mittels Fluoreszenzdepolarisation und der Methode der defokussierten Weitfeld-Einzelmolekülspektroskopie zu vermessen.

#### 3.4.1 Vorversuche zur Detektion von Rotation

Abbildung 47 zeigt die geometrieoptimierten Strukturen von **83** und **85** in Seitenansicht (a) und Aufsicht (b).

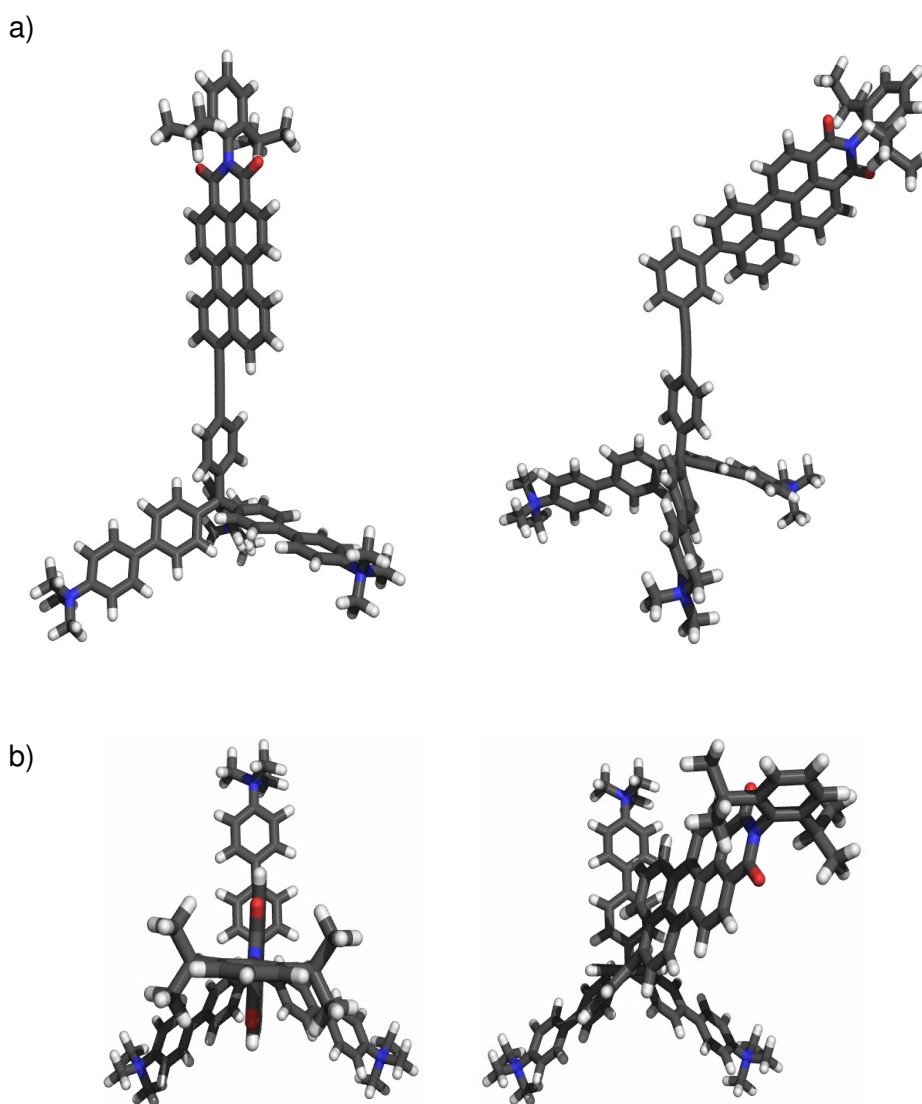
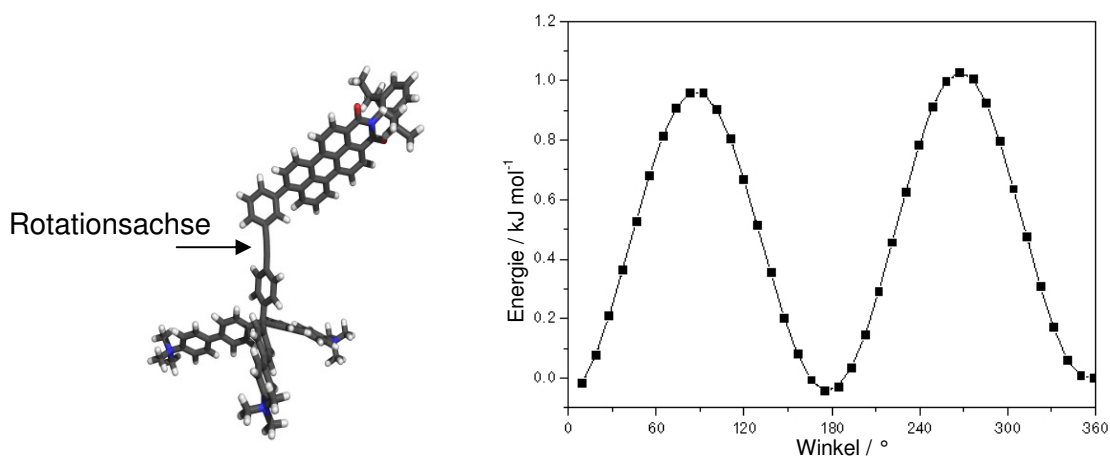


Abbildung 47: Geometrieoptimierte Strukturen von **83** und **85**; a) Seitenansicht; b) Aufsicht (Programm: HyperChem 6.0)

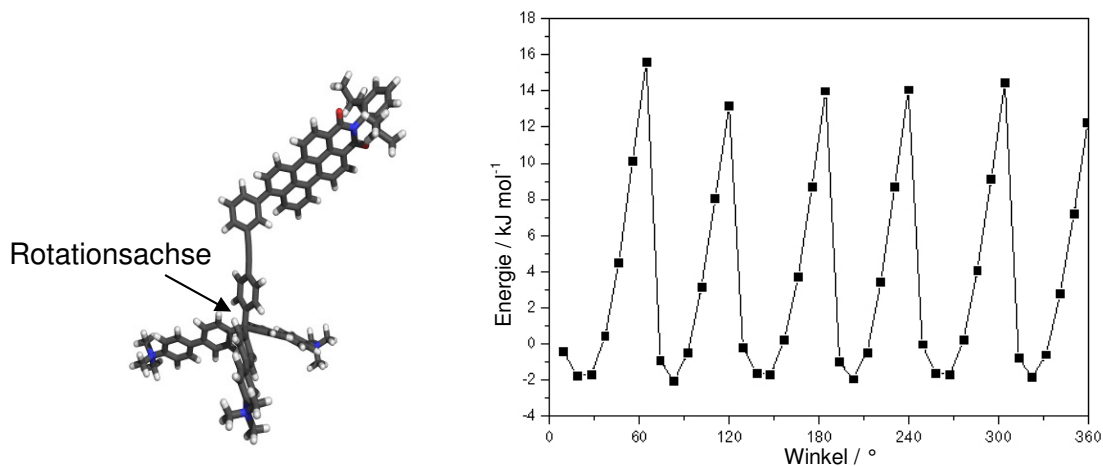
Bei Anbindung der Moleküle über die geladenen Endgruppen der Dreifusstruktur auf einer ausreichend ebenen Oberfläche sollten die Moleküle von **85** bedingt durch die meta-Verknüpfung eine Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes von  $\theta = 60^\circ$  zeigen, während die para-Verbindung **83** einen Winkel  $\theta = 0^\circ$  zeigen sollte. Bei Drehbarkeit des Farbstoffteils um die Achse der Dreifachbindung sollte **85** zusätzlich eine zeitliche Veränderung des Winkels  $\Phi$  zeigen, wohingegen **83** geometriebedingt keine Veränderung zeigen sollte.

Die Drehung eines Moleküls um die Bindung zwischen einem  $sp^2$ - und einem  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatom im Vakuum wird in der Literatur als nahezu reibungslos beschrieben, so dass sie vermutlich zu schnell verläuft, um auf der Zeitskala der Einzelmolekülmessung detektiert werden zu können.<sup>38</sup> Dies wird durch theoretische Berechnungen bestätigt.

In Abbildung 48 und Abbildung 49 sind die berechneten Rotationsbarrieren um die jeweils angezeigten Bindungen dargestellt. Obwohl es sich hier natürlich nicht um absolute Rotationsenergien handelt, wird deutlich, dass eine Rotation um die Bindung zwischen Phenylring und Triphenylmethyleinheit im Vergleich zu einer Drehung um die Achse der Dreifachbindung eine etwa 15-fache Aktivierungsenergie benötigt.



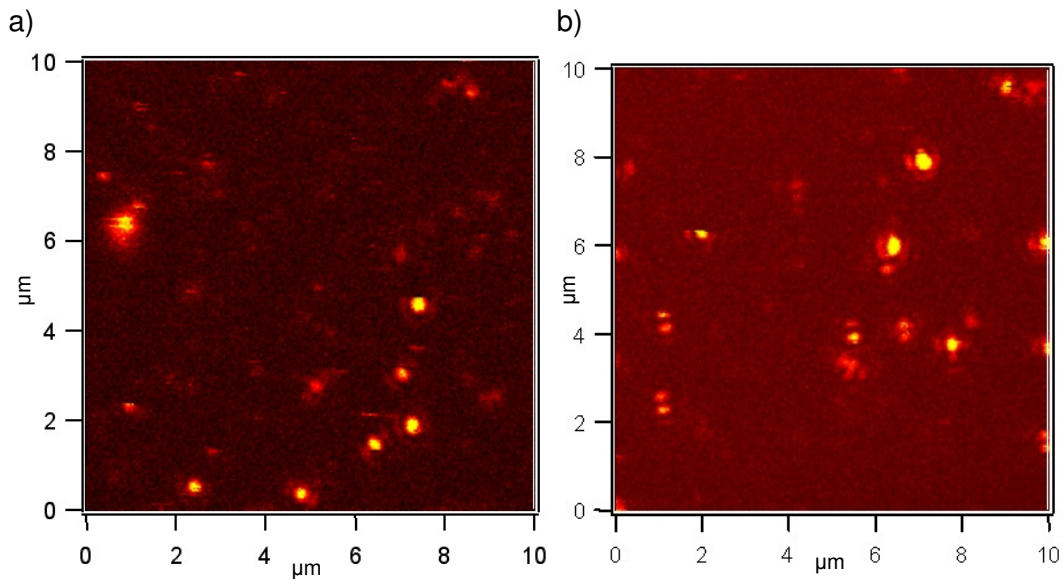
**Abbildung 48: Berechnetes Energieprofil der Rotation um die Einfachbindung zwischen Gerüstphenyl und Dreifachbindung**



**Abbildung 49: Berechnetes Energieprofil der Rotation um die Einfachbindung zwischen Gerüstphenyl und Triphenylmethyleinheit**

Zum Verlangsamen der Drehung kann die Viskosität der die einzelnen Moleküle umgebenden Matrix variiert werden. Ist die Rotation im Vakuum noch reibungslos, so sollte beispielsweise ein Polymerfilm je nach Glasktemperatur des Polymers und der Messtemperatur zu einer erheblichen Verlangsamung der Drehung führen.

In einer ersten Einzelmolekülmessung von M. HAASE in der Arbeitsgruppe von T. BASCHÉ an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz wurde **83** aus einer Methanollösung durch die Methode des „spin-coatings“ auf eine Glasoberfläche aufgebracht. Dabei wird ein Tropfen der Lösung auf einen Glaträger gegeben. Durch schnelle Rotation dieses Trägers auf einer Scheibe (1000 Umdrehungen pro Minute) werden die Moleküle auf der Oberfläche verteilt und das Lösungsmittel verdampft. Glas ist die für Einzelmolekülexperimente am weitesten verbreitete und am besten geeignete Oberfläche. Es lässt sich durch entsprechende Vorbehandlung gut reinigen, ist vollständig transparent und billig. Da Glas auf seiner Oberfläche im Wesentlichen aus Hydroxygruppen besteht und keine Ladungen trägt, erwartet man in diesem Fall jedoch keine gezielte Ausrichtung der Moleküle auf dem Substrat.



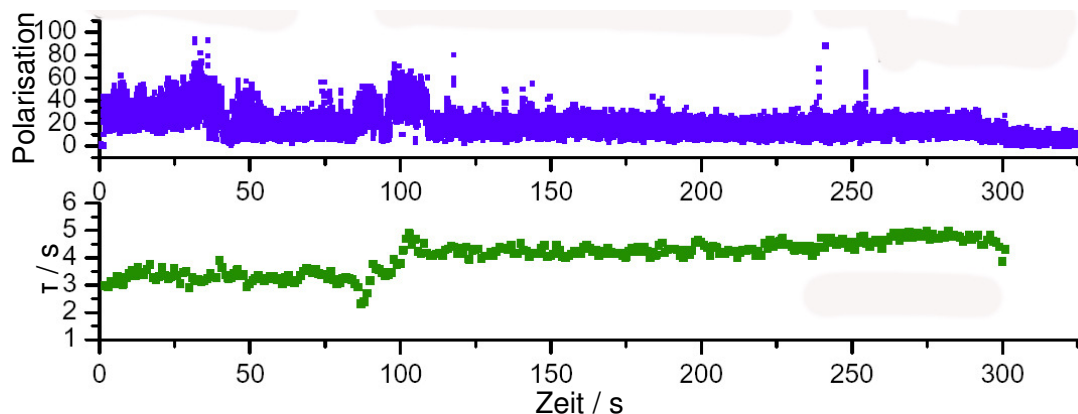
**Abbildung 50: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen von 83 bei Anregung mit y-polarisiertem Licht; a) unter Vakuum; b) unter einem PMMA-Film**

Abbildung 50 links zeigt eine Mikroskopieaufnahme der so präparierten Probe. Für die Aufnahme des rechten Bildes (a) wurde zusätzlich ein Film von Polymethylmethacrylat (PMMA) über dem Probenfilm aufgebracht. Zur Anregung wurde y-polarisiertes Licht verwendet. Betrachtet man die in Abbildung 51 dargestellten berechneten Fluoreszenzmuster, so würde man hantelförmige Gebilde erwarten, wenn sich die Moleküle senkrecht auf die Oberfläche stellen, da in diesem Fall das Übergangsdipolmoment in der z-Achse liegen würde. Man erkennt, dass beispielsweise in der rechten Aufnahme solche Muster auftreten, jedoch treten auch andere Formen in Erscheinung, so dass eher von einer statistischen Verteilung von Orientierungen als von einer vertikalen Ausrichtung der Chromophore ausgegangen werden muss. Gründe hierfür sind zum einen eine gewisse Rauigkeit der unbehandelten Glasoberfläche und zum anderen die fehlende konstruktive Wechselwirkung der Gerüstendgruppen mit der Glasoberfläche.



**Abbildung 51: Berechnete Fluoreszenzmuster von Chromophoren verschiedener Ausrichtung bei Anregung mit y-polarisiertem Licht**

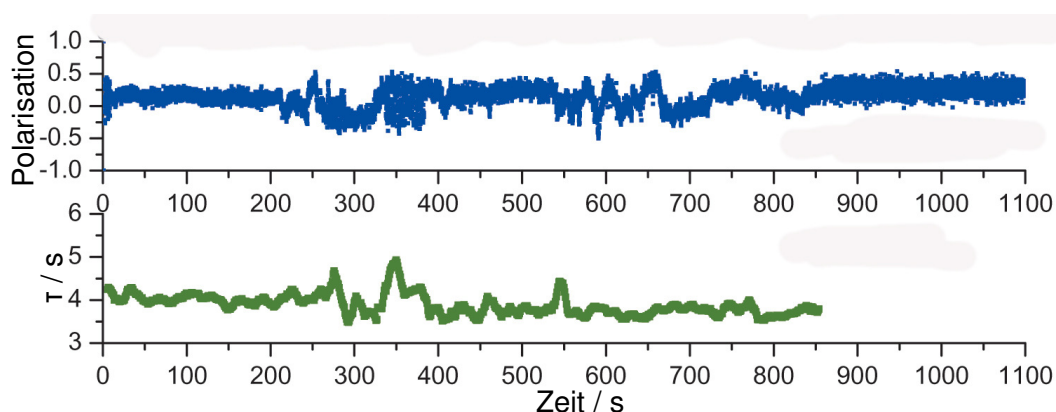
In Messungen von T. VOSCH, H. UJI-I und A. DERES aus den Arbeitsgruppen von F. DE SCHRYVER und J. HOFKENS in Leuven wurde auch **85** auf Glaträgern mittels der Methode des spin-coatings aufgebracht und mit zirkular polarisiertem Anregungslicht vermessen. Die meisten Moleküle zeigen das in Abbildung 52 dargestellte Verhalten bezüglich der Zeitspuren von Polarisation und Abklingzeiten. Die Abklingzeiten liegen wie auch im Ensemblemolekülexperiment ermittelt um einen Wert von 4 ns. Veränderungen der Abklingzeiten gehen meist mit Schwankungen in der Polarisation einher. Dieses Verhalten verändert sich ab und zu sprunghaft, bleibt dann aber länger auf dem gleichen Wert und kann keiner regelmäßigen Rotation zugeordnet werden, in deren Fall man einen sinusförmigen Verlauf der Polarisation erwarten würde.



**Abbildung 52: Zeitspuren von Polariastion und Lebenszeit  $\tau$  eines Rotormoleküls 85 im Vakuum**

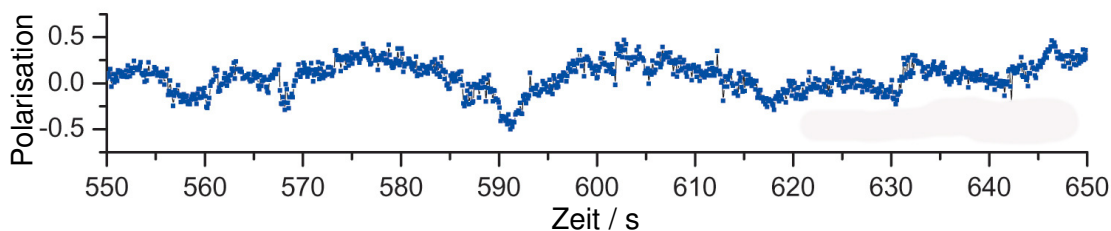
Wiederholt man das Experiment, nachdem man den Glaträger zusätzlich mit einer Schicht von Polymethylacrylat (PMA) überzogen hat, so ergibt sich das in Abbildung 53

gezeigte Bild. Zum Aufbringen der Schicht wurde eine vier-gewichtsprozentige Lösung von PMA in Toluol auf den Glasträger getropft, auf dem zuvor der Rotor aus Ethanol durch spin-coating aufgebracht wurde, und gewartet, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war. Wurde das Polymer ebenfalls mittels spin-coating aufgebracht, so konnte kein Farbstoff mehr detektiert werden, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass die Rotormoleküle keinerlei oder nur sehr geringe Wechselwirkungen mit der Glasmessoberfläche eingehen. PMA hat eine Glasstemperatur von 11 °C, so dass es sich bei Raumtemperatur um eine viskose Flüssigkeit handelt.<sup>65</sup>



**Abbildung 53: Zeitspuren von Polarisierung und Lebenszeit  $\tau$  eines Rotormoleküls 85 in einem PMA-Film**

Im Gegensatz zu dem in Abbildung 52 dargestellten Verlauf der Polarisierung treten hier Bereiche auf, in denen eine eher sinusförmige Kurve zu erkennen ist, wie beispielsweise zwischen 550 s und 650 s (Abbildung 54).



**Abbildung 54: Vergrößerter Bereich aus der Zeitspur der Polarisierung eines Rotormoleküls 85 in einem PMA-Film**

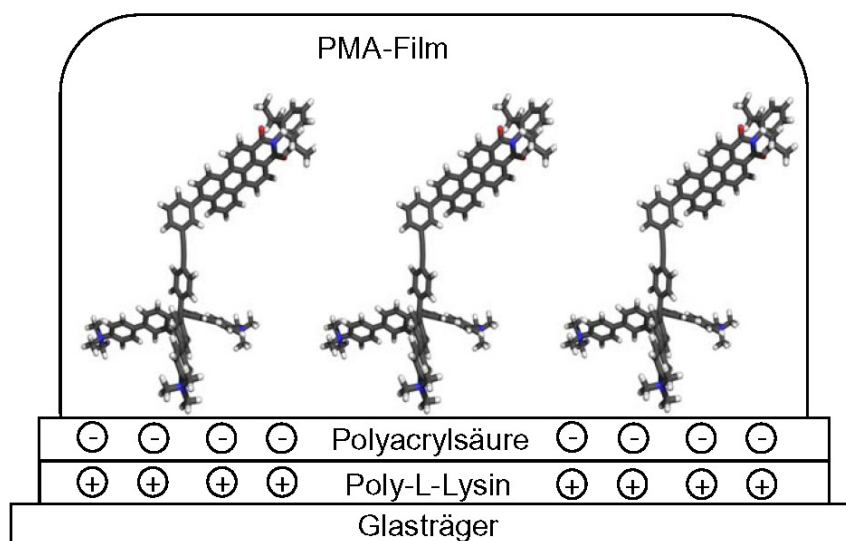
Dies lässt vermuten, dass PMA geeignet ist, die Rotation des Farbstoffes ausreichend zu verlangsamen, um sie einzelmolekülspektroskopisch nachzuweisen.

### 3.4.2 Immobilisierung der Rotormoleküle

Für die Anbindung von Molekülen an eine Oberfläche gibt es wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben mehrere Ansätze. Im Falle von **83** und **85** soll die Anbindung besonders einfach über eine elektrostatische Wechselwirkung der quaternisierten Aminogruppen mit der Substratoberfläche erfolgen. Die Messoberfläche muss hierfür zum einen negative Ladungen aufweisen und darf zum anderen die Einzelmolekülmessung nicht beeinträchtigen. Um eine wirklich senkrechte Orientierung der Moleküle zu gewährleisten, sollte die Oberfläche zusätzlich nahezu atomar glatt sein.

Glimmer, auch Mica (engl.) genannt, sind komplexe alkalihaltige Aluminiumhydroxysilikate mit wechselnden Gehalten an Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen und Fluor. Gemeinsam ist ihnen die Schichtstruktur, die dazu führt, dass sich Glimmer leicht parallel zu diesen Schichten spalten lassen, was zu nahezu atomar flachen Oberflächen führt. Zwischen den Schichten sitzen meist Kaliumionen, die nach Spaltung der Schichten leicht gegen andere positiv geladene Gruppen ausgetauscht werden können.<sup>66</sup> Zusammen mit der ausgesprochen flachen Oberfläche macht diese Eigenschaft Glimmer zu einem sehr vielversprechenden Material zur Immobilisierung der Moleküle **83** und **85**, da diese durch Austausch der Kaliumionen mit den quaternisierten Aminogruppen ideal vertikal ausgerichtet sein sollten. Ein Nachteil des Materials ist jedoch, dass es für die Einzelmolekülspektroskopie nur bedingt verwendet werden kann. Mica hat einen anderen Brechungsindex als Glas, was dazu führt, dass die anderen, auf Glas hin optimierten Teile des Mikroskops nicht mehr ideal abbilden können. Verwendet man extrem dünne Plättchen von 25 bis 50 µm Dicke, so wird eine Messung im Prinzip möglich. Für den Rotor **85** stellte sich jedoch heraus, dass die Moleküle auf Mica extrem aggregieren und es somit nicht gelingt, wirklich am einzelnen Molekül zu messen.

Als erfolgreicher Ansatz zum Immobilisieren der Moleküle **83** und **85** erwies sich der spezielle Aufbau eines Multischichtsystems aus Polyelektrolyten (Abbildung 55).<sup>67, 68</sup>



**Abbildung 55: Schematische Darstellung der schichtenförmigen Messanordnung**

Hierzu werden Glasträger zunächst sorgfältig gereinigt und anschließend in einer Ozonatmosphäre mit UV-Licht bestrahlt. Auf den so präparierten Träger wird dann eine 0,1 %ige wässrige Lösung eines positiv geladenen Polymers, Poly-L-Lysin, gebracht. Poly-L-Lysin bildet sehr dichte und flache Filme auf Glas.<sup>69</sup> Nach zwei Minuten Inkubationszeit wird mit MilliQ-Wasser gewaschen und der Träger im Argonstrom getrocknet. Auf die gleiche Art und Weise kann im Folgenden eine Schicht der negativ geladenen Polyacrylsäure aufgebracht und der Träger anschließend bei 80 °C für eine Stunde getrocknet werden.

Zum Immobilisieren von **83** und **85** werden Lösungen in MilliQ-Wasser hergestellt und auf diese Träger getropft. Nach zwei Minuten wird wiederum sorgfältig mit MilliQ-Wasser gewaschen, der Träger mit Argongas getrocknet und für einige Stunden im Vakuum bei 60 °C gelagert. Um nicht gebundenen Farbstoff zu entfernen, wird der Träger kurz in eine Chloroformlösung getaucht und wiederum getrocknet, bevor im letzten Schritt die letzte Polymerschicht aufgetragen wird. Hierzu wird eine Lösung von PMA in Chloroform auf den Träger gegeben und anschließend gewartet, bis das Lösungsmittel langsam verdunstet ist.

Für Vergleichsmessungen wird des Weiteren ein Film von **83** und **85** in PMA dargestellt, bei dem die Moleküle nicht immobilisiert sein sollten. Hierzu werden die

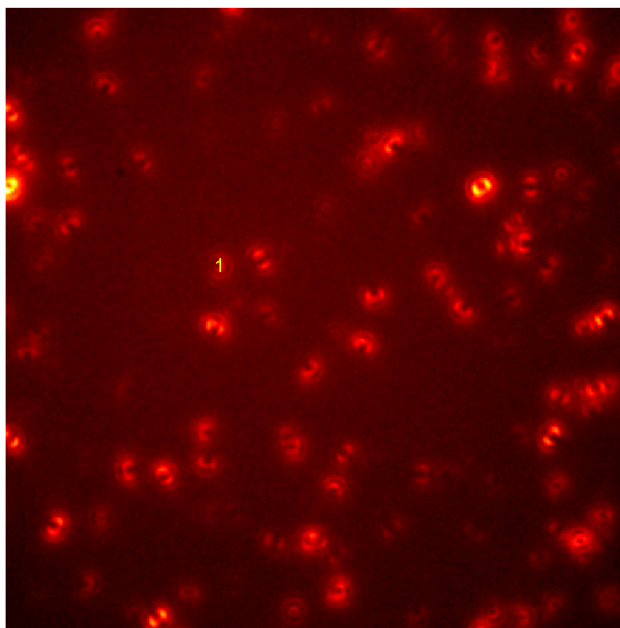


Farbstoffe in Chloroform suspendiert und nach Mischung mit der PMA-Lösung auf einem Glaträger mittels spin-coating aufgebracht.

### 3.4.3 Defokussierte Einzelmolekülspektroskopie

Bei den folgenden Messungen im defokussierten Modus wurde Anregungslicht von 532 nm verwendet. Um ein zu schnelles Ausbleichen der Farbstoffe zu verhindern wurden die Messungen unter Stickstoff durchgeführt.

Die Moleküle **85** im Multischichtsystem zeigen ein schnelles Blinken und bleichen nach einigen Minuten irreversibel aus. Die verschiedenen Schichten verursachen ein relativ hohes Untergrundrauschen und ändern zusätzlich den Brechungsindex des Objektträgers, was ebenfalls zu einer etwas schlechteren Qualität der Aufnahmen führt. Dennoch lassen sich die Fluoreszenzmuster deutlich erkennen. Abbildung 56 zeigt eine typische Aufnahme von **85** im polymeren Schichtsystem.

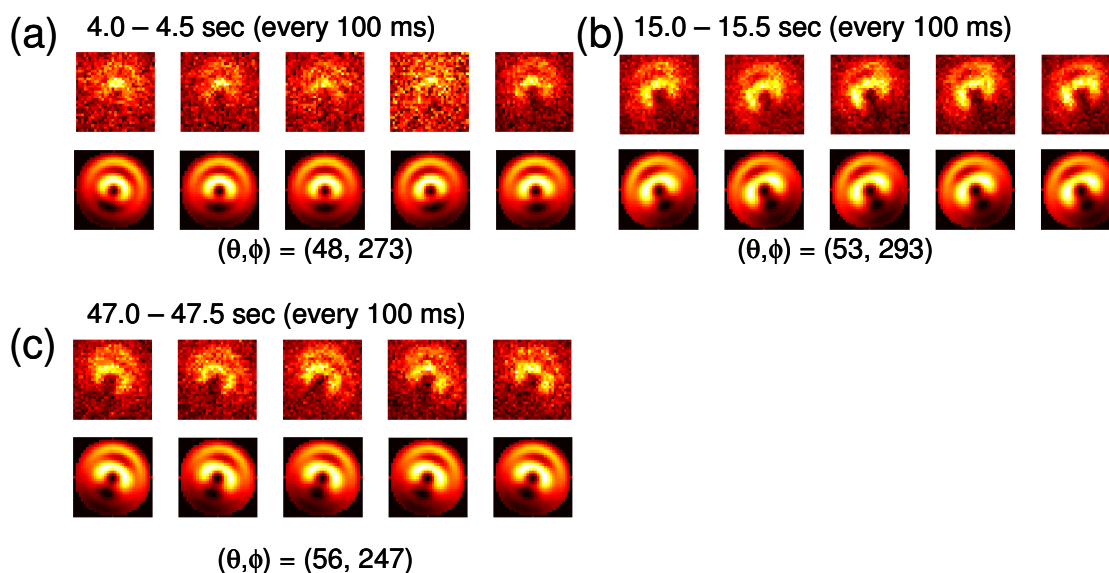


**Abbildung 56: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen von 85 unter einem PMA-Film bei Anregung mit y-polarisiertem Licht**

Die meisten Fluoreszenzmuster zeigen eine asymmetrische Form, was darauf hindeutet, dass das detektierte Dipolmoment dieser Moleküle außerhalb der Messebene liegt, wie es bei senkrechter Orientierung von **85** auf der Oberfläche erwartet wird. Wenige andere Moleküle zeigen symmetrische Muster. Dies entspricht

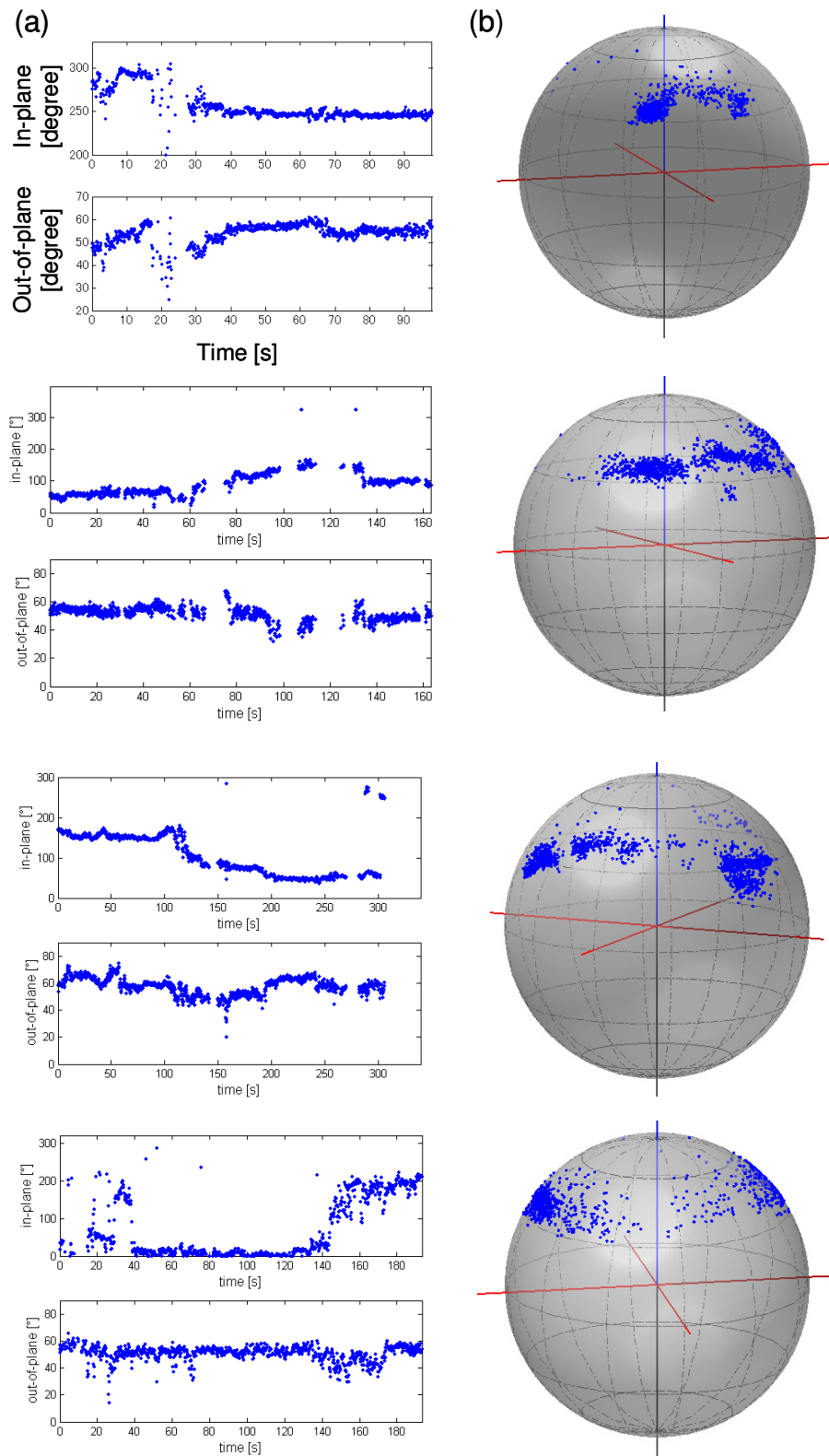
Perylenmonoimiden, die in einer Hauptebene liegen (vgl. auch berechnete Muster in Abbildung 51). Das Auftreten dieser Muster heißt nicht notwendigerweise, dass diese Moleküle nicht vollständig auf der Oberfläche immobilisiert sind, sondern ist wahrscheinlich vielmehr ein Hinweis darauf, dass die Oberfläche der Polyacrylsäure nicht atomar flach ist. Unebenheiten können trotz Wechselwirkung der drei geladenen Gruppen der Gerüststruktur mit der Polymeroberfläche zu Unterschieden in der Ausrichtung der Moleküle führen.

Verfolgt man zeitlich einzelne Moleküle, so lassen sich Veränderungen im Fluoreszenzbild erkennen. Abbildung 57 zeigt dies beispielhaft für ein Molekül, das nach 4, 15 und 47 Sekunden detektiert wurde, wobei jeweils fünf Bilder nach je 100 ms festgehalten wurden.



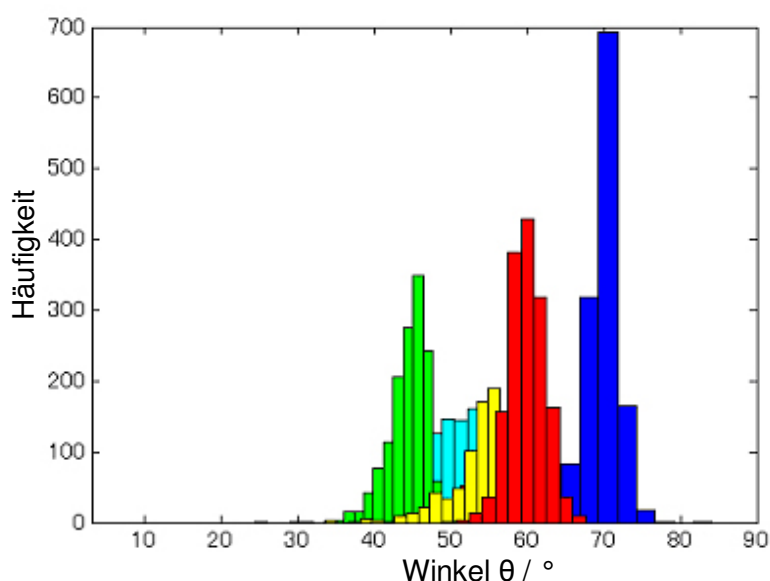
**Abbildung 57: Veränderungen des Fluoreszenzmusters eines Moleküls 85, detektiert nach 4 s (a), 15 s (b) und 47 s (c)**

Die obere Reihe zeigt die gemessenen Muster, darunter sind die korrespondierenden berechneten Muster dargestellt. Anhand dieser Muster können Werte für die Winkel  $\theta$  (Out-of-plane) und  $\phi$  (In-plane) angegeben werden. Abbildung 58 zeigt die Zeitspuren von  $\theta$  und  $\phi$  für dieses Molekül sowie für vier weitere Moleküle und die 3D-Projektionen der Molekülorientierungen. Hierbei muss man sich vorstellen, dass das äußerste Ende des Phenyimidsubstituenten die blauen Punkte verursacht.



**Abbildung 58:** Rotationsverhalten von 85; a) Orientierung des Übergangspolmoments innerhalb (in-plane) und außerhalb (out-of-plane) der xy-Ebene; b) 3D-Projektionen der Orientierungen (x- und y-Achse rot, z-Achse blau)

In allen Fällen liegt  $\theta$  in einem Bereich zwischen  $40^\circ$  und  $70^\circ$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit kommt dies der Ausrichtung von  $60^\circ$ , die man bei ideal senkrechter Orientierung der Moleküle erwartet, relativ nahe. Abbildung 59 zeigt die Verteilungen der auftretenden Winkel  $\theta$  für verschiedene Moleküle. Die Verteilungen sind relativ eng, was auf eine effektive Immobilisierung von **85** schließen lässt. Die Tatsache, dass  $\theta$  in einem Bereich zwischen  $40^\circ$  und  $70^\circ$  auftritt, kann wie oben bereits angedeutet mit der nicht ideal flachen Oberflächenbeschaffenheit erklärt werden.

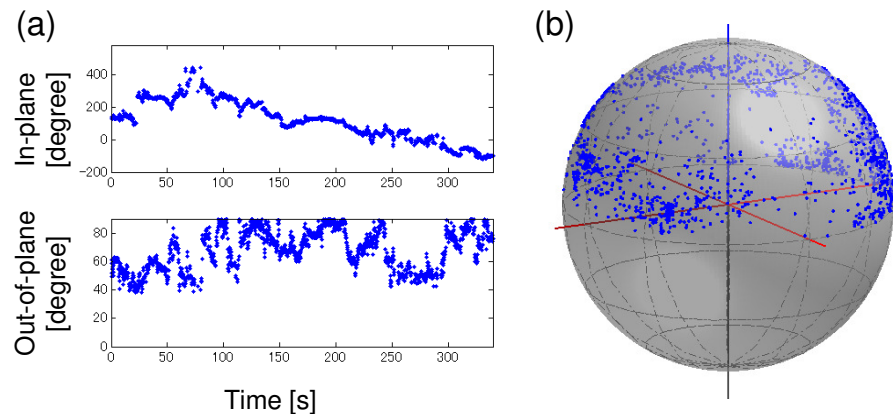


**Abbildung 59: Verteilungen des Winkel  $\theta$  für fünf unterschiedliche Moleküle 85**

$\varphi$  weist zum Teil erhebliche Sprünge auf, was beweist, dass sich der Chromophor trotz Immobilisierung umorientiert. Da  $\theta$  konstant bleibt, handelt es sich offensichtlich um eine Rotation um die z-Achse bzw. die Achse der Dreifachbindung. Die Tatsache, dass die Zeitspuren für  $\varphi$  un stetige Wechsel und keine sinusartigen Verläufe zeigen, spricht gegen eine gleichmäßige Rotation der Chromophore. Vielmehr scheinen sich die Moleküle in der Polymermatrix sprunghaft umzuorientieren. Die Tatsache, dass in den meisten Fällen drei Sprünge detektiert werden können, lässt vermuten, dass das Molekül dabei jeweils in einem der drei Energieminima wie in Abbildung 48 gezeigt verweilt.

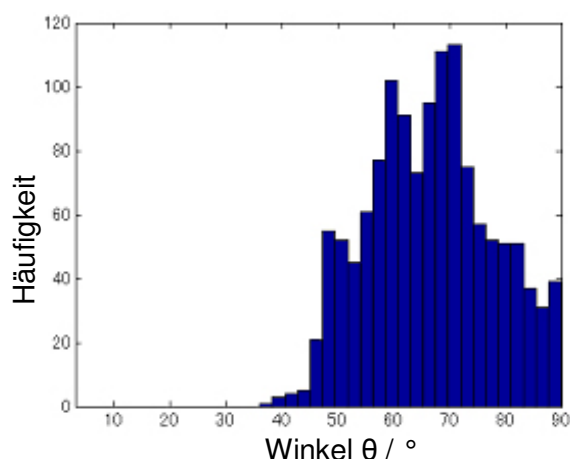
Misst man unter den gleichen Bedingungen den Glasträger, auf dem zuvor ein Film von **85** in PMA nur durch die Methode des spin-coatings aufgebracht wurde, so ergibt sich ein komplett anderes Bild. Zunächst kann man feststellen, dass die Moleküle unter

diesen Bedingungen deutlich weniger blinken und längere Lebenszeiten aufweisen. Der wesentliche Unterschied jedoch im Vergleich zur Messung im Multischichtsystem ist die Tatsache, dass die Moleküle im PMA-Film ein weniger gehindertes Rotationsverhalten zeigen. Abbildung 60 zeigt die Zeitspuren von  $\theta$  und  $\Phi$  für ein solches Molekül sowie auch hier die 3D-Projektion der Molekülorientierungen.



**Abbildung 60:** Rotationsverhalten von 85; a) Orientierung des Übergangspolmoments innerhalb (in-plane) und außerhalb (out-of-plane) der xy-Ebene; b) 3D-Projektionen der Orientierungen (x- und y-Achse rot, z-Achse blau)

Der Wert des Winkels  $\theta$  schwankt hier zwischen  $40^\circ$  und  $90^\circ$ , was man zum einem an der Zeitspur in Abbildung 60 ablesen kann, zum anderen zeigen auch die Punkte bei der 3D-Visualisierung eine größere Streuung auf der Kugeloberfläche. Auch das Histogramm in Abbildung 61 verdeutlicht noch einmal die breitere Verteilung der Winkel.  $\Phi$  zeigt insgesamt sehr viel häufiger Veränderungen im gemessenen Zeitbereich.



**Abbildung 61: Verteilungen des Winkel  $\theta$  für ein Molekül 85 im Polymerfilm ohne Immobilisierung**

Diese Beobachtungen lassen sich damit erklären, dass die Moleküle in dem PMA-Film nicht wie im Fall des Schichtsystems immobilisiert sind und nur eine intramolekulare Drehung der Perylenmonoimid-Einheit stattfinden kann, sondern zusätzlich das gesamte Molekül in der Polymermatrix rotiert. Für andere Moleküle in einem Polymerfilm wurde dieses Phänomen ebenfalls bereits einzelmolekülspektroskopisch beobachtet. So gelang es kürzlich HOFKENS et al ebenfalls mittels defokussierter Einzelmolekülspektroskopie Dynamiken in einer Polymermatrix über die Beobachtung eines Farbstoffmoleküls nachzuweisen. Hierzu wurde ein in der *bay*-Region mit Polyphenylendendronen substituiertes Perylentetracarbonsäurediimid in eine PMA-Matrix eingebettet und dessen Orientierung wie im Fall des Rotors über die gemessenen Fluoreszenzmuster ermittelt. Aus den Beobachtungen, wie sich die Moleküle im dreidimensionalen Raum umordnen, konnten Rückschlüsse auf die Veränderung der lokalen Struktur der Matrix um die Farbstoffmoleküle gezogen werden.<sup>25</sup> Dieses als Reptation des Polymers bezeichnete Phänomen wurde auf ähnliche Weise bereits 1997 von MEIXNER et al beobachtet, wobei hierbei die Nahfeld-Methode angewendet wurde und ein Rhodamin-Farbstoff als Sonde diente.<sup>70</sup>

Analoge Untersuchungen der Modellverbindung **83** sind momentan noch Gegenstand aktueller Messungen an der Universität in Leuven, so dass diese Ergebnisse bei Abschluss der Dissertation leider noch nicht vorlagen.

### 3.5 Zusammenfassung

Inspiziert durch beeindruckende Beispiele von molekularer Bewegung in der Natur ist die Detektion von Bewegung auf Einzelmolekülniveau in synthetischen Strukturen ein ehrgeiziges Ziel der heutigen Wissenschaft. Gegenstand der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten war daher die Synthese eines Konstruktes, welches sich in Einzelmolekülspektroskopieuntersuchungen als molekularer Rotor eignet.

Sowohl der dargestellte Rotor **85** als auch die Modellverbindung **83** wurden aus drei wesentlichen Teilen aufgebaut (Abbildung 62):

a) Chromophor

Als Sonde für die Rotation wurde ein Perylenmonoimiderivat gewählt. PMIs haben einerseits exzellente optische Eigenschaften und eignen sich somit sehr gut für einzelmolekülspektroskopische Studien, andererseits können sie chemisch gezielt funktionalisiert und somit definiert mit anderen Molekülen verknüpft werden. Die Acetylenstruktur diente als Verlängerung der Rotationsachse.

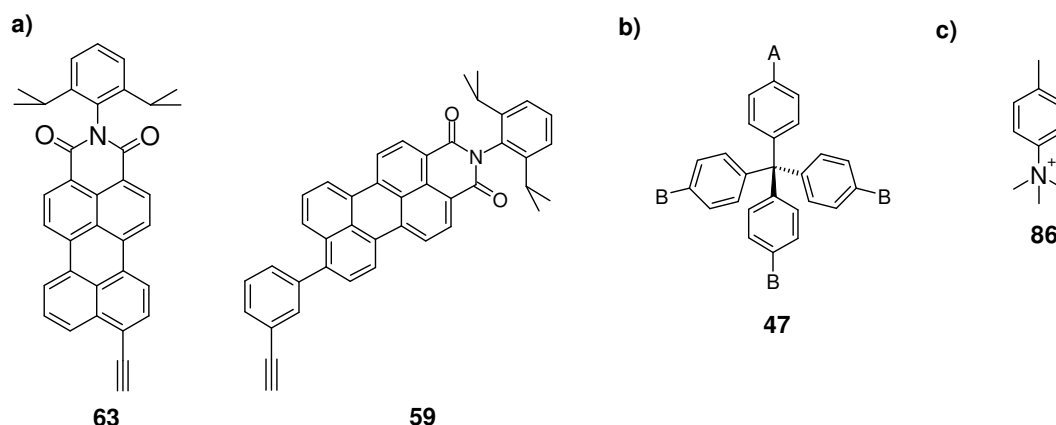
b) Gerüststruktur

Bedingt durch die tetraedrische Struktur des Tetraphenylmethans eignete sich dieser Baustein als Kern der dreibeinigen Gerüststruktur, über deren vierten Ast die Anbindung des Chromophors erfolgte.

c) Endgruppen zur Immobilisierung

Methylquaternisierte Aminogruppen wurden als stabile, positiv geladene Endgruppen zur späteren einfachen Immobilisierung auf einer negativ geladenen Oberfläche eingeführt.

Die Syntheseschritte zur Darstellung von **83** und **85** gelangen in moderaten bis sehr guten Ausbeuten, wobei alle Zwischenprodukte mit gängigen Analysemethoden vollständig charakterisiert werden konnten.



**Abbildung 62: Strukturen der verwendeten Einheiten; a) Chromophore, b) Gerüstkernel, c) Ankergruppen**

Die optische Charakterisierung von **83** und **85** erfolgte zunächst im Ensembleexperiment. Neben der im Allgemeinen schon sehr gut verstandenen Photophysik der Perylenmonoimide mussten bei der Interpretation der Ergebnisse auch ein möglicher Elektronentransfer zwischen Acetylenfunktion und Chromophor sowie der amphiphile Charakter der Moleküle berücksichtigt werden.

Die bisherigen einzelmolekülspektroskopischen Messungen konnten zeigen, dass es möglich ist, **85** auf einer Oberfläche zu immobilisieren und die Bewegung des Chromophors zu detektieren. Die Immobilisierung gelang dabei über den Aufbau eines speziellen Schichtsystems aus positiv und negativ geladenen Polyelektrolyten auf einem Glasträger, auf den der Chromophor, umgeben von einer PMA-Matrix, aufgebracht wurde. Für Vergleichsmessungen wurde der Chromophor in der PMA-Matrix ebenfalls ohne das Schichtsystem auf einem zweiten Glasträger aufgebracht. Während der ermittelte Winkel  $\theta$  (Out-of-plane) zwischen Chromophor und Messoberfläche im Falle der Polyelektrolyt-präparierten Probe in einem Bereich zwischen  $40^\circ$  bis  $70^\circ$  lag und die zu mittellnden Werte relativ enge Verteilungen zeigten, zeigte der Winkel im Falle des zweiten Glasträgers erheblich größere Verteilungen mit Werten zwischen  $40^\circ$  und  $90^\circ$ . Dies kann damit begründet werden, dass im zweiten Falle neben der intermolekularen Rotation auch eine Rotation des Gesamtmoleküls stattfindet und beweist somit die Immobilisierung der Moleküle **85** im Multischichtsystem. Der Winkel  $\varphi$ , der die Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes in der Messebene beschreibt (In-plane), zeigt in beiden Fällen sprunghafte Wechsel, was darauf hindeutet, dass es sich nicht um eine kontinuierliche Rotation handelt, sondern die Moleküle jeweils in ihren Energieminima verweilen.



Motiviert von den viel versprechenden Ergebnissen bisher, werden bereits weitere Messungen an der Universität in Leuven durchgeführt. Selbstverständlich müssen die bisherigen Ergebnisse mit denen der Modellverbindung **83** verglichen werden, für die man im Fall der Immobilisierung geometriebedingt keine Veränderung der Winkel  $\theta$  und  $\phi$  erwartet. Dies wäre ein weiterer Beweis für die erfolgreiche Anbindung und Ausrichtung der Moleküle auf der Messoberfläche. Eine Variation der Messtemperatur verändert die Viskosität der die Moleküle umgebenden Polymermatrix und erlaubt bei Erhöhung möglicherweise die Detektion einer kontinuierlichen Rotation. Durch Anlegen eines variablen, elektrischen Feldes an den Probenfilm könnte eine Steuerung der Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes und somit der Rotationsrichtung gelingen, da Perylenmonoimide ein permanentes Dipolmoment besitzen.

Das in der Einleitung entwickelte Konzept zur Darstellung eines molekularen Rotors erwies sich im Rahmen dieser Dissertation als erfolgreich. Mit der Darstellung von **85** und dessen Anbindung auf einer Oberfläche gelang erstmals die Detektion von definierter molekularer Rotation eines immobilisierten Chromophors mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie. Die hier beschriebenen Ergebnisse sind somit ein bedeutsamer Fortschritt in Hinblick auf R. P. FEYNMANS Idee eines elektrisch getriebenen Motors auf molekularer Ebene.

### **3.6 Literaturverzeichnis**

- <sup>1</sup> R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23, 22
- <sup>2</sup> P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1, 1-16
- <sup>3</sup> E. Neher, B. Sakmann, *Nature* **1976**, 260, 799-802
- <sup>4</sup> G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57-61
- <sup>5</sup> G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930-933
- <sup>6</sup> W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 2535-2538
- <sup>7</sup> E. Betzig, R. J. Chichester, *Science* **1993**, 262, 1422-1425
- <sup>8</sup> W. E. Moerner in „Single Molecule Spectroscopy“, Springer, Berlin, **2001**
- <sup>9</sup> E. Betzig, J. K. Trautman, *Science* **1992**, 257, 189-195
- <sup>10</sup> S. Nie, D. T. Chiu, R. N. Zare, *Science* **1994**, 266, 1018-1021

- <sup>11</sup> J. K. Trautman, J. J. Macklin, *Chem. Phys.* **1996**, 205, 221-229
- <sup>12</sup> M. Böhmer, J. Enderlein, *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, 20, 3, 554-559
- <sup>13</sup> S. Weiss, *Science* **1999**, 283, 1676-1683
- <sup>14</sup> K. Velonia, O. Flomenbom, D. Loos, S. Masuo, M. Cotlet, Y. Engelborghs, J. Hofkens, A. E. Rowan, J. Klafter, R. J. M. Nolte, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 560-564
- <sup>15</sup> P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2698-2728
- <sup>16</sup> C. G. Hübner, V. Ksenofontov, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 23, 10867-10870
- <sup>17</sup> G. Hinze, M. Haase, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6725-6729
- <sup>18</sup> R. Gronheid, J. Hofkens, F. Köhn, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11, 2418-2419
- <sup>19</sup> R. Gronheid, A. Stefan, M. Cotlet, J. Hofkens, J. Qu, K. Müllen, M. Van der Auweraer, J. W. Verhoeven, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4209-4214
- <sup>20</sup> S. Masuo, T. Vosch, M. Cotlet, P. Tinnefeld, S. Habuchi, T. D. M. Bell, I. Oesterling, D. Beljonne, B. Champagne, K. Müllen, M. Sauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16686-16696
- <sup>21</sup> T. D. M. Bell, S. Habuchi, S. Masuo, I. Oesterling, K. Müllen, P. Tinnefeld, M. Sauer, M. van der Auweraer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 1169-1173
- <sup>22</sup> R. A. L. Vallée, M. Cotlet, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Macromol.* **2003**, 36, 7752-7758
- <sup>23</sup> J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 333, 255-263
- <sup>24</sup> T. Vosch, J. Hofkens, M. Cotlet, F. Köhn, H. Fujiwara, R. Gronheid, K. van der Biest, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, S. Mukamel, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 24, 4643-4648

- <sup>25</sup> H. Uji-i, S. M. Melnikov, A. Deres, G. Bergamini, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, J. Enderlein, J. Hofkens, *Polymer* **2006**, 47, 2511-2518
- <sup>26</sup> T. Ha, T. A. Laurence, D. S. Chemla, S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6839-6850
- <sup>27</sup> T. Ha, J. Glass, T. Enderle, D. S. Chemla, S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 10, 2093-2096
- <sup>28</sup> S. A. Emedocles, R. Neuhauser, M. G. Bawendi, *Nature* **1999**, 399, 126-130
- <sup>29</sup> J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Science* **1996**, 272, 255-258
- <sup>30</sup> D. Patra, I. Gregor, J. Enderlein, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6836-6841
- <sup>31</sup> J. P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jimenez-Molero, J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 477-487
- <sup>32</sup> M. J. A. Tyreman, J. E. Molloy, *IEE Proc.-Nanobitechnol.* **2003**, 150, 3, 95-102
- <sup>33</sup> C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vogtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 465-476
- <sup>34</sup> N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152.
- <sup>35</sup> T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 514-522
- <sup>36</sup> X. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4540-4542
- <sup>37</sup> Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Stouse, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11, 2398-2399
- <sup>38</sup> C. E. Godinez, G. Zepeda, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4701-4707
- <sup>39</sup> S. D. Karlen, R. Oritz, O. L. Chapman, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6554-6555
- <sup>40</sup> J. Vacek, J. Michl, *PNAS* **2001**, 98, 10, 5481-5486
- <sup>41</sup> H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5091-5103
- <sup>42</sup> Y. Yao, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1968-1971
- <sup>43</sup> H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380

- <sup>44</sup> T. Weil, M. A. Abdalla, C. Jatzke, J. Hengstler, K. Müllen, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 68-79
- <sup>45</sup> R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483
- <sup>46</sup> V. Biju, M. Takeuchi, K. Umemura, M. Gad, M. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 1579-1586
- <sup>47</sup> C. F. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 9, 673-683
- <sup>48</sup> S. Nolte, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2002**
- <sup>49</sup> H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organometal. Chem.* **1975**, *93*, 259-263
- <sup>50</sup> L. Cassar, *J. Organometal. Chem.* **1975**, *93*, 253-257
- <sup>51</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470
- <sup>52</sup> C. Glaser, *Ber. dt. chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424
- <sup>53</sup> G. Eglinton, S. Galbraith, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737
- <sup>54</sup> S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630
- <sup>55</sup> M. Cotlet, S. Masuo, M. Lor, E. Fron, M. Van der Auweraer, K. Müllen, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6116-6120
- <sup>56</sup> B. Felber, F. Diederich, *Helv. Chim. Act.* **2005**, *88*, 120-153
- <sup>57</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483
- <sup>58</sup> T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510
- <sup>59</sup> T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chem Eur. J.* **2004**, *10*, 1398-1414
- <sup>60</sup> A. Herrmann, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000
- <sup>61</sup> J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1528-1531
- <sup>62</sup> C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297-5310
- <sup>63</sup> J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2004**
- <sup>64</sup> T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 24, 3752-3756
- <sup>65</sup> D. J. Plazek, C. A. Bero, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, 789-802
- <sup>66</sup> S. Miyake, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 8, 980-982

<sup>67</sup> G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232-1237

<sup>68</sup> D. Zhou, A. Bruckbauer, M. Batchelor, D.-J. Kang, C. Abell, D. Klenerman, *Langmuir* **2004**, *20*, 9089-9094

<sup>69</sup> J. Klein, P. F. Luckham, *Colloids Surf.* **1984**, *10*, 65-76

<sup>70</sup> M. A. Bopp, G. Tarrach, M. A. Lieb, A. J. Meixner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, *3*, 1423-1426

## 4 Neue Farbmittel mit Coronentetracarbonsäure-diimidgrundkörper

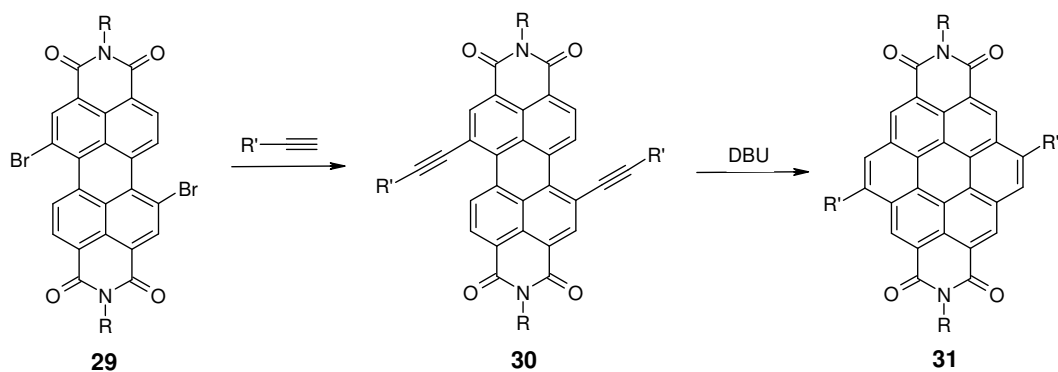
Die gezielte Variation bekannter chromophorer Systeme, die zu neuen Farbmitteln mit veränderten Eigenschaften führt, ist eine Herausforderung für den synthetisch arbeitenden Farbstoffchemiker. Ausgehend von literaturbekannten Coronendiimidfarbstoffen wird in diesem Kapitel die Synthese einer neuen Verbindungsklasse, den Dibenzocoronendiimiden, vorgestellt und deren Eigenschaften in Bezug auf Optik und Phasenverhalten diskutiert. Im letzten Unterkapitel wird die Verwendung eines Coronendiimids in Rastertunnelmikroskopie- (scanning tunneling microscopy, STM) und Rastertunnelspektroskopie-Experimenten (scanning tunneling spectroscopy, STS) beschrieben.

### 4.1 Einleitung

#### 4.1.1 Coronentetracarbonsäurediimide

##### 4.1.1.1 Synthese und Eigenschaften

Beim Umsatz von 1,7-Dibromperylentetracarbonsäureendiimiden **29** mit 1-Alkinen unter HAGIHARA-Bedingungen zur Darstellung der 1,7-Dialkynyl-PDIs **30** erhielt P. SCHLICHTING als Nebenprodukt einen gelben Farbstoff, welchen er als ein Coronentetracarbonsäurediimid **31** identifizieren konnte.<sup>1</sup> Neben dem Ziel, löslichkeitssteigernde Alkylketten in den bay-Position von Perylentetracarbonsäureimiden einzuführen, kam es offensichtlich umgehend zum Ringschluss und somit zur Ausbildung der Coronenstruktur. U. ROHR gelang es, die Synthese zur Darstellung von Coronendiimiden zu optimieren. Unter Verwendung von Triethylamin als Base der HAGIHARA-Reaktion im ersten Schritt entsteht in hohen Ausbeuten das rote Dialkynylperylendiimid **30**, welches dann unter Verwendung von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zum Coronenderivat **31** cyclisiert werden kann (Abbildung 63).<sup>2,3</sup>

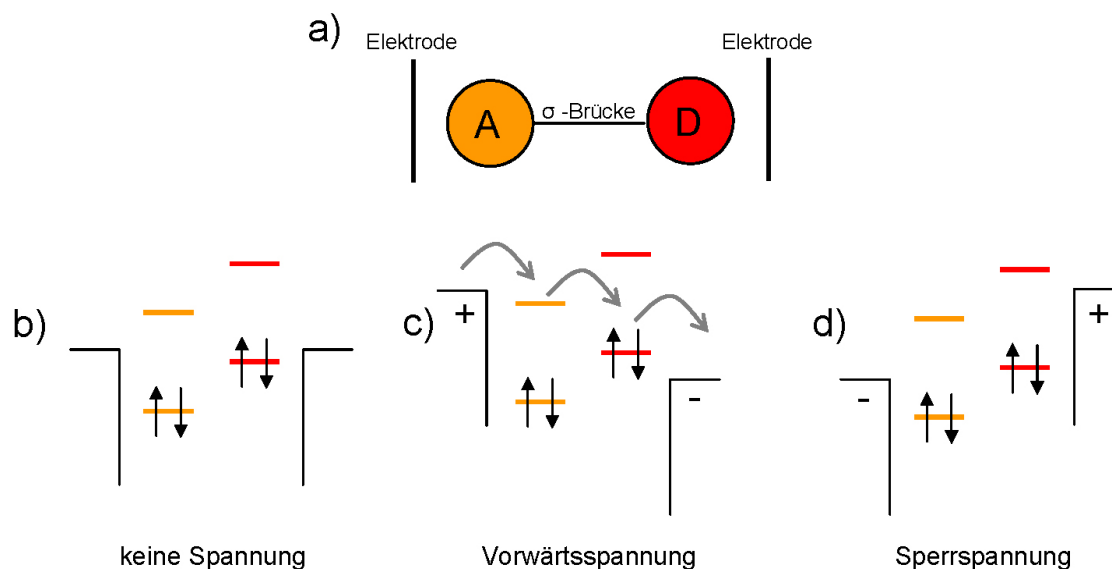


**Abbildung 63: Synthese von Coronentetracarbonsäurediimiden**

Bei den Coronendiimiden handelt es sich um intensiv gelbe Farbmittel. Diese hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu den entsprechenden Perylenderivaten entsteht durch die Veränderung der Topologie des chromogenen Systems und der damit verbundenen Änderung der Lage der Grenzorbitale im Grundgerüst (siehe auch Kapitel 4.3). Bedingt durch den Elektronenzug, den die Imidstrukturen auf den Coronengrundkörper ausüben, sind Coronendiimide wie auch Rylendiimide gute Elektronenakzeptoren. Als solche fanden sie bereits Verwendung bei Untersuchungen von Monoschichten aus polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) mittels STM und STS.<sup>4, 5</sup>

#### 4.1.1.2 Coronentetracarbonsäurediimide als Elektronenakzeptoren in STM- und STS-Messungen

1974 formulierten A. AVIRAM und M. A. RATNER die Idee eines molekularen Gleichrichters und riefen somit die Idee der Konstruktion von elektronischen Bauteilen basierend auf einzelnen Molekülen ins Leben.<sup>6</sup> Gleichrichter werden zur Umwandlung des elektrischen Wechselstroms zu Gleichstrom verwendet. Auf molekulare Gleichrichter übertragen muss ein solches Molekül also die Fähigkeit besitzen, einen Elektronentransport nur in eine Richtung zuzulassen. AVIRAM und RATNER schlugen vor, einen Donor und einen Akzeptor über eine  $\sigma$ -Elektronenbrücke wie beispielsweise eine Alkandeylkette zu verbinden. Abbildung 64 zeigt eine schematische Anordnung, in der ein solches Molekül zwischen zwei Elektroden deponiert wurde.



**Abbildung 64:** a) Schematische Darstellung eines molekularen Gleichrichters nach AVIRAM und RATNER; energetische Lage der Elektroden sowie von HOMO und LUMO des Donors und Akzeptors b) vor Anlagen einer Spannung; c) bei Vorwärtsspannung; d) bei Sperrspannung

Die Grenzorbitale des Donors liegen energetisch höher als die des Akzeptors, was sich z.B. auch in Form des kleineren Ionisierungspotentials und einer geringeren Elektronenaffinität äußert (Abbildung 64b). Beim Anlegen einer geeigneten Potentialdifferenz können Elektronen aus dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) des Donors zur Akzeptorelektrode tunneln. Das entstandene Loch kann durch einen zweistufigen Tunnelvorgang von der Gegenelektrode über das LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des Akzeptors wieder aufgefüllt werden (Abbildung 64c). Bei inverser Spannung ist ein solches Tunneln nicht möglich, so dass man innerhalb dieses vereinfachten Modells von einem Gleichrichtereffekt sprechen kann (Abbildung 64d).<sup>7</sup>

Allgemein gilt die Kombination von konjugierten Elektronendonoren und –akzeptoren als viel versprechendes Konzept zur Realisierung von elektronischen Bauteilen.<sup>8, 9, 10</sup> Ein tiefes Verständnis solcher Mischphasen auf makroskopischer, aber auch auf molekularer Ebene ist daher ein Ziel aktueller Forschung.

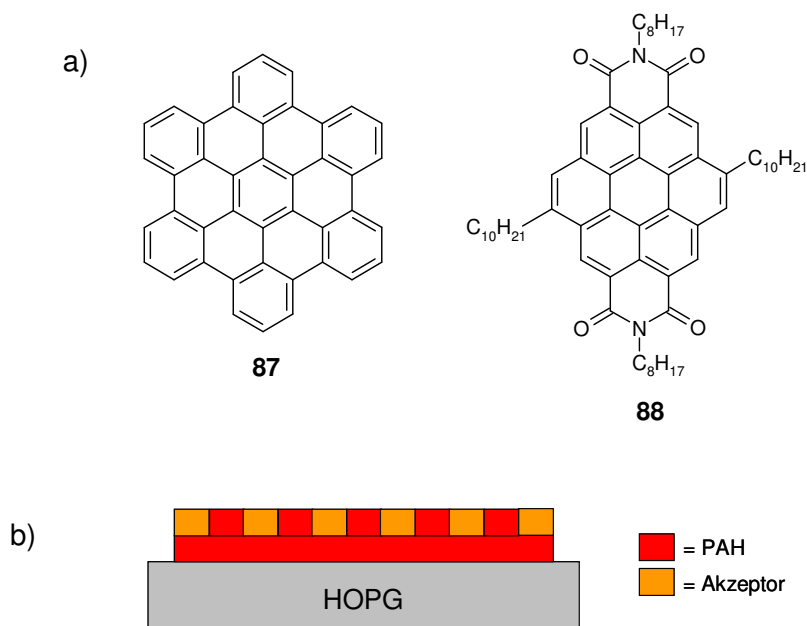
Eine kombinierte Anwendung von Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy STM) und Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy STS) ermöglicht das Aufzeichnen von Strom-Spannungs-Kurven für einzelne Moleküle in Monolagen oder für Molekülstapel in Doppelschichten, wobei gleichzeitig die



Moleküle und ihre Umgebung hoch aufgelöst visualisiert werden können. Im STM-Experiment wird die Mikroskopspitze über die auf einem leitfähigen Substrat absorbierte Schicht der Probe geführt und an jedem Punkt die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass Elektronen zwischen der Spitze und dem Substrat tunneln. Die ermittelten Tunnelwahrscheinlichkeiten können dann ausgewertet und mit einer Topologie der Monoschicht korreliert werden. Zusammen mit den Strom-Spannungskurven aus den STS-Messungen lassen sich so detaillierte Informationen über die lokale Zustandsdichte der Moleküle gewinnen.<sup>11</sup>

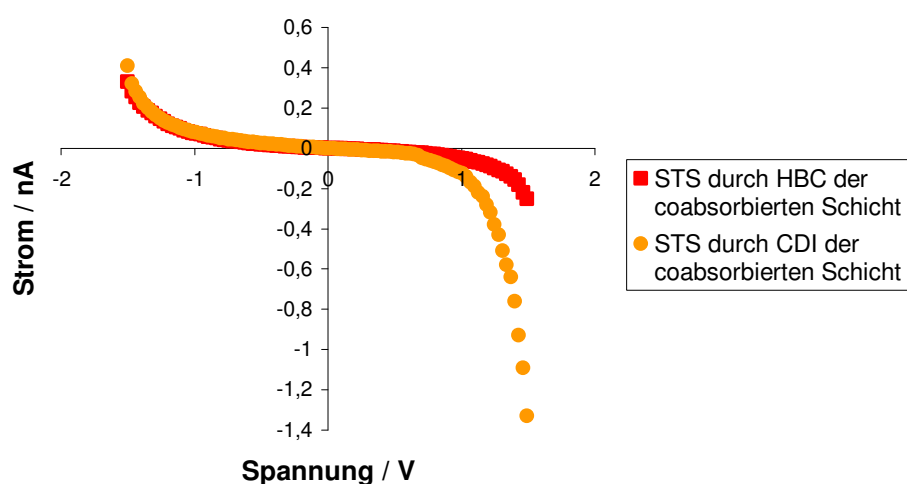
In der Gruppe von J. R. RABE an der Humboldt-Universität in Berlin wurde auf diese Weise z. B. das resultierende Schichtsystem eines 1:1-Gemischs aus Hexa-*peri*-hexabenzocoronens (HBC, **87**) als Donor und dem Coronentetracarbonsäurediimid **88** als Akzeptor studiert.<sup>4</sup> Die Deposition der Moleküle auf HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) erfolgte durch Selbstorganisation der Moleküle aus Lösung. Im Gegensatz zur Deposition des reinen HBCs, welches nur in heißem Trichlorbenzol ausreichend löslich war, war die Löslichkeit des Donors hier bereits bei Raumtemperatur hoch genug, um Monolagen auszubilden. Vermutlich tritt eine angestrebte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in Konkurrenz zum Aggregieren der elektronenreichen PAHs untereinander, was zum Aufbrechen der PAH-Cluster und somit zur Erhöhung der Löslichkeit führt.

Im STM-Experiment wird das Ausbilden einer Doppelschicht an der Flüssig-Fest-Phasengrenze beobachtet, wobei die untere Schicht als reine Monolage des Donors mit hexagonaler Überstruktur identifiziert werden kann. In der zweiten Schicht darüber lassen sich in STM-Aufnahmen zusätzliche Spots identifizieren, die den Coronendiimidmolekülen zugeordnet werden. Abbildung 65 zeigt einen solchen Schichtaufbau schematisch, bei dem die untere Schicht nur aus PAHs gebildet wird und darüber eine koabsorbierte Schicht von PAH und Akzeptor liegt. Über die Ursache für diese spezielle Topologie der Schichten kann bisher nur gemutmaßt werden. Offensichtlich scheint jedoch die Symmetrie der Moleküle eine Rolle zu spielen: Moleküle mit höherer Symmetrie haben eine größere Tendenz, geordnete Monolagen auf HOPG zu bilden als weniger symmetrische Verbindungen.



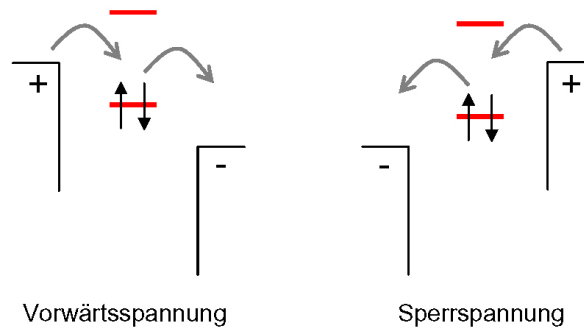
**Abbildung 65:** a) Strukturformeln von 87 und 88; b) Schematischer Aufbau der Schichten eines Gemischs von PAH und CDI auf HOPG

Die Graphen der STS-Messungen unterscheiden sich je nach Position der Messspitze erheblich. So zeigt beispielsweise die Strom-Spannungs-Kennlinie durch das aromatische Grundgerüst eines HBCs in der oberen Schicht des Systems aus Abbildung 65b einen wesentlich symmetrischeren Verlauf als die Kurve bei entsprechender Messung durch ein Akzeptormolekül.<sup>5</sup>



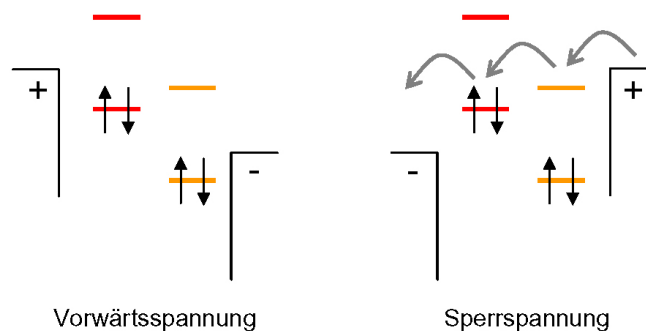
**Abbildung 66:** STS durch HBC (rot) und CDI (orange) der coabsorbierten Schicht aus Abbildung 65b

Dies steht in Einklang mit dem von AVIRAM und RATNER entworfenen Bild eines molekularen Gleichrichters: Stehen zum Tunneln zwischen den beiden Elektroden nur die Grenzorbitale des Donors zur Verfügung, so unterscheidet sich der Tunnelstrom bei positiven und negativen Spannungen nur wenig, so dass hier kein Gleichrichtereffekt auftritt (Abbildung 67).



**Abbildung 67:** Schematische Darstellung der energetischen Lagen von Elektroden und Donorgrenzorbitalen bei unterschiedlichen Spannungen

Im Fall von Donor und Akzeptor hingegen wird aufgrund der Lage der Orbitale ein stärkerer Anstieg des Strombetrages bei positiver Potentialdifferenz erwartet (Abbildung 68).<sup>12</sup>



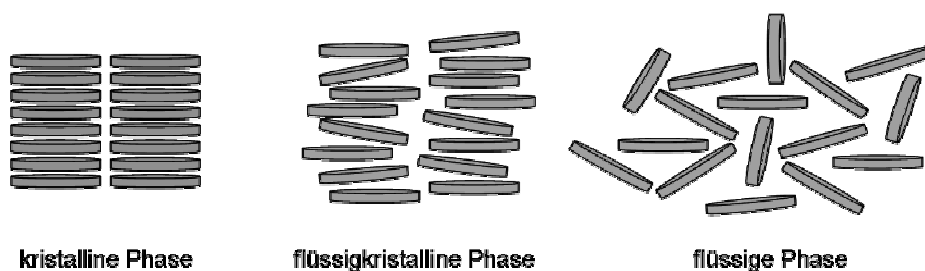
**Abbildung 68:** Schematische Darstellung der energetischen Lagen von Elektroden und Donor- sowie Akzeptorgrenzorbitalen bei unterschiedlichen Spannungen

Dieses sehr vereinfachte Modell konnte bisher jedoch nicht weiter untermauert werden, da es weder gelang, eine reine Akzeptormonolage zu vermessen noch gelang der

Aufbau eines inversen Schichtsystems, in dem der Akzeptor unten und der Donor darüber orientiert vorliegt. Im letzteren Fall würde man entsprechend einen steileren Anstieg des Stroms bei negativer Spannung erwarten. Beide Messungen sind nötig, um sie mit den bisher gemachten Beobachtungen zu vergleichen und das oben beschriebene Modell für den vorliegenden Fall zu verifizieren.

### 4.1.2 Phasenverhalten von Tetracarbonsäurediimiden

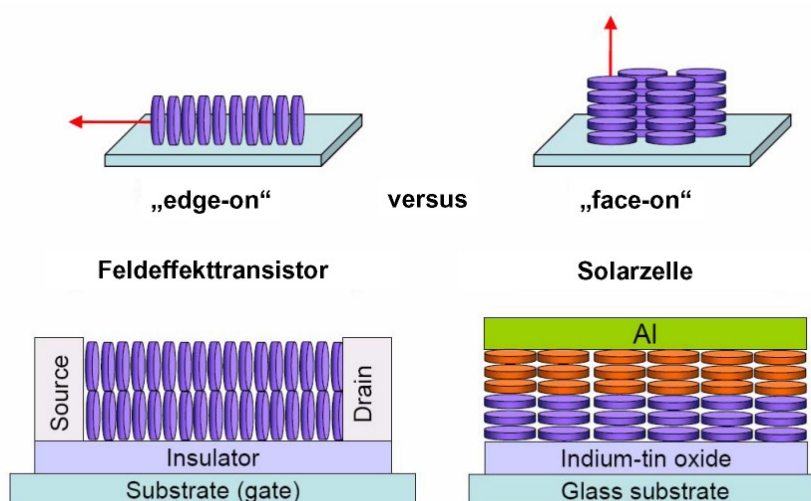
In Abhängigkeit von ihrer Substitution können Rylene- und Coronentetracarbonsäurediimide in bestimmten Temperaturbereichen sogenannte Mesophasen ausbilden. Mesophasen kommen durch supramolekulare Selbstorganisation von Molekülen zustande, die dadurch Membranen, Micellen, Vesikel oder, wie im Fall der Tetracarbonsäurediimide, flüssigkristalline Phasen bilden können. Als flüssigkristallin bezeichnet man einen Phasenzustand, der sowohl Eigenschaften flüssiger (Mobilität, Viskosität) als auch kristalliner Phasen (optische und elektrische Anisotropie) zeigt (Abbildung 69).



**Abbildung 69: Strukturmodelle für eine kristalline, flüssigkristalline und flüssige (isotrope) Phase**

Abhängig von der Molekülgeometrie unterscheidet man kalamatische Phasen, die von stäbchenförmigen Molekülen gebildet werden und diskotische Phasen, die durch die Orientierung scheibenförmiger Moleküle entstehen. Das Phänomen der Flüssigkristallinität wurde bereits 1888 von F. REINITZER entdeckt,<sup>13</sup> die erste diskotische Phase aus einem Hexaalkanoyloxybenzol wurde 1977 von S. CHANDRASEKHAR beschrieben.<sup>14</sup> Diskoten haben meist ein starres, aromatisches Grundgerüst, an das flexible Seitenketten gebunden sind. Durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Grundkörper auf der einen Seite und eine angestrebte Mikroseparation zwischen starrem Grundkörper und flexiblen Ketten auf der anderen

Seite kommt es zur Selbstorganisation der Moleküle in Form von Kolumnen.<sup>15</sup> Bei der Ausrichtung von Kolumnen in flüssigkristallinen Phasen auf einer Oberfläche lassen sich zwei Fälle klassifizieren: ordnen sich die Moleküle parallel zur Substratoberfläche an, so spricht man von „face-on“, den Fall der senkrechten Orientierung bezeichnet man als „edge-on“. Wie sich die Moleküle anordnen, hängt von der Größe des aromatischen Grundgerüsts sowie den Seitenketten ab.<sup>16</sup> Durch das Überlappen der  $\pi$ -Orbitale entstehen Energiebänder vergleichbar denen in anorganischen Halbleitern.<sup>17</sup> Der somit mögliche Ladungstransport entlang der Kolumnen macht flüssigkristalline Phasen zu viel versprechenden Materialien in optoelektronischen Bauteilen.<sup>18</sup> Dabei ist beispielsweise im Fall von Feldeffekttransistoren (FETs) eine „edge-on“-Ausrichtung der Moleküle erforderlich, wohingegen für die Eignung in Solarzellen eine „face-on“-Orientierung nötig ist (Abbildung 70). Die Funktionsweise beider Bauteile wird in den Kapiteln 5 (FET) und 6 (Solarzelle) kurz beschrieben.



**Abbildung 70:** Schematische Darstellung einer „edge-on“-Orientierung von Molekülen in einem Feldeffekttransistor und einer „face-on“-Orientierung in einer Solarzelle

Vor allem für das Phasenverhalten von Perylentetracarbonsäurediimiden sind Beispiele in der Literatur beschrieben. Die Einführung von flexiblen Alkylketten erfolgt über die Imidstruktur, wobei diese entweder direkt eine Alkylkette trägt oder durch ein 3,4,5-Trialkylphenyl substituiert ist.<sup>19, 20, 21</sup> Die Alkylketten können sowohl unverzweigt als auch verzweigt sein. Darüber hinaus sind auch die flüssigkristallinen Eigenschaften von phasenbildenden Polyoxyethylenimid- und Alkylaminimid-substituierten sowie von

in der Imidstruktur perfluorierten Derivaten beschrieben.<sup>22, 23, 24</sup> Art und Länge der Alkylketten haben einen wesentlichen Einfluss auf die Isotropisierungstemperatur sowie die Löslichkeit und steuern somit die Verarbeitbarkeit der Verbindungen.<sup>25, 26</sup> Die Größe des aromatischen  $\pi$ -Systems beeinflusst ebenfalls maßgeblich den Temperaturbereich der Mesophase sowie die Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der Kolumnen.<sup>27</sup> Perylentetracarbonsäurediimide zeigen eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit als die korrespondierenden Naphthalintetracarbonsäurediimide.<sup>28, 29</sup>

### 4.1.3 Motivation zur Darstellung von Coronentetracarbonsäurediimiden und Dibenzocoronentetracarbonsäurediimiden

Die photochemische Stabilität der Coronendiimide ist geringer als die der äquivalenten Perylene. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die aromatische Bindung zwischen der 5- und 6-Position sowie der 11- und 12-Position zum Teil noch Doppelbindungscharakter hat, was dazu führt, dass die Bindungen reaktiver als die anderen aromatischen Bindungen sind. Das vollständige Einbetten der Bindung in ein aromatisches System sollte zu einer Steigerung der Stabilität führen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher Dibenzocoronenderivate synthetisiert werden und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Hierbei steht zunächst die optische Charakterisierung der neuen Farbstoffklasse im Vordergrund. Da nach wie vor ein Bedarf an phasenbildenden Farbstoffen für optoelektronische Anwendungen besteht, sollen die Dibenzocoronendiimide anschließend auf ihr Phasenverhalten hin untersucht werden. Ein Vergleich mit analog substituierten Coronen- und Perylentetracarbonsäurediimiden ermöglicht ein tieferes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Selbstorganisation und Struktur der Moleküle.

Auf dem Weg zur Verwirklichung von elektronischen Bauteilen auf molekularer Ebene stellt das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Donor- und Akzeptormolekülen einen wichtigen Schritt dar. In früheren Arbeiten ist es gelungen, ein Schichtsystem bestehend aus einer Monolage eines Donors und einer darüber liegenden Mischlage von Donor und Akzeptor mittels STM zu visualisieren. STS-Messungen an dieser Doppelschicht zeigten unterschiedliche Strom-Spannungs-Charakteristiken je nach Position der Messspitze und wurden vor dem Hintergrund eines Gleichrichtereffektes diskutiert. Eine vollständige Interpretation der Beobachtungen war bislang jedoch nicht möglich, da wichtige Vergleichsmessungen

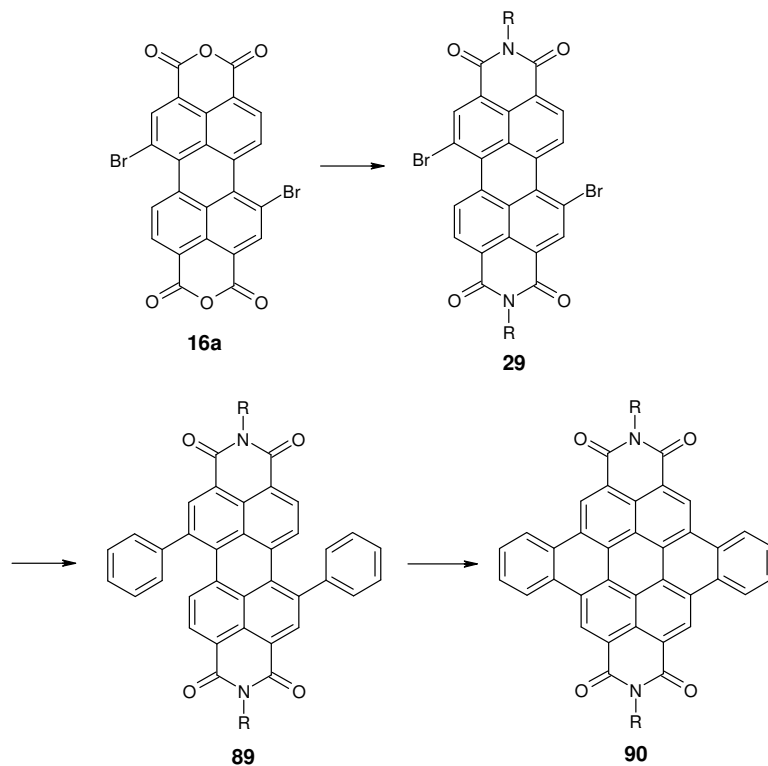
fehlten. Ziel war daher die Synthese des Coronentetracarbonsäurediimids **88** und dessen Orientierung auf HOPG als Reinsubstanz sowie das Darstellen eines zu Abbildung 65b inversen Schichtsystems, in dem eine Mischlage von Donor und Akzeptor auf einer Monolage des Akzeptors orientiert vorliegt (Abbildung 71).



**Abbildung 71:** Schematischer Aufbau der Schichten eines Gemischs von PAH und Akzeptor auf HOPG, wobei der Akzeptor die untere Lage bildet

#### 4.1.4 Synthesestrategie

Die Darstellung von Coronendiimiden ist bereits in der Literatur beschrieben und kann analog durchgeführt werden.<sup>30</sup> Abbildung 72 zeigt den schematischen Synthesepfad zur Darstellung der Dibenzocoronenderivate.



**Abbildung 72:** Geplanter Syntheseweg zur Darstellung eines Dibenzocoronendiimids

Sowohl die Darstellung des Dibromperylendianhydrids **16a** als auch die der Dibromperylendiimide **29** ist in der Literatur beschrieben.<sup>30, 31, 32</sup> Die Einführung der Phenylsubstituenten in die *bay*-Region des Perylendiimids soll unter SUZUKI-Bedingungen erfolgen. Für die sich anschließende Cyclisierung zum Dibenzocoronenderivat **90** müssen geeignete Bedingungen gefunden werden. Bei Cyclodehydrierungen zur Darstellung von Rylenfarbstoffen werden im Wesentlichen zwei Methoden angewendet. Baseninduzierte Cyclisierungen gelingen in Anwesenheit von elektronenziehenden Substituenten, wie beispielsweise den Imidstrukturen, durch die die Abstraktion eines Protons mittels einer starken Base möglich ist. Durch nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars an einem benachbarten Kohlenstoffatom kommt es unter oxidativen Bedingungen zur Abspaltung eines Protons am angegriffenen Zentrum und somit zur C-C-Bindungsknüpfung.<sup>33, 34, 35</sup> Fehlen diese elektronenziehenden Gruppen, so kann eine Fusion unter Verwendung von Aluminium- oder Eisentrichlorid gelingen.<sup>36</sup> Der Mechanismus dieser Ringschlussreaktion ist nach wie vor nicht ganz aufgeklärt, man vermutet jedoch ein Radikalkation als Zwischenprodukt.<sup>37</sup>

## 4.2 Synthese

### 4.2.1 Synthese und Charakterisierung eines Dibenzodiarylcoronenderivates

Das Dibromperylendianhydrid kann durch Bromierung des kommerziell erhältlichen Perylendianhydrids dargestellt werden, wobei zwei Isomere entstehen können: das 1,7-disubstituierte Derivat **16a** sowie das 1,6-Dibrom-PDA **16b** (Abbildung 73).<sup>31</sup>

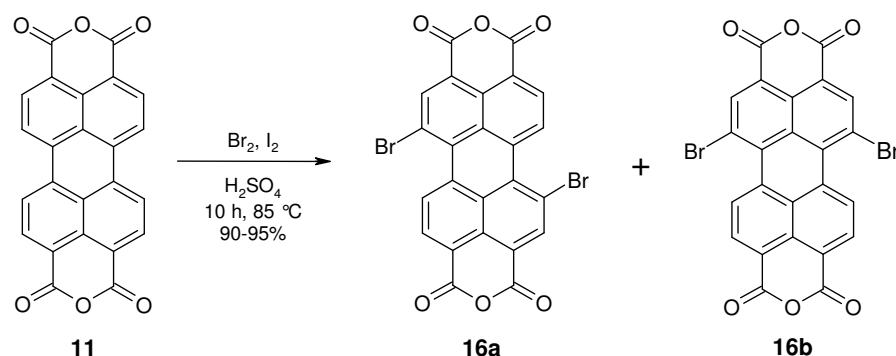


Abbildung 73: Bromierung von Perylendianhydrids **11**



Das Verhältnis der beiden Isomeren hängt stark von den verwendeten Bromierungsbedingungen ab. Gibt man die gesamte Brommenge bei 85 °C schnell zu und lässt neun Stunden nachrühren, so entsteht ein Gemisch der beiden Isomeren, die jeweils einen Anteil von etwa 50% ausmachen. Tropft man die gleiche Brommenge jedoch über einen Zeitraum von sechs Stunden langsam zu und rührt anschließend weitere vier Stunden nach, so entsteht zu fast 95% nur eines der beiden Isomeren. In beiden Fällen wird in 96 %iger Schwefelsäure, in Gegenwart von Iod und bei guter Rückflusskühlung bromiert.<sup>38</sup> Die Ausbeuten der Reaktionen liegen bei 90 – 95% der Theorie.

In Abbildung 74 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden unterschiedlichen Isomerengemische dargestellt. Im oberen Spektrum, das das Produktgemisch nach schneller Bromzugabe zeigt, treten bei  $\delta = 8.92$  ppm bzw.  $\delta = 8.91$  ppm zwei Singulets auf, die den Protonen a bzw. a' entsprechen. Für die Wasserstoffe in den Positionen b und c bzw. b' und c' würde man jeweils ein Dublett erwarten. Sowohl bei  $\delta = 9.55$  ppm als auch bei  $\delta = 8.70$  ppm erkennt man jedoch jeweils zwei überlagernde Dubletts. Der Intensitätsvergleich der doppelt auftretenden Signale zeigt, dass es sich in etwa um eine 1:1-Mischung der beiden Isomere handelt.

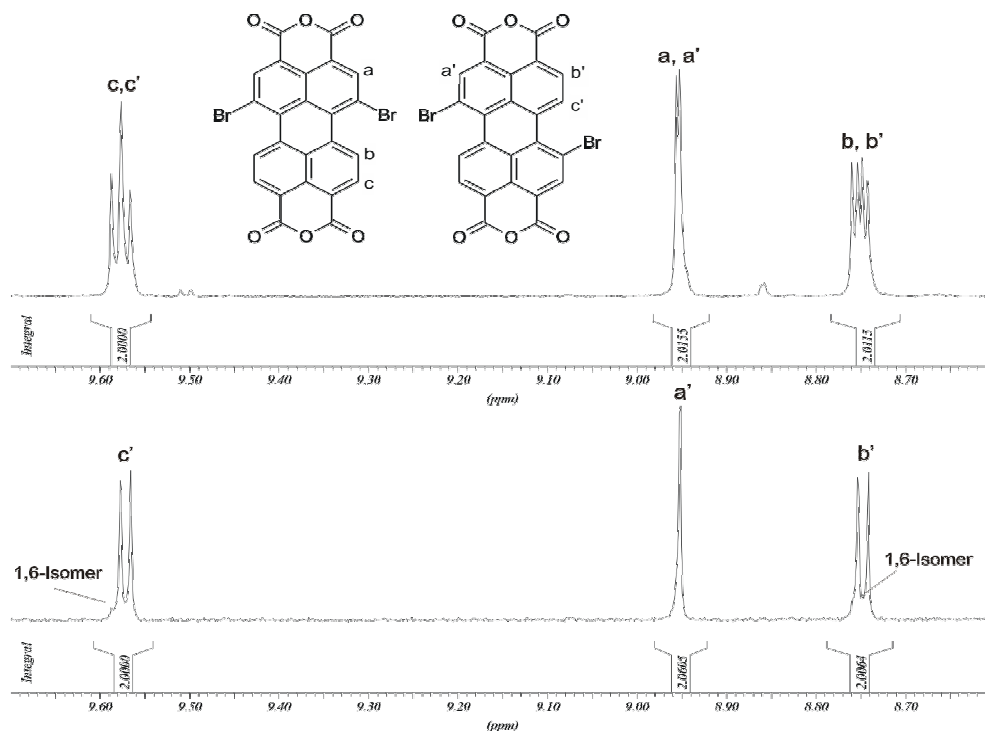
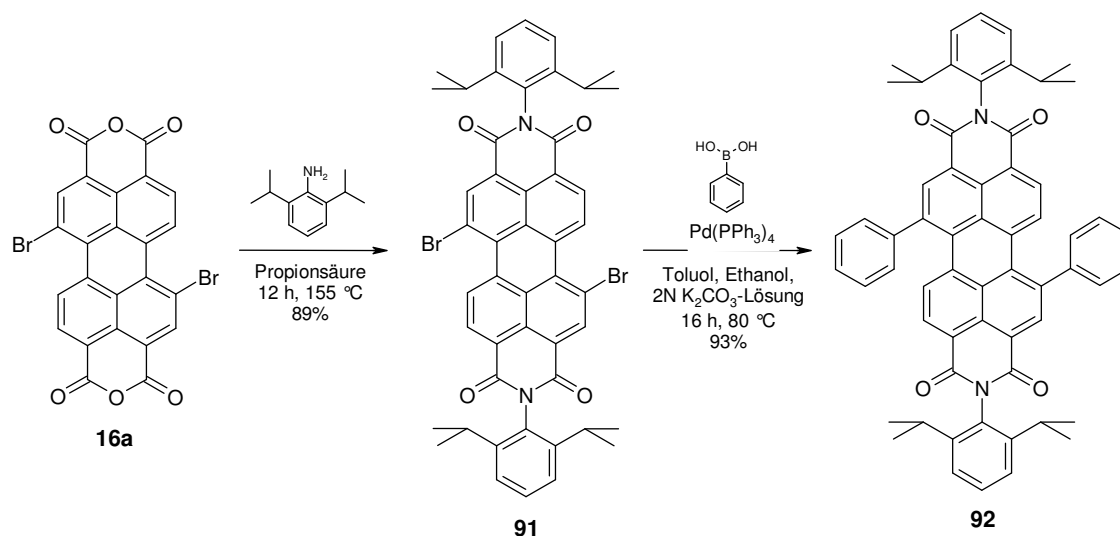


Abbildung 74: 700 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von unterschiedlichen Gemischen aus 16a und 16b (LM = C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K)

Im Spektrum des zu 95% reinen Isomeren erkennt man wie erwartet nur ein Singulett bei  $\delta = 8.91$  ppm für a und zwei Dubletts bei  $\delta = 9.53$  ppm und  $\delta = 8.71$  ppm für b und c. Allerdings erkennt man auch hier im Bereich der Dubletts Spuren des anderen Isomeren, dessen Gehalt aufgrund der Signalintensitäten auf etwa 5% geschätzt wird.

Durch vollständige Trennung der beiden Isomeren nach Imidisierung mit Cyclohexylamin durch Kristallisation gelang es der Gruppe von F. WÜRTHNER mittels Röntgenkristallographie nachzuweisen, dass es sich hierbei um das 1,7-Isomere handelt.<sup>39</sup> Für alle folgenden Experimente wird eine Mischung mit dem Isomerenverhältnis von mindestens 95 zu 5 verwendet, welches der Einfachheit wider besseren Wissens als reines 1,7-Isomer 16a behandelt wird.

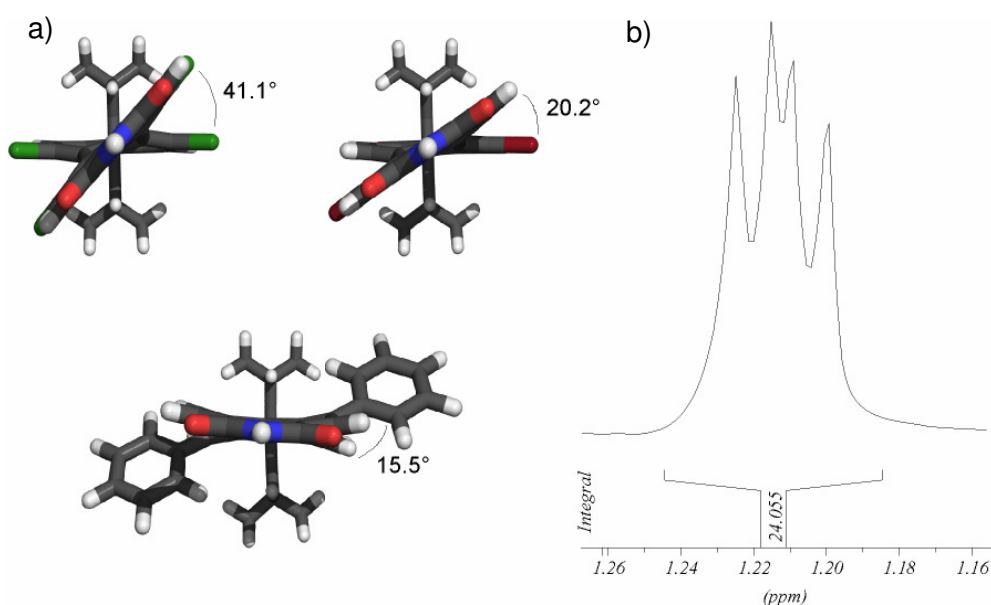
Die Imidisierung von **16a** erfolgte analog der Literatur durch Umsatz mit 2,6-Diisopropylphenylamin in Propionsäure und liefert in guten Ausbeuten von über 80% das Perylendiimid **91** (Abbildung 75).<sup>30</sup>



**Abbildung 75: Synthese des Diphenyl-Perylentetracarbonsäurediimis 92**

Bei Betrachtung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **91** fällt auf, dass die Methylgruppen der *iso*Propylsubstituenten in Form von zwei deutlich unterscheidbaren Dubletts erscheinen (Abbildung 76). Dies ist auf die Planchiralität von *bay*-substituierten Perylenderivaten zurückzuführen: durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie z.B. zwei Bromatomen oder vier Chlor- bzw. Phenoxyfunktionen in der *bay*-Region, kommt es zu einer repulsiven Wechselwirkung der Substituenten. Der

Chromophorgrundkörper weicht dieser durch eine Verdrillung aus. Der Verdrillungswinkel zwischen den beiden Naphthalineinheiten hängt vom Raumbedarf der Substituenten ab.<sup>40</sup> In Abbildung 76 sind die berechneten 3D-Strukturen eines Dibrom-, eines Tetrachlor- und eines Diphenyl-PDIs abgebildet, wobei zur besseren Übersichtlichkeit nur eine Imidstruktur gezeigt ist. Bedingt durch die Verdrillung befinden sich die Methylgruppen der *iso*Propylgruppen in chemisch verschiedenen Umgebungen und erscheinen somit bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Misst man das Spektrum bei höheren Temperaturen, so gibt es einen sog. Koaleszenzpunkt, an dem beide Dubletts zu einem breiten Signal zusammenfließen ehe sie bei weiterer Temperaturerhöhung ein scharfes Dublett ausbilden. Durch die Temperaturerhöhung wurde dem System dann soviel Energie zugeführt, dass ein Durchschwingen der Naphthalineinheiten stattfindet und die Methylgruppen auf der Zeitskala der Messung chemisch äquivalent werden.<sup>41</sup>



**Abbildung 76:** a) Geometrioptimierte Strukturen eines Tetrachlor-, Dibrom- und des Diphenyl-PDIs **91**; b) 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **91** (LM = CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

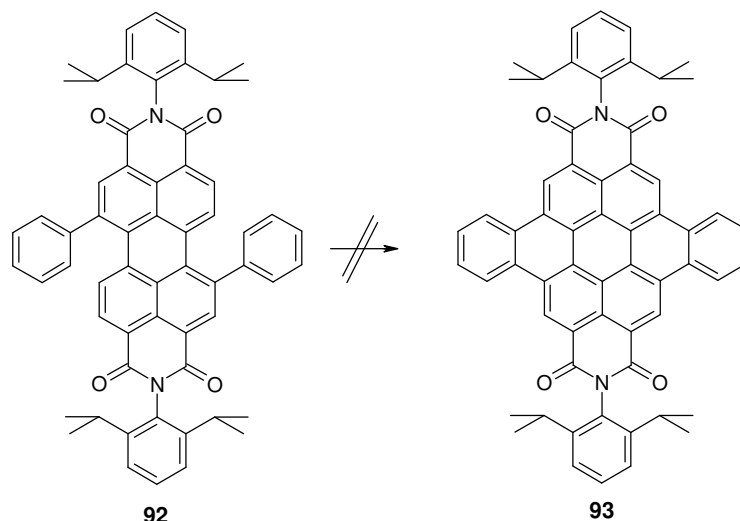
Die Reaktion von **91** mit Phenylboronsäure unter Suzuki-Bedingungen liefert das Diphenylperylendiimid **92**, welches nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie in hoher Ausbeute von 95% gewonnen werden kann.

Die Identität der Verbindung **92** kann sowohl durch den Molekülionenpeak bei  $m/z = 860.5$  (ber.  $863.08 \text{ g mol}^{-1}$ ) im FD-Massenspektrum als auch NMR-spektroskopisch

bewiesen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt alle erwarteten Signalgruppen für die Struktur von **92**. Das  $^{13}\text{C}$ -Spin-echo-NMR-Experiment ergibt ebenfalls in Übereinstimmung mit der erwarteten Struktur zwölf Signale für quarternäre aromatische Kohlenstoffatome, acht für ternäre sowie die Signale des Methin- und des Methylkohlenstoffatoms der *iso*Propylgruppen. Das Absorptionsmaximum von **92** liegt bei 555 nm, was einer bathochromen Verschiebung des Maximums um etwa 30 nm im Vergleich zur Vorstufe **91** entspricht. Diese Verschiebung ist zum einen mit der Vergrößerung des Systems durch die beiden Phenylsubstituenten zu begründen, zum anderen führt auch die stärkere Verdrillung des Molekülgrundkörpers zu einer Rotverschiebung.

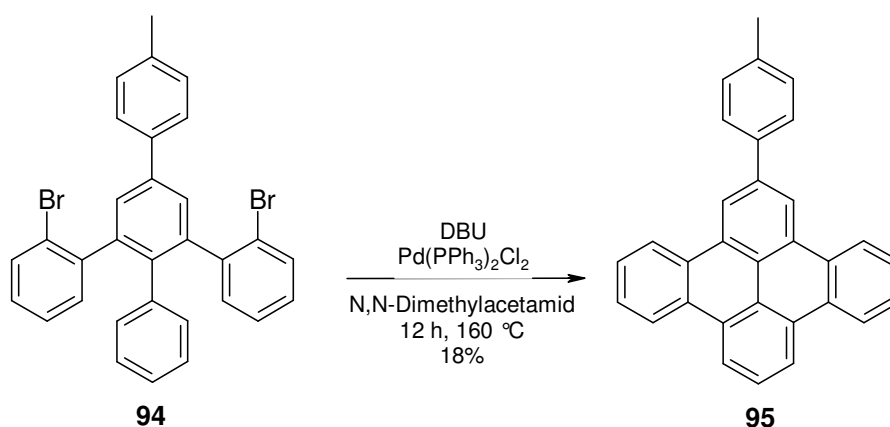
Bei der Synthese von ausgedehnten polyaromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Cyclodehydrierungsreaktion von Oligophenylenen oft der letzte und entscheidende Schritt. R. SCHOLL und C. SEER berichten 1910 von der intramolekularen Fusion eines 1,1'-Binaphthyls zum Perylen unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid und Sauerstoff als Oxidationsmittel.<sup>42</sup> Das Prinzip dieser Reaktion nutzte 1960 auch P. KOVACIC für die intermolekulare Polymerisation von Benzol zu Poly-*para*-Phenylen.<sup>43</sup> Er optimierte die Reaktion durch Verwendung von Kupferchlorid anstelle des Sauerstoffs. Der Einsatz von Eisentrichlorid anstelle des Kupfertrichlorids als schwächere Lewis-Säure macht die Verwendung eines zusätzlichen Oxidationsmittels überflüssig, da dessen Oxidationspotential für die Bindungsknüpfung gewöhnlich ausreicht.<sup>44</sup>

Die Fusion von **92** zum Dibenzocoronendiimid **93** gelingt weder unter klassischen SCHOLL-Bedingungen in Dichlormethan oder Chlorbenzol noch bei Verwendung von Eisentrichlorid in Dichlormethan oder Nitromethan (Abbildung 77). Bei Raumtemperatur bleibt das Edukt im Wesentlichen erhalten, während bei höheren Temperaturen von bis 100 °C das Startmaterial zersetzt wird.



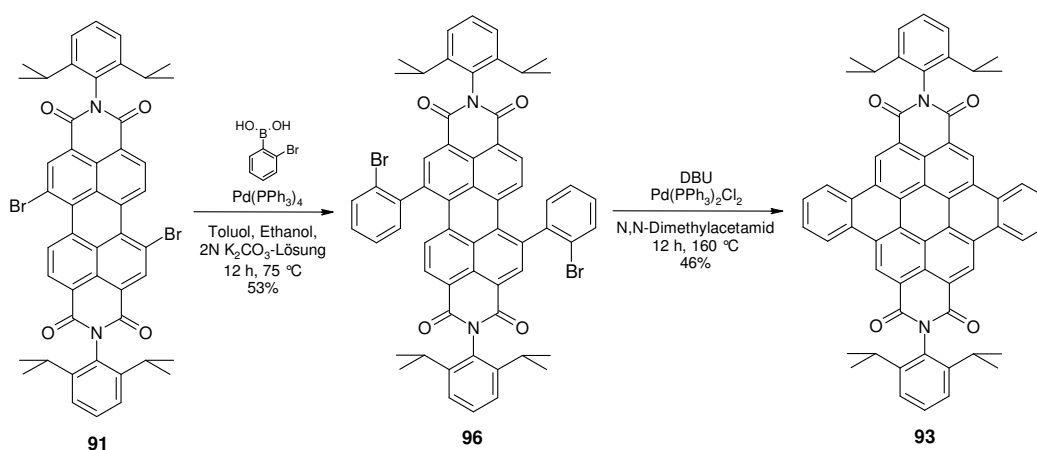
**Abbildung 77: Versuchte Cyclisierung von 92 zur Darstellung des Dibenzocoronendiimids 93**

2003 berichteten S. HÖGER et al. von einer Dehydrohalogenierungsreaktion zum Aufbau von ausgedehnten polycyclischen Kohlenwasserstoffen. Hierbei führte der palladium-katalysierte Umsatz eines 1,2,3-Triarylbenzols mit Base zur Bildung eines Dibenzo[fg,op]tetracens. Voraussetzung war jedoch, dass die Phenyle in den Positionen eins und drei in ortho-Stellung bromfunktionalisiert waren (Abbildung 78).<sup>45</sup>



**Abbildung 78: Cyclodehydrohalogenierungsreaktion zum Aufbau von polycyclischen Kohlenwasserstoffen nach S. HÖGER et al.**

Ganz analog sollte zur Darstellung eines Dibenzocoronendiimids nach dem in Abbildung 79 gezeigten Syntheseweg verfahren werden.



**Abbildung 79: Synthese zur Darstellung des Dibenzocoronendiimids 93**

Die SUZUKI-Reaktion von **91** mit *o*-Bromphenylboronsäure bei  $80^\circ\text{C}$  liefert nach Reaktionszeiten von zwölf Stunden **96** in Ausbeuten von 53%. Eine Selbstreaktion der *o*-Bromphenylboronsäure tritt bekanntermaßen nicht auf.<sup>46</sup> Als Nebenreaktion tritt jedoch stets eine Debromierung der Phenylsubstituenten auf, die sich auch durch Variation der Reaktionszeit nicht vermeiden lässt. Da sich das Produkt säulenchromatographisch auf dieser Stufe nicht von seinen debromierten Nebenprodukten trennen lässt, wird das Vorliegen des Produktes massenspektrometrisch verifiziert und die Probe nach einer kurzen Säulenchromatographie zum Entfernen des Katalysators und von Boronsäureresterresten als Gemisch weiter umgesetzt. Das Rühren der Mischung in Dimethylacetamid unter Zugabe von vier Äquivalenten DBU und 20 mol% Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator bei  $160^\circ\text{C}$  über Nacht führt zur Bildung einer gelben Reaktionslösung. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung des Reaktionsgemisches erhält man das Dibenzocoronendiimid **93** in Ausbeuten von 46%. Die Separation von den zuvor nicht abtrennbaren Debromierungsprodukten gelingt auf dieser Stufe vollständig. Die Struktur von **93** konnte sowohl massenspektrometrisch durch den Molekülionenpeak bei  $m/z = 859.2$  (ber.  $859.05\text{ g mol}^{-1}$ ) als auch mit Hilfe von NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Abbildung 80 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe.

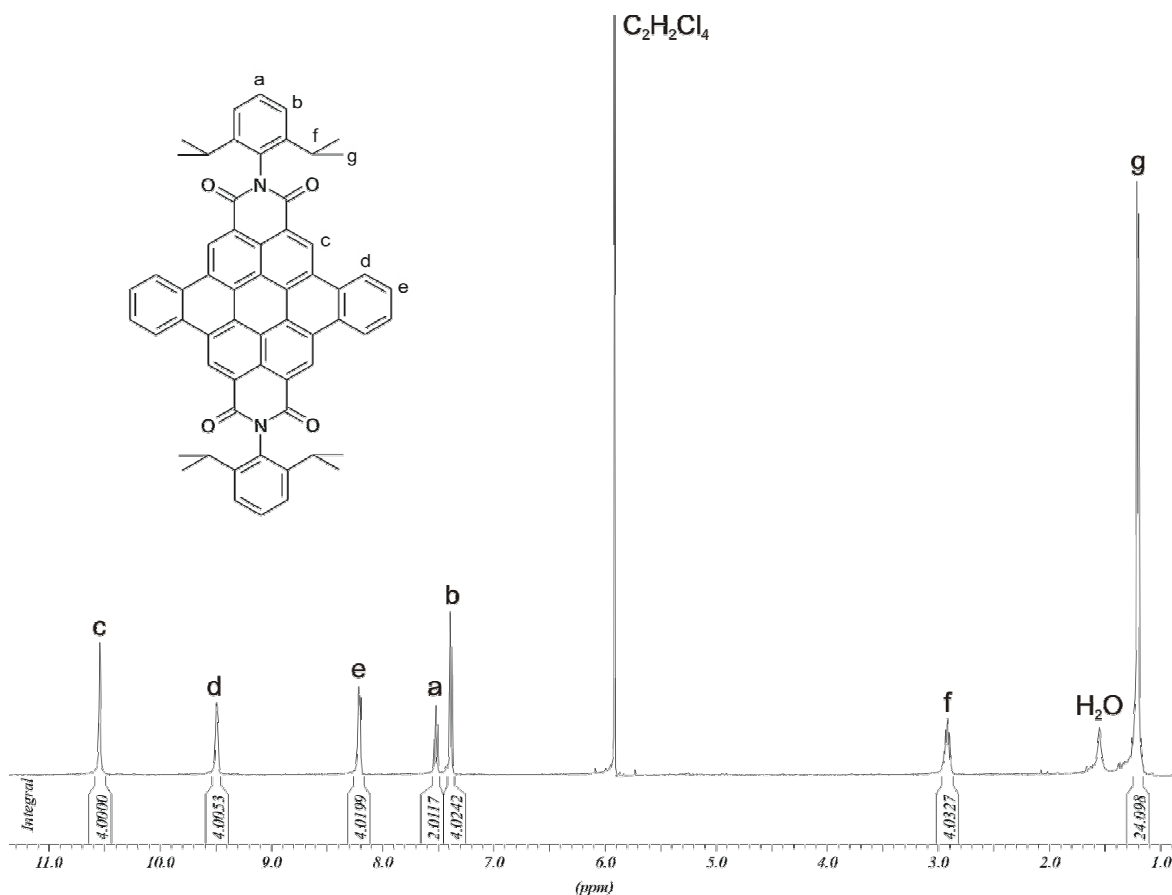


Abbildung 80: 500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **93** (LM =  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 300 K)

Am höchsten im Feld bei  $\delta = 10.54$  ppm erkennt man das Singulett der am Perylengrundkörper sitzenden Protonen c. Etwas höher, im Bereich von  $\delta = 9.48$  ppm und  $\delta = 8.20$  ppm, erscheinen die Benzo-Wasserstoffe d und e wie erwartet als Multipletts. Bei  $\delta = 7.52$  ppm bzw. 7.38 ppm ist die typische Signalgruppe für die aromatischen *iso*Propylphenyl-Protonen a und b in Form eines doppelten Doubletts, welches als Triplett erscheint, und eines Doubletts sichtbar. Die *iso*Propylgruppen verursachen ein Septett bei  $\delta = 2.91$  ppm für die Methylenprotonen f und ein Doublett bei  $\delta = 1.20$  ppm für die Methylprotonen g.

Aufgrund der hohen Symmetrie des Dibenzocoronens **93** zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neben den beiden Signalen für die aliphatischen Kohlenstoffe die in Relation zu seiner Gesamtgröße nur relativ geringe Anzahl von 14 Aromatensignalen und beweist somit ebenfalls die vollständige Cyclisierung zum Endprodukt **93**.

## 4.2.2 Synthese und Charakterisierung eines Dibenzodialkylcoronen-derivates

Wie in der Einführung zu diesem Kapitel beschrieben, bestehen Diskoten meist aus einem aromatischen Grundgerüst, das in seiner Peripherie lange Alkylketten trägt. Um die neue Farbstoffklasse der Dibenzocoronene auf ihre phasenbildenden Eigenschaften hin untersuchen zu können, muss ein Derivat mit flexiblen Alkylketten dargestellt werden. Die Anbindung der Alkylketten soll über die Imidstruktur erfolgen. Aufgrund dieser Überlegungen wird der in Abbildung 81 skizzierte Reaktionsweg verfolgt. Die Darstellung von **97** durch Imidisierung von **16a** mit n-Octylamin gelingt analog der in der Literatur beschriebenen Vorschrift.<sup>30</sup> Wie im Falle der Darstellung von **96** liefert auch der Umsatz von **97** mit ortho-Bromphenylboronsäure unter Suzuki-Bedingungen das Produkt **98**. Auch hier kann eine teilweise Debromierung des Produktes nicht vermieden werden, so dass auch in diesem Fall die Existenz des Produktes durch Massenspektrometrie kontrolliert wird und das Gemisch nach kurzer Vorreinigung als Rohprodukt weiter umgesetzt wird.

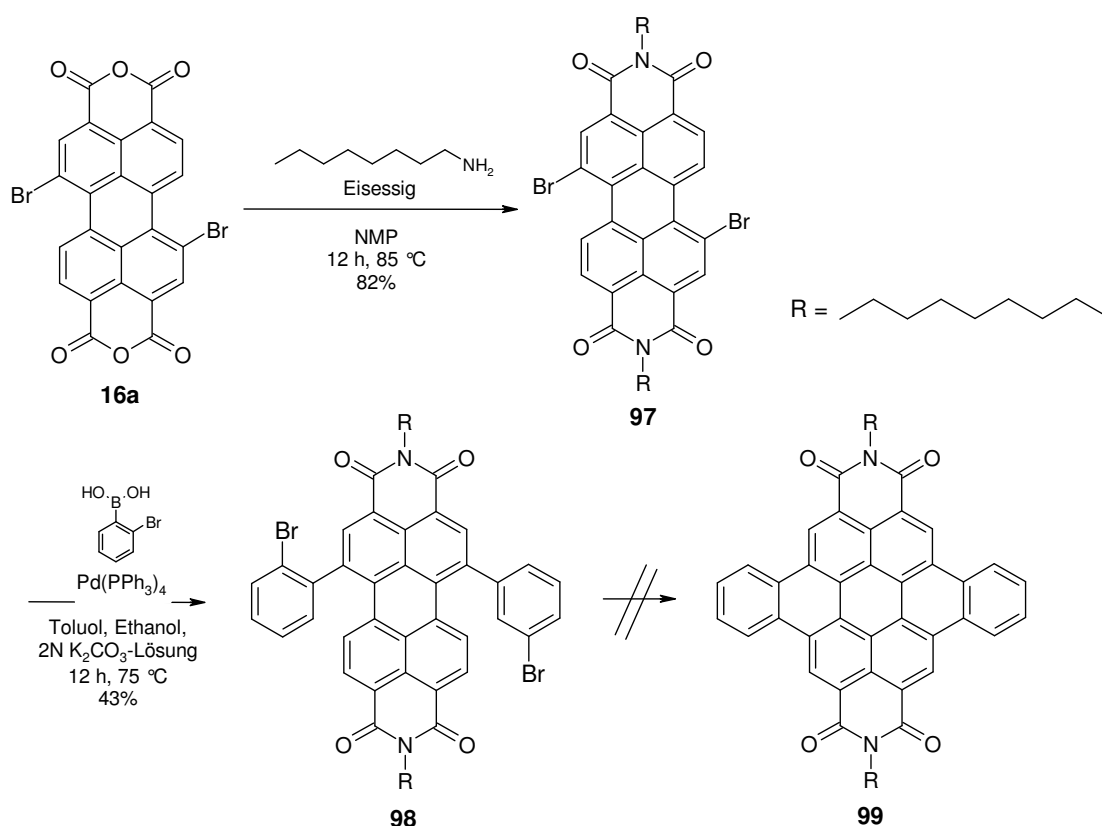
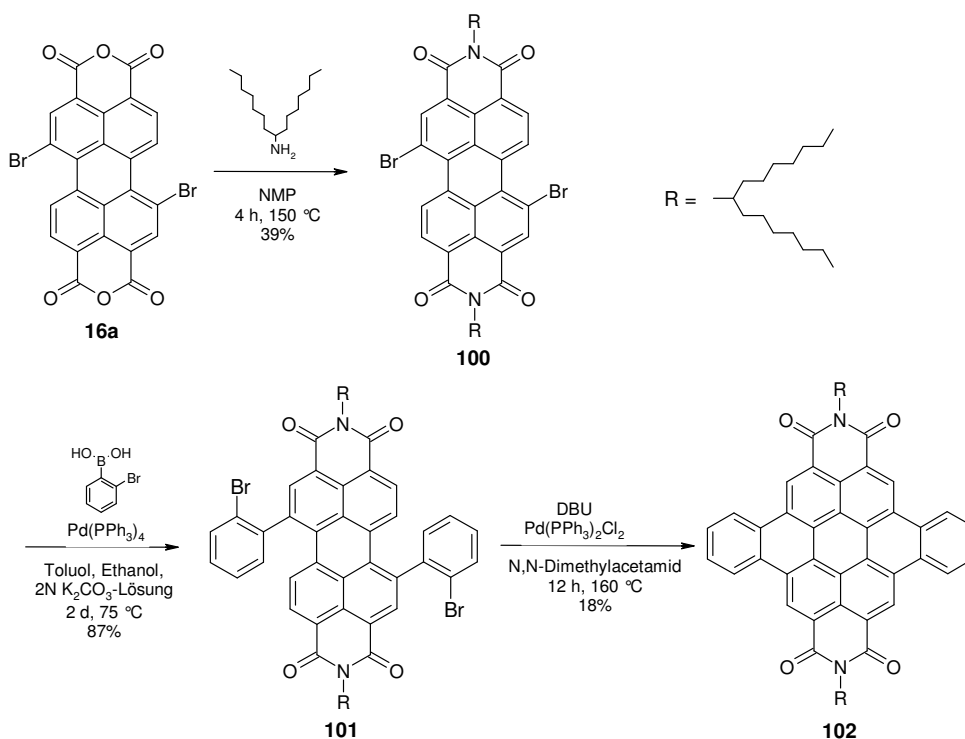


Abbildung 81: Versuchte Synthese des Di-n-alkyldibenzocoronendiimids **99**

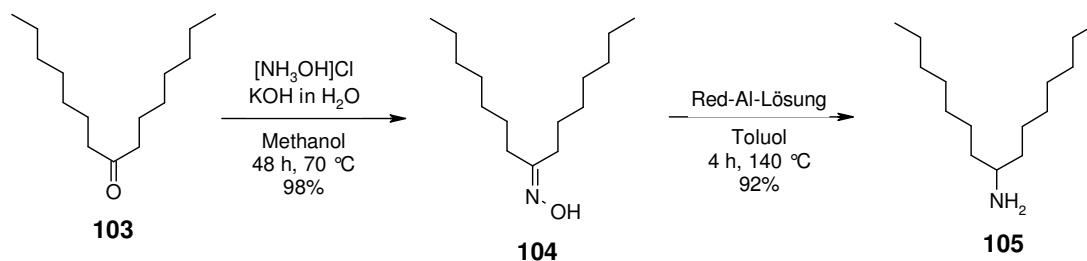


Die Cyclisierung zum Dibenzocoronendiimid **99** gelingt nicht. Als Grund wird eine nicht ausreichende Löslichkeit der Vorstufe **98** vermutet. Auch durch Variation der Lösungsmittelmenge, der Temperatur und der Reagenzkonzentrationen kann kein Umsatz erzielt werden. Temperaturerhöhung und eine erhöhte Reagenzkonzentration führten zu teilweiser oder vollständiger Debromierung des Reaktionsgemischs. Bei Erhöhung der Lösungsmittelmenge bleibt das Edukt weitgehend erhalten. Es ist literaturbekannt, dass unverzweigte Alkylketten in der Imidstruktur nur eine sehr geringe Löslichkeit der Perylene induzieren, während verzweigte Alkylketten die Löslichkeit um ein Vielfaches erhöhen.<sup>47</sup> Die Reaktionssequenz aus Abbildung 81 sollte daher mit verzweigten Alkylketten wiederholt werden (Abbildung 82).



**Abbildung 82: Synthese des N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-5,6:11,12-dibenzocoronon-2,3:8,9-tetracarbonsäurediimids **102****

Die Synthese des 1-Heptyloctylamins **105** ausgehend von 8-Pentadecanon (**103**) wurde unter den im Arbeitskreis bereits bekannten Bedingungen durchgeführt (Abbildung 83).<sup>48</sup>



**Abbildung 83: Synthese von 1-Heptyloctylamin**

Eine Imidisierung des Dibromperylendianhydrids **16a** mit 1-Heptyloctylamin (**105**) in NMP analog zur Darstellung von **97** ist mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden. Im FD-Massenspektrum kann man sehen, dass unter diesen Bedingungen teilweise Debromierung auftritt. Die Imidisierung in siedendem Chinolin liefert **100** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von ebenfalls nur 39%. Als Nebenprodukt entsteht vor allem in der *bay*-Region aminiertes PDI, welches jedoch durch die Chromatographie abgetrennt werden kann. Bei der Verwendung von vier Äquivalenten des Amins bezogen auf das Dianhydrid **16a** erzielt man die besten Ausbeuten, höhere Überschüsse führen zu einer verstärkten Aminierung in der *bay*-Region des Produktes. Unter SUZUKI-Bedingungen lässt man mit *o*-Bromphenylboronsäure reagieren und setzt das entstehende Reaktionsgemisch **101** wie im Fall von **96** und **98** weiter um. Die Bedingungen für die Cyclisierung durch Dehydrohalogenierung werden gleich denen zur Darstellung von **93** gewählt. Wie im Fall von **93** geben sowohl die gelbe Farbe des Reaktionsgemisches als auch das Massenspektrum erste Hinweise auf die Entstehung der Dibenzocoronstruktur. Die säulenchromatographische Reinigung gelingt aufgrund der guten Löslichkeit von **102**. Der Aromatenbereich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnelt dem von **93** (siehe Abbildung 80), die 1-Heptyloctyl-Substituenten der Imidstruktur führen zu einer Vielzahl von Signalen im aliphatischen Bereich.

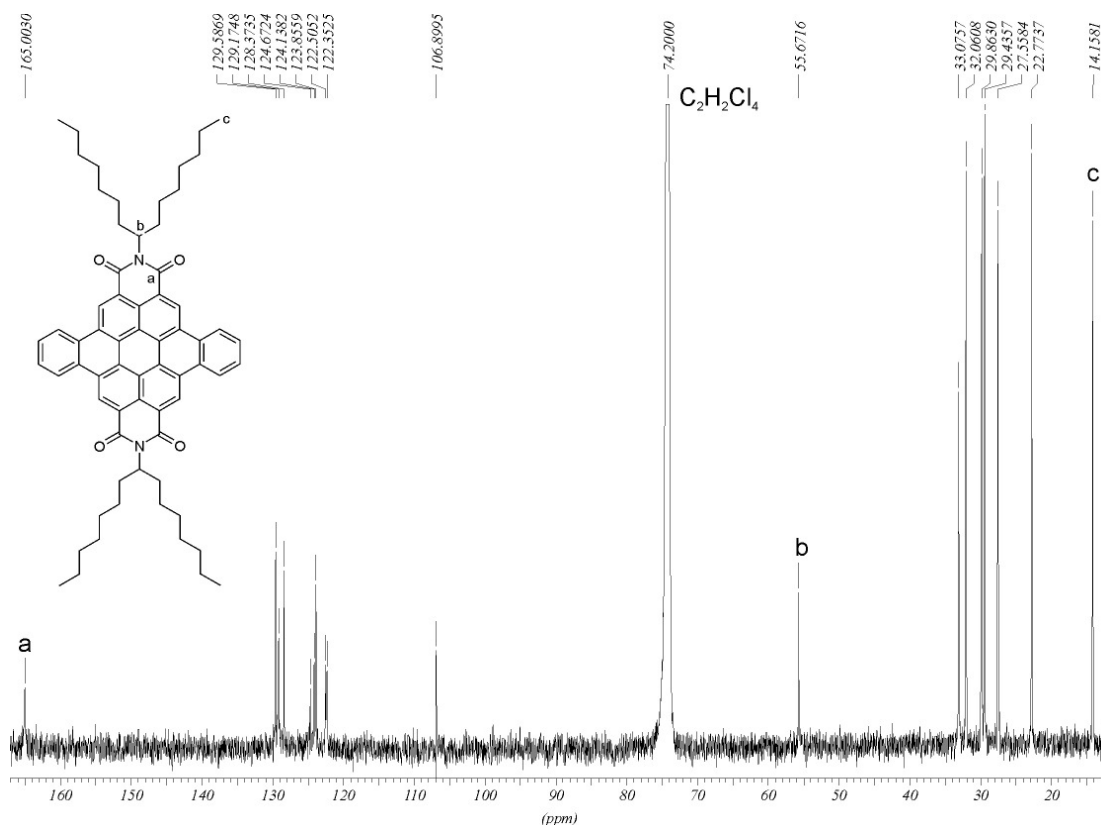


Abbildung 84: 125 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **102** (LM =  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 373 K)

Auch hier ist die hohe Symmetrie des Dibenzocoronens **102** Ursache für das Erscheinen von nur wenigen aromatischen Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 84).

### 4.2.3 Synthese und Charakterisierung eines Dialkylcoronen-derivates

Coronendiimide mit verzweigten Alkylketten in der Imidstruktur sind bisher nicht bekannt. Um das Phasenverhalten der Dibenzocoronendiimide mit denen der Coronendiimide vergleichen zu können, wird das zu **102** analoge Corononderivat **107** synthetisiert (Abbildung 85). Ausgehend von **100** wird nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften verfahren.<sup>30</sup> Der Umsatz von **100** mit 1-Dodecin unter HAGIHARA-Bedingungen liefert **106**, welches durch basenkatalysierte Cyclisierung mit DBU zum Coronendiimid reagiert. Auch hier zeigt die entstehende gelbe Farbe die Produktbildung an. Eine Veränderung im Massenspektrum tritt bei dieser Reaktion nicht auf, Edukt und Produkt haben die gleiche Masse.

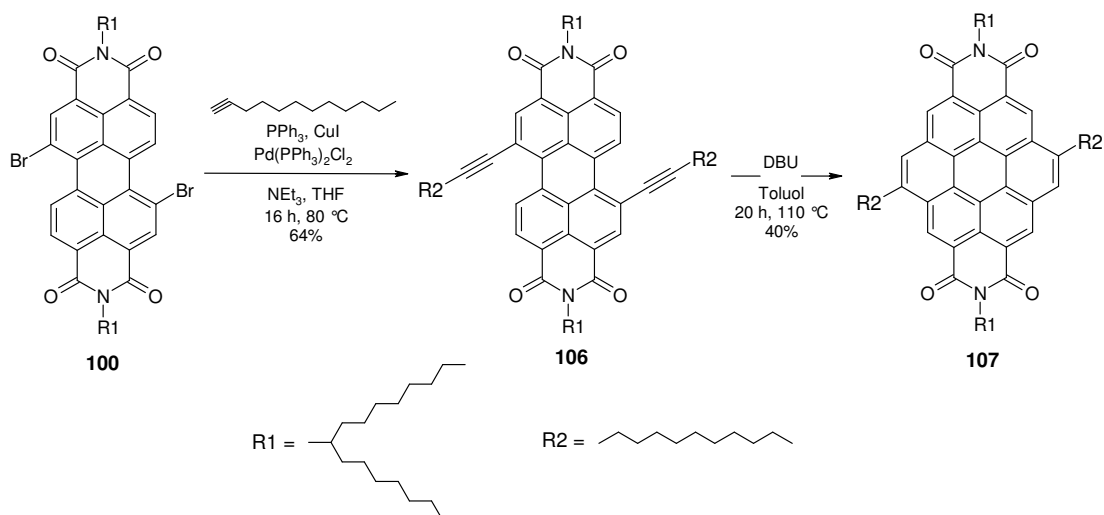


Abbildung 85: Synthese des Coronendiimids 107

Abbildung 86 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **107**. Die drei erwarteten Aromaten-Signalgruppen für a, b und c erscheinen jeweils als Singulett bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 10.14 \text{ ppm}$ ,  $\delta = 9.88 \text{ ppm}$  und  $\delta = 8.96 \text{ ppm}$ .

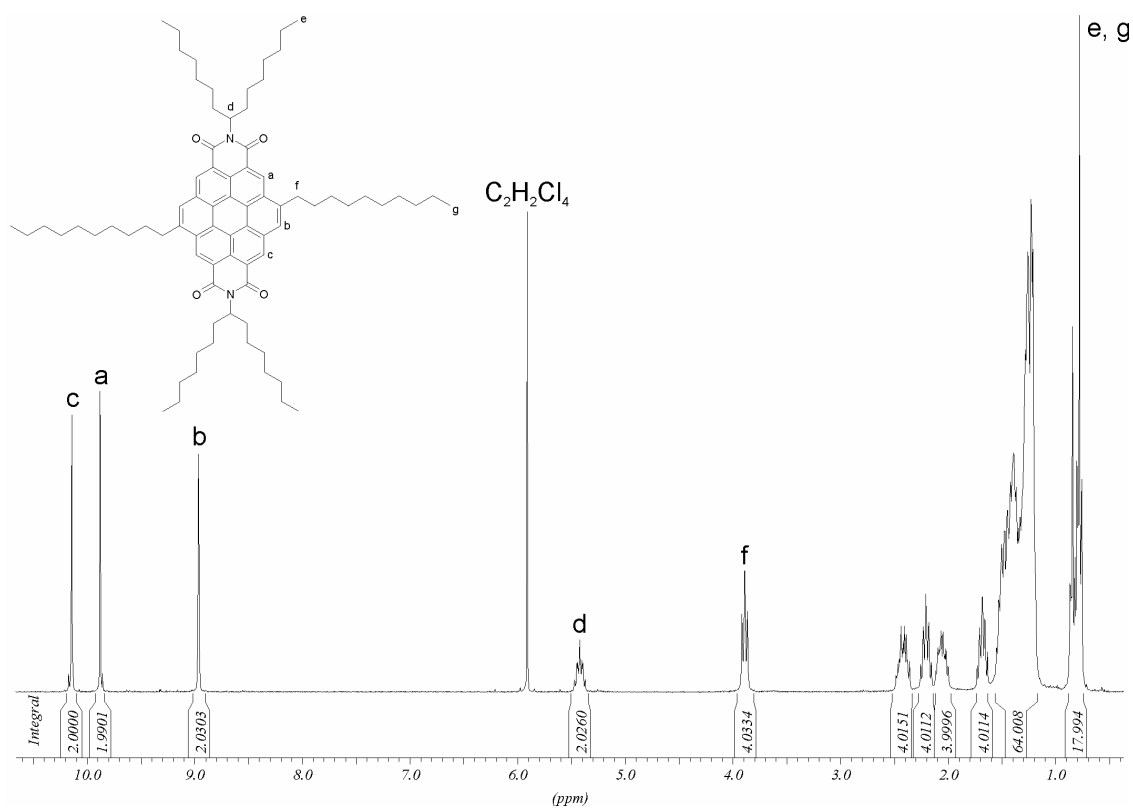
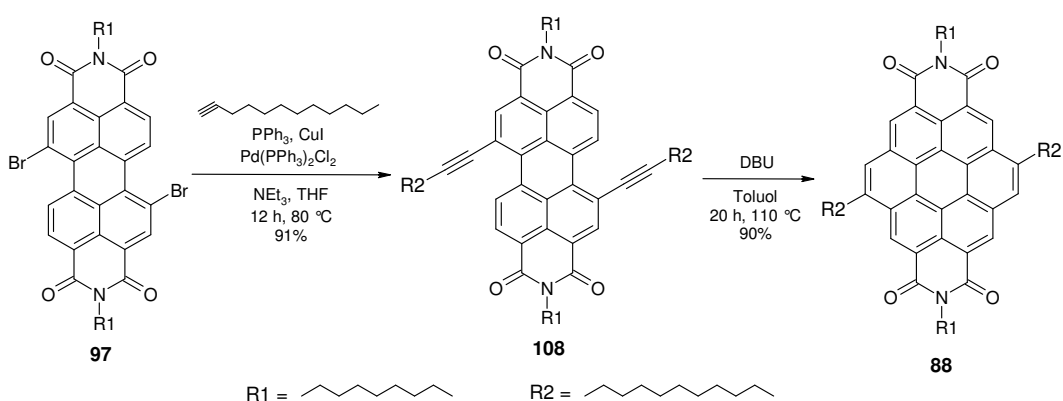


Abbildung 86: 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 107 (LM =  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 373 K)

Das Multipllett bei  $\delta = 5.42$  ppm kann den CH-Protonen der Imidsubstituenten d zugeordnet werden. Die Protonen der Methylengruppen am Coronengrundkörper f führen zu einem Triplet bei  $\delta = 3.88$  ppm. Im Bereich zwischen  $\delta = 2.40$  ppm und  $\delta = 1.21$  ppm erscheinen die verbleibenden Methylenprotonen der Alkylsubstituenten, das Signal um  $\delta = 0.81$  ppm zeigt die Methylprotonen e und g am Ende der Alkylketten.

Für die später beschriebenen STM-Untersuchungen wurde analog der Vorschrift von U. Rohr auch das Coronendiimid **88** nachgezogen und vollständig charakterisiert (Abbildung 87).<sup>30</sup>

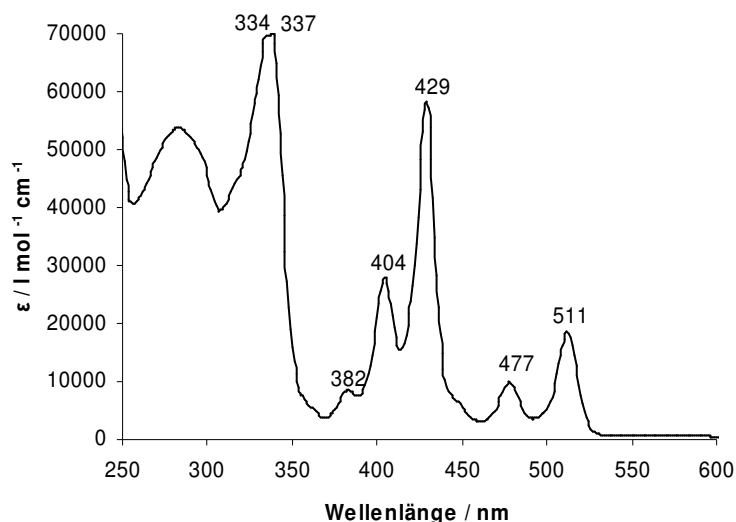


**Abbildung 87: Synthese des Coronendiimids 88**

Die analytischen Daten der Zwischenstufen sowie des Produktes können der Literatur entnommen werden.

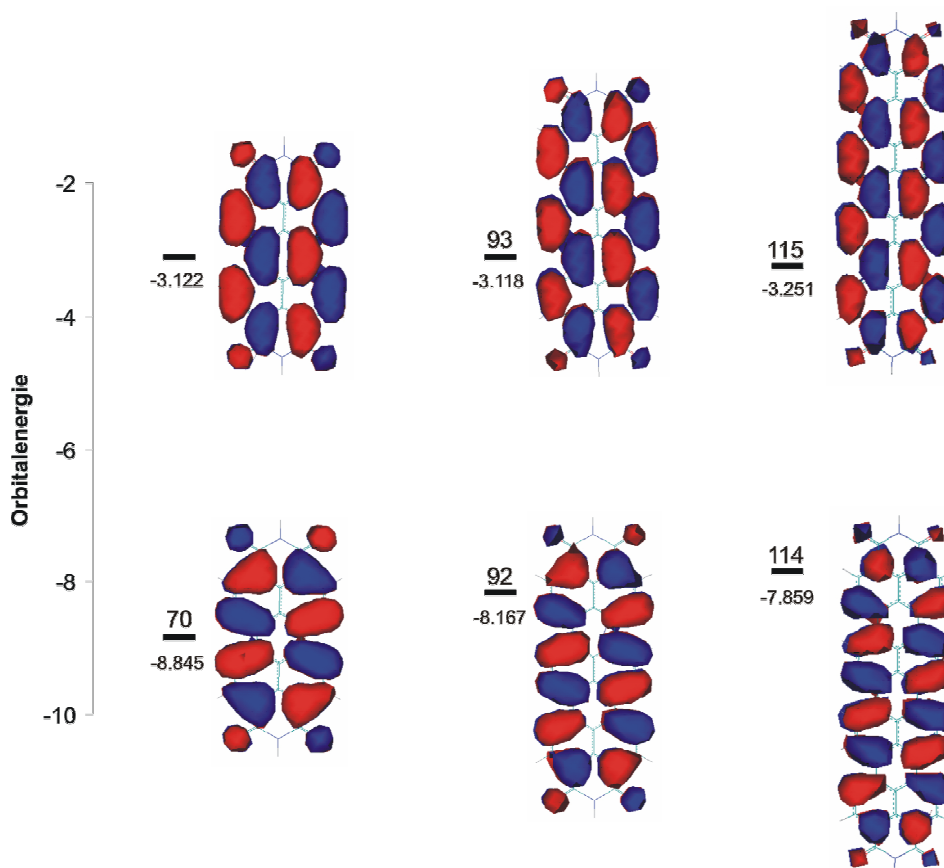
### 4.3 Optische Eigenschaften der dargestellten Coronenderivate

Das UV-Vis-Spektrum des Coronendiimids **107** gleicht den Spektren der literaturbekannten Coronendiimidderivate (Abbildung 88).



**Abbildung 88: Absorptionsspektrum des Coronendiimids 107 in Chloroform**

Das Spektrum zeigt drei Banden bei 337 nm, 429 nm und 511 nm. Dabei ist die Bande bei 511 nm wenig intensiv, die Farbe des Coronendiimids wird von den Banden bei 429 nm und 337 nm bestimmt und erscheint somit gelb. Die beiden längerwelligen Banden zeigen die typische Perylenfeinstruktur, wohingegen die Bande bei 337 nm weniger strukturiert ist. Diese hypsochrome Verschiebung der Absorption im Vergleich zu den Perylendiimiden überrascht zunächst, da die Vergrößerung des aromatischen Grundkörpers meist eine bathochrome Veränderung des Absorptionsmaximums bewirkt. Im Fall der Rylendiimide PDI, TDI und QDI ist dies der Fall: die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems um eine Naphthalineinheit führt zu einem energiereicheren HOMO, wohingegen das LUMO in seiner energetischen Lage im Wesentlichen unverändert bleibt. Diese Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz verursacht die bathochrome Verschiebung zu höheren Wellenlängen und somit weniger energiereichem Licht (Abbildung 89).



**Abbildung 89:** Berechnetes Energieorbitaldiagramm von HOMO und LUMO der Rylentetracarbonsäurediimide PDI, TDI und QDI sowie entsprechende Orbitalkoeffizienten (Programm: HyperChem 6.0)

Als Grund für die Veränderung der HOMO-Lage wird in der Literatur die zunehmende Anzahl von antibindenden Wechselwirkungen zwischen den Naphthalineinheiten im Molekül angegeben.<sup>49</sup> Auf die Energielage des jeweiligen LUMOs wirkt sich die Vergrößerung nur unwesentlich aus, da hier eine weitere *peri*-verknüpfte Naphthalineinheit die Anzahl der antibindenden Wechselwirkungen nicht erhöht. Semiempirische Rechnungen reproduzieren diese Beobachtungen. Tabelle 5 fasst die berechneten Werte (HyperChem 6.0, genaue Beschreibung siehe Anhang) sowie experimentelle Daten für PDI, TDI und QDI zusammen.

**Tabelle 5: Experimentelle und berechnete Daten von PDI, TDI und QDI**

Farbstoff	experimentell		berechnet			
	$\lambda_{\max}$ / nm	$\epsilon$ / l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ / nm	$E_{\text{HOMO}}$ a.u.	$E_{\text{HOMO}}$ a.u.	$\Delta E$
<b>PDI</b>	526	81500	509	-8.845	-3.122	5.723
<b>TDI</b>	650	93300	603	-8.167	-3.118	5.049
<b>QDI</b>	764	162000	693	-7.859	-3.251	4.608

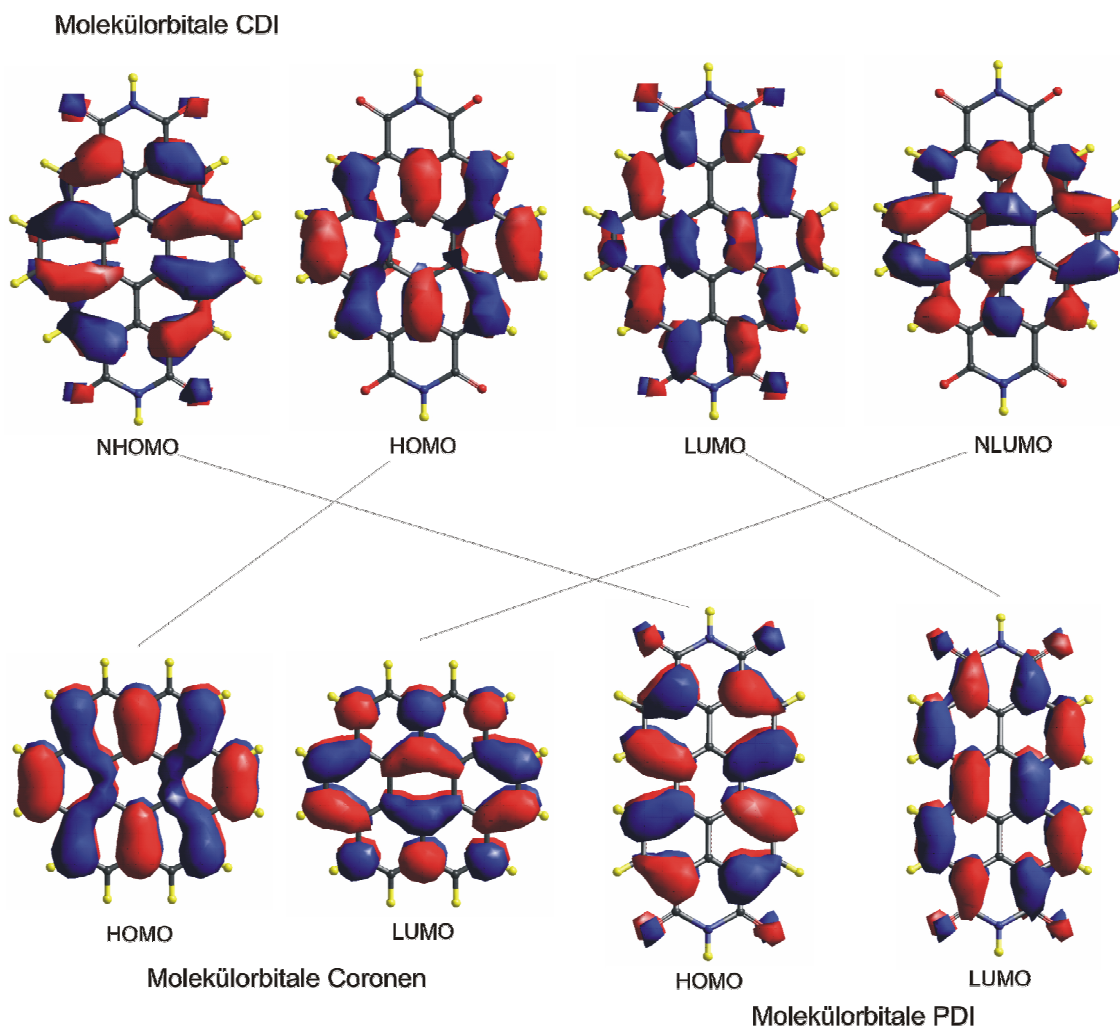
Führt man entsprechende Rechnungen für das CDI durch, so zeigt sich, dass dieses nicht nur als Perylendiimid-Analogon gesehen werden darf, sondern vielmehr auch die optischen Eigenschaften des reinen Coronens eine Rolle spielen, wenn man das UV-Spektrum eines CDIs erklären möchte. Die UV-Vis-Spektren der Coronendiimide wurden in den Dissertationen von P. SCHLICHTING und U. ROHR ausführlich diskutiert.<sup>1, 2</sup> Unter Betrachtung der von P. ERK von der BASF-AG in Ludwigshafen berechneten Molekülorbitale konnten die verschiedenen Elektronenübergänge, die im UV-Vis-Spektrum auftreten, zugeordnet werden. Die Berechnungen mit Hilfe des semiempirischen HAM/3-Programms ergaben, dass diese Übergänge in perylenoide und coronenoide Übergänge eingeteilt werden können, was man anhand der Molekülsimulationen gut nachvollziehen kann.

Abbildung 90 zeigt die Molekülsimulationen der Grenzorbitale des Coronens, eines Perylendiimids und eines Coronendiimids. Zur Vereinfachung wird von unsubstituierten Derivaten ausgegangen, da die Alkylketten einen vernachlässigbaren Einfluss auf die UV-Absorption in Lösung haben. Die Rechnungen wurden ebenfalls mit HyperChem 6.0 durchgeführt. Dargestellt sind jeweils das HOMO und das LUMO sowie im Fall des CDIs auch das NHOMO (Next Highest Occupied Molecular Orbital = Molekülorbital, das energetisch unter dem HOMO liegt) und das NLUMO (Next Lowest Unoccupied Molecular Orbital = Molekülorbital, das energetisch über dem LUMO liegt).

Betrachtet man die Molekülsimulationen der Coronendiimid-Orbitale, die an den Übergängen im UV-Spektrum beteiligt sind, und vergleicht diese mit den Orbitalen von Coronen und Perylendiimid, so fällt folgendes auf: Das HOMO des CDIs gleicht bezüglich der berechneten MO-Koeffizienten (Molecular Orbital) dem HOMO des Coronens, wohingegen das LUMO des CDIs dem LUMO des PDIs entspricht. Das



NHOMO des CDIs ähnelt dem HOMO des PDIs und das NLUMO ist vergleichbar mit dem LUMO des Coronens.

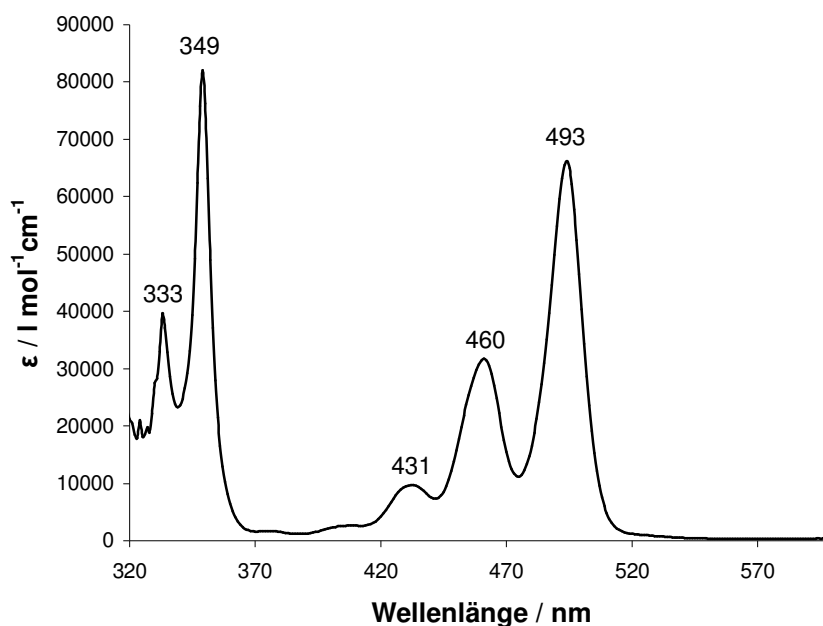


**Abbildung 90:** Berechnete Orbitalkoeffizienten des NHOMO, HOMO, LUMO und NLUMO eines Coronendiimids sowie des HOMO und LUMO eines Perylendiimids und des Coronens (Programm: HyperChem 6.0)

Der langwelligste Übergang im Spektrum des CDIs bei 511 nm entspricht laut Berechnung dem HOMO-LUMO-Übergang des CDIs oder genauer gesagt, dem Übergang aus einem coronenartigem HOMO in ein perylenartiges LUMO. Die zweite Absorptionsbande bei 429 nm ist auf die Anregung eines Elektrons aus einem perylenoiden NHOMO in ein perylenoides LUMO zurückzuführen. Dies erklärt auch die ausgeprägte perylentetracarbonsäurediimid-typische Feinstruktur dieser Schwingungsbande. Die Bande bei 337 nm kommt laut Berechnungen durch zwei Übergänge, dem

NHOMO-NLUMO-Übergang und dem HOMO-NLUMO-Übergang, zustande. Ersterer ist wieder ein gemischter Übergang, der zweite ist ein rein coronenoider Übergang.

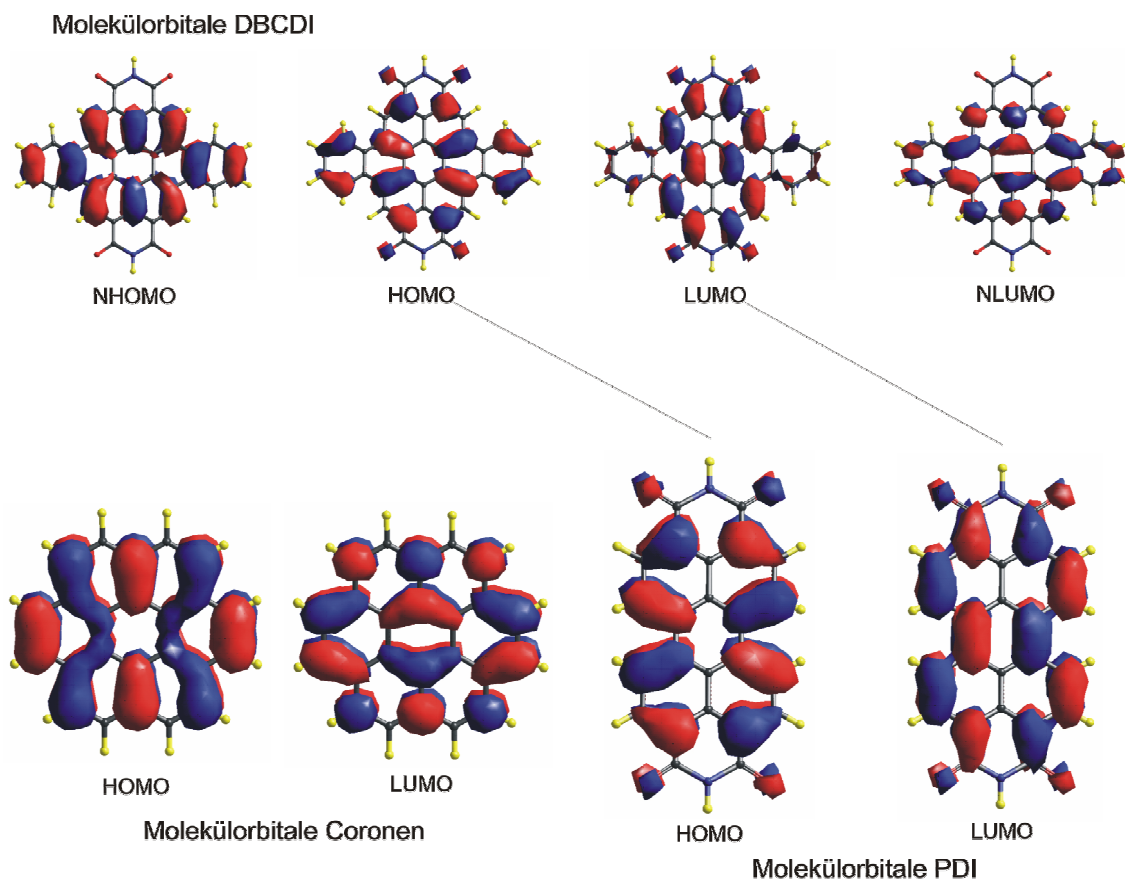
In Bezug auf die energetischen Lagen von HOMO und LUMO führen diese Einflüsse im Vergleich zu PDI zu einer Absenkung der HOMO-Energie und zu einer Erhöhung des LUMOs, was die hypsochrome Verschiebung erklärt.



**Abbildung 91: Absorptionsspektrum des Dibenzo coronendiimids 93 in Chloroform**

Abbildung 91 zeigt das UV-Vis-Spektrum des Dibenzo coronendiimids **93**. Im Gegensatz zum Coronendiimid **107** erkennt man hier nur zwei Banden mit Maxima bei 349 nm und 493 nm, wobei die Bande bei 493 nm die typische Perylenfeinstruktur aufweist. Der gelbe Farbton der Lösung in organischen Lösungsmitteln erscheint brillanter und grünlicher als der des Coronendiimids **107**, was darauf zurückzuführen ist, dass das DBCDI **93** keinerlei Absorption oberhalb von 515 nm zeigt. Das Extinktionsmaximum bei 494 nm von  $\epsilon = 66000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ist im Rahmen der Fehler-toleranz mit dem des Coronendiimids bei 428 nm vergleichbar ( $62000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Betrachtet man analog der Diskussion im Fall des Coronendiimids **88** auch hier die Molekülorbitalschemata sowie die berechneten Übergänge, so ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 92):



**Abbildung 92:** Berechnete Orbitalkoeffizienten des NHOMO, HOMO, LUMO und NLUMO eines Dibenzocoronendiimids sowie des HOMO und LUMO eines Perylendiimids und des Coronens (Programm: HyperChem 6.0)

Sowohl das HOMO als auch das LUMO des DBCDIs entsprechen dem analogen Orbital des PDIs. Der HOMO-LUMO-Übergang, der im UV-Vis-Spektrum bei 493 nm in Erscheinung tritt, zeigt daher die typische Feinstruktur der Perylentetracarbonsäurediimide. Betrachtet man hingegen das NHOMO und das NLUMO des DBCDIs, so erkennt man deutlich die Analogie zu HOMO bzw. LUMO des Coronens. Die Bande bei 349 nm im UV-Vis-Spektrum entsteht laut Berechnung in Analogie zum CDI aus den beiden Übergängen HOMO-NLUMO und NHOMO-NLUMO.

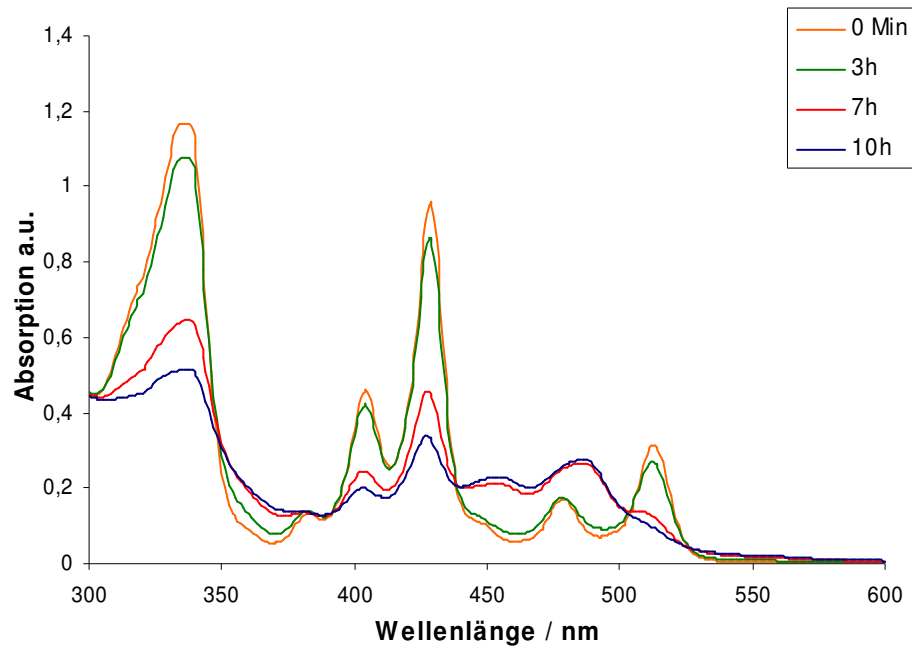
Im Vergleich zum CDI bleibt die Lage des LUMOs auch hier relativ unverändert, jedoch steigt der Energiewert für das HOMO. Dies ist ebenfalls auf die zunehmende Anzahl von antibindenden Wechselwirkungen zurückzuführen. Somit erklärt sich, warum das DBCDI zwar nach wie vor hypsochromer absorbiert als das PDI, die Absorption jedoch bathochrom im Vergleich zum CDI verschoben ist. Tabelle 6 fasst die Daten für CDI und DBCDI nochmals zusammen.

**Tabelle 6: Experimentelle und berechnete Daten von CDI und DBCDI**

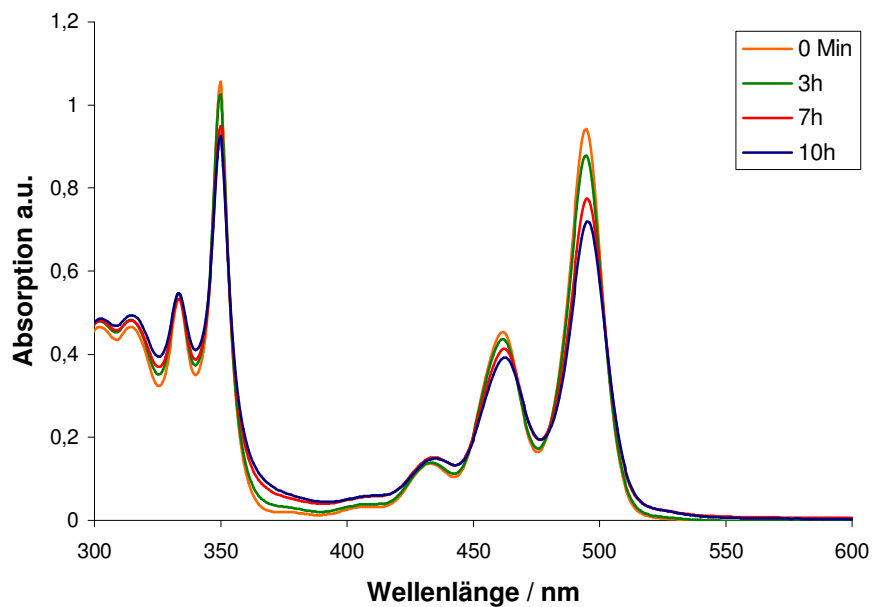
Farbstoff	experimentell		berechnet			
	$\lambda_{\max}$ / nm	$\epsilon$ / l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ / nm	$E_{\text{HOMO}}$ a.u.	$E_{\text{HOMO}}$ a.u.	$\Delta E$
CDI	429	58000	455	-9.010	-2.749	6.261
DBCDI	494	66000	492	-8.653	-2.859	5.794

Eine Motivation zur Darstellung der Dibenzocoronendiimide war die erwartete Steigerung der Photostabilität im Vergleich zu den Coronendiimiden. Aufgrund des meist im Vergleich zu anderen Chromophoren kleinen aromatischen Systems gelber Farbstoffe, das die Reflektion der energiereichen Strahlung zulässt, sind diese Farbstoffe oft nicht sehr stabil. Besonders deutlich wird dies beispielsweise beim Betrachten alter Gemälde und Poster, die manchmal bläulich wirken, was auf die Zersetzung der gelben Farbanteile zurückzuführen ist.

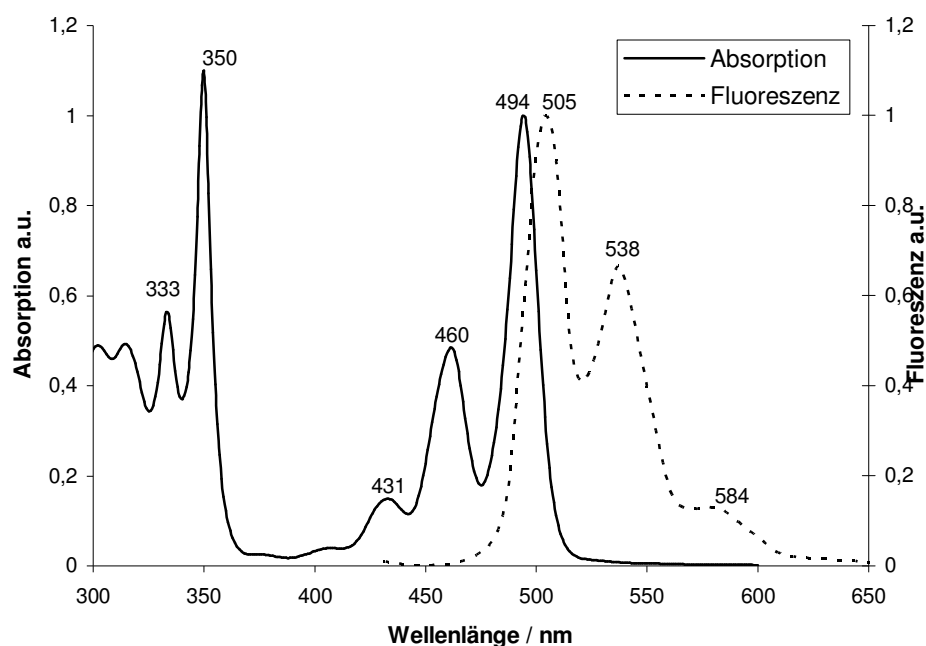
Um zu überprüfen, ob der ankondensierte Benzolring tatsächlich zu einer Stabilitätserhöhung führt, wurden sowohl eine Lösung von **88** als auch von **93** in Chloroform mehrere Stunden einer UV-Bestrahlung ausgesetzt (254 nm,  $c = 6 \times 10^{-5}$  M) und die Veränderungen stündlich durch Aufnahme eines UV-Vis-Spektrums kontrolliert. Wie man in den Spektren des CDIs **88** erkennt, ist das Absorptionsmaximum nach zehn Stunden auf 34% seines ursprünglichen Wertes gesunken (Abbildung 93). Das Dibenzocoronendiimide **93** hingegen zeigt nach der gleichen Zeit unter gleichen Bedingungen noch ein Absorptionsmaximum von 76% des ursprünglichen Wertes (Abbildung 94). Somit bestätigt sich die theoretische Überlegung, dass die Dibenzosubstitution zu einer Erhöhung der Photostabilität führt.



**Abbildung 93:** Absorptionsspektren des Coronendiimids 88 in Chloroform nach dem Lösen (orange) und nach drei (grün), sieben (rot) bzw. zehn Stunden (blau) unter UV-Bestrahlung bei  $\lambda = 254$  nm



**Abbildung 94:** Absorptionsspektren des Dibenzocoronendiimids 93 in Chloroform nach dem Lösen (orange) und nach drei (grün), sieben (rot) bzw. zehn Stunden (blau) unter UV-Bestrahlung bei  $\lambda = 254$  nm



**Abbildung 95: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Dibenzocoronendiimids **93** in Chloroform**

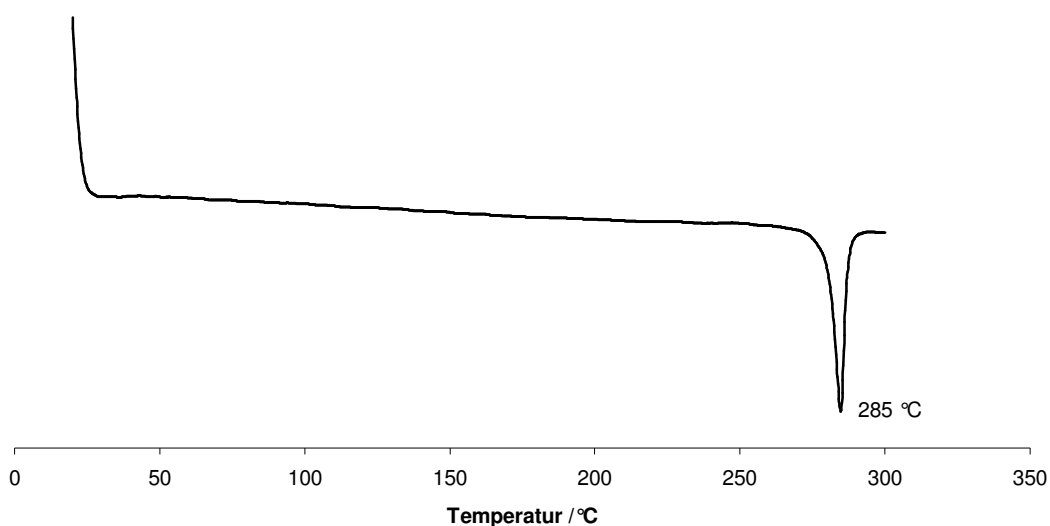
Abbildung 95 zeigt das Fluoreszenzspektrum des Dibenzocoronendiimids **93**. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **93** beträgt 80%, was im Vergleich zu anderen gelben Fluorophoren sehr hoch ist. Das weit verbreitete Acridin Yellow beispielsweise hat eine Fluoreszenzquantenausbeute von 47%.<sup>50</sup>

#### **4.4 Phasenverhalten des Dibenzocoronenderivates und Coronenderivates mit verzweigten Alkylketten in der Imidstruktur**

Das Phasenverhalten von Coronendiimiden mit n-Alkylsubstituenten ist in der Literatur beschrieben.<sup>30</sup> Je nach Länge der Alkylketten zeigen die Verbindungen einen Übergang in eine Mesophase bei Temperaturen zwischen 177 °C und 266 °C. Die Isotropisierungstemperatur liegt bei allen Derivaten oberhalb des Zersetzungspunktes. Im Folgenden soll das Phasenverhalten von **107** und **102** diskutiert und mit dem anderer Rylendiimide verglichen werden.

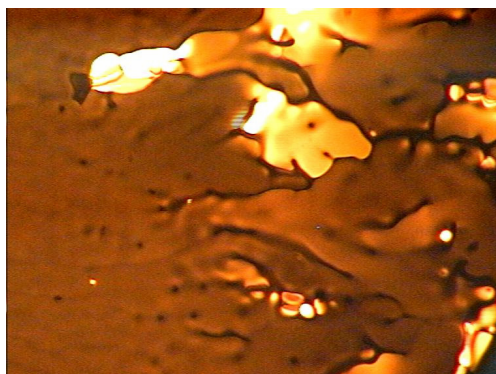
#### 4.4.1 Thermisches Verhalten

Die thermogravimetrische Analyse sowohl des Dibenzocoronendiimids **102** als auch des Coronendiimids **107** zeigt eine Stabilität der Produkte bis ca. 380 °C. Der mit der Zersetzung einhergehende Massenverlust ist vermutlich auf den teilweisen Verlust der Alkylsubstituenten zurückzuführen. Zur Bestimmung von Phasenübergängen wurde die Methode der Differentialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) angewendet, bei der die Wärmetönung von Phasenumwandlungen im Vergleich zu einer Referenz gemessen wird. Das Coronendiimid **107** zeigt eine Phasenumwandlung bei 285 °C (Abbildung 96).



**Abbildung 96: DSC-Diagramm von 107 (10 K / min)**

Ob es sich hierbei um einen Übergang in oder aus einer Mesophase handelt, muss durch weitere Methoden verifiziert werden. Am einfachsten und schnellsten geschieht dies mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie (POM). Zeigt die Probe Doppelbrechung und Scherbarkeit, so liegt eine Mesophase vor. Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen von **107** zeigen, dass es sich bei dem Phasenübergang bei 285 °C um einen Übergang von einer homöotropen Phase in die isotrope Phase handelt (Abbildung 97). Unter einer homöotropen Phase versteht man die Anordnung von Diskoten in Kolumnen, deren Achse parallel zur optischen Achse liegt. Die Tatsache, dass auch hier noch doppelbrechende Bereiche zu erkennen sind, beruht auf der schnellen Kühlrate von 5 °C/min.



**Abbildung 97: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von 107**

Vergleicht man diesen Wert mit dem des n-Octyl-substituierten Coronendiimids, so führen die verzweigten Alkylketten offensichtlich zu einer wesentlichen Erniedrigung der Isotropisierungstemperatur. Während das Coronen **88** bei 191 °C in eine perfekte flüssigkristalline Phase übergeht und die Isotropisierungstemperatur über der Zersetzungstemperatur liegt, zeigt **107** unterhalb des isotropen Punktes bei 285 °C eine kolumnar geordnete Phase, wie die später beschriebenen röntgendiffraktometrischen Messungen ebenfalls zeigen.

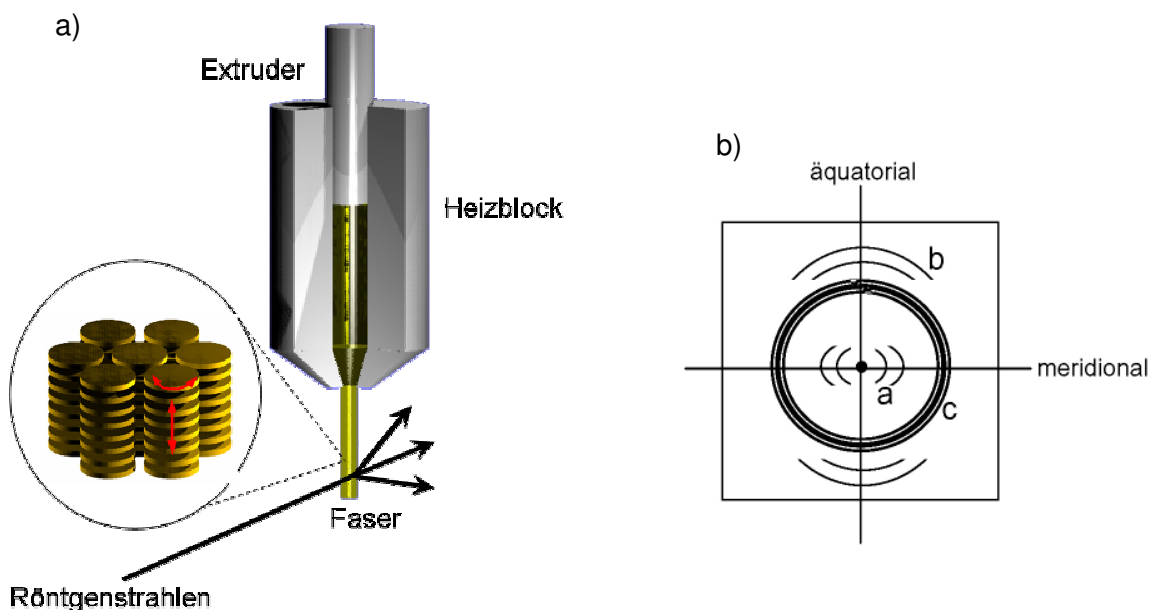
Das Dibenzocoronendiimid **102** zeigt keinen Phasenübergang unterhalb des Zersetzungspunktes. Unter dem Polarisationsmikroskop zersetzt sich die Probe, bevor Doppelbrechung auftritt. Die fehlenden Alkylketten am aromatischen Gerüst einerseits sowie dessen Vergrößerung andererseits führen offensichtlich zu einer erheblichen Erhöhung der Isotropisierungstemperatur.

### 4.4.2 Röntgendiffraktometrische Messungen

Die Phasenstruktur einer geordneten Phase lässt sich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (wide angle x-ray scattering, WAXS) bestimmen. Die Detektion von Röntgenstrahlen, die an einem periodischen Muster gebeugt werden, erlaubt Rückschlüsse auf die molekulare Überstruktur und die Fernordnung der untersuchten Phase. Kristalline Phasen zeigen eine Vielzahl von Reflexen im Klein- und Weitwinkelbereich. Beim Übergang in eine Flüssigkristallphase verbleiben nur wenige, charakteristische Signale. Die röntgendiffraktometrischen Analysen wurden in Zusammenarbeit mit W. PISULA, ebenfalls aus der Arbeitsgruppe von K. MÜLLEN, durchgeführt. Für die Messung werden die Moleküle bei etwa 155 °C mit Hilfe eines



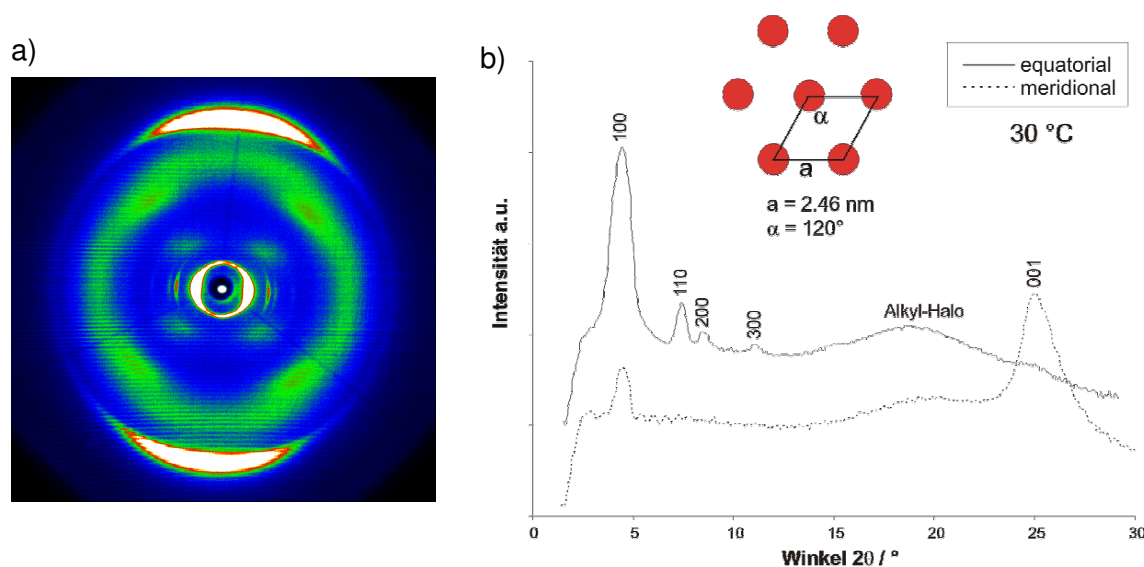
Miniextruders mechanisch orientiert und die so erhaltenen Kolumnen röntgendiffraktometrisch vermessen (Abbildung 98a).<sup>51</sup> Auf diese Art und Weise erhält man eine 2D-WAXS-Aufnahme, wie sie schematisch in Abbildung 98b dargestellt ist. Die äquatorialen Reflexe a erlauben Aussagen über die Orientierungen zwischen Kolumnen, während die meridionalen Reflexe b Informationen über intramolekulare Ordnungen geben. Die freien Alkylketten verursachen einen diffusen Ring c.



**Abbildung 98:** Schematische Darstellung des verwendeten Extruders zur Orientierung der Phasenkolumnen

In Abbildung 99a ist das 2D-WAXS-Muster von **107** abgebildet. Die verschiedenen Reflexe können einer kolumnaren Struktur mit einer periodischen Ordnung der Moleküle zugeordnet werden. Abbildung 99b zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm von **107**, wobei die meridionalen Reflexe gestrichelt dargestellt sind und die durchgezogene Linie die äquatorial gemessenen Reflexe zeigt. Zwischen  $2\theta = 15^\circ$  bis  $25^\circ$  liegt ein breiter diffuser Halo, der typischerweise von den flexiblen Alkylketten verursacht wird. Das Auftreten des sog. Kreuzreflexes (110-Reflex) bei  $2\theta = 7,4^\circ$  ist entscheidend für die Identifizierung einer hexagonalen Überstruktur. In diesem Fall folgen die Reflexionen im reziproken Raum einem Verhältnis von  $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : \sqrt{9}$  bezogen auf den Winkel des intermolekularen 100-Reflexes. Der Winkel des 110-Reflexes bei  $2\theta = 4,3^\circ$  entspricht im vorliegenden Fall dem  $\sqrt{3}$ -fachen des Winkels des 100-Reflexes ( $4,3^\circ \cdot \sqrt{3} = 7,4^\circ$ ), was beweist, dass es sich um eine hexagonale Überstruktur handelt. Auch die 200- bzw. 300-Reflexe bei  $2\theta = 8,4^\circ$  bzw.  $2\theta = 11,1^\circ$

folgen den erforderlichen Gesetzmäßigkeiten ( $4,3^\circ \cdot 2 = 8,6^\circ$ ;  $4,3^\circ \cdot \sqrt{7} = 11,4^\circ$ ).  $\alpha$  hat somit einen Wert von  $120^\circ$ . Der intensive 100-Reflex bei  $2\theta = 4,3^\circ$  lässt sich zu einem Abstand von 2,46 nm umrechnen und gibt den Wert  $a$  der Einheitszelle an, der dem Abstand der Spalten zueinander entspricht (intermolekularer 100-Reflex).



**Abbildung 99:** a) 2D-WAXS-Aufnahme von 107; b) Röntgendiagramm von 107

Das Signal bei  $2\theta = 25,2^\circ$  bei meridionaler Messung kann dem Abstand zweier benachbarter aromatischer  $\pi$ -Systeme innerhalb einer Spalte zugeordnet werden (intra-spaltlicher 001-Reflex). Er beträgt umgerechnet etwa 0,35 nm, was ein charakteristischer Wert für  $\pi$ - $\pi$ -Abstände aromatischer Systeme ist.<sup>52</sup> Eine weitere, mittlere meridionale Reflexion korrespondiert zu einem Abstand von 1,30 nm. Das Verhältnis von diesem Wert und dem Abstand der  $\pi$ -Systeme von 0,35 nm deutet darauf hin, dass die Moleküle innerhalb einer Spalte jeweils um  $45^\circ$  zu ihrem Nachbar verdreht sind, so dass jedes fünfte Molekül wieder deckungsgleich mit dem ersten ist. Abbildung 100 zeigt die schematische Darstellung einer solchen Anordnung (zur Vereinfachung werden die Alkylketten am Coronengrundkörper nicht dargestellt). Man erkennt, dass der sterische Anspruch der verzweigten Alkylketten ein Grund für die Verdrehung der Moleküle ist. Als ein weiterer Grund wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Carbonylgruppen in den Imidstrukturen vermutet.<sup>19</sup>

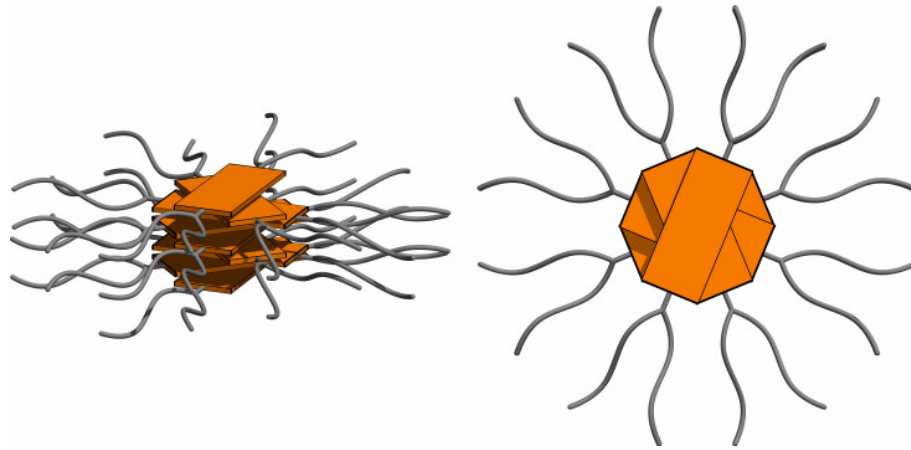


Abbildung 100: Schematische Darstellung der Orientierung der Coronendiimidmoleküle

Das Dibenzocoronendiimid **102** zeigt ein ähnliches Verhalten (Abbildung 101). Auch hier zeigt das 2D-WAXS-Muster eine helikale, kolumnare Anordnung der Diskoten mit einer Korrelation zwischen jeder fünften Scheibe. Wie im Falle des Coronens **107** beträgt auch hier der intrakolumnare  $\pi$ - $\pi$ -Abstand 0,35 nm. Der Packungsparameter der hexagonalen Einheitszelle beträgt  $a = 2,18$  nm.

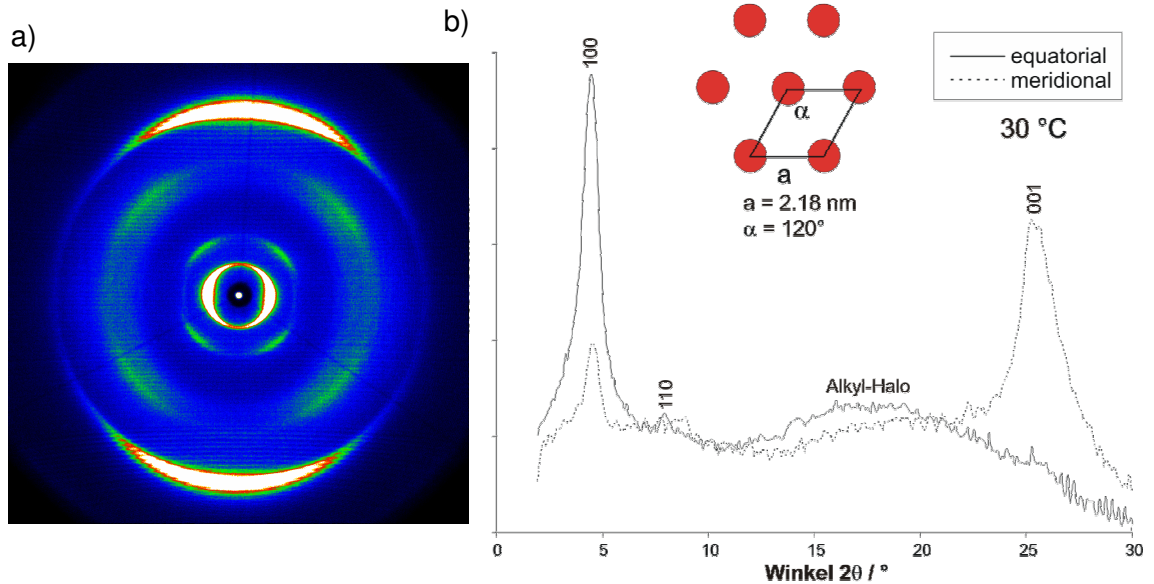


Abbildung 101: a) 2D-WAXS-Aufnahme von **102**; b) Röntgendiagramm von **102**

### 4.4.3 Selbstorganisation aus der Schmelze

Lässt man eine Schmelze von **107** langsam zwischen zwei Glasobjektträgern abkühlen, so organisieren sich die Moleküle in Form einer sog. homöotropen Phase, d. h., sie ordnen sich kolumnar an, wobei die Moleküle „face-on“ zur Substratoberfläche orientiert sind. Das 2D-WAXS-Muster nach Transmissionsmessung zeigt noch einmal die hexagonale Anordnung der Kolumnen (Abbildung 102). Die sichtbaren Doppelreflektionen resultieren aus der Tatsache, dass verschiedene Domänen auftreten, in denen die jeweilige hexagonale Einheitszelle in Bezug auf die Nachbardomäne geringfügig verdreht liegt. Die homöotrope Anordnung, die auch die POM-Aufnahmen bereits gezeigt hatten (siehe Abbildung 97), kann jedoch in allen Bereichen detektiert werden.

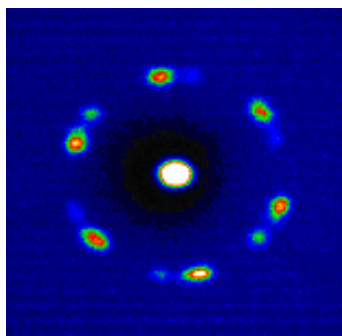


Abbildung 102: 2D-WAXS-Aufnahme von 107 in Transmission

### 4.4.4 Vergleich mit Rylensfarbstoffen

Der Vergleich der Eigenschaften von **107** mit dem Phasenverhalten der von F. NOLDE und C. KOHL dargestellten Rylentetracarbonsäurediimide **109**, **110** und **111** erlaubt eine Abschätzung vom Einfluss der Größe des aromatischen Systems auf die Selbstorganisation der Moleküle und die Isotropisierungstemperatur. Abbildung 103 zeigt die DSC-Kurven der vier Verbindungen.

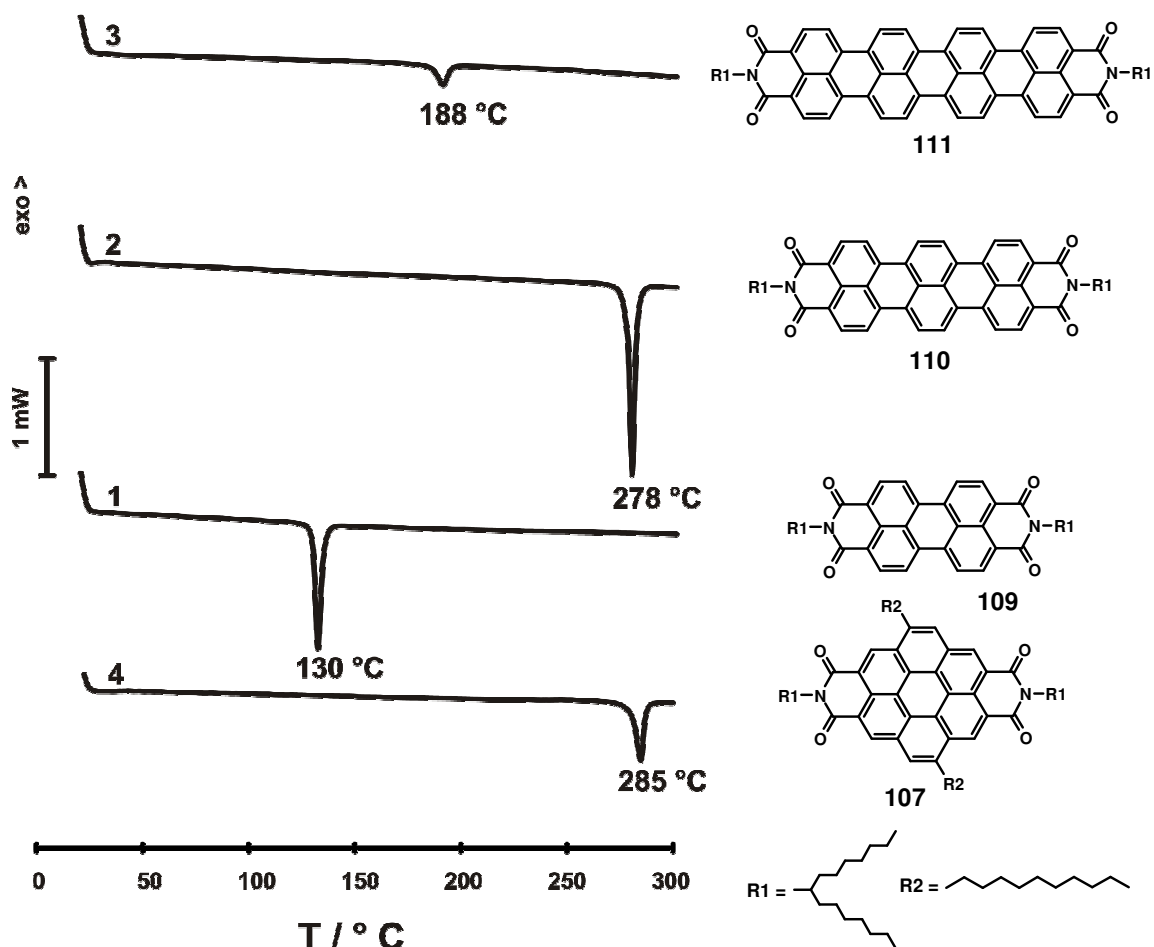
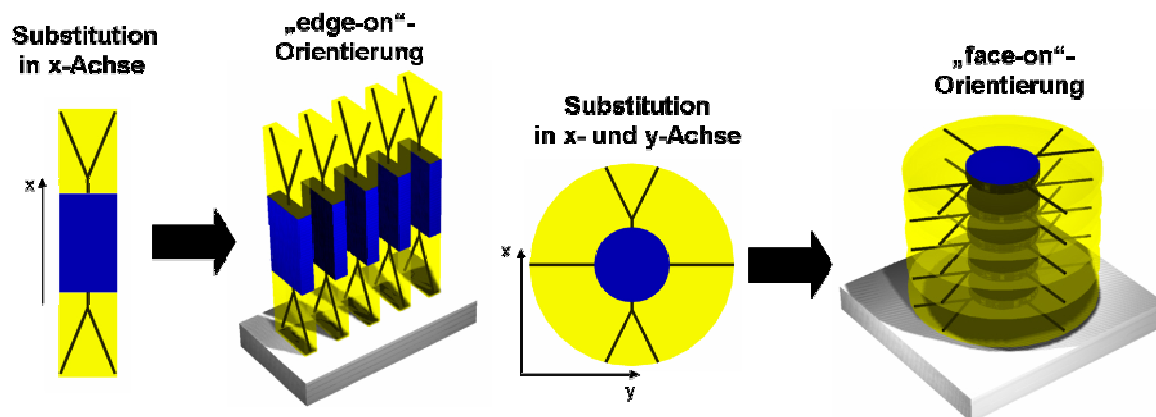


Abbildung 103: DSC-Diagramme und Strukturformeln von **107**, **109**, **110** und **111** (10 K / min)

POM-Untersuchungen beweisen, dass es sich bei den Übergängen des PDIs **109** und des TDIs **110** wie im Fall des CDIs **107** um Übergänge von einer kolumnar geordneten Phase in die isotrope Schmelze handelt. Mit zunehmender  $\pi$ -Systemgröße steigt auch die Isotropisierungstemperatur an: das PDI **109** schmilzt bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  und das TDI **110** bei  $278\text{ }^\circ\text{C}$ . Dieser Wert ist dem des Coronens **107** sehr ähnlich, was bedeutet, dass in diesem Fall die Ausdehnungsrichtung des aromatischen Systems keine große Rolle spielt. Der Peak bei  $188\text{ }^\circ\text{C}$  im Fall des QDIs **111** zeigt den Übergang in eine Mesophase. Der Isotropisierungspunkt liegt hier über  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Im Gegensatz zum Coronen **107** orientieren sich die beiden Rylene **109** und **110** zwischen zwei Glasoberflächen „edge-on“. Auch dies kann in einen Zusammenhang mit der Struktur gebracht werden. Während im Fall der Rylene die Substitution der Alkylketten nur entlang einer Molekülachse besteht, ist das Coronen in zwei

Dimensionen von Alkylketten umgeben. Durch diesen „Alkylmantel“ wird offensichtlich eine „face-on“-Orientierung begünstigt (Abbildung 104).



**Abbildung 104: Schematische Darstellung der Orientierung von Tetracarbonsäurediimiden in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters**

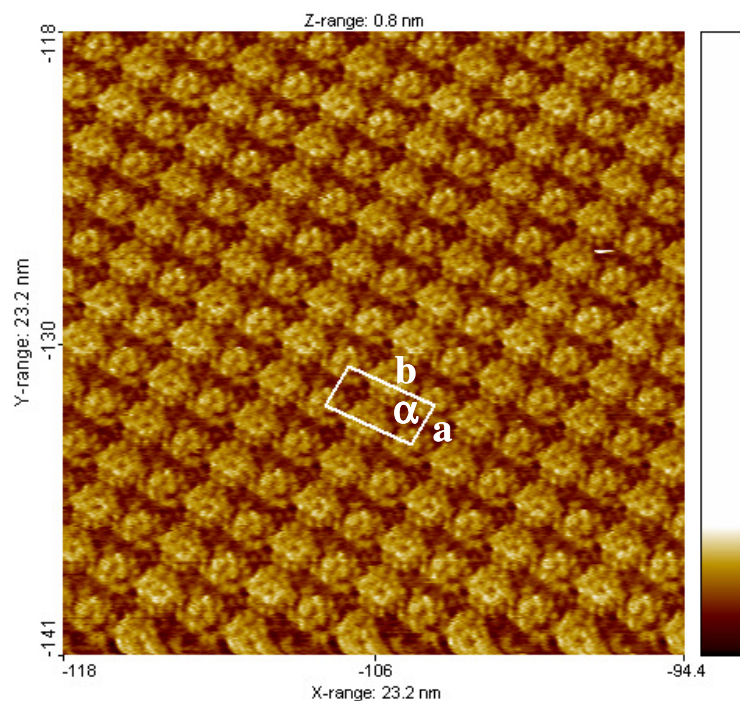
Dies steht im Einklang mit dem Orientierungsverhalten anderer Mesogene. Auch die meisten Triphenylene und Hexa-peri-benzocoronene mit vollständig umgebenden Alkylketten ordnen sich parallel („face-on“) zur Oberfläche an, während sich beispielsweise unsubstituierte Moleküle, wie das Pentacen oder das Diindenoperylen vertikal („edge-on“) anordnen.

#### **4.5 Monoschichten von reinem Coronentetracarbonsäurediimid und Coronentetracarbonsäurediimid in Mischung mit einem polycyclischen Kohlenwasserstoffen**

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, gelang in früheren Arbeiten die Deposition von Donor- und Akzeptormolekülen übereinander in Form einer Doppelschicht: bei der Selbstorganisation einer 1:1-Mischung von HBC **87** als Donor und CDI **88** als Akzeptor bildete sich eine reine Monolage des Donors auf HOPG und darüber eine gemischte Lage aus Donor und Akzeptor. An den verschiedenen Stapeln (Donor über Donor und Akzeptor über Donor) wurden STS-Experimente durchgeführt.<sup>4,5</sup> Motivation für solche Messungen ist die Vision, elektrische Bauteile auf molekularer Ebene zu konstruieren, wofür ein Verständnis der auftretenden

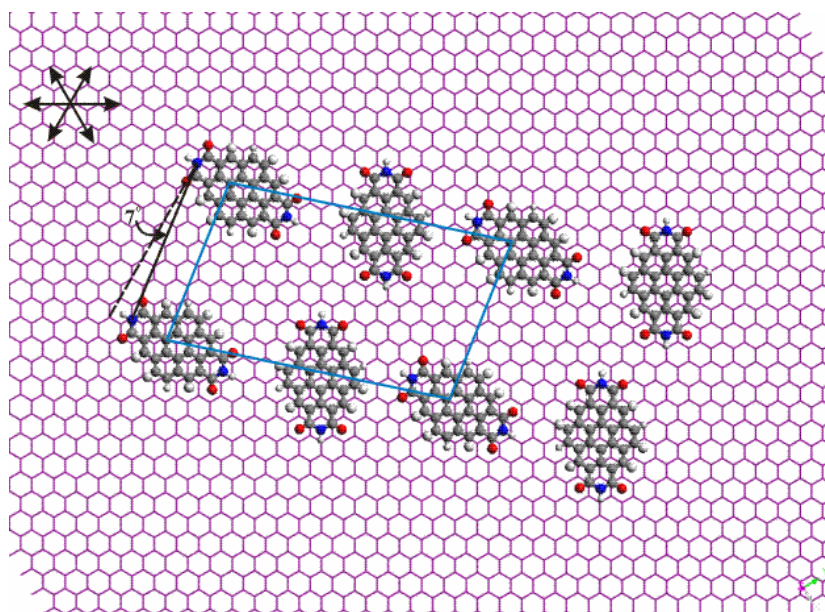
Wechselwirkungen z. B. zwischen einzelnen Donoren und Akzeptoren elementar ist. Ein Problem bei der Auswertung der Ergebnisse war bisher der fehlende Vergleich mit Messungen an einer reinen Monolage des Akzeptors, da es nicht gelang, diesen in monomolekularen Schichten auf HOPG zu orientieren.

Erst kürzlich ist in der Gruppe von J. P. RABE auch die Visualisierung einer Monoschicht des Akzeptormoleküls **88** gelungen. Abbildung 105 zeigt die STM-Aufnahme der Schicht auf HOPG. Die Werte der beobachteten Einheitszelle betragen  $a = 1.86 \text{ nm}$ ,  $b = 3.28 \text{ nm}$  und  $\alpha = 89^\circ$ .



**Abbildung 105: STM-Aufnahme einer Monolage von 88 auf Graphit ( $U_s = -1.1 \text{ V}$ ,  $I_t = 80 \text{ pA}$ )**

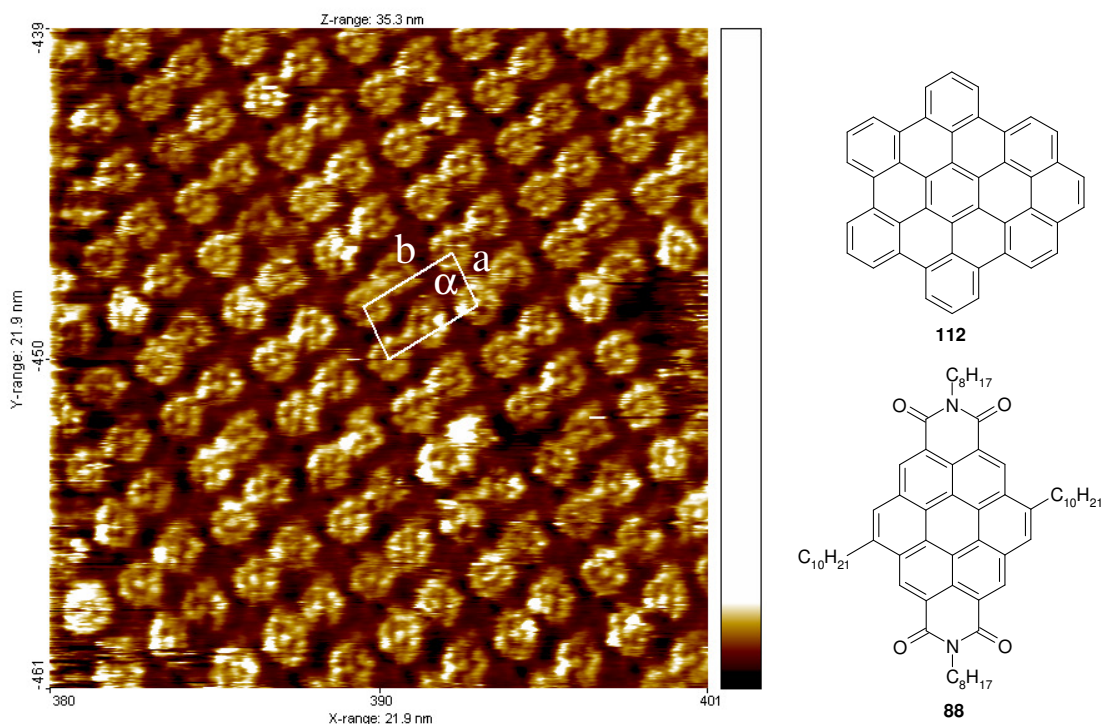
Aufgrund der so ermittelten Werte kann für den Akzeptor **88** ein Packungsmodell auf der Substratoberfläche vorgeschlagen werden. Dabei zeigen die CDI-Moleküle einen Versatz von etwa  $7^\circ$  im Vergleich zur Graphitgitterstruktur (Abbildung 106). STS-Messungen an der reinen Akzeptorschicht werden aktuell in Berlin durchgeführt, um diese dann mit Messungen der Mischsysteme vergleichen zu können.



**Abbildung 106: Vorgeschlagenes Modell zum Packungsverhalten von CDI 88 auf HOPG**

Wie für das HBC beschrieben, wirkt der Akzeptor auch im Fall des Kohlenwasserstoffs **112** (sog. zigzagHBC) löslichkeitssteigernd: die Deposition aus einer reinen Lösung von **112** in Trichlorbenzol auf HOPG gelingt auch nach Erhitzen der Mischung für mehrere Stunden nicht. Fügt man hingegen äquimolare Mengen des Coronentetracarbonsäurediimids **88** zu, so bilden sich Monolagen auf dem Substrat. Abbildung 107 zeigt die STM-Aufnahme der beobachteten Schicht. Bei dieser Schicht handelt es sich um eine Lage des reinen Kohlenwasserstoffs. Die Werte der Einheitszelle der beobachteten Dimer-Struktur betragen  $a = 1.84 \text{ nm}$ ,  $b = 3.41 \text{ nm}$  und  $\alpha = 86^\circ$ . Aufgrund der Tatsache, dass im Fall des HBCs **87** nur die zweite Schicht eine Dimer-Struktur aufwies, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei nicht um die unterste Schicht direkt auf HOPG handelt, sondern ebenfalls um die zweite, darüber liegende Molekülschicht. Die Visualisierung einer darunter liegenden Schicht gelang jedoch nicht.





**Abbildung 107: STM-Aufnahme von zigzagHBC 112 auf Graphit, erhalten aus einer äquimolaren Mischung von 112 und 88 ( $U_s = -1.0$  V,  $I_t = 200$  pA)**

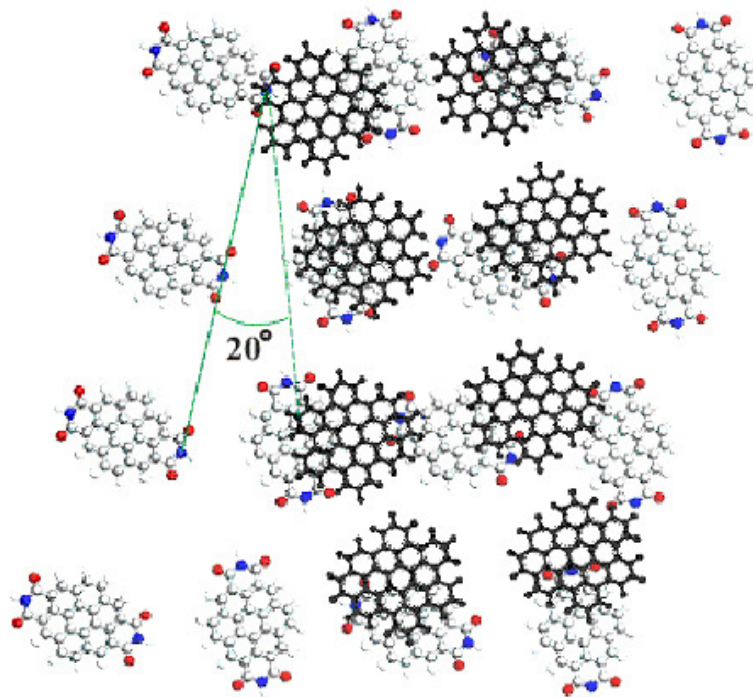
Vergleicht man die Einheitszellen dieser Schicht mit den Parametern der Einheitszelle im Fall des reinen Akzeptors, so fällt auf, dass sich diese mit Ausnahme der Orientierung zu Graphit sehr ähneln (Tabelle 7).

**Tabelle 7: Charakteristische Werte für Monolagen von 88 und 112**

	a / nm	b / nm	$\alpha$ / °	Fläche / nm <sup>2</sup>	Abweichung zum HOPG-Gitter / °
<b>Akzeptor 88</b>	1.86	3.28	89	6.1	7
<b>zigzagHBC 112</b>	1.84	3.41	86	6.0	27

Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich unter der beobachteten Schicht eine reine Lage des Akzeptors befindet, wodurch eine zum Fall des HBCs inverse Anordnung von Donor und Akzeptor gegeben wäre. Auch vor dem Hintergrund, dass sich symmetrische Moleküle besser auf HOPG orientieren als unsymmetrische klingt dies glaubhaft, da das zigzagHBC **112** weniger symmetrisch ist als beispielsweise das

HBC **87** oder das CDI **88**. Abbildung 108 zeigt das vorgeschlagene Modell einer solchen Doppelschicht von reinem Akzeptor und reinem Donor.

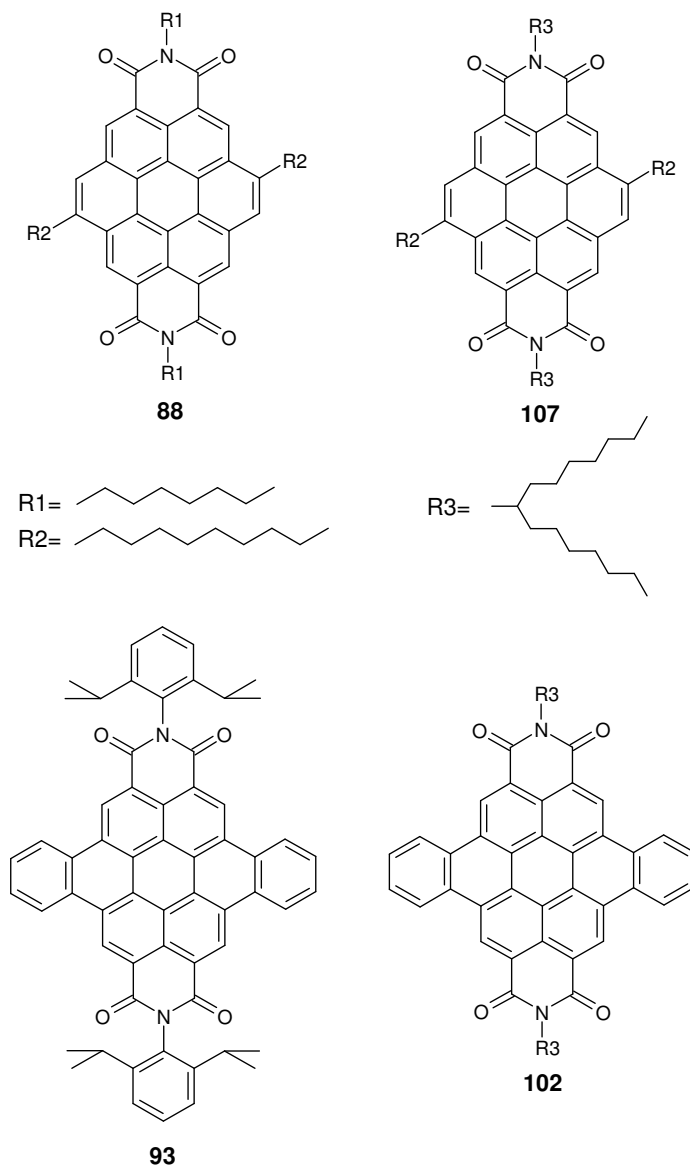


**Abbildung 108: Vorgeschlagenes Modell zum Packungsverhalten von zigzagHBC 112 auf einer Monoschicht von CDI 88**

Erst eine vollständige Untersuchung der Schicht mit STS-Experimenten, die ebenfalls Gegenstand aktueller Arbeiten in der Gruppe in Berlin ist, kann zusammen mit den Ergebnissen der reinen CDI-Schicht Aufschluss darüber geben, ob der aufgrund der Einheitszellen formulierte Verdacht sich bestätigen kann. Gemäß AVIRAM und RATNER würde man in einem solchen System erwarten, dass der Strom bei negativer Potentialdifferenz steiler ansteigt als bei positiver Spannung. Dies wäre der inverse Fall zu der Anordnung beim HBC, bei dem Donor und Akzeptor vertauscht vorliegen und bei der ein höherer Stromanstieg bei negativen Spannungen gemessen wurde.

## 4.6 Zusammenfassung

Mit der Darstellung zweier Dibenzocoronendiimide **93** und **102** ist die Synthese einer neuen Klasse von gelben Farbstoffen gelungen (Abbildung 109).



**Abbildung 109:** Strukturformeln der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Coronenderivate **88**, **107**, **93** und **102**

Ausgehend von bekannten Perylendiimid-Derivaten gelingt ihre Darstellung in zwei Stufen mit akzeptablen Ausbeuten. Wie die Coronendiimide sind auch die Dibenzocoronendiimide Beispiele für Chromophore, bei denen die Vergrößerung des

aromatischen Systems zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorption führt. Ihr Absorptionsverhalten konnte mittels semi-empirischer Rechnungen erklärt werden. Vergleichende Stabilitätsuntersuchungen zeigten, dass Dibenzocoronene den Coronendiimiden überlegen sind, was ebenfalls auf die Topologie des aromatischen Gerüsts zurückgeführt werden kann.

Der Vergleich der phasenbildenden Eigenschaften des CDIs **107**, des DBCDIs **102** und dreier Rylentetracarbonsäurediimiden **109–111** mit verzweigten Alkylketten in den Imidstrukturen ermöglichte ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Selbstorganisation innerhalb der homologen Reihe dieser Moleküle (Abbildung 109). Eine Vergrößerung des aromatischen Grundgerüsts führte zu einer Erhöhung der Isotropisierungstemperatur, unabhängig von dessen Topologie. Das Substitutionsmuster der Alkylketten beeinflusste das Depositionsverhalten der Moleküle zwischen zwei Oberflächen: im Fall der Substitution entlang einer Molekülachse ordneten sich die Moleküle „edge-on“ an, während eine Substitution in zwei Dimensionen zu einer „face-on“-Ausrichtung führte. In manchen optoelektronischen Bauelementen, z. B. in photovoltaischen Zellen, zielt man auf kolumnare Überstrukturen als Ladungstransporter, welche den Raum zwischen den Elektroden überbrücken. Dafür wäre eine „face-on“-Anordnung eine wichtige Voraussetzung.

Im Rahmen von STM-Messungen ist es erstmals gelungen, eine reine Monoschicht des als Elektronenakzeptor eingesetzten CDIs **88** zu visualisieren (Abbildung 109). Des Weiteren gelang die Deposition eines 1:1-Gemisches von zigzagHBC **112** und CDI **88**. Dabei wurde eine reine Lage des Donors mit Dimer-Struktur beobachtet. Ob es sich dabei um die erste oder zweite Schicht auf HOPG handelt, konnte nicht ermittelt werden. Das Vorliegen einer Dimer-Struktur spricht jedoch eher für die zweite Schicht, da ein solches Muster auch im Fall der zweiten Schicht des HBCs auftrat. Ein Vergleich der Elementarzellen-Parameter zwischen dieser Schicht und der Monolage des reinen CDIs zeigte, dass diese sehr ähnlich sind, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass unter der Donorschicht eine Monolage des Akzeptors orientiert ist. Aufgrund dieser Überlegungen konnte ein Packungsmodell für eine solche Schichtanordnung entworfen werden. Zukünftige STS-Messungen an der reinen Akzeptorschicht von **88** sowie an der beobachteten Schicht im Fall der 1:1-Mischung von **112** und **88** müssen diese Vermutungen beweisen.

## 4.7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> P. Schlichting, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1998**
- <sup>2</sup> U. Rohr, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**
- <sup>3</sup> U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 10, 1434-1437
- <sup>4</sup> P. Samori, N. Severin, C. D. Simpson, K. Müllen, J. P. Rabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9454-9457
- <sup>5</sup> F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 045423\_1-045423\_6
- <sup>6</sup> A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283
- <sup>7</sup> F. Jäckel, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, **2005**
- <sup>8</sup> Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R.H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, 293, 1119-1122
- <sup>9</sup> W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. W. F. Robertson, F. Nolde, C. Kohl, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 834-838
- <sup>10</sup> V. Palermo, S. Morelli, M. Palma, C. D. Simpson, F. Nolde, A. Herrmann, K. Müllen, P. Samori, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 4, 847-853
- <sup>11</sup> A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5592-5629
- <sup>12</sup> F. Jäckel, Z. Wang, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 387, 372-376
- <sup>13</sup> F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 421
- <sup>14</sup> S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471-480
- <sup>15</sup> D. P. Ojha, D. Kumar, V. G. K. M. Pisipati, *Cryst. Res. Technol.* **2002**, 37, 8, 881-889
- <sup>16</sup> F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, angenommen
- <sup>17</sup> V. Lemaur, D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J.-L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3271-3279
- <sup>18</sup> J. Kopitzke, J. H. Wendorff, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 4-16

- <sup>19</sup> C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Klimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warmann, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11027-11066
- <sup>20</sup> R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, L. L. Miller, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19281-19292
- <sup>21</sup> Z. An, J. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2005**, 17 (21), 2580-2583
- <sup>22</sup> R. A. Cormier, B. A. Gregg, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1309-1319
- <sup>23</sup> I. K. Iverson, S.-W. Tam-Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5801-5802
- <sup>24</sup> B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6363-6366
- <sup>25</sup> M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4286-4296
- <sup>26</sup> W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8074-8075
- <sup>27</sup> A. M. van Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469-1472
- <sup>28</sup> H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, *Nature (London)* **2000**, 404, 478-481
- <sup>29</sup> H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 32, 7787-7792
- <sup>30</sup> U. Rohr, C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warman, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1789-1799
- <sup>31</sup> A. Böhm, H. Arms, G. Henning, P. Blaschka, DE 19547209 A1, **1995**
- <sup>32</sup> V. I. Rogovik, L. F. Gutnik, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1988**, 24, 3, 635-639
- <sup>33</sup> T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 94-98
- <sup>34</sup> F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 13, 3959-3967

- <sup>35</sup> N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1401-1404
- <sup>36</sup> Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1053-1057
- <sup>37</sup> P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357-379
- <sup>38</sup> Persönliche Mitteilung Peter Blaschka, **2006**
- <sup>39</sup> F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7933-7939
- <sup>40</sup> J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 333, 255-263
- <sup>41</sup> S. Nolte, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2001**
- <sup>42</sup> R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Chem. Ber.* **1910**, 43, 2202-2209
- <sup>43</sup> P. Kovacic, C. Wu, *J. Polymer Sci.* 1960, 47, 45-54
- <sup>44</sup> M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur.J.* **1998**, 4, 11, 2099-2109
- <sup>45</sup> X. H. Cheng, S. Höger, D. Fenske, *Org. Lett.* **2003**, 5, 15, 2587-2589
- <sup>46</sup> H. A. Wegner, L. T. Scott, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 883-887
- <sup>47</sup> S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230
- <sup>48</sup> C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2003**
- <sup>49</sup> M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 662-669
- <sup>50</sup> J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581-2584
- <sup>51</sup> W. Pisula, Z. Tomovic, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4296-4303
- <sup>52</sup> U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, L. Kloppenburg, D. Jones, K. D. Shimizu, J. B. Claridge, H.-C. zur Loye, G. Lieser, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1416-1424

## 5 Neue Farbmittel mit Indenostuktur

Zur Darstellung neuer Farbmittel mit Indenostuktur soll im ersten Teil dieses Kapitels ein Perylenmonoimid durch Einführen einer Indenostuktur variiert und deren Einfluss auf die Eigenschaften des Moleküls untersucht werden. Die Synthese eines Diindenoterrylens und dessen Eignung in Hinblick auf optoelektronische Bauteile ist Gegenstand des zweiten Teils des Kapitels.

### 5.1 Einleitung

#### 5.1.1 Funktionsweise eines Feldeffekttransistors

Der Grundstein für die rasante Entwicklung der Leistungsfähigkeit von Computern wurde im Jahre 1947 mit der Fertigung des ersten funktionierenden Transistors gelegt, wofür W. B. SHOCKLEY, J. BARDEEN und W. BRATTAIN 1956 den Nobelpreis erhielten.<sup>1,2,3</sup> Der Transistor ist inzwischen die technische Funktionseinheit mit der höchsten je von der Menschheit produzierten Gesamtstückzahl. Sein Hauptbestandteil ist Silizium, dessen Reinheit für die Funktion von entscheidender Bedeutung ist. Das zweithäufigste Element der Erde, das in der Natur ausschließlich in Verbindungen vorkommt, muss durch kostenintensive Verfahren hochrein gewonnen werden. Seit etwa zwanzig Jahren wird daher auch in der organischen Chemie verstärkt nach Alternativen geforscht.<sup>4</sup>

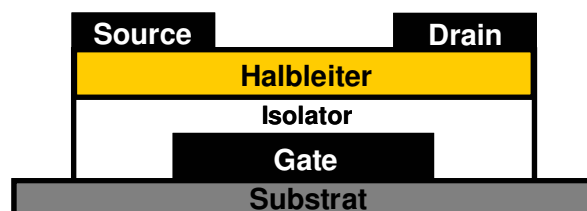


Abbildung 110: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors (FET)

Abbildung 110 zeigt die schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors. Grundsätzlich ist ein solcher Transistor wie ein Plattenkondensator aufgebaut. Die eine



Platte wird durch die Halbleiterschicht gebildet, die andere Platte bildet eine metallische Elektrode, das sog. Gate. Beide Platten werden von einer Isolatorschicht getrennt. Der Halbleiter verbindet zwei weitere metallische Elektroden, die sog. Source- und Drain-Kontakte. Zwischen diesen fließt aufgrund der geringen intrinsischen Leitfähigkeit der Halbleiterschicht kein Strom. Legt man jedoch eine Potentialdifferenz zwischen Gate und Halbleiter an, so werden Ladungsträger (negative Ladungen im Fall von n-Halbleitern und Löcher im Fall von p-Halbleitern) in die Schicht injiziert, wodurch ein leitfähiger Kanal entsteht, der Source und Drain verbindet. Diesen Effekt nennt man Feldeffekt. Er ist umso größer, je geringer die Grundleitfähigkeit des Mediums ist.

### 5.1.2 Anforderungen an das Halbleitermaterial

Im Gegensatz zu anorganischen Feldeffekttransistoren, bei denen die Halbleiterschicht aus Silizium besteht, werden in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) organische Halbleiter verwendet. Zentrale Anforderungen an diese Materialien sind hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten (mindestens  $10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ) und hohe An/Aus-Verhältnisse des Stromes (mindestens  $10^4$ ).<sup>5</sup> Für eine gute Ladungsträgerbeweglichkeit sind mehrere Faktoren wichtig. Prinzipiell spielt die supramolekulare Orientierung der Moleküle eine entscheidende Rolle. Defekte in den Strukturen führen zu einer Verringerung der Ladungsträgermobilität. Gute Transporteigenschaften entlang der Substratoberfläche sind zu erwarten, wenn sich planare aromatische Moleküle senkrecht zur Oberfläche („edge-on“) anordnen und ihre aromatischen Systeme einen möglichst großen Überlapp haben (vgl. auch Abbildung 70). Die Orientierung der Moleküle kann durch unterschiedliche Methoden erreicht werden. Je nach Molekül eignet sich die Verfilmung aus Lösung,<sup>6</sup> die Verarbeitung aus der Schmelze oder einer plastisch deformierbaren Phase,<sup>7,8</sup> die Langmuir-Blodgett-Technik,<sup>6</sup> die Methode der Reibung,<sup>9</sup> die Vakuumdeposition<sup>6</sup> oder die Zucht von Einkristallen.<sup>10</sup> Aus der Lösung hergestellte Schichten besitzen meist eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit, das Verfahren ist jedoch am kostengünstigsten. Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Tetracarbonsäurediimide **107** und **109-111** waren bereits Beispiele für die Selbstorganisation von Molekülen in Form von kolumnar geordneten Strukturen. Für Pentacen, das nach wie vor als das effektivste organische Halbleitermaterial in Feldeffekttransistoren gilt, wird in der Literatur beispielsweise sowohl die Verwendung von Einkristallen als auch die Orientierung durch Vakuumdeposition beschrieben.<sup>10;11</sup> Im Rahmen dieses Kapitels werden zwei

unterschiedliche Ansätze zur Suche nach neuen FET-Materialien beschrieben, wobei ersterer wiederum auf der Phasenbildung von Molekülen durch Selbstorganisation beruht und der zweite Ansatz vor dem Hintergrund einer Vakuumdeposition verfolgt wird. Neben der Eignung der Materialien in elektronischen Bauteilen spielen auch hier die optischen Eigenschaften eine wesentliche Rolle.

## **5.2 Indenoperylendicarbonsäuremonoimide**

### **5.2.1 Motivation zur Synthese eines Indenoperylendicarbonsäuremonoimids**

Die homologe Reihe der Rylensfarbstoffe ist ein Beispiel dafür, dass die Vergrößerung des aromatischen  $\pi$ -Systems zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums führt. Sowohl die Coronendiimide als auch die Benzocoronendiimide, die im vorangehenden Kapitel beschrieben wurden, zeigen hingegen, dass eine solche Vergrößerung nicht zwangsweise mit einer Rotverschiebung verbunden sein muss. Die Topologie des chromophoren Gerüsts spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle. Im Folgenden sollte daher ein Indenoperylenmonoimid **114** dargestellt werden. Erwartungsgemäß führt die Vergrößerung des  $\pi$ -Aromatensystems in der Längsachse des Perylenmonoimids zu einer bathochromen Verschiebung, so dass das Absorptionsmaximum von **114** zwischen dem eines Perylenmonoimids und eines Terrylenmonoimids liegen sollte. Um einem solchen Indenoperylenmonoimid auch phasenbildende Eigenschaften zu verleihen, muss der aromatische Grundkörper mit Alkylketten substituiert sein.

### **5.2.2 Synthesestrategie**

Ausgehend von einem 9-Bromperylenmonoimid **18** sollte wie im Fall der Benzocoronene zunächst eine Phenylfunktion unter Suzuki-Bedingungen eingeführt werden, die im Anschluss zur Indenofunktion fusioniert werden sollte (Abbildung 111).

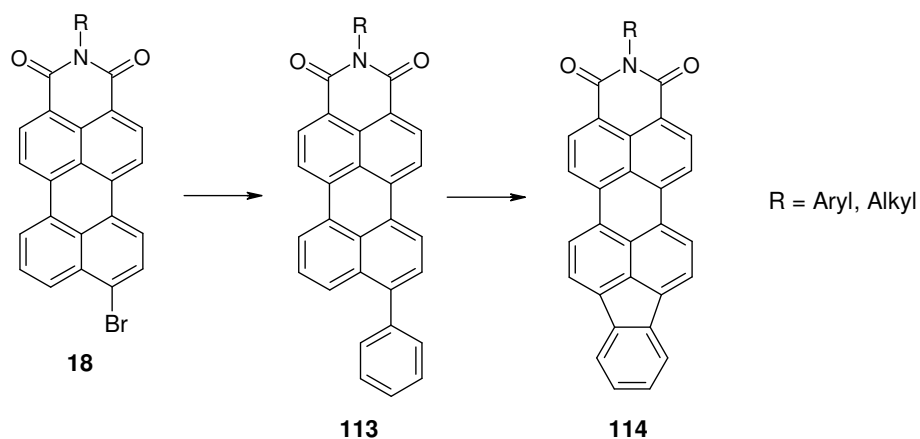


Abbildung 111: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung eines Indenoperylenmonoimids 114

## 5.2.3 Synthese

### 5.2.3.1 Synthese und Charakterisierung eines Arylindenoperylenderivates

Analog zur zuerst versuchten Darstellung des Dibenzocoronendiimides wurde das 9-Bromperylenmonoimid **60** zunächst mit Phenylboronsäure zu **115** umgesetzt (Abbildung 112). Die Reaktion gelingt mit einer Ausbeute von 86%. Alle gängigen Analysemethoden beweisen die Existenz der Verbindung.

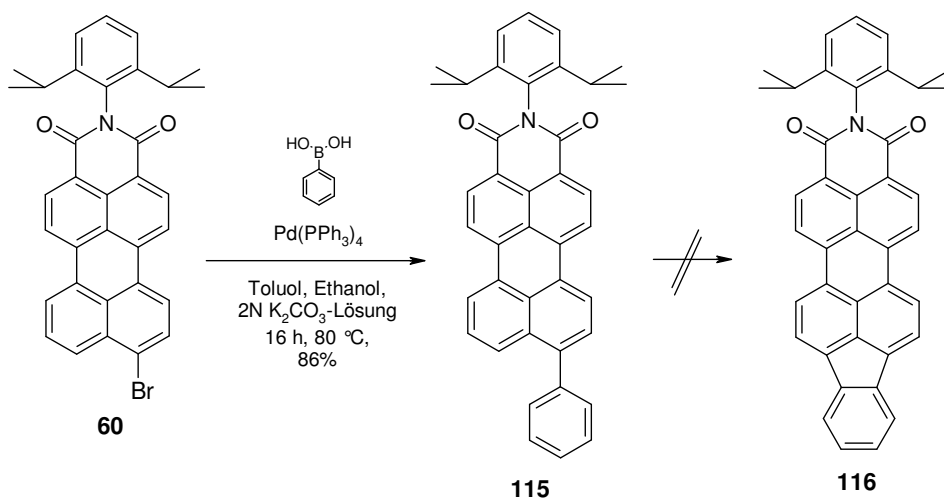


Abbildung 112: Versuchte Synthese zur Darstellung des Indenoperylenmonoimids 116

Der Phenylsubstituent führt zu einer geringen bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima um 10 nm auf 497 nm und 519 nm im Vergleich zur Vorstufe **60**, was auch hier mit der Vergrößerung des Systems einerseits und der Deplanarisierung des Moleküls andererseits begründet werden kann. Leider gelingt eine Fusion zum Zielmolekül **116** unter Verwendung von Metallchloridsalzen auch in diesem Falle nicht.

Im Folgenden wurde daher ein Syntheseweg über die Darstellung von **122** und anschließende Cyclodehydrierung verfolgt (Abbildung 113).

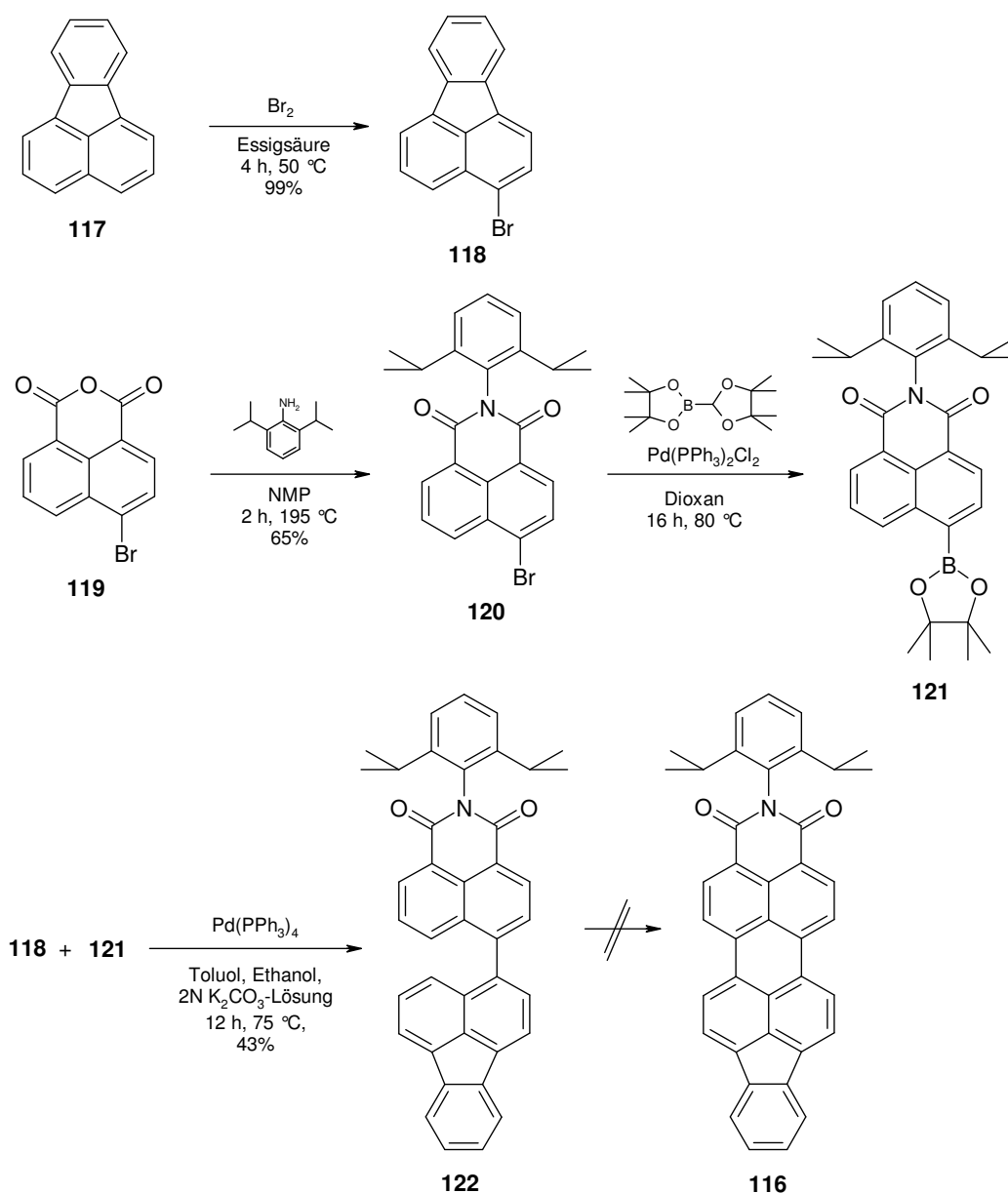


Abbildung 113: Alternative Synthese zur Darstellung des Indenoerythrinmonoisimids **116**

Die Bromierung von Fluoranthen (**117**) in Essigsäure erfolgt selektiv in der 3-Position mit einer nahezu quantitativen Ausbeute. Die anschließende SUZUKI-Reaktion von **118** mit dem literaturbekannten Naphthalinmonoimidboronyl **121** gelingt ebenfalls unter den üblichen Bedingungen. Leider bleibt jedoch auch hier eine Fusion mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol zu **116** ohne Erfolg.

Analog zum Dibenzocoronendiimid gelingt hingegen die palladium-katalysierte Schließung von **123** zu **116** (Abbildung 114). Die Darstellung der Vorstufe **123** erfolgt ausgehend von 9-Brom-perylenmonoimid **60** unter SUZUKI-Bedingungen, wobei auch hier eine partielle Entbromierung des Produktes nicht zu vermeiden ist. Auch hier lässt sich das Nebenprodukt auf dieser Stufe nicht vom Produkt trennen. Nach Cyclisierung mit Hilfe von DBU als Base und Palladium als Katalysator kann **116** durch Säulenchromatographie analytisch rein isoliert werden.

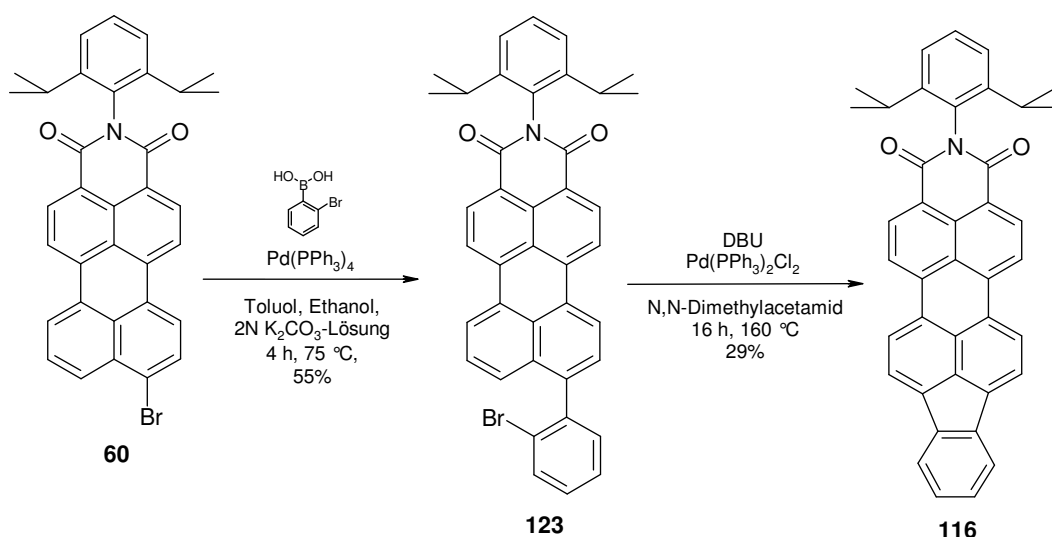
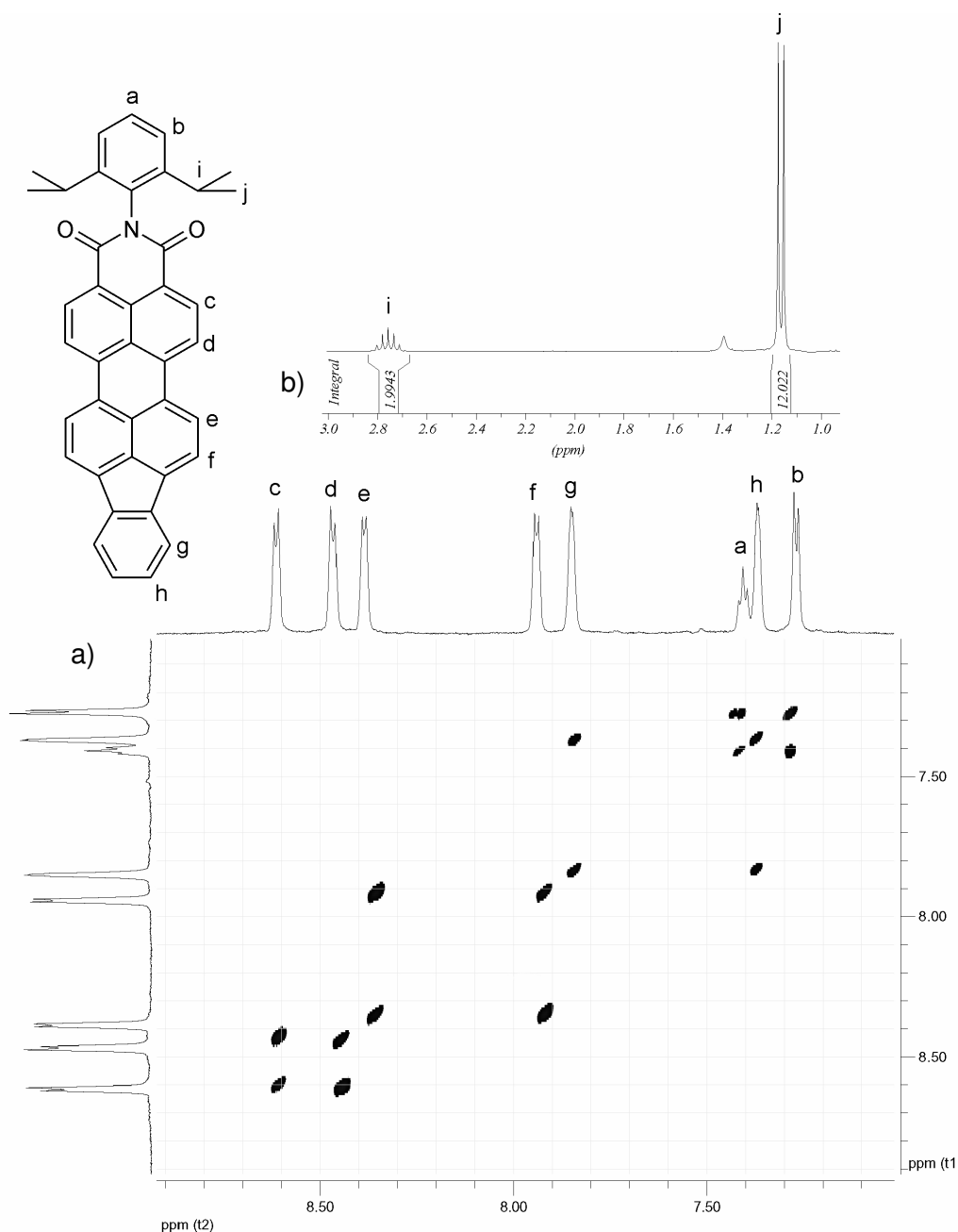


Abbildung 114: Erfolgreiche Darstellung des Indenoperylenmonoimids **116**

Neben einem Massenspektrum mit einem Molekülionenpeak bei  $m/z = 554.8$  (ber.  $555.68\text{ g mol}^{-1}$ ) und einer korrekten Elementaranalyse kann die Identität der Struktur **116** vor allem mittels NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Abbildung 115 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Indenoverbindung. Im Aromatenbereich erkennt man sofort die charakteristische Signalgruppe für die Imidphenylprotonen, die in Form eines doppelten Dubletts bei  $\delta = 7.42\text{ ppm}$  und eines Dubletts bei  $\delta = 7.27\text{ ppm}$  erscheinen. Die beiden Multipletts im Bereich von  $\delta = 7.82\text{ ppm}$  und  $\delta = 7.35\text{ ppm}$  können den Protonen g und h zugeordnet werden. Die genaue Zuordnung dieser Signale sowie die

der verbleibenden vier Dubletts im Aromatenbereich für c-f beruht auf H,H-COSY und NOE-Differenz-Experimenten.



**Abbildung 115:** 700 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 116 (LM =  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 373 K); a) H,H-COSY-NMR des aromatischen Bereichs; b)  $^1\text{H}$ -NMR des aliphatischen Bereichs

Das H,H-COSY-Spektrum zeigt, dass jeweils die Dubletts bei  $\delta = 8.58$  ppm und  $\delta = 8.40$  ppm sowie bei  $\delta = 8.31$  ppm und  $\delta = 7.88$  ppm eine Kopplung miteinander zeigen,

diese also jeweils am gleichen Aromaten benachbart sind. Das NOE-Experiment zeigt zwei zusätzliche Kopplungen zwischen den Signalen bei  $\delta = 8.40$  ppm und  $\delta = 8.31$  ppm bzw.  $\delta = 7.88$  ppm und  $\delta = 7.82$  ppm, die anzeigen, dass diese Protonen an unterschiedlichen Aromaten, jedoch räumlich benachbart zueinander vorliegen. Aufgrund dieser Ergebnisse konnten alle Signale im Aromatenbereich eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der *iso*Propylgruppen liegen höher im Feld in Form eines Septetts bei  $\delta = 2.76$  ppm und eines Dubletts bei  $\delta = 1.16$  ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -Spinecho-NMR-Experiment zeigt ebenfalls in Übereinstimmung mit der Struktur von **116** acht quaternäre aromatische Signale, zwölf ternäre Signale sowie die Signale des Methyl- und Methylkohlenstoffs der *iso*Propylgruppen.

### 5.2.3.1 Synthese und Charakterisierung eines Alkylindenoperylenderivates

Da neben den optischen Eigenschaften dieser neuen Substanzklasse auch das Phasenverhalten der Indenoderivate studiert werden soll, wird im Folgenden auch das alkylsubstituierte Indenomonoimid **129** dargestellt.

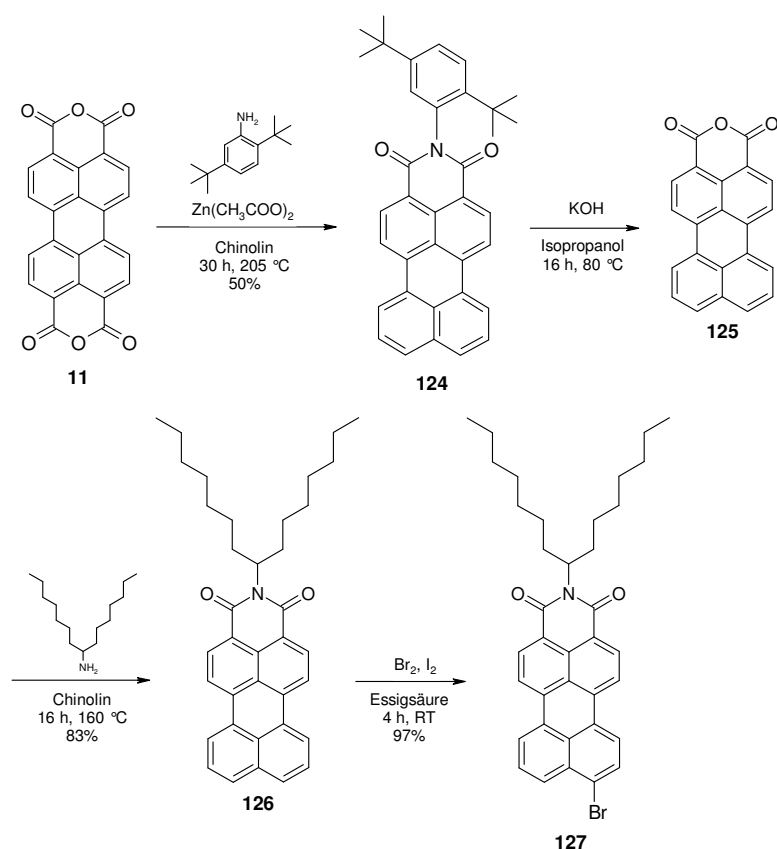


Abbildung 116: Darstellung des Brom-PMIs **127**

Ausgehend vom 9-Brom-PMI **127**, welches wie in der Dissertation von C. KOHL beschrieben synthetisiert werden kann (Abbildung 116), kann analog zur Darstellung von **123** die o-Bromphenyleinheit unter Suzuki-Bedingungen eingeführt werden (Abbildung 117). Auch bei dieser Reaktion musste eine teilweise Debromierung des Produktes **128** in Kauf genommen werden. Jedoch kann diese Verunreinigung auch hier nach der basischen Cyclisierung mittels Palladiumkatalyse vom Endprodukt **129** abgetrennt werden.

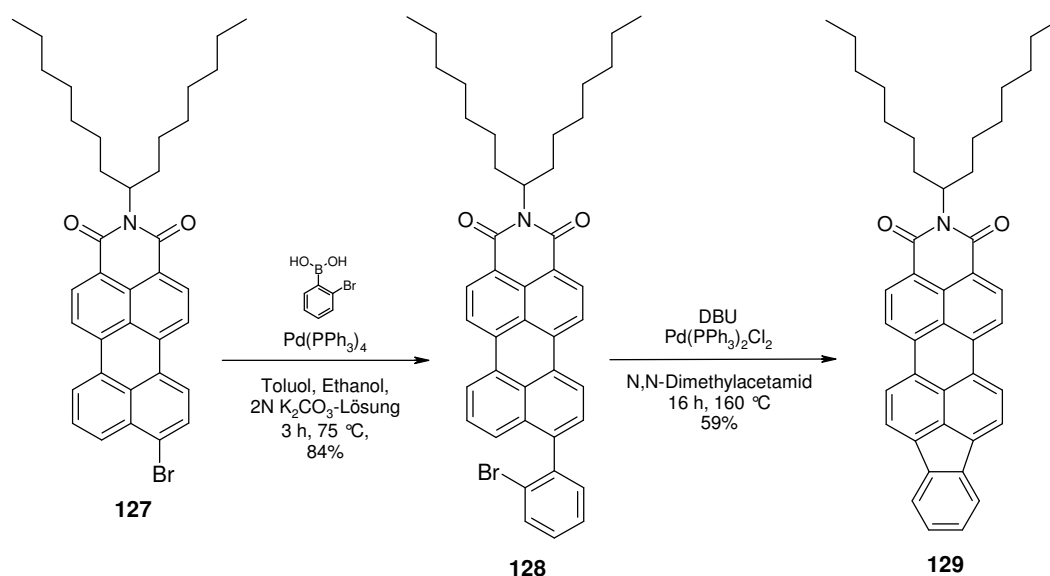


Abbildung 117: Syntheseweg zur Darstellung des Alkyl-Indenoperylenmonoimids **129**

Die Strukturtreue von **129** kann sowohl massenspektrometrisch durch einen Molekülionenpeak bei  $m/z = 603.5$  (ber.  $605.83 \text{ g mol}^{-1}$ ) als auch NMR-spektroskopisch bewiesen werden (Abbildung 118). In Analogie zu dem Indenoderivat **116** können auch hier die Signale der aromatischen Protonen a-f eindeutig zugeordnet werden. Etwas höher im Feld, bei  $\delta = 5.13 \text{ ppm}$ , liegt das Multiplett der Methingruppe g. Die beiden dazu benachbarten Methylengruppen h verursachen aufgrund der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung der Methingruppe zwei unterschiedliche Signale bei  $\delta = 2.20 \text{ ppm}$  und  $\delta = 1.88 \text{ ppm}$ . Alle verbleibenden Methylengruppen ergeben ein breites Multiplett im Bereich von  $\delta = 1.31 \text{ ppm}$  bis  $\delta = 1.23 \text{ ppm}$ . Am höchsten im Feld liegt das Triplet der Methylgruppen bei  $\delta = 0.82 \text{ ppm}$ .



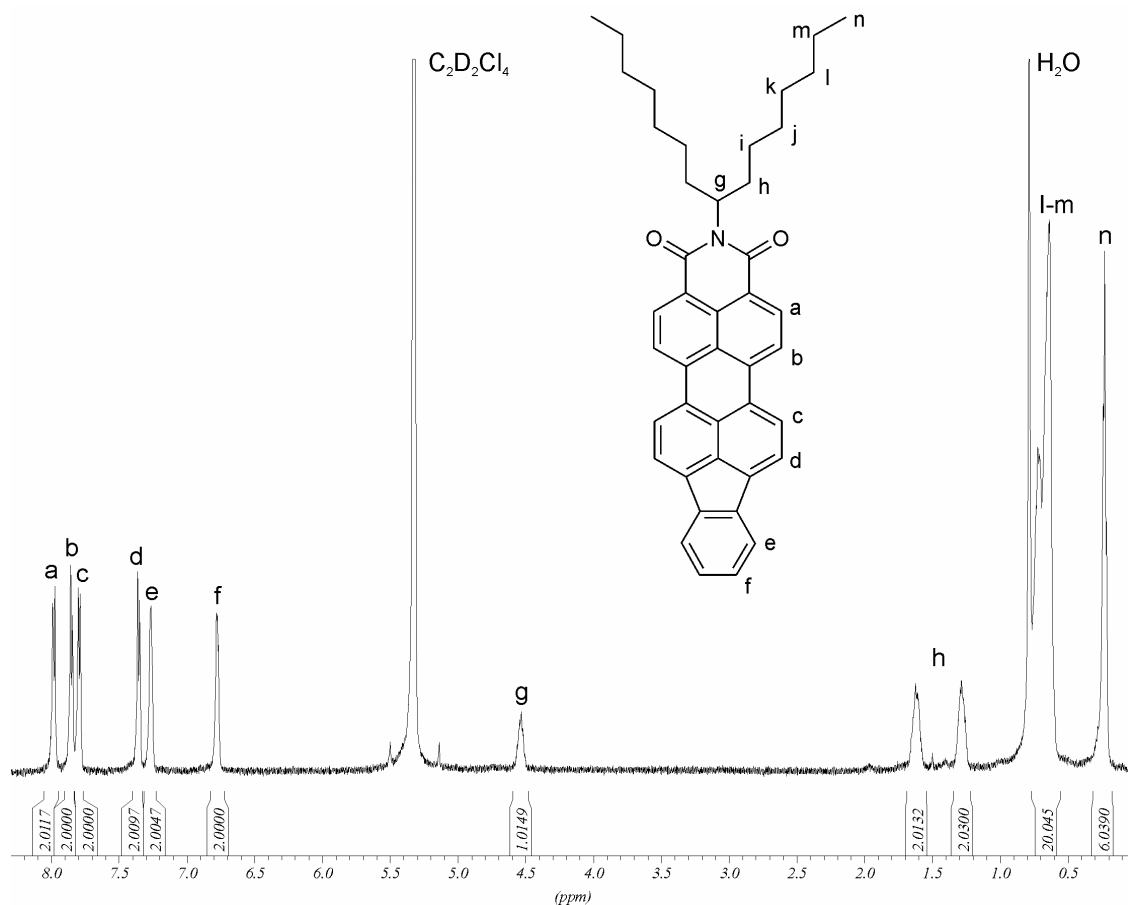


Abbildung 118: 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 129 (LM = C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 393 K)

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erkennt man das charakteristische Signal der Carbonylgruppe bei  $\delta = 164.55$  ppm sowie 15 weitere Signale für aromatische Kohlenstoffe und die acht Signale der verzweigten Alkylkette bei höherem Feld.

#### 5.2.4 Optische Eigenschaften der Indenoperylenderivate

Bei dem Indenoperylenmonimiden handelt es sich um Rylencarbonsäureimide mit einem aromatischen Grundgerüst, dessen Größe zwischen dem des Perylen- und des Terrylengrundkörpers liegt. Die homologe Reihe der Rylene hat bereits gezeigt, dass die Größe des aromatischen Systems neben anderen Faktoren einen großen Einfluss auf die Absorption hat. Mit der Vergrößerung des Systems in der Längsachse erwartet man eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Bereits die Farbe der Feststoffe von **116** und **129** bestätigt diese Annahme: im Gegensatz zum roten Perylenmonoimid liegen die Indenoperylenmonoimide als violetter Feststoff vor. Da sich **116** und **129** in ihren optischen Eigenschaften nicht unterscheiden, werden diese

im Folgenden exemplarisch für das Indenoderivat **116** diskutiert. Abbildung 119 zeigt das Absorptionsspektrum des Indenoperylenmonoimids **116** sowie die Spektren des Perylenmonoimids **130** und des Tetraphenoxyterrylenmonoimids **131** in Chloroform. Eine Probe eines unsubstituierten Terrylenmonoimids stand leider nicht zur Verfügung, allerdings führen die Phenoxysubstituenten hier kaum zu einer Verschiebung der Absorption und bedingen durch die Verdrillung des Moleküls lediglich den Verlust der Rylenmonoimid-Feinstruktur.<sup>12</sup>

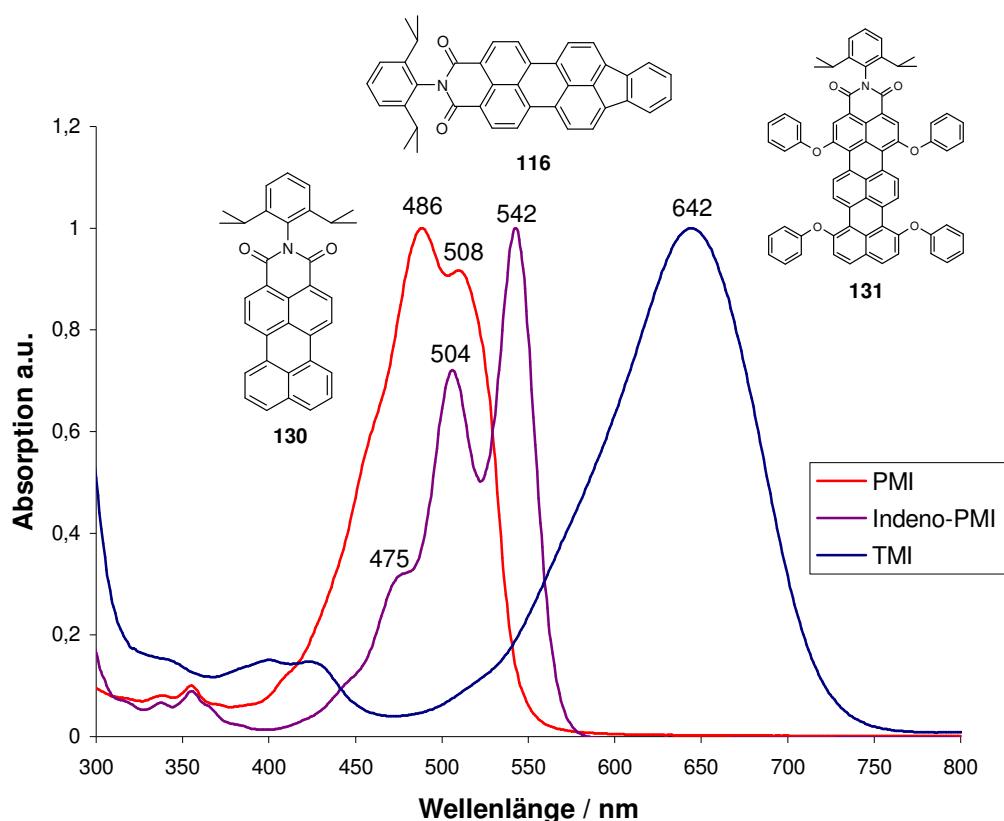
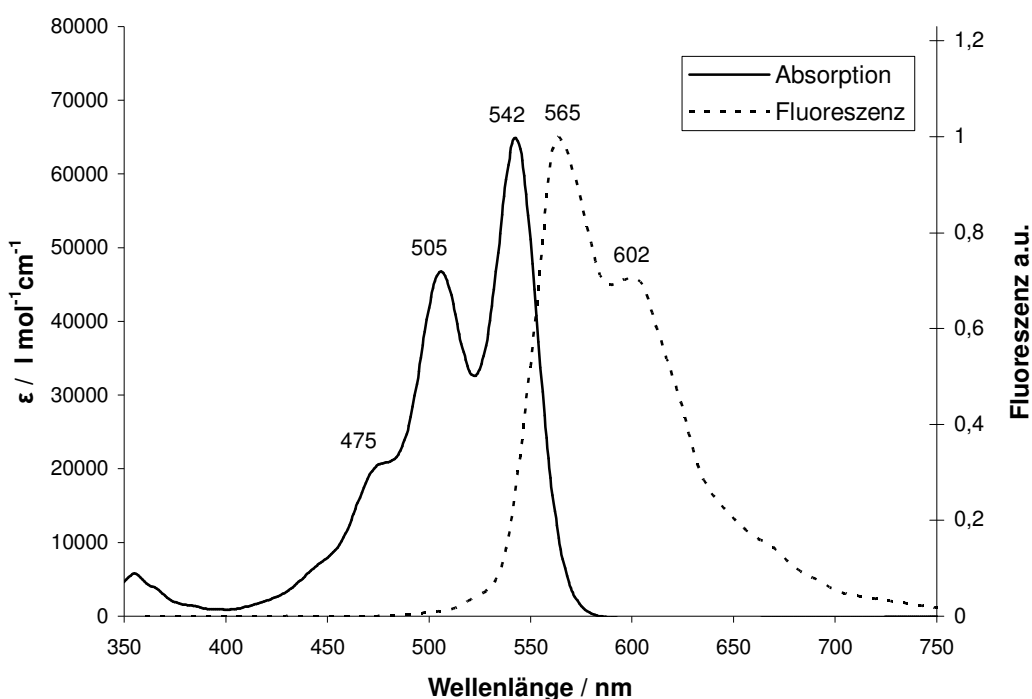


Abbildung 119: Absorptionsspektren von **130** (rot), **116** (violett) und **131** (blau) in Chloroform

**116** weist ein Absorptionsmaximum bei 542 nm auf. Die Feinstruktur der Bande gleicht der typischen Feinstruktur von Rylendiimiden: zwei weitere Maxima liegen bei 504 nm und 474 nm. Dies entspricht einer bathochromen Verschiebung des Maximums um ca. 55 nm im Vergleich zum Perylenmonoimid **130**. Der Abstand zum Absorptionsmaximum des Terrylenmonoimids **131** beträgt ca. 90 nm. Somit liegt die Absorption von **116** wie erwartet zwischen der von **130** und **131**, allerdings ist **116** in

seinem Absorptionsverhalten dem Perylen ähnlicher als dem Terrylen. Bedingt durch die Topologie der Indenostruktur erfährt das Molekül also keine zur Größe lineare Verschiebung des Absorptionsmaximums. Der Extinktionskoeffizient hingegen steigt fast linear von  $\epsilon = 32000$  für PMI über  $\epsilon = 65000$  für **116** bis hin zu  $\epsilon = 85000$  für TMI an.

Wie das Perylenmonoimid **130** und das Terrylenmonoimid **131** zeigt auch **116** eine Fluoreszenz mit einem Fluoreszenzmaximum bei 565 nm (Abbildung 120).



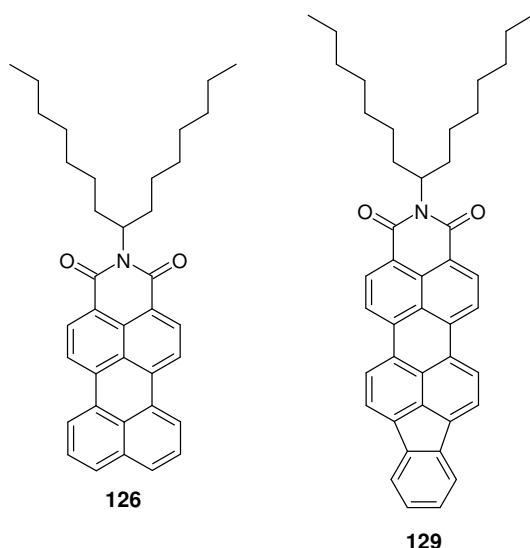
**Abbildung 120: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 116 in Chloroform**

Die Fluoreszenzquantenausbeute des Indenoperylenmonoimids ist mit einem Wert von 11% nur relativ gering (Vergleichsfarbstoff: Kresylviolett). Über die Ursache hierfür kann nur gemutmaßt werden, allerdings weist das Diindenoperylen ebenfalls eine nur sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeute von 1.5% auf.<sup>13</sup> Terrylen besitzt eine intensive Fluoreszenz mit einer Quantenausbeute von 95%, wohingegen die dazu isomere Indenoverbindung, das Benzo[4,5]indeno[1,2,3-cd]perylene, keine Fluoreszenz zeigt.<sup>14</sup> Alle drei Beispiele legen nahe, dass die Topologie des aromatischen Systems eine wesentliche Rolle bei den Lumineszenzeigenschaften spielen. In der Literatur

werden für viele Indenoderivate elektrolumineszente Eigenschaften beschrieben.<sup>15</sup> Ob auch die Verbindung **116** Elektrolumineszenz zeigt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

### 5.2.5 Phasenverhalten des Indenoperylenderivates und des Perylenderivates mit verzweigten Alkylketten in der Imidstruktur

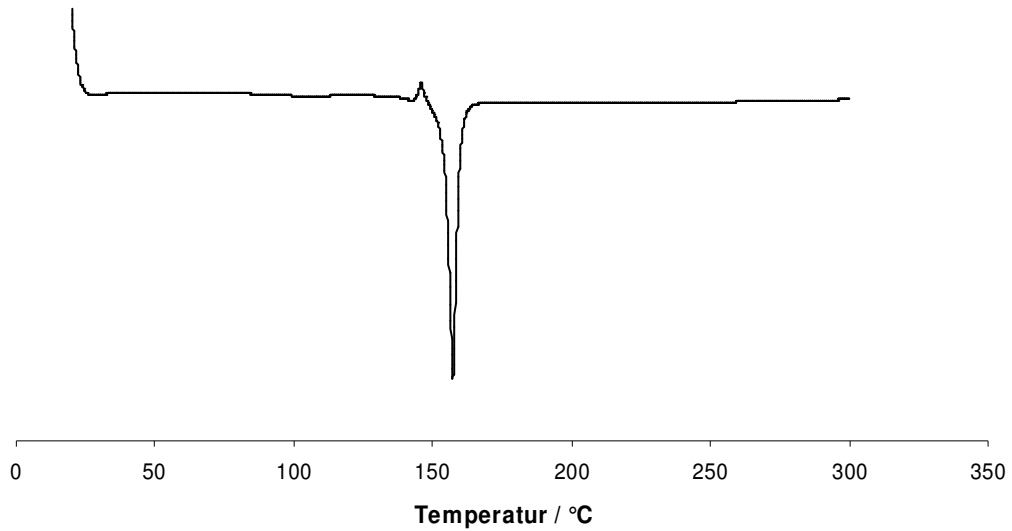
Für das Phasenverhalten von unterschiedlichen Perylendiimiden sind in der Literatur Beispiele beschrieben. Über die Selbstorganisation von Perylenmonoimiden hingegen wurde bisher nicht berichtet. Die folgenden Unterkapitel beschreiben das Phasenverhalten der beiden Monoimid-Derivate **126** und **129** (Abbildung 121).



**Abbildung 121: Strukturformeln der beiden Perylenmonoimidderivate 126 und 129**

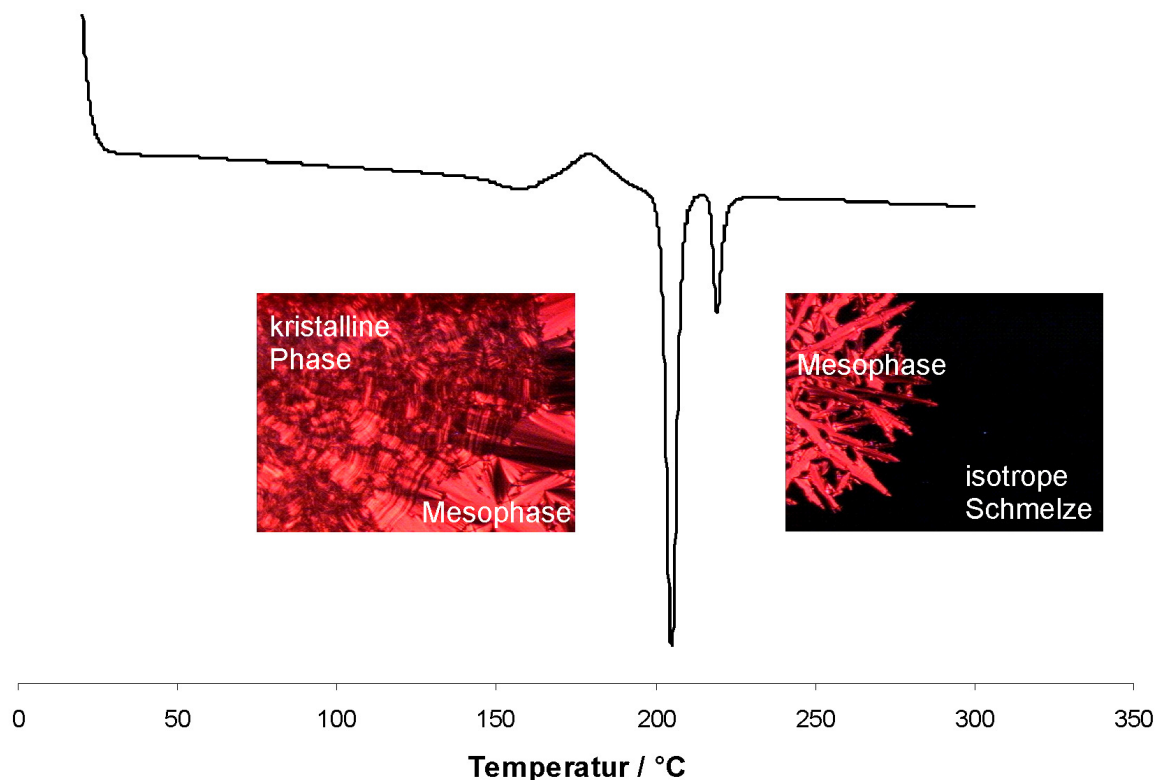
#### 5.2.5.1 Thermisches Verhalten

Das Indenoderivat **129** und das Perylenmonoimid **126** zeichnen sich in der thermogravimetrischen Analyse beide durch eine hohe Stabilität bis etwa 400 °C aus. Im DSC-Diagramm des Perylenderivates **126** erkennt man eine Phasenumwandlung bei 156 °C (Abbildung 122).



**Abbildung 122: DSC-Diagramm von 126 (10 K / min)**

Polarisationsmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass es sich dabei wie im Falle des Coronens **107** und den alkylverzweigten Rylenen **109** und **110** um den Übergang einer kolumnar geordneten Phase in die isotrope Schmelze handelt. Das Indenoderivat **129** hingegen besitzt zwei Phasenübergänge im DSC-Diagramm (Abbildung 123). Der erste Phasenübergang liegt bei 203 °C, der zweite bei 218 °C. Auch diese können durch POM-Messungen zugeordnet werden. Lässt man aus der Schmelze langsam abkühlen, so beobachtet man bei 226 °C den Übergang in eine Mesophase. Bei 210 °C geht diese langsam in eine kristalline Phase über.



**Abbildung 123: DSC-Diagramm von 129 (10 K / min) sowie zwei POM-Aufnahmen zum Zeitpunkt der Phasenübergänge**

Schon der Vergleich der Materialien in Kapitel 4.4.4 hat gezeigt, dass sowohl die Größe des aromatischen Systems als auch die Substitution der Moleküle einen großen Einfluss auf die phasenbildenden Eigenschaften haben. Auch im Fall der Perylenmonoimidderivate **126** und **129** führt die Vergrößerung des aromatischen Systems zu einer Erhöhung der Isotropisierungstemperatur. Die Variation der Topologie führt zusätzlich zu einer Veränderung des Phasenverhaltens: das Indenoderivat **129** besitzt eine echte Mesophase, während das PMI **126** direkt von der isotropen Schmelze in eine kolumnar geordnete, kristalline Phase übergeht. Auch das QDI **111** zeigt eine solche Mesophase, während das PDI **109** und das TDI **110** vergleichbar zum PMI **126** keine Mesophase im ganz strengen Sinne aufweisen. Eine klare Systematik für dieses Verhalten ist nicht erkennbar.

### 5.2.5.2 Röntgendiffraktometrische Messungen

Für die röntgendiffraktometrischen Analysen wurden die Moleküle wiederum bei etwa 150 °C mit Hilfe des Miniextruders mechanisch orientiert (siehe Abbildung 98) und die so erhaltenen Kolumnen vermessen. Abbildung 124 und Abbildung 125 zeigen die so erhaltenen 2D-WAXS-Diagramme sowie die korrespondierenden Röntgendiagramme.

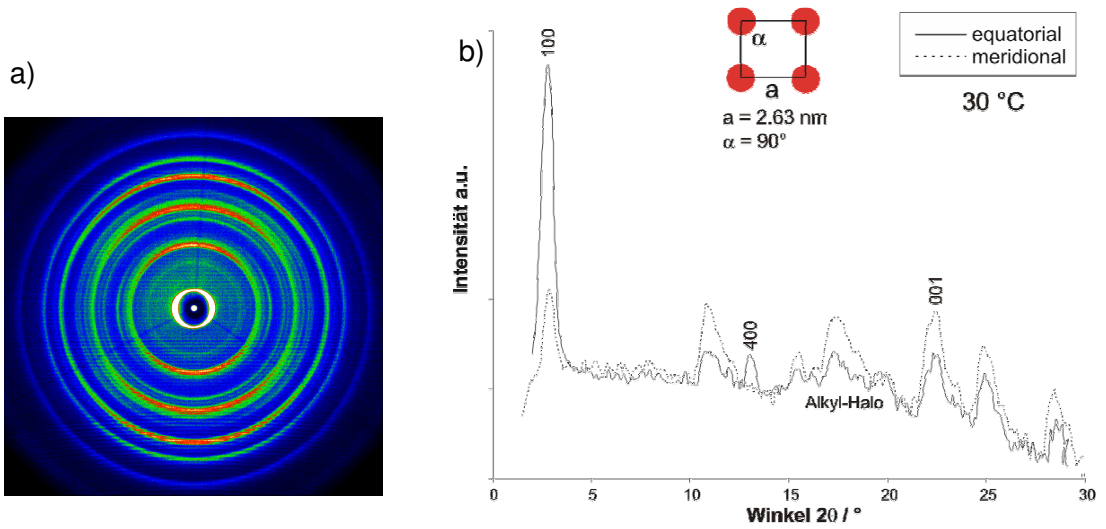


Abbildung 124: a) 2D-WAXS-Aufnahme von 126; b) Röntgendiagramm von 126

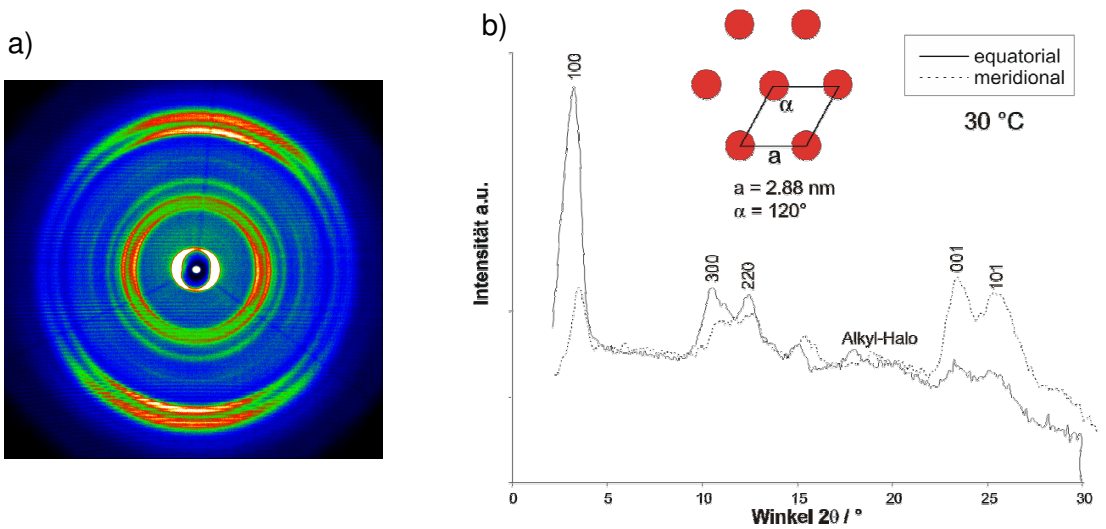
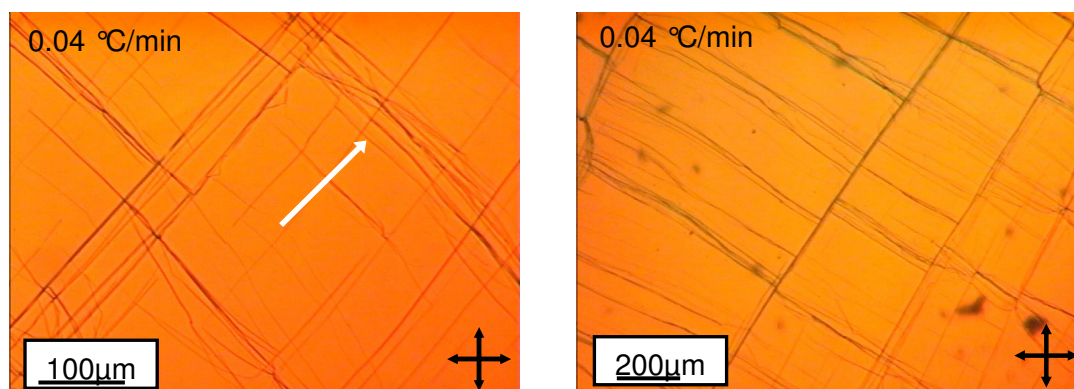


Abbildung 125: a) 2D-WAXS-Aufnahme von 129; b) Röntgendiagramm von 129

In beiden Fällen deuten die scharfen äquatorialen Reflexe auf eine Anordnung der Moleküle in Kolonnen entlang der extrudierten Faser hin. Dabei bildet **126** eine kubische Einheitszelle mit  $a = 2.63 \text{ nm}$ , während sich die Kolonnen in **129** hexagonal mit  $a = 2.88 \text{ nm}$  organisieren. Das WAXS-Diagramm von **126** zeigt eine Vielzahl von scharfen meridionalen Reflexen, was auf eine hohe Ordnung mit zusätzlichen Periodizitäten hinweist. Auch hier beträgt der intrakolumnare Abstand zwischen zwei  $\pi$ -Systemen  $0.35 \text{ nm}$ . Im Diagramm des Indenoderivates **129** erkennt man zwei Reflexe im Weitwinkelbereich, die den Abständen  $0.36 \text{ nm}$  und  $0.39 \text{ nm}$  zuzuordnen wären. Dieses Phänomen wurde auch bei anderen phasenbildenden Molekülen, wie beispielsweise bei einigen Triphenylenen, beobachtet.<sup>16</sup> Demnach entspricht der innere der beiden Reflexe dem intrakolumnaren 001-Reflex, der einen intermolekularen Abstand von  $0,39 \text{ nm}$  zeigt, und der äußere dem entsprechenden 101-Reflex. Wann genau solche Reflexe auftreten, konnte bisher nicht geklärt werden, jedoch kann man annehmen, dass solche Reflexe auf eine höhere intrakolumnare Ordnung hinweisen.

### 5.2.5.3 Selbstorganisation aus der Schmelze

Lässt man **126** zwischen zwei Objektträgern sehr langsam abkühlen ( $0,04 \text{ °C pro Minute}$ ), so beobachtet man unter dem Polarisationsmikroskopie die Ausbildung von hochgeordneten Domänen, die eine Größe von mehreren  $\text{cm}^2$  aufweisen (Abbildung 126). Der weiße Pfeil deutet die Ausrichtung der kolumnaren Strukturen an.

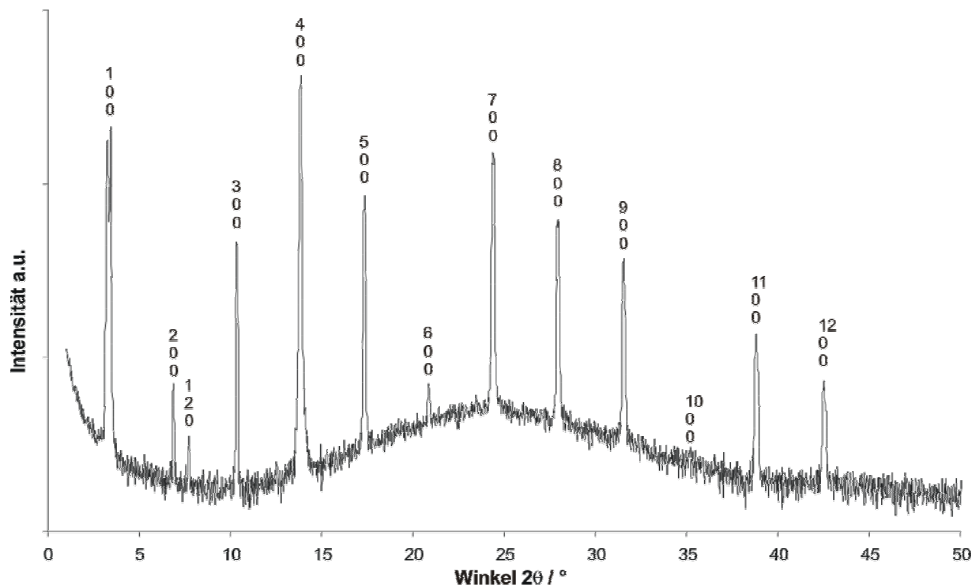


**Abbildung 126: POM-Aufnahmen von 126 nach Selbstorganisation aus der isotropen Schmelze**

Abbildung 127 zeigt das in Reflektion gemessene Röntgendiagramm dieses Films. Man erkennt fast ausschließlich  $h00$ -Reflexe, was auf eine extrem einheitliche



Orientierung der Moleküle in Kolumnen auf der Glasfläche hinweist, ähnlich einem Einkristall. Wie im Falle der Rylendiimide **109** und **110**, ordnen sich auch die Moleküle des Monoimids **126** „edge-on“ an. Eine solch hohe Ordnung der Moleküle ist die Voraussetzung für einen effektiven Ladungsträgertransport, z.B. in Feldeffekttransistoren. **126** ist damit ein vielversprechendes Material und wird momentan auf sein Ladungsträgertransportverhalten hin untersucht.



**Abbildung 127: Röntgendiagramm von 126 nach Selbstorganisation aus der isotropen Schmelze**

Bei der Kristallisation von **129** aus der isotropen Schmelze beobachtet man hingegen Texturen in Form von pseudofokalen konischen Fächern, die auf die Bildung einer Mesophase hindeuten, in der sich die Moleküle orthogonal zur kolumnaren Achse anordnen (Abbildung 128). Die Größe der geordneten Domainen ist deutlich kleiner als im Fall des Monoimids **126**.



**Abbildung 128: POM-Aufnahme von 129 nach Selbstorganisation aus der isotropen Schmelze**

### **5.3 Diindenoterrylen**

#### **5.3.1 Motivation zur Synthese eines Diindenoterrylens**

Die Eignung von Pentacen sowie Oligo- und Polythiophenen als p-Halbleiter für organische Feldeffekttransistoren wird in der Literatur vielfach beschrieben. Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte M. MÜNCH die Abhängigkeit des Ladungsträgertransports vom Ordnungsgrad der Halbleiterschicht. Als Halbleiter verwendete er unter anderem auch das Diindenoperylen **21**, für das er mittels Vakuumdeposition ungewöhnlich hoch geordnete Schichten darstellen konnte, die Beweglichkeiten von bis zu  $8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  aufweisen.

Dem Konzept folgend, dass eine Vergrößerung des  $\pi$ -Aromatensystems zu einer verstärkten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Moleküle führt, sollte im Rahmen dieser Arbeit ein Diindenoterrylen synthetisiert werden und anschließend dessen Eignung als FET-Material untersucht werden.

#### **5.3.2 Synthesestrategie**

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass die Synthese des Diindenoperylens über die Fusion zweier Fluorantheneinheiten erfolgt. Für die Darstellung des Diindenoterrylens müssen zwei Fluorantheneinheiten zunächst durch eine Aryl-Aryl-Kupplung mit einem zentralen Naphthalin gekuppelt werden, wobei man anschließend durch zweifache Cyclodehydrierung zum gewünschten Produkt **135** gelangen sollte (Abbildung 129).

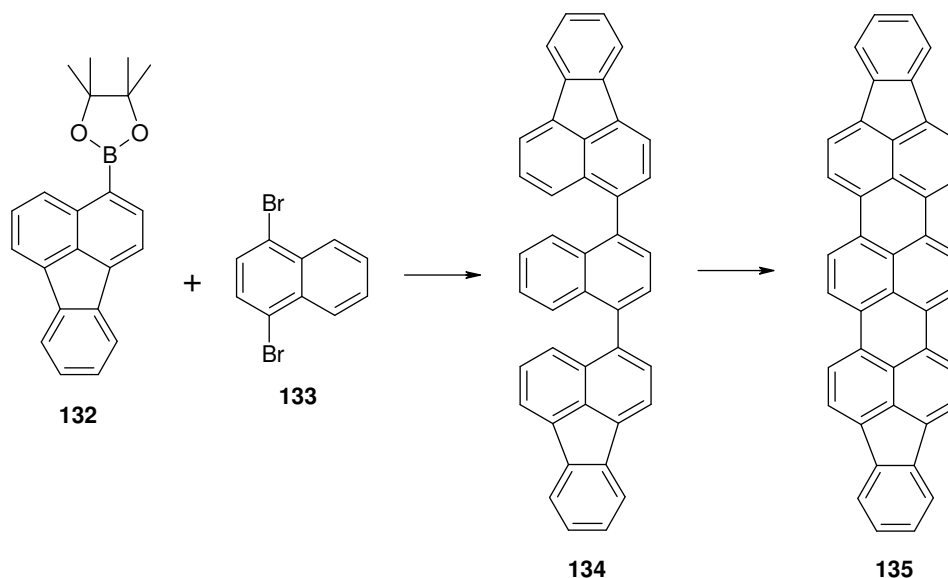


Abbildung 129: Geplante Synthese zur Darstellung eines Diindenoterrylens 135

### 5.3.3 Synthese und Charakterisierung eines Diindenoterrylens

Die Synthese eines 3-Bromfluoranthens (118) wurde bereits im Kapitel 3.1.2 beschrieben (Abbildung 130).

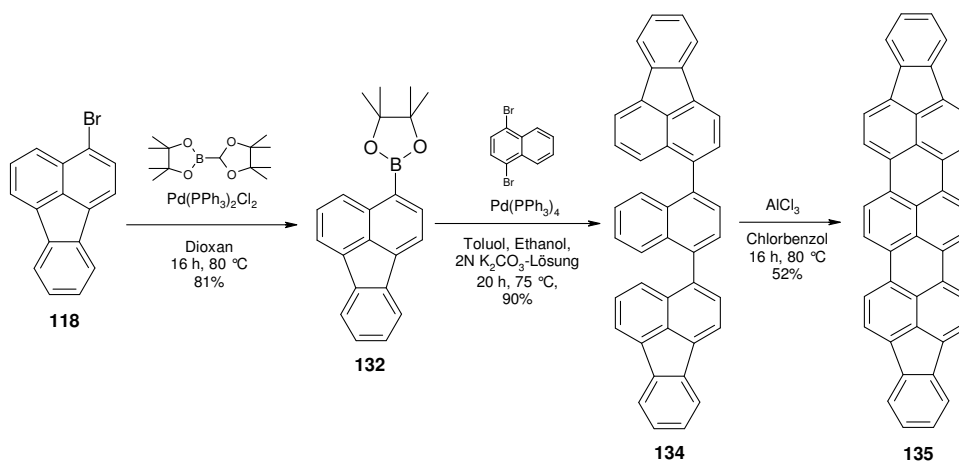


Abbildung 130: Syntheseweg zur Darstellung des Diindenoterrylens 135

Dessen Umsatz zum Boronsäureester 132 gelingt durch die palladiumkatalysierte Reaktion mit Bispinakolatodiboron in Dioxan. Wie im Fall der schon beschriebenen Rylencarbonsäureimidboronsäureester erfolgt auch hier die Reinigung des

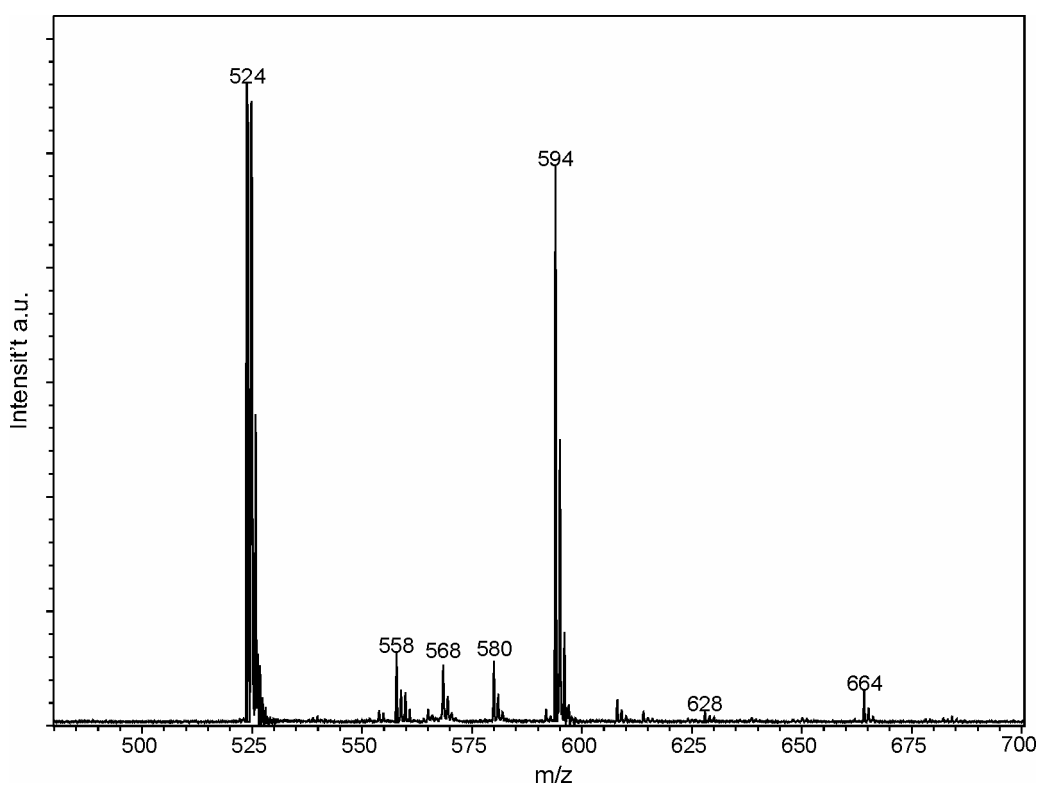
Rohproduktes durch eine kurze, schnelle Chromatographie an Kieselgel, um den Verlust an Material möglichst gering zu halten. Für analytische Zwecke wurde ein kleiner Teil durch entsprechend sorgfältige Chromatographie aufgereinigt. Der Molekülionenpeak bei  $m/z = 328.0$  (ber.  $328.22 \text{ g mol}^{-1}$ ) und eine korrekte Elementaranalyse beweisen die Existenz des Produktes. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man neben dem charakteristischen Singulett für die Methylprotonen bei  $\delta = 1.44 \text{ ppm}$  fünf Signalgruppen im Aromatenbereich, die der Integration nach neun aromatischen Wasserstoffen entsprechen. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt ebenfalls in Übereinstimmung mit der erwarteten Struktur 16 aromatische Signale sowie zwei Peaks bei  $\delta = 84.20$  bzw.  $\delta = 25.14 \text{ ppm}$  für die Kohlenstoffe des Boronsäureesters.

Unter SUZUKI-Bedingungen gelingt es im Folgenden, 1,4-Dibromnaphthalin (**133**) mit 2.2 Äquivalenten des Fluoranthrenboronsäureesters **132** zur Diindenoterrylene-Vorstufe **134** umzusetzen. Die Rohausbeute der Reaktion, bei der **134** als Niederschlag ausfällt, beträgt 90%. Im FD-Massenspektrum ist fast ausschließlich der Produktpeak bei  $m/z = 528.2$  (ber.  $528.66 \text{ g mol}^{-1}$ ) erkennbar. Eine vollständige Aufreinigung des Ansatzes mittels Säulenchromatographie gestaltet sich aufgrund der nur noch sehr geringen Löslichkeit von **134** als schwierig. Kleinere Mengen können für eine NMR-spektroskopische Analyse gereinigt werden, jedoch reicht auch hier die Löslichkeit von **134** nur zur Aufnahme eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus. Dieses zeigt die erforderliche Anzahl von 24 Protonen, wobei eine genaue Zuordnung aufgrund der Überlagerung von Signalen nicht gelingt. Da es möglich sein sollte, in einer Soxhlet-Extraktion des Produktpigments **135** alle besser löslichen Verunreinigungen zu entfernen, wird die Zwischenstufe **134** als Rohprodukt weiter eingesetzt.

Den letzten Schritt zur Darstellung des Diindenoterrylens **135** stellt die zweifache Cyclodehydrierung von **134** dar. Da es sich um die Fusion eines reinen Kohlenwasserstoffes handelt, werden hierfür zunächst die oxidativen Scholl-Bedingungen angewendet. Der Umsatz der Vorstufe **134** mit 15 Äquivalenten Eisentrichlorid (bezogen auf das Startmaterial) in Dichlormethan durch Rühren bei Raumtemperatur über Nacht liefert einen blauen Feststoff, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Nach der Aufarbeitung wird dieser einer Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan unterzogen, um alle Verunreinigungen sowie eventuelle Reste von monocyclisiertem Produkt zu entfernen.

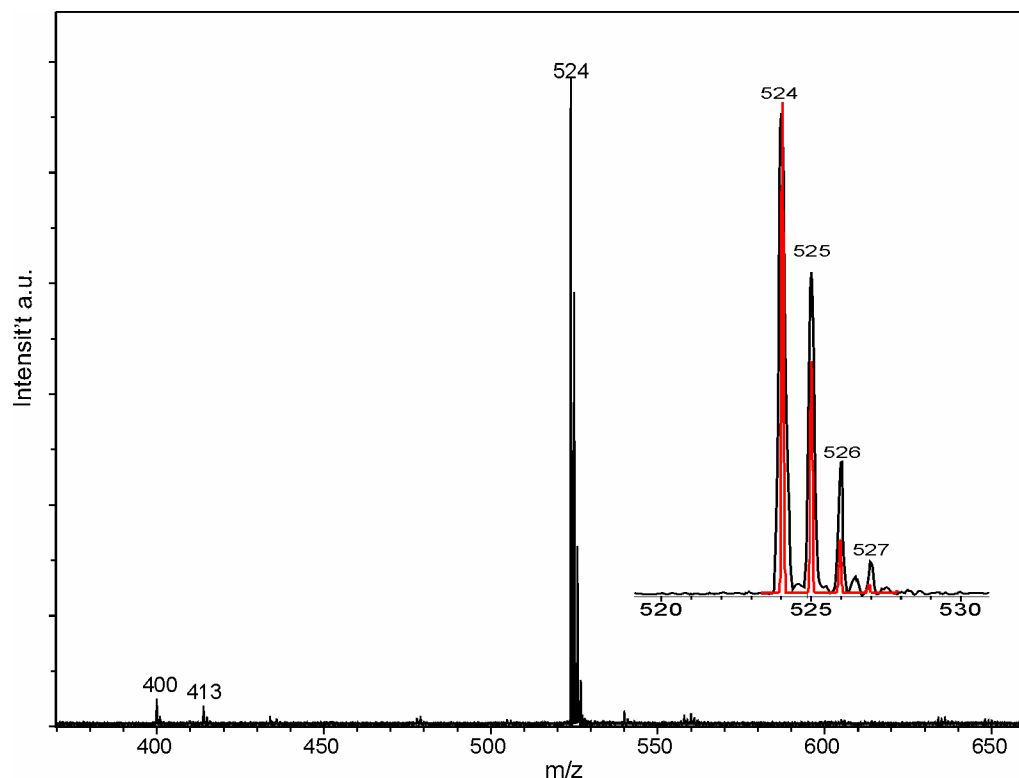
Abbildung 131 zeigt das MALDI-TOF-Spektrum des so erhaltenen Feststoffs. Man erkennt deutlich, dass neben dem gewünschten Produkt **135** auch ein- und mehrfach

chloriertes Produkt vorliegt. Dabei ist es erstaunlich, dass offensichtlich eine gerade Anzahl von Chloratomen gegenüber einer ungeraden Anzahl bevorzugt ist. Man könnte spekulieren, dass dies mit der Symmetrie des Moleküls verbunden ist, wobei beispielsweise die erste Chlorierung zu einer Verdrillung des aromatischen Systems führt, was dann sofort eine zweite Stelle im Molekül entstehen lässt, welche einfacher für einen zweiten Angriff zugänglich ist, jedoch gibt es dafür keinen Beweis. Auch Löslichkeitsveränderungen könnten eine Rolle spielen.



**Abbildung 131: MALDI-TOF-Spektrum von 135 durch Cyclodehydrierung mit Eisentrichlorid (TCNQ)**

Bei Verwendung von Aluminiumtrichlorid in Chlorbenzol und Rühren bei 80 °C für 16 Stunden gelingt es, eine Chlorierung zu unterbinden (Abbildung 132). Auch dieser Ansatz wird einer Soxhletextraktion mit Dichlormethan und Tetrahydrofuran unterzogen.

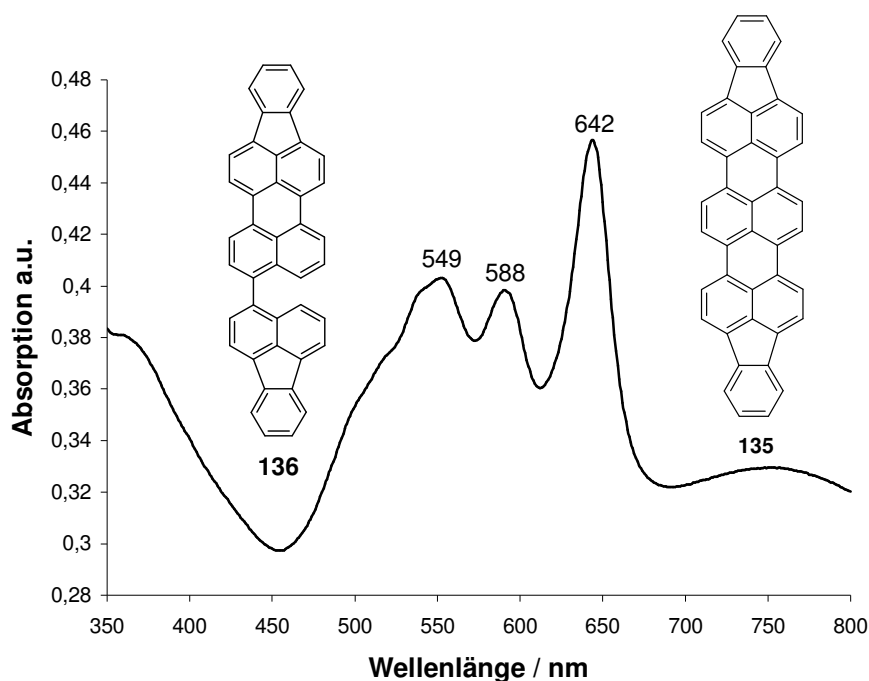


**Abbildung 132:** MALDI-TOF-Spektrum von **135** durch Cyclodehydrierung mit Aluminiumtrichlorid (TCNQ); die roten Signale zeigen die simulierte Isotopenverteilung

Allerdings zeigt das MALDI-TOF-Spektrum auch, dass die Probe nach wie vor nicht ganz sauber ist. Eine weitere Aufreinigung des Diindenoterrylens **135** gestaltet sich aufgrund der Unlöslichkeit als schwierig. Die Ergebnisse einer Hochvakuumsublimation werden in Kapitel 5.3.5 beschrieben.

### 5.3.4 Optische Eigenschaften des Diindenoterrylens

Gibt man eine kleine Menge der Probe von **135** nach der Soxhletextraktion in THF und lässt diese etwa zehn Minuten im Ultraschallbad, so gelingt es, von der entstandenen Suspension ein UV-Vis-Spektrum zu messen (Abbildung 133).



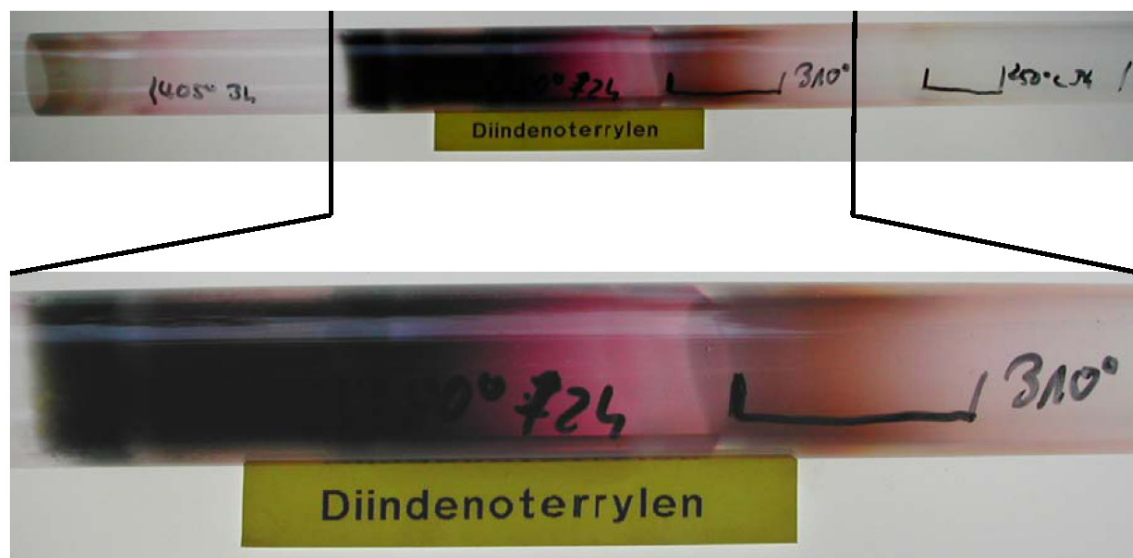
**Abbildung 133: Absorptionsspektrum einer Probe von 135 in Tetrahydrofuran**

Für das Diindenoterrylene erwartet man eine im Vergleich zum Diindenoperylene bathochrom verschobene Absorption. Laut Literaturangaben hat die Absorption des DIPs ihr Maximum bei 540 nm und zeigt die für Perylendiimide typische Feinstruktur.<sup>17</sup> Die beiden Banden bei 642 nm und 588 nm werden daher dem Produkt **135** zugeordnet. Die Absorption liegt somit in Übereinstimmung mit der bisher beobachteten Systematik zwischen der von Terrylene ( $\lambda_{\max} = 560$  nm) und Quaterrylene ( $\lambda_{\max} = 660$  nm).<sup>18</sup> Die bathochrome Verschiebung von ca. 100 nm im Vergleich zum DIP **21** stimmt gut mit der Verschiebung zwischen PDI ( $\lambda_{\max} = 580$  nm) und TDI ( $\lambda_{\max} = 675$  nm) überein.<sup>19</sup> Die breite, relativ strukturlose Bande im Bereich von 500 nm bis 550 nm wird vermutlich von Resten des monocyclisierten Zwischenproduktes **136** verursacht. Würde man aufgrund der Signalintensitäten im UV-Spektrum auf ein Verhältnis von **135** und **136** in der eingesetzten Probe schließen, so würde der Anteil von **136** fast 50% ausmachen. Da dies jedoch nicht im Einklang mit dem in Abbildung 132 dargestellten MALDI-TOF-Spektrum gebracht werden kann, wird die unterschiedliche Löslichkeit von **135** und **136** als Ursache vermutet. Da **136** erwartungsgemäß besser löslich ist als **135**, kann aufgrund des UV-Spektrums keine Aussage über den Anteil von **136** gemacht werden.

Über die intensitätsschwache Bande im Bereich von 700 nm bis 800 nm kann ebenfalls nur gemutmaßt werden. Denkbar wäre die Entstehung geringer Mengen eines Diindenoterrylens, für dessen Absorptionsmaximum man einen Wert von etwa 740 nm vermuten kann. Die Homokupplung sowohl der Boronsäurekomponente als auch der Arylhalogenkomponente in Suzuki-Reaktionen wurde bereits mehrfach beobachtet.<sup>20</sup>

### 5.3.5 Stufensublimation

Zur weiteren Aufreinigung der Probe wurde diese in Zusammenarbeit mit J. PFLAUM von der Universität Stuttgart einer sog. Stufensublimation unterzogen. Hierfür wird die Probe in einem Sublimationsrohr deponiert und in einem Ein-Stufen-Glasofen unter einem Basisdruck von  $10^{-6}$  mbar sublimiert. Dabei wird die Ofentemperatur stufenweise erhöht und für jede Temperatur beobachtet, ob eine Sublimation des Produktes oder einer Verunreinigung auftritt. Sobald die Sublimation der Fraktion aufhört, wird das Sublimationsrohr um ein entsprechendes Stück aus dem Ofen gezogen und die nächst höhere Temperaturstufe eingestellt.

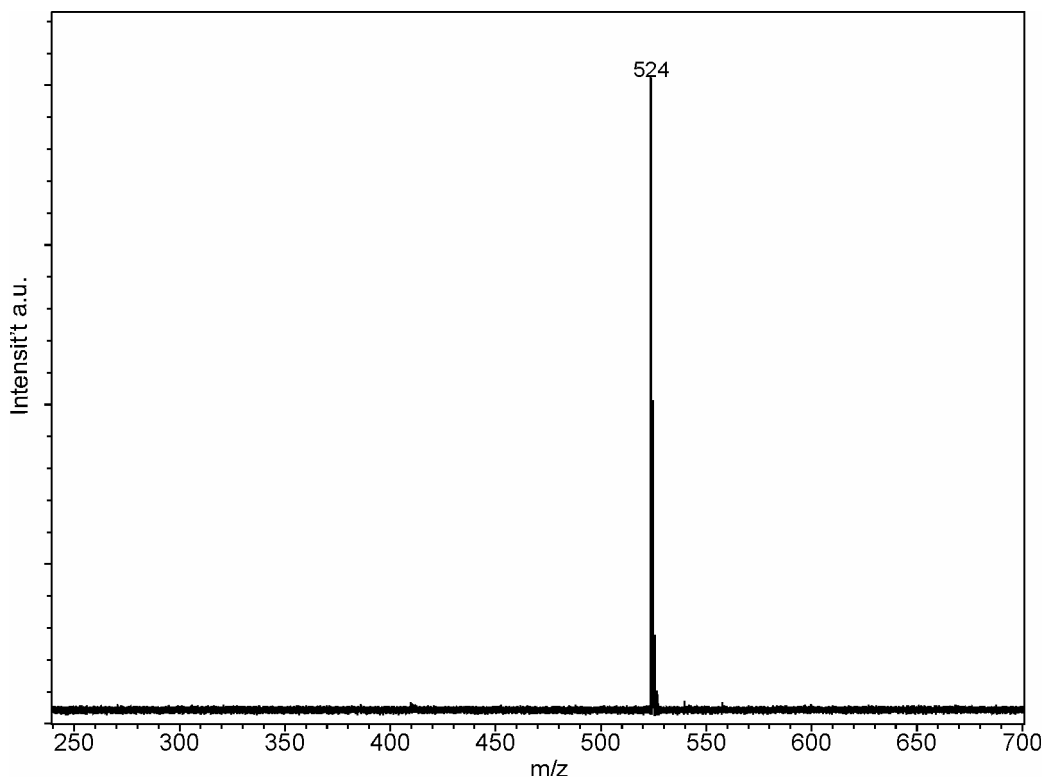


**Abbildung 134: Photographie des Sublimationsrohrs nach einer Stufensublimation des DIT 135**

Abbildung 134 zeigt das Sublimationsrohr nach der Sublimation des Diindenoterrylens **135**. Man kann sehr schön die Auftrennung in die verschiedenen Fraktionen erkennen.

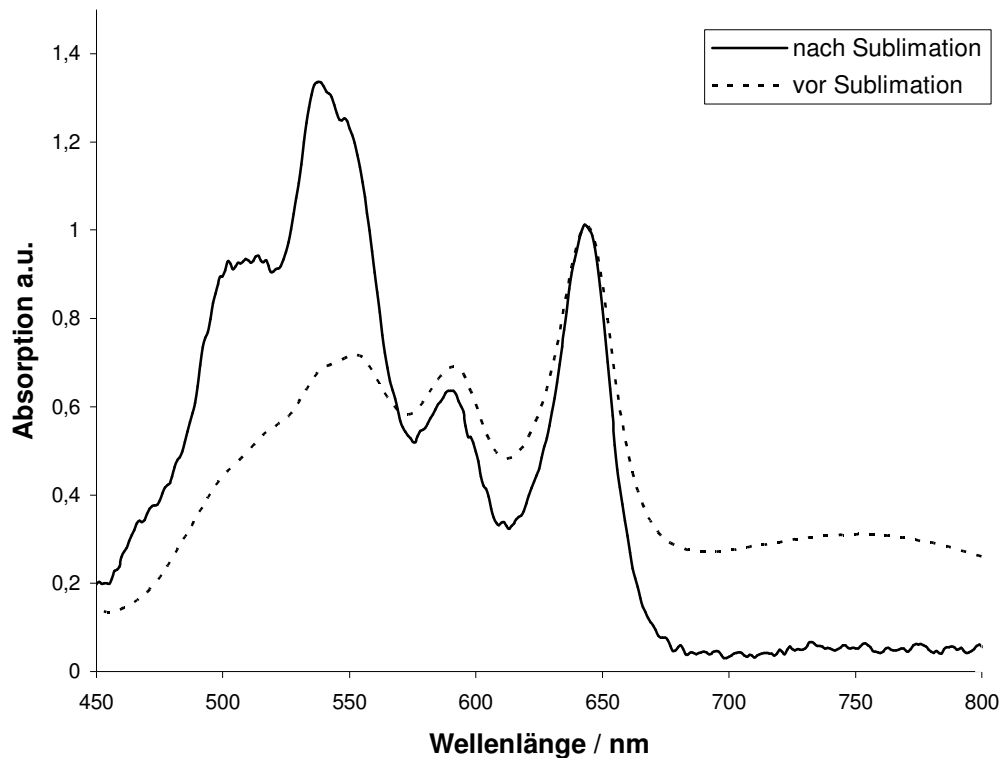


Ein MALDI-TOF-Spektrum der Fraktion, die bei 380 °C sublimiert ist, zeigt, dass es sich dabei um das gewünschte Diindenoterrylen **135** handelt (Abbildung 135). Im Gegensatz zum MALDI-TOF-Spektrum nach der Soxhletextraktion sind hier keine Verunreinigungen mehr zu erkennen.



**Abbildung 135: MALDI-TOF-Spektrum von 135 nach Aufreinigung mittels Stufensublimation (TCNQ)**

Abbildung 136 zeigt das UV-Vis-Spektrum der Probe nach Sublimation. Oberhalb von 700 nm zeigt die Probe keine Absorption mehr, was darauf hinweist, dass eventuelle Spuren eines Diindenoquaterrylens erfolgreich abgetrennt werden konnten. Offensichtlich enthält die Probe allerdings nach wie vor einen Anteil des nicht cyclisierten Produktes **136**. Wie bereits zuvor diskutiert, ist es nicht möglich, eine Mengenabschätzung aufgrund des UV-Spektrums vorzunehmen, da beispielsweise die Löslichkeiten von **135** und **136** erwartungsgemäß sehr unterschiedlich sind und somit auch unterschiedlich stark bei der UV-Messung in Erscheinung treten.



**Abbildung 136: Absorptionsspektrum von 135 in Tetrahydrofuran vor (gestrichelte Linie) und nach (durchgezogene Linie) der Sublimation**

Zwar ist die MALDI-TOF-Spektrometrie weniger empfindlich gegenüber Verunreinigungen als die UV-Vis-Spektroskopie, jedoch kann man aufgrund der erwartungsgemäß ähnlichen Ionisierbarkeiten von **135** und **136** annehmen, dass es sich zu einem hohen Anteil um das Diindenoterrylen handelt.

Die Ausbeute der Sublimation ist nur sehr gering: aus 100 mg eingesetztem Material lassen sich 3 mg Diindenoterrylen gewinnen. Die hohen Verluste sind vermutlich auf die Zersetzung des Produktes während der Sublimation zurückzuführen. Da solche geringe Mengen zum Aufdampfen einer Schicht für Beweglichkeitsmessungen der Ladungsträger nicht ausreichen und die Stufensublimation zunächst mit größeren Mengen des DITs **135** wiederholt werden muss, liegen zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Ergebnisse bezüglich der Eignung als organisches Halbleitermaterial in FETs vor.

## 5.4 Zusammenfassung

Ziel der hier beschriebenen Experimente war die Synthese von neuen Farbstoffen mit Indenostrukturen. Zum einen sollten die optischen Eigenschaften der Chromophore untersucht und mit bekannten Derivaten verglichen werden, um den Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Optik weiter zu systematisieren. Andererseits war die Darstellung von einer möglichen Eignung der Materialien in Feldeffekttransistoren motiviert, wobei die Syntheseplanung im Fall der Indenomononimide vor dem Hintergrund der Orientierung mittels Selbstorganisation der Moleküle und im Fall des Diindenoterrylens mittels Vakuumdeposition erfolgte.

Analog zur Darstellung der Dibenzocoronendiimide erwies sich die dort verwendete Cyclodehydrohalogenierung auch als geeignet, einen Fünfring auszubilden: ausgehend von einem 9-Brom-PMI konnten **116** und **129** in zwei Stufen synthetisiert werden (Abbildung 137). Somit gelang es im Rahmen dieses Kapitels, eine weitere, neue Farbstoffklasse darzustellen, die Indenoperylendicarbonsäuremononimide. In Analogie zur Größe des aromatischen Systems liegt die Absorption dieser Moleküle zwischen der eines Perylenmononimids und eines Terrylenmononimids, wobei das Indenoderivat dem PMI ähnlicher ist als dem TMI.

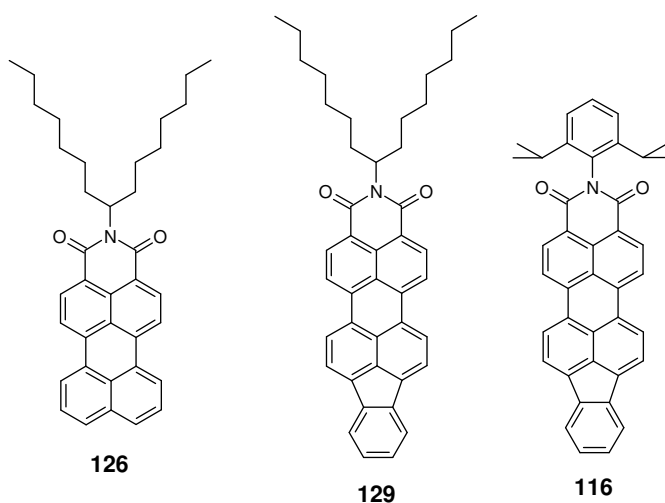
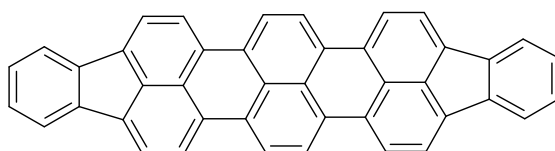


Abbildung 137: Strukturformeln der PMI-Derivate von 126, 129 und 116

Das Indeno-Derivat **129** mit verzweigten Alkylketten in der Imidstruktur zeigt phasenbildende Eigenschaften. Vergleicht man diese mit den Eigenschaften des Perylenmononimids **126**, so bestätigt sich der schon bei den Coronen- und

Rylendiimiden beobachtete Zusammenhang zwischen Isotropisierungstemperatur und Größe des aromatischen Systems. **129** zeigt größenbedingt einen Phasenübergang bei höheren Temperaturen als **126**. Anders als im Fall von PDI und TDI weist in diesem Fall das kleinere Perylenderivat **126** eine höhere Ordnung nach Selbstorganisation aus der Schmelze auf als **129**. Eine solch hoch geordnete Struktur eines substituierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffs ist viel versprechend für dessen Verwendung in organischen Feldeffekttransistoren. Wie in der Einleitung beschrieben, sind sowohl ein größtmöglicher Überlapp der  $\pi$ -Systeme wie beispielsweise in einem Kristall als auch eine defektfreie Struktur wichtige Voraussetzungen für hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten entlang der gebildeten Überstrukturen. Die Eignung des PMIs 126 in FETs wird daher in gegenwärtigen Untersuchungen weiter getestet.



**135**

**Abbildung 138: Strukturformel des Diindenoterylens von 135**

Durch Verknüpfung eines Naphthalins mit zwei Fluorantheneinheiten und anschließende Cyclisierung gelang die Synthese eines Diindenoterylens (Abbildung 138), welches in Bezug auf Größe und Absorption zwischen Terrylen und Quaterrylen liegt. Bedingt durch die Unlöslichkeit des Produktes **135** gelang eine vollständige Aufreinigung nur mittels einer Stufensublimation. Da das Diindenoperylen **21** bereits gute Ergebnisse in Bezug auf Ladungsträgerbeweglichkeit in OFETs liefern konnte, soll auch das höhere Homologe **135** als Halbleitermaterial getestet werden. Die Ausbildung der geordneten Kolumnen soll hierbei nicht über die Selbstorganisation der Moleküle, sondern mittels Vakuumdeposition erfolgen.

## 5.5 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> J. Bardeen, *Phys. Rev.* **1947**, 71, 717-727
- <sup>2</sup> W. H. Brattain, W. Shockley, *Phys. Rev.* **1947**, 72, 345
- <sup>3</sup> W. Shockley, G. L. Pearson, *Phys. Rev.* **1948**, 74, 232-233
- <sup>4</sup> A. Kraft, *ChemPhysChem* **2001**, 2, 163-165
- <sup>5</sup> F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 6, 1037-1039
- <sup>6</sup> G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 5, 365-377
- <sup>7</sup> W. Pisula, Z. Tomovic, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4296-4303
- <sup>8</sup> W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 6, 684-689
- <sup>9</sup> N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, *Thin Solid Films* **1996**, 273, 263-266
- <sup>10</sup> V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 4773-4775
- <sup>11</sup> J. Puigdollers, C. Voz, A. Orpella, I. Martin, M. Vetter, R. Alcubilla, *Thin Solid Films* **2003**, 427, 367-370
- <sup>12</sup> E. Reuther, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2002**
- <sup>13</sup> J. D. Debad, J. C. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2374-2379
- <sup>14</sup> Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1053-1057
- <sup>15</sup> M. Nakatsuka, N. Kitamoto, JP 2000026324 A2, **2000**
- <sup>16</sup> A. Bayer, S. Zimmermann, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 396, 1-22
- <sup>17</sup> M. Wehmeier, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 10, 2197-2205
- <sup>18</sup> K.-H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2091-2100
- <sup>19</sup> F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem Eur. J.* **1997**, 3, 219-225
- <sup>20</sup> M. A. Brimble, M. Y. H. Lai, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2084-2095

## 6 Substituierte Perylendicarbonsäuremonoimide

In den beiden vorangegangenen Kapiteln stand der Zusammenhang zwischen der Größe und Topologie des aromatischen Grundkörpers von Rylenderivaten und deren Farbe und Funktion im Vordergrund. Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss von Substituenten auf die optischen Eigenschaften und die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten von Perylenmonoimiden anhand von zwei Beispielen diskutiert.

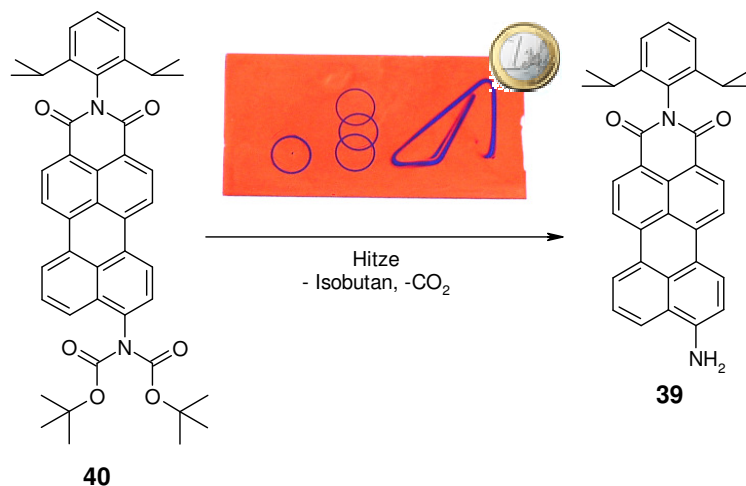
### 6.1 Einleitung

#### 6.1.1 Einfluss von Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften eines Chromophors

Die optischen Eigenschaften eines konjugierten  $\pi$ -Systems können durch bestimmte Substituenten wesentlich beeinflusst werden. Bringt man an einem aromatischen System beispielsweise einerseits einen Substituenten an, der die Elektronendichte im System erniedrigt (Elektronenakzeptor), und andererseits einen, der die Elektronendichte erhöht (Elektronendonator), so kann es zwischen den so entstandenen partial geladenen Molekülregionen zu einer sog. Charge-Transfer-Wechselwirkung (CT) kommen. Diese verursacht eine bathochrome Verschiebung von Absorption und Emission.<sup>1</sup>

Ein Beispiel einer solchen CT-Wechselwirkung in einem Rylenimid ist das in der Einleitung bereits beschriebene 9-Amino-Perylenmonoimid **39**. Aufgrund des freien Elektronenpaares der Aminogruppe fungiert diese als Elektronendonator, die Carbonylfunktionen der Imidstruktur dienen als Akzeptoren. **39** hat ein Absorptionsmaximum von 560 nm und ist somit ca. 60 nm rot-verschoben im Vergleich zum unsubstituierten PMI **130**. Die Synthese von **39** wurde erstmals in der Gruppe von H. LANGHALS durch Nitrierung von PMI und anschließende Reduktion mit einer Ausbeute von 55% durchgeführt.<sup>2</sup> In der Arbeitsgruppe von K. MÜLLEN wurde die palladiumkatalysierte Aminierung ausgehend vom 9-Brom-PMI **60** zur Darstellung von 9-Amino-PMI etabliert, die erheblich bessere Ausbeuten liefert. Durch Maskierung der

Donorfunktion mit einer thermisch labilen Schutzgruppe wurden sogenannte thermochrome Farbstoffe dargestellt, also Farbstoffe, die durch einen thermischen Stimulus ihre Farbe ändern (Abbildung 139).<sup>3</sup>

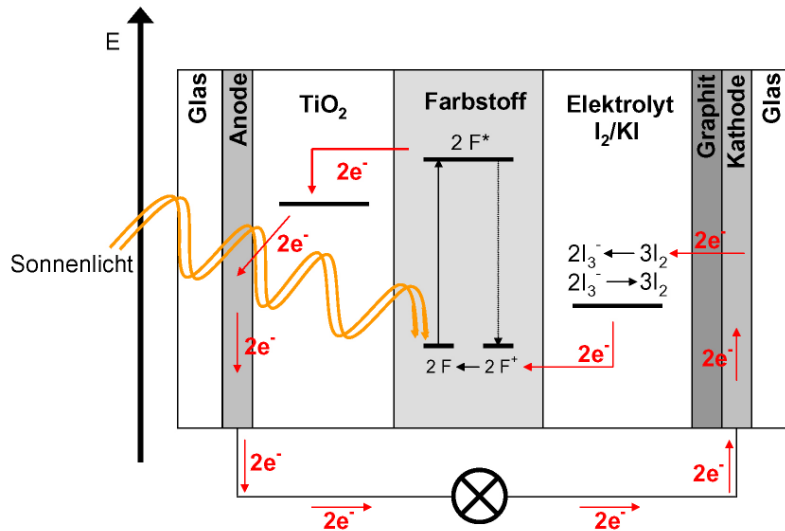


**Abbildung 139: 9-Amino-PMI 39 als Beispiel eines thermochromen Farbstoffs**

Eine andere Möglichkeit, Einfluss auf die optischen Eigenschaften eines substituierten Chromophors zu nehmen, kann die Redoxveränderung eines Substituenten sein. Chinone und deren zweifach reduzierte Form, die Hydrochinone, sind interessante Redoxsysteme, auch in der Natur. So spielt das Ubichinon in der Kaskade von Vorgängen im Photosyntheseprozess aufgrund seiner Eigenschaften als starker Elektronenakzeptor eine bedeutende Rolle.<sup>4</sup> Das Grundgerüst vieler natürlicher Farbstoffe enthält ebenfalls Chinon als zentrale Funktion, wobei es sowohl Beispiele für Benzochinonstrukturen als auch für Naphtho- und Anthrachinone gibt.<sup>1</sup> Reversible Redoxsysteme, deren optische Eigenschaften sich je nach Redoxzustand unterscheiden, nennt man elektrochrom.<sup>5</sup>

### 6.1.2 Funktionsweise einer farbstoffbasierten Solarzelle

Neben dem Aspekt der bathochromen Farbverschiebung in Donor-Akzeptor-Chromophoren sind deren Eigenschaften auch für die Anwendung in Solarzellen interessant. Das Funktionsprinzip einer farbstoffbasierten Solarzelle (dye sensitized solar cell, DSSC), die seit der Veröffentlichung von B. O'Regan und M. Grätzel im Jahre 1991 auch als „Grätzel-Zelle“ bezeichnet wird, zeigt Abbildung 140.



**Abbildung 140: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer farbstoffbasierten Solarzelle**

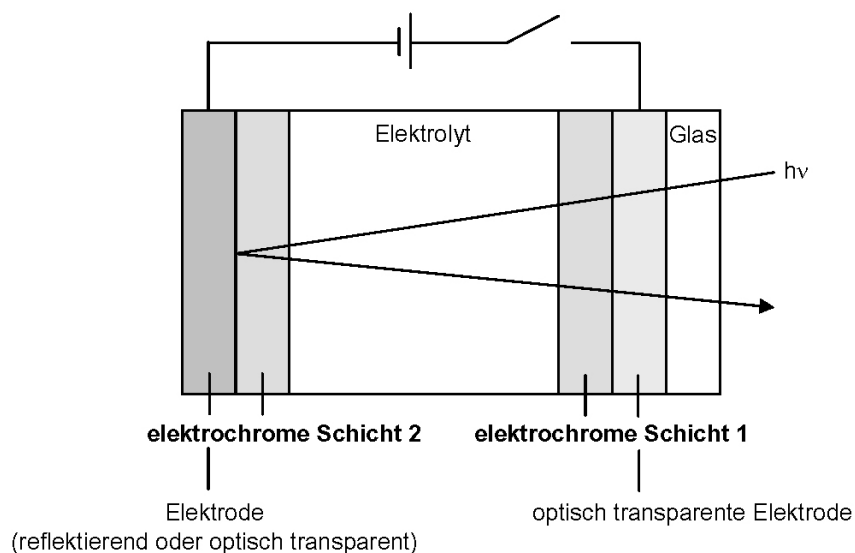
Einfallendes Sonnenlicht regt Elektronen aus dem HOMO des Farbstoffmoleküls in dessen LUMO an. Bei geeigneter Lage des LUMO-Levels können Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters, z.B. Titandioxid, transferiert werden. Durch eine anliegende Anode können diese Elektronen zu einer Kathode wandern. Ein Elektrolytsystem aus Iod und Kaliumiodid neutralisiert den positiv geladenen Farbstoff.

Für die Eignung in einer solchen photovoltaischen Zelle muss der Farbstoff mehrere Anforderungen erfüllen. Voraussetzung ist eine hohe chemische und photochemische Stabilität. Idealerweise sollte er über einen breiten Bereich des Spektrums mit hohen Extinktionskoeffizienten absorbieren, um das Sonnenlicht effektiv zu nutzen. Die Anbindung des Farbstoffs an die Halbleiteroberfläche muss über geeignete Ankergruppen gewährleistet sein. Für einen effektiven Ladungstransfer vom LUMO in das Leitungsband des Halbleiters und vom Elektrolytsystem zum HOMO spielt die Lage der Grenzorbitale eine wesentliche Rolle. Bei dem Konzept des „orbital partitioning“ strebt man zusätzlich einen vektorialen Energietransfer innerhalb des Farbstoffmoleküls an. Dabei soll in einer Art Charge-Transfer-Wechselwirkung die Elektronendichte im LUMO an der Stelle hoch sein, an der auch die Anbindung an das Halbleitermaterial erfolgt, während im Grundzustand die Elektronendichte an der entgegengesetzten Molekülseite hoch ist. Der dadurch zusätzlich gerichtete Energietransfer soll die Effektivität der Solarzelle erhöhen.



### 6.1.3 Elektrochromismus

Unter Elektrochromismus oder auch Elektrochromie versteht man die Veränderung der optischen Eigenschaften eines Systems aufgrund einer ablaufenden Redoxreaktion, die beispielsweise durch das Anlegen einer elektrischen Spannung induziert wird.<sup>6</sup> Der Begriff wurde 1961 von J. R. Platt erstmals in der Literatur verwendet.<sup>7</sup> Beispiele von anorganischen, elektrochromen Materialien sind Metalloxide wie  $\text{WO}_3$ , entsprechende Mischoxide oder auch metallorganische Verbindungen wie der Eisencyanokomplex Preussischblau.<sup>5</sup> Doch auch in der organischen Chemie gewinnt die Forschung nach elektrochromen Materialien immer mehr an Bedeutung. Geeignet sind besonders gebaute Polymere und Oligomere sowie vermehrt auch spezielle Monomere wie beispielsweise Bipyridiniumderivate<sup>8</sup>. All diese Materialien müssen drei wesentliche Kriterien erfüllen: Stabilität beider Redoxzustände, Reversibilität der Redoxreaktion und eine scharfe Farbtrennung der beiden Spezies.<sup>9</sup> Im Idealfall ist der eine Redoxzustand farblos, der andere intensiv farbig. Anwendung finden elektrochrome Materialien schon heute als optische Schalter, in der Anzeigetechnologie (ECD, elektrochromic display) und als sog. „smart glass“.<sup>10</sup> Unter letzterem versteht man Spiegel oder Glasflächen, die sich durch Anlegen einer Spannung abdunkeln lassen. Abbildung 141 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen „smart glass“ am Beispiel eines selbsttönenden Spiegels.



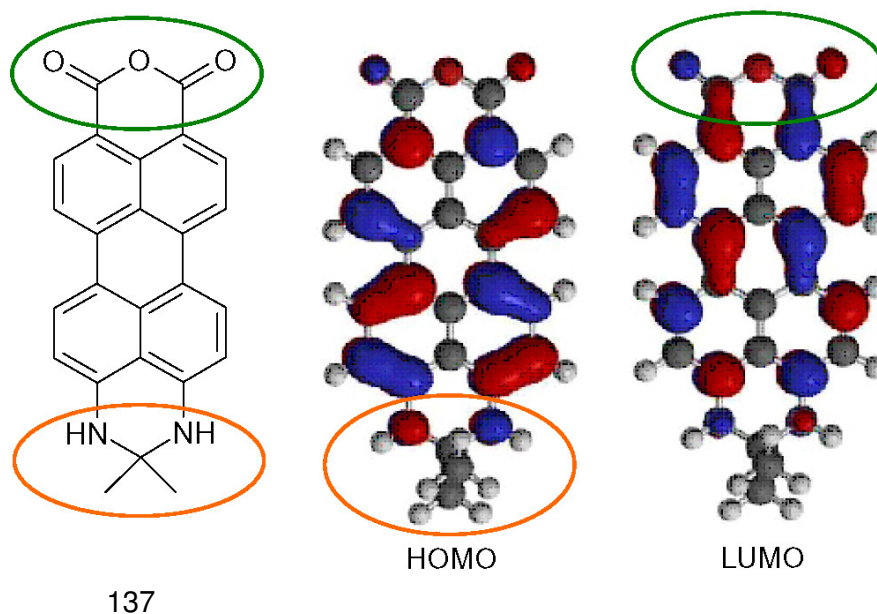
**Abbildung 141: Schematische Darstellung eines elektrochromen Spiegels bzw. einer elektrochromen Verglasung**

Die beiden Schichten des elektrochromen Materials werden durch einen ionenleitenden Elektrolyten getrennt und sind auf der anderen Seite jeweils mit einer Elektrode verbunden, von denen eine optisch transparent ist und die andere Licht reflektieren kann. Licht, das durch die Glasoberfläche auf der rechten Seite eintritt, wird an dieser Elektrode reflektiert, und das Konstrukt arbeitet wie ein einfacher Spiegel. Legt man jedoch eine elektrische Spannung zwischen den beiden Elektroden an, so kommt es zur Redoxreaktion des elektrochromen Materials, welches sich somit färbt und die Durchlässigkeit des Lichtes verringert. Im Falle eines elektrochromen Autorückspiegels beispielsweise misst ein Sensor die relative Lichtintensität durch die Heck- und die Frontscheibe und leitet das Ergebnis an einen Mikroprozessor weiter, welcher den Ladungszustand der elektrochromen Schichten entsprechend einstellt. Nähert sich ein Fahrzeug während einer Nachtfahrt von hinten, so wird der Blendeffekt durch das automatische Abdunkeln des Spiegels ausgeschaltet. Elektrochrome Fenster, in denen beide Elektroden optisch transparent gewählt werden, können die durch Sonnenstrahlen bedingte Überwärmung von Räumen verhindern und so die Energieaufwendung zur Klimatisierung von Gebäuden verringern.<sup>11</sup>

## **6.2 Diaminoperylendicarbonsäuremonoimid**

### **6.2.1 Motivation zur Synthese eines Diaminoperylene monoimids**

Das Verstärken der Donorwirkung in einem aminosubstituierten Perylenmonoimid durch das Einführen einer zweiten Aminfunktion in der 10-Position sollte zum einen zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der Absorption führen. Zum anderen sind Derivate solcher Perylenfarbstoffe aufgrund ihrer Eigenschaften aussichtsreiche Materialien für Solarzellen. Die Anhydridstruktur in Perylenmonoanhydriden einerseits erlaubt eine effektive Anbindung an eine Halbleiteroberfläche. Die Aminfunktionalisierung auf der anderen Seite übt einen Elektronendruck auf das System aus, was einen effektiven Ladungstransfer ermöglicht. Abbildung 142 zeigt die berechneten Elektronendichten in HOMO und LUMO eines alkylverbrückten Diaminoperylene monoanhydrids. Die Verteilung der Ladungsdichten folgt dem Konzept des oben beschriebenen „orbital partitioning“.



**Abbildung 142:** Berechnete Molekülorbitale von 137; eingekreist sind jeweils die erhöhten Ladungsdichten im Sinne des „orbital partitionings“

Ziel der Synthesen war daher zunächst die Synthese des 9,10-Diaminoperlylenmonoanhydrids **141**, welches durch weitere Reaktionen auch in die alkylverbrückten Perylenmonoanhydride **137** überführt werden kann.<sup>12</sup>

### 6.2.2 Synthesestrategie

Die Darstellung eines Diaminoperlylenmonoimids sollte über die Fusion eines Naphthalinmonoimids mit einem Naphthalinderivat erfolgen, dessen Substituenten später in freie Aminogruppen umgewandelt werden können. Abbildung 143 zeigt die direkte Fusion eines NMI **139** mit 1,8-Dinitronaphthalin (**138**) zu, welches in einer Folgereaktion durch Hydrierung zur Diaminoverbindung **140** reagieren soll.

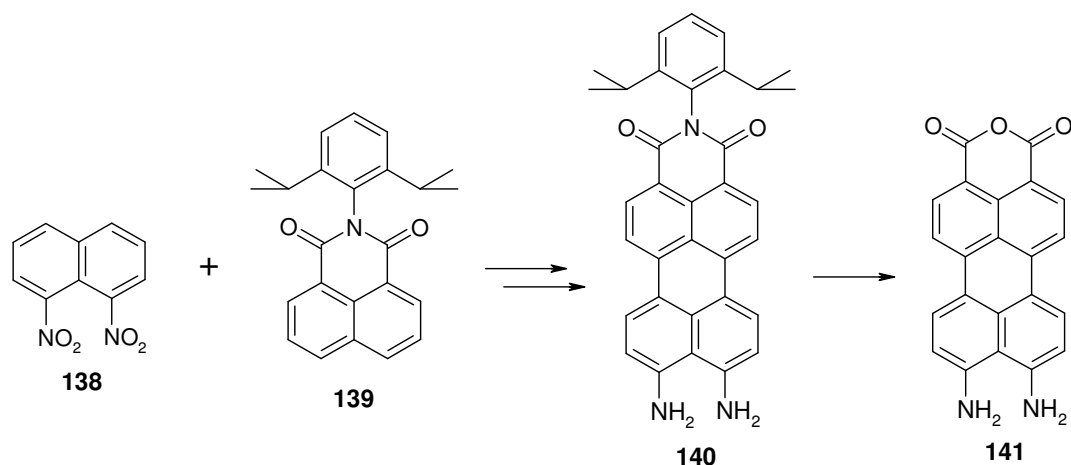
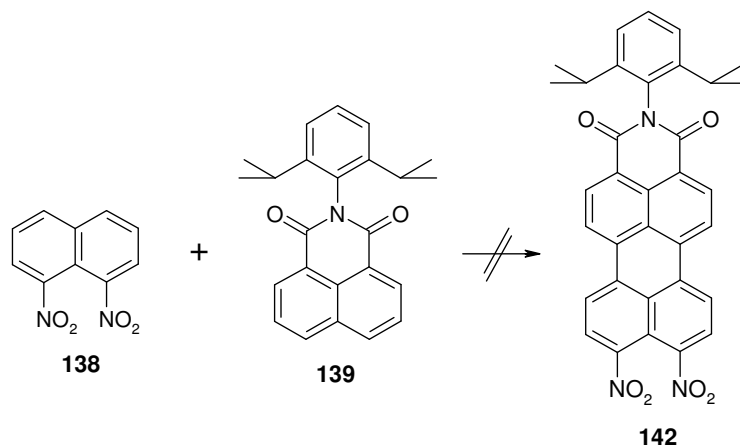


Abbildung 143: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung eines Diaminoperylenmonoanhydrids 141

Alternativ kann die Kupplung der beiden Naphthaline nach geeigneter Funktionalisierung auch unter Suzuki-Bedingungen und anschließender Cyclodehydrierung durchgeführt werden. Die Darstellung der Anhydridstruktur erfolgt durch Verseifung der Imidstruktur.

### 6.2.3 Versuchte Synthese eines Diaminoperylenmonoimids

Die direkte Fusion zweier Rylene monoimide in einer Eintopfreaktion unter Verwendung des Basenpaares Kalium-tert.-butyloxid ( $\text{KO}t\text{-Bu}$ ) und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) ist in der Literatur sowohl zur Darstellung von Perylenderivaten als auch zur Darstellung von Terrylenderivaten beschrieben.<sup>13,14</sup> Analog wird in einer ersten Reaktion das Naphthalinmonoimid **139** mit dem 1,8-Dinitronaphthalin (**138**) umgesetzt (Abbildung 144). Im Falle des Dinitronaphthalins kann jedoch auch bei Variation der Basenkonzentrationen und der Reaktionszeiten keine Produktbildung beobachtet werden.



**Abbildung 144: Versuchte Fusion von 1,8-Dinitronaphthalin (138) mit dem NMI 139**

Alternativ zur Eintopfreaktion verwendet man zum Aufbau von höheren und unsymmetrisch substituierten Perylenderivaten die Kupplung eines Boronsäurederivates und einer Halogenkomponente unter SUZUKI-Bedingungen. In einem weiteren Schritt wird die zweite Bindung zur vollständigen Schließung des aromatischen Systems baseninduziert geknüpft. Voraussetzung hierfür ist ein Elektronenzug an beiden zu verknüpfenden aromatischen Systemen, beispielsweise in Form einer Imidstruktur oder einer Nitrofunktion. Da aufgrund des meta-dirigierenden Einflusses der Nitrosubstituenten die Darstellung eines 4-Brom-1,8-dinitronaphthalins nicht möglich ist, wurde der in Abbildung 145 dargestellte Reaktionsweg verfolgt. Die Synthese des Naphthalinboronsäureesters **121** wurde bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt. Rührt man **138** vier Stunden in Tetrahydrofuran (THF) unter Zugabe von Palladium auf Aktivkohle in einer Wasserstoffatmosphäre, so erhält man ein Gemisch bestehend aus dem Edukt **138**, dem 1,8-Diaminonaphthalin und dem gewünschten Produkt 1-Amino-8-nitronaphthalin (**143**). Durch chromatographische Trennung kann dieses mit einer Ausbeute von 20% isoliert werden. Alle gängigen Analysemethoden belegen die Existenz der Verbindung. Die Bromierung erfolgt bei 0 °C durch Zugabe der äquimolaren Menge an elementarem Brom zu einer Lösung von **143** in Chloroform. Nach Rühren über Nacht wird der Ansatz wässrig aufgearbeitet und das Produkt ebenfalls säulenchromatographisch gereinigt. Auch hier beweisen unter anderem Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie die Strukturtreue.

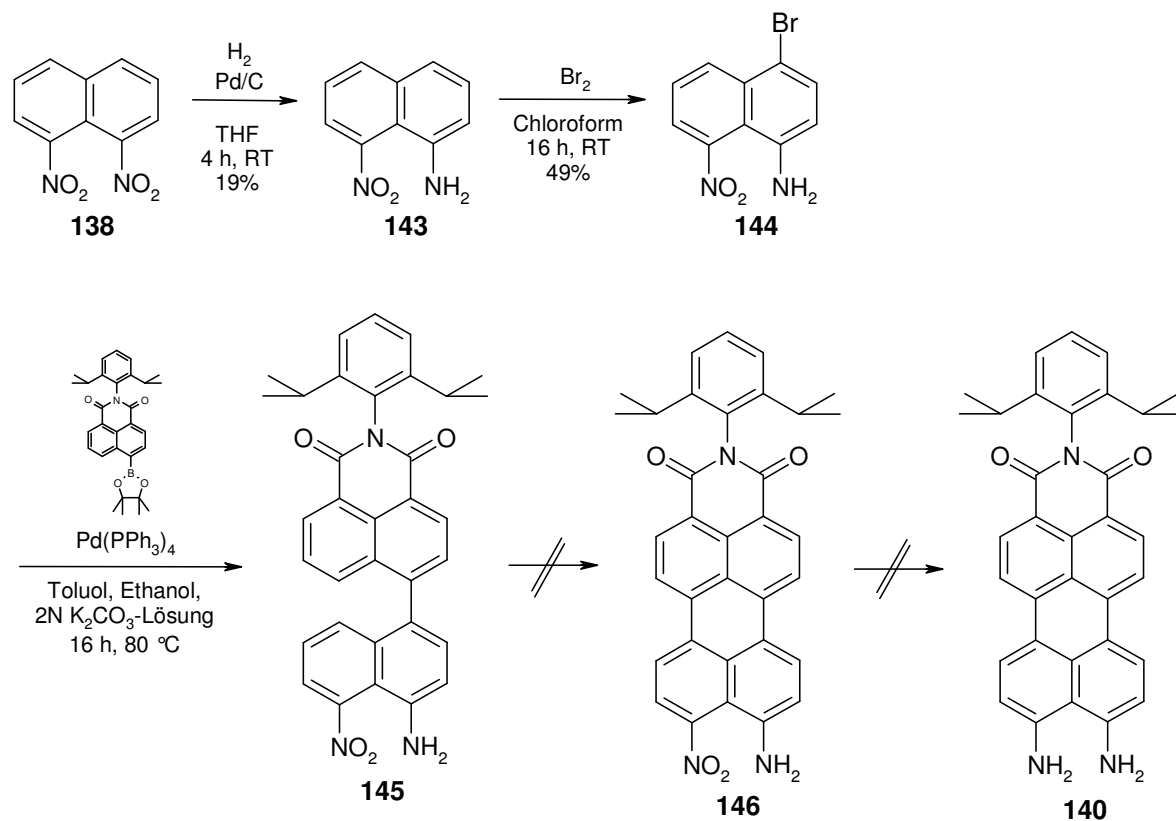


Abbildung 145: Syntheseweg zur Darstellung des Diaminoperylene-monoimids **140**

Die Kupplung von **144** und **121** erfolgt unter klassischen Suzuki-Bedingungen. Bei Verwendung von 5% Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator im zweiphasigen Lösungsmittelsystem aus Toluol und 2N Kaliumcarbonatlösung erhält man im Wesentlichen das Produkt **145**. Als Nebenprodukt entsteht jedoch durch Homokupplung von **121** auch das Dinaphthylimid **147**, welches sich säulenchromatographisch nicht vom Produkt **145** abtrennen lässt. Abbildung 146 zeigt das Massenspektrum des chromatographisch aufgereinigten Produktes. Der Anteil von **147** im Gemisch wird auch aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums auf 20% geschätzt.

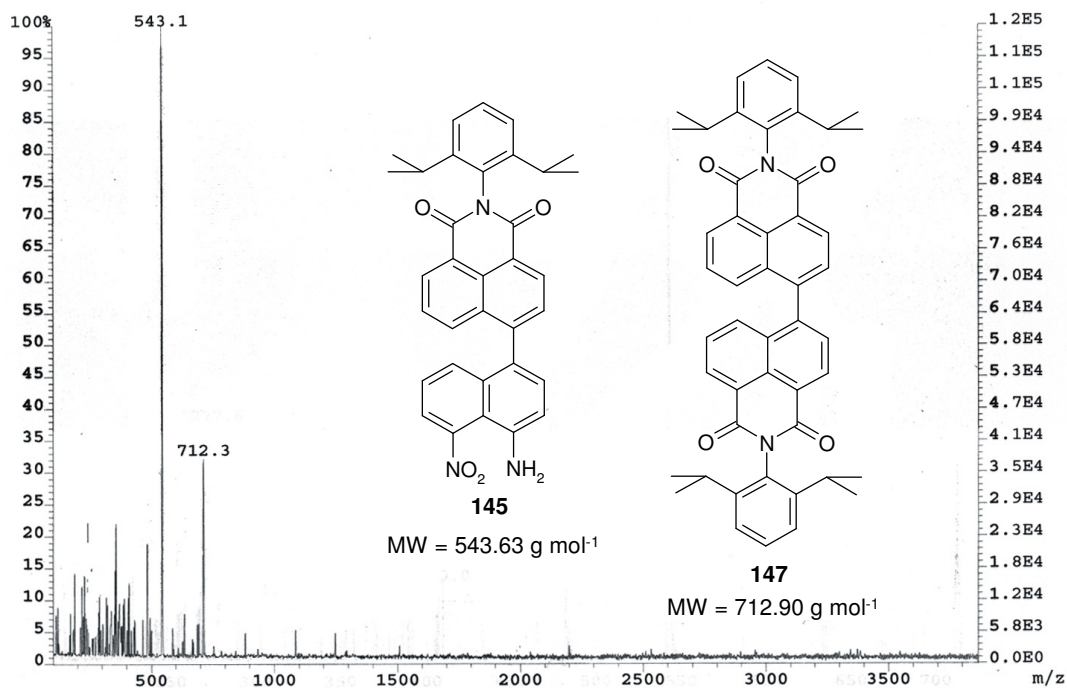


Abbildung 146: FD-Massenspektrum von 145 (ber. 543.63 g mol<sup>-1</sup>)

Da eine Trennung spätestens auf der Stufe des Diamins **140** möglich sein sollte, wurde das Gemisch im Folgenden weiter umgesetzt (Abbildung 147). Die baseninduzierte Cyclisierung von **145** zu **146** unter Verwendung von DBN und KO<sup>t</sup>Bu in Bis-(2-methoxyethyl)ether gelingt nicht. Das FD-Massenspektrum des Rohgemisches zeigt eine Vielzahl von Signalen, die nicht zugeordnet werden können.

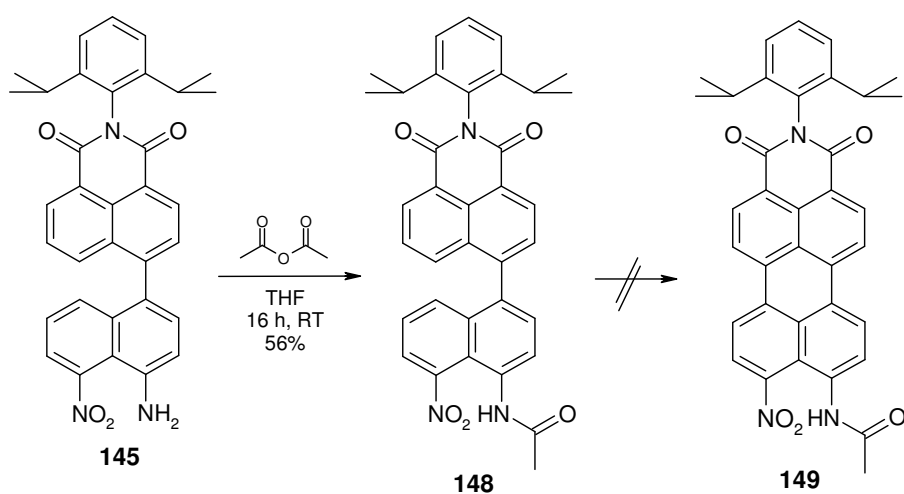
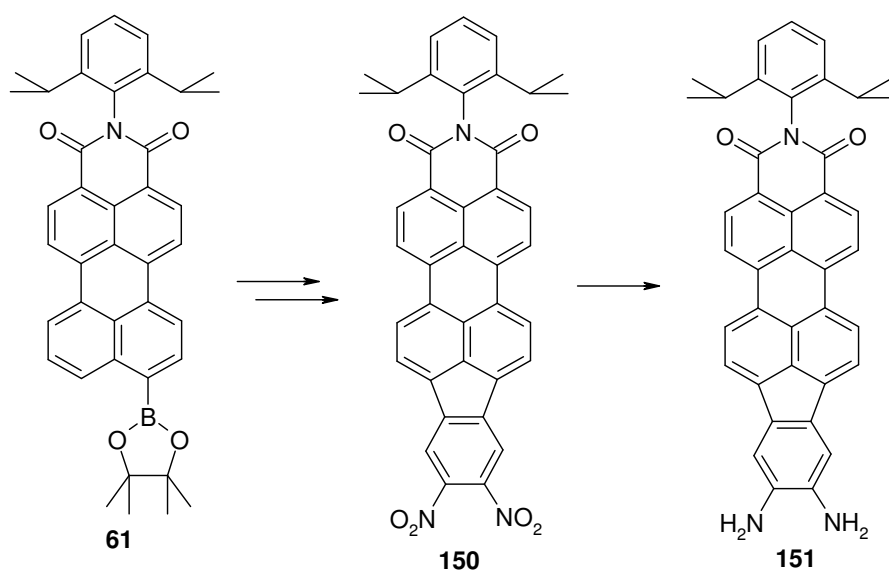


Abbildung 147: Cyclisierung von 145 bei vorheriger Acetylierung der freien Aminogruppe

Da bekannt ist, dass 4-Nitronaphtyl-substituierte Rylene monoimide unter diesen Bedingungen gewöhnlich cyclisiert werden können,<sup>14</sup> wurde die freie Aminogruppe als Ursache vermutet. Wie in Abbildung 147 gezeigt, sollte diese daher zunächst acetylgeschützt werden. Durch Rühren von **145** in einem Gemisch aus THF und Acetanhydrid über Nacht kann eine vollständige Schützung erzielt werden. Eine baseninduzierte Cyclisierung von **148** schlägt jedoch auch hier fehl. Wieder scheinen die Bedingungen zu einem Gemisch von Nebenprodukten zu führen.



**Abbildung 148: Syntheseweg zur Darstellung des Diaminoderivates 151**

Alternativ wurde die Darstellung der Diaminoverbindung **151** angestrebt (Abbildung 148). Ausgehend vom 9-Boronsäureesterperylene monoimid **61** sollte dieses zunächst mit einem Dinitrobenzol funktionalisiert werden, welches im Anschluss zur Indenstruktur cyclisiert wird (Abbildung 149). Auch hier sollten die Nitrogruppen im letzten Schritt zu Aminofunktionen reduziert werden. Wie im Falle zur Darstellung des Indenoderivates **116** wurden für die Cyclisierung sowohl der baseninduzierte als auch der palladiumkatalysierte Syntheseweg ausprobiert.



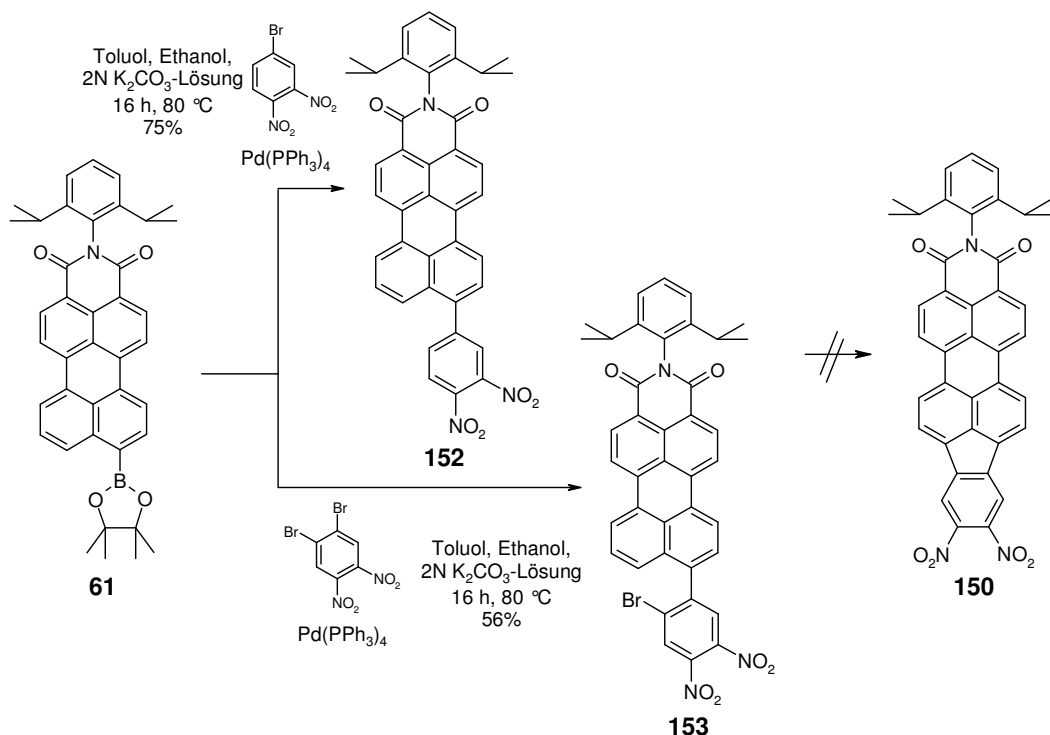


Abbildung 149: Versuchte Synthesen zur Darstellung von 150

Die Synthese der Dinitroverbindung **152** gelingt durch Umsatz des 9-Boronsäureester-PMLs **61** mit einem Überschuss von 4-Brom-1,2-dinitrobenzol unter Suzuki-Bedingungen mit einer Ausbeute von 75%. Neben dem FD-Massenspektrum, das ausschließlich den Molekülionenpeak bei  $m/z = 647.5$  (ber.  $647.69 \text{ g mol}^{-1}$ ) zeigt, kann die Struktur auch mittels NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums erkennt man neun Signalgruppen sowie die beiden Signale der *iso*Propylprotonen im aliphatischen Bereich, wobei die Integration der Signale mit der erwarteten Anzahl an Wasserstoffen übereinstimmt. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beweist die Anzahl von 34 Signalen ebenfalls die Existenz der Verbindung.

Bei Verwendung von 4,5-Dibrom-1,2-dinitrobenzol bildet sich entsprechend das Derivat **153**, welches auch nach chromatographischer Reinigung noch geringe Mengen der debromierten Spezies enthält. Leider schlagen auch hier sowohl die palladium-katalysierte Dehydrohalogenierung von **152** zu **150** als auch die baseninduzierte Cyclisierung von **153** zu **150** unter den jeweils klassischen Bedingungen fehl.

Die Darstellung der Diaminoverbindungen **140** und **151** wurde an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Die Synthese ähnlicher Derivate für die Verwendung in Solarzellen ist Gegenstand einer weiteren Dissertation in der Arbeitsgruppe MÜLLEN.<sup>15</sup>

### 6.3 Benzochinon-Substitution am Perylenmonoimid

#### 6.3.1 Motivation zur Synthese eines benzochinonsubstituierten Perylenmonoimids

Perylenfarbstoffe sind aufgrund ihrer sehr guten chemischen und photochemischen Stabilitäten anderen Farbstoffen oft überlegen. Das Phänomen der Elektrochromie wurde für Perylenfarbstoffe bisher nicht beschrieben. Zur Darstellung eines elektrochromen Perylenfarbstoffs sollte ein Benzochinon in der peri-Position an das aromatische Perylengrundgerüst eines Perylenmonoimids ankondensiert werden (siehe **154**, Abbildung 150). Ein solches System sollte reversibel in das entsprechende Hydrochinonderivat **155** überführbar sein und dabei eine Veränderung der Absorption zeigen. Neben der veränderten Absorption kann auch ein verändertes Fluoreszenzverhalten erwartet werden: während bei **154** bedingt durch die Akzeptorstärke der Ketogruppen und einem daraus resultierendem Elektronentransfer eine Löschung der Fluoreszenz erwartet wird, sollte **155** Fluoreszenz zeigen.

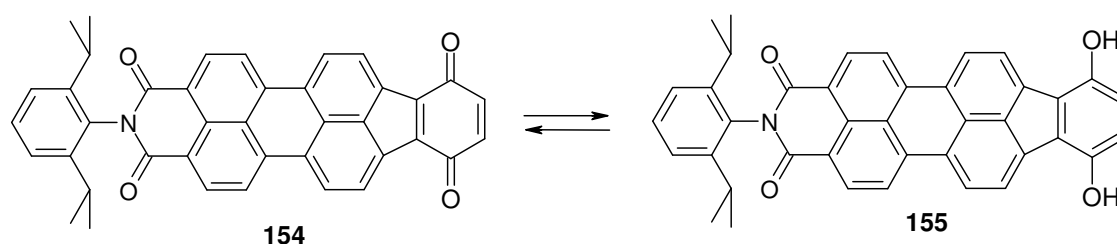
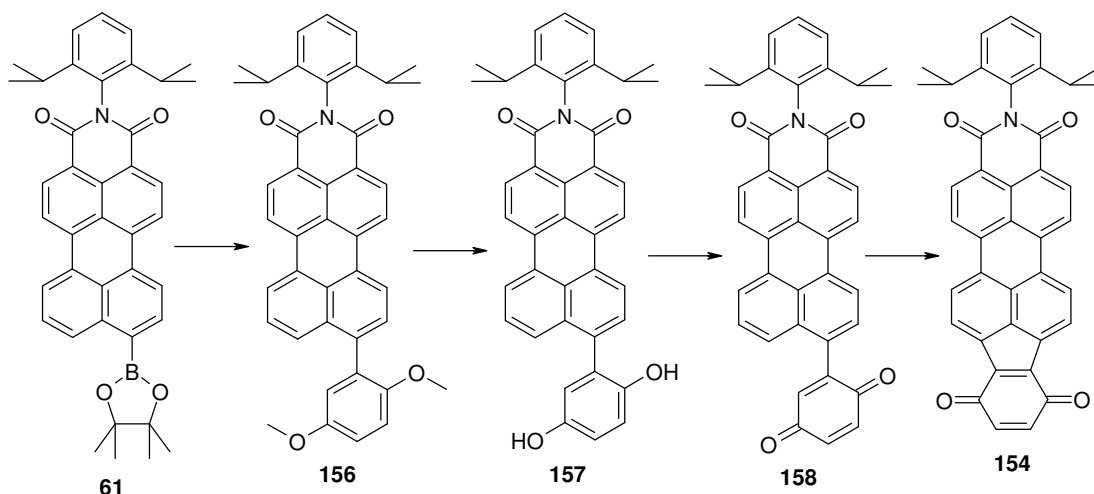


Abbildung 150: Strukturformeln der chinon- bzw. hydrochinonfunktionalisierten PMIs **154** bzw. **155**

#### 6.3.2 Synthesestrategie

Zur Darstellung eines solchen Perylenderivates sollte der in Abbildung 151 dargestellte Syntheseweg verfolgt werden. Das 9-Boronsäureesterperylenmonoimid **61** wird im ersten Syntheseschritt mit dem kommerziell verfügbaren 1-Brom-2,5-dimethoxybenzol zur Vorstufe **156** umgesetzt werden. Nach erfolgreicher Entschützung der Hydroxyfunktionen soll die Hydrochinonstruktur **157** in die Benzochinonstruktur **158** überführt werden, ehe als letzte Stufe die Cyclisierung zu **154** versucht wird.



**Abbildung 151: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung eines chinon-funktionalisierten PMI 154**

Der zur Darstellung der Indenomononimide verwendete Syntheseweg über die palladiumkatalysierte Dehydrobromierung zum Ringschluss des aromatischen Systems kann hier nicht verfolgt werden, da ein 1,2-Dibrom-3,6-dimethoxybenzol nicht ohne weiteres zugänglich ist. Bei der zweifachen Bromierung von 1,4-Dimethoxybenzol entsteht selektiv das 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxybenzol.

### 6.3.3 Synthese eines benzochinonsubstituierten Perylenmonoimids

Der Umsatz des literaturbekannten 9-Boronsäureperylene-10,10-dimoniumsalzes **61** mit zwei Äquivalenten 1-Brom-2,5-dimethoxybenzol unter Suzuki-Bedingungen führt zur Darstellung von **156** (Abbildung 152). Die Ausbeute nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel beträgt 93%. Der Molekülionenpeak bei  $m/z = 616$  (ber.  $617.75 \text{ g mol}^{-1}$ ) im FD-Massenspektrum sowie die NMR-Spektren von **156** belegen die Existenz der Verbindung.

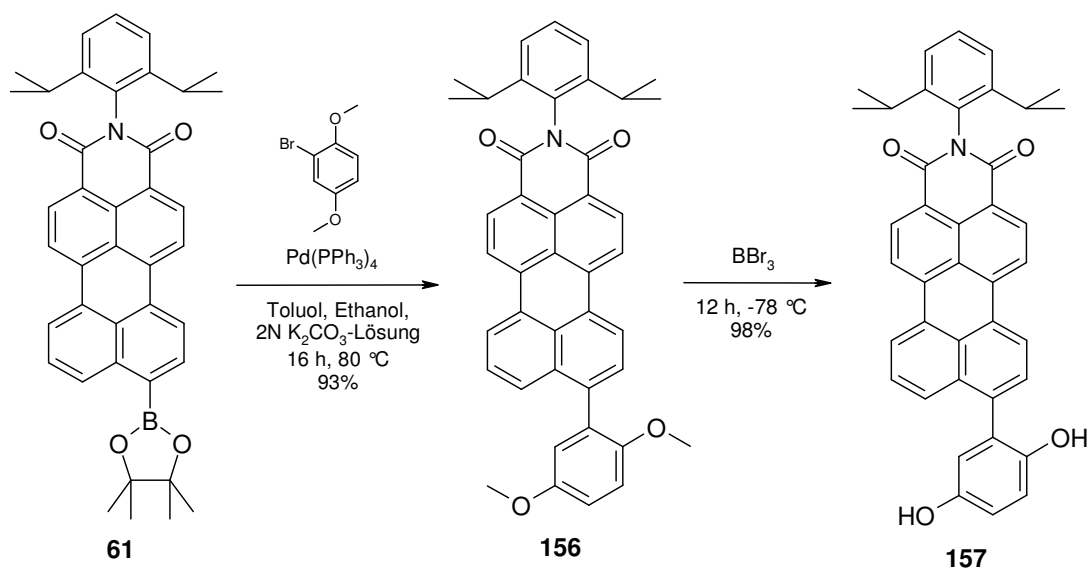
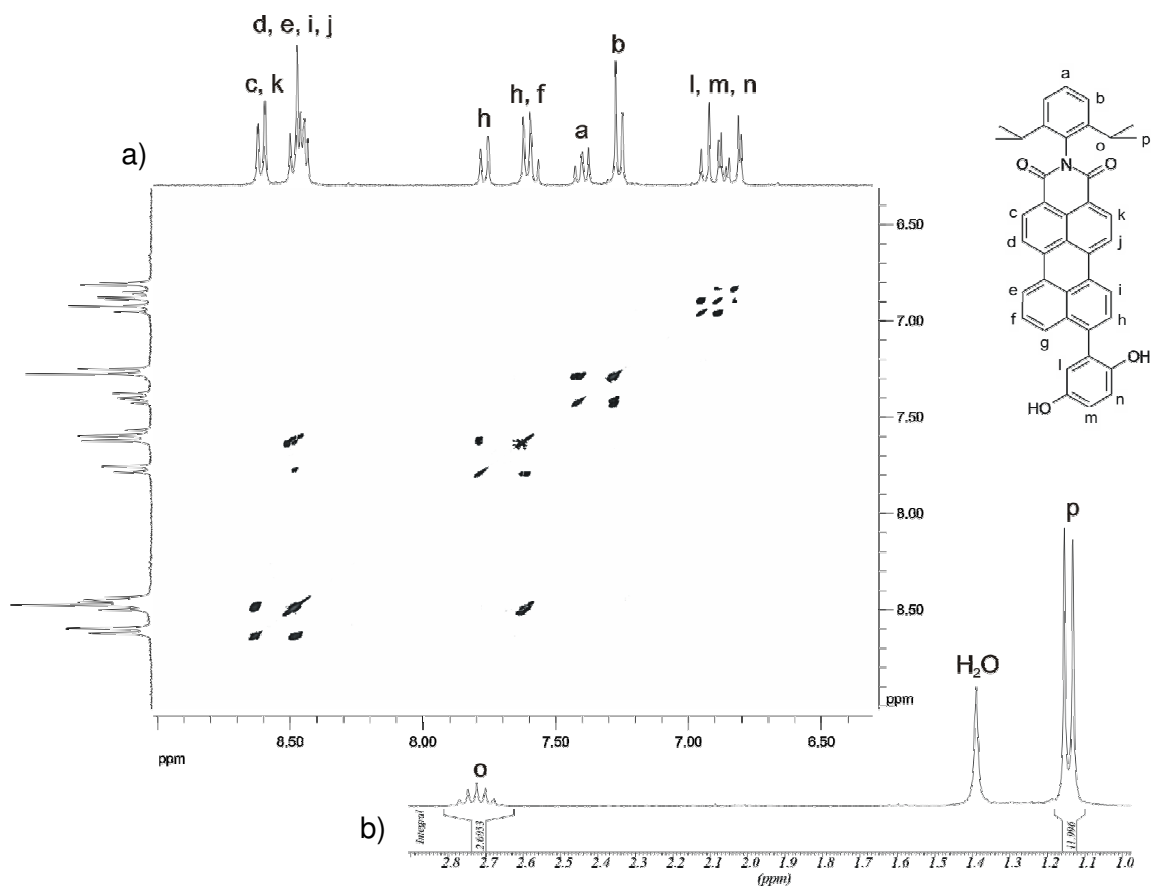


Abbildung 152: Synthese des Hydrochinonderivates **157**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind vor allem die beiden Singulets der Methoxyprotonen, die jeweils einen Integrationswert von drei zeigen, für die Strukturverifizierung relevant. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als Spinechoexperiment zeigt alle erwarteten Signale. Auch hier erkennt man beim Vergleich mit dem Spektrum eines unsubstituierten Perylenmonoimids deutlich die beiden Signale bei 57.04 ppm bzw. bei 56.36 ppm, die den beiden Methoxygruppen zugeordnet werden. Die anschließende Entschützung der Hydroxygruppen gelingt nahezu quantitativ mit einer Ausbeute von 98%. Hierzu wird die Lösung von **156** in Dichlormethan bei -78 °C mit einer Lösung von Bortribromid versetzt und der Ansatz aufgearbeitet, sobald er sich auf Raumtemperatur erwärmt hat. Auch hier deutet bereits das FD-Massenspektrum mit einem Molekülionenpeak bei  $m/z = 586$  (ber. 589.70  $\text{g mol}^{-1}$ ) auf einen vollständigen Reaktionsumsatz hin. Dies wird durch das Verschwinden der oben beschriebenen charakteristischen Signale für die Methoxygruppen sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum noch untermauert. Abbildung 153 zeigt das H,H-COSY-NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs von **157** sowie das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des aliphatischen Bereichs. Die Zuordnung der Signale gelingt durch Vergleich von bereits beschriebenen PMI-Derivaten (vgl. z. B. Abbildung 31).



**Abbildung 153: 700 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 157 (LM = C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K); a) H,H-COSY-NMR des aromatischen Bereichs; b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aliphatischen Bereichs**

Für die Oxidation der Hydrochinonstruktur wird **157** in THF gelöst und mit drei Äquivalenten Eisentrichlorid (bezogen auf die Molmenge des PMIs **156**) über Nacht gerührt. Bei Eintragen dieser Lösung in Wasser fällt **158** in Form eines Niederschlags aus, der filtriert, getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt wird. Die Ausbeute nach der Aufreinigung beträgt 70%. Vergleicht man das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **158** (Abbildung 154) mit dem der Vorstufe **157**, so bleiben die Signale des Perylenmonoimids im Wesentlichen unverändert, wohingegen die Protonen der Chinonstruktur, die im Fall des Hydrochinons in Form eines Multipletts erscheinen, offensichtlich in einem Signal bei  $\delta = 7.00$  ppm zusammenfallen.

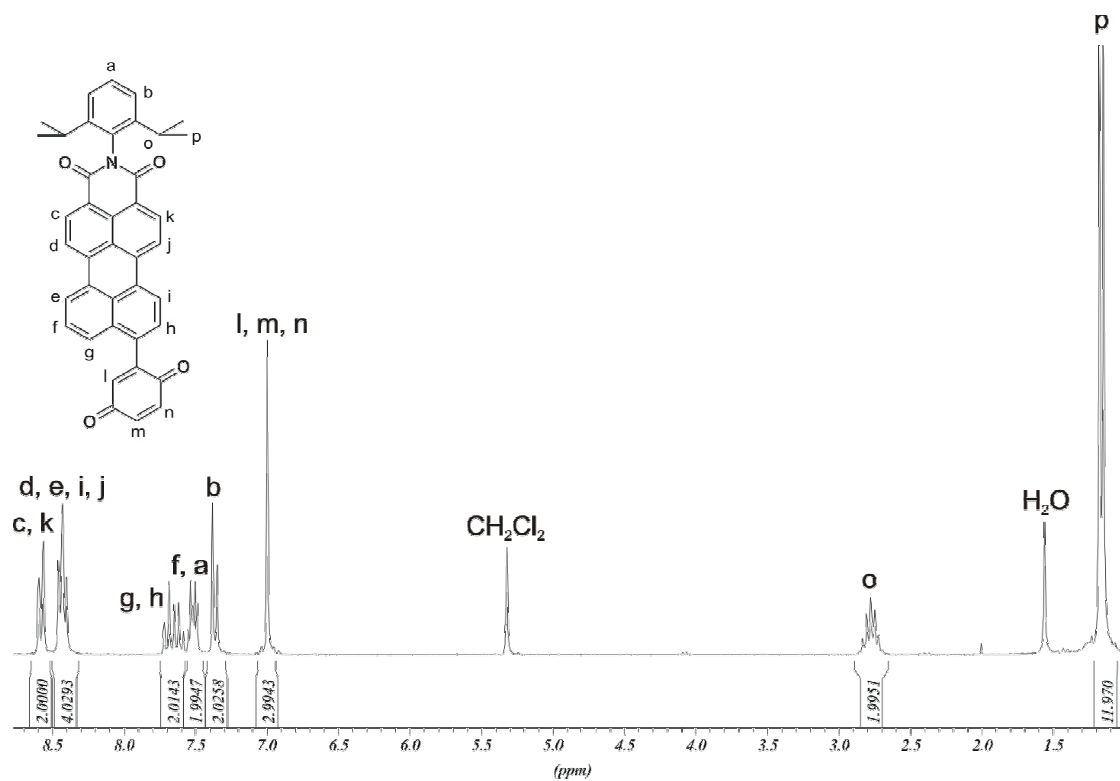


Abbildung 154: 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 158 (LM = CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

Die Rückreaktion, also die Umwandlung des Chinons **158** in das Hydrochinon **157**, gelingt ebenfalls (Abbildung 155).

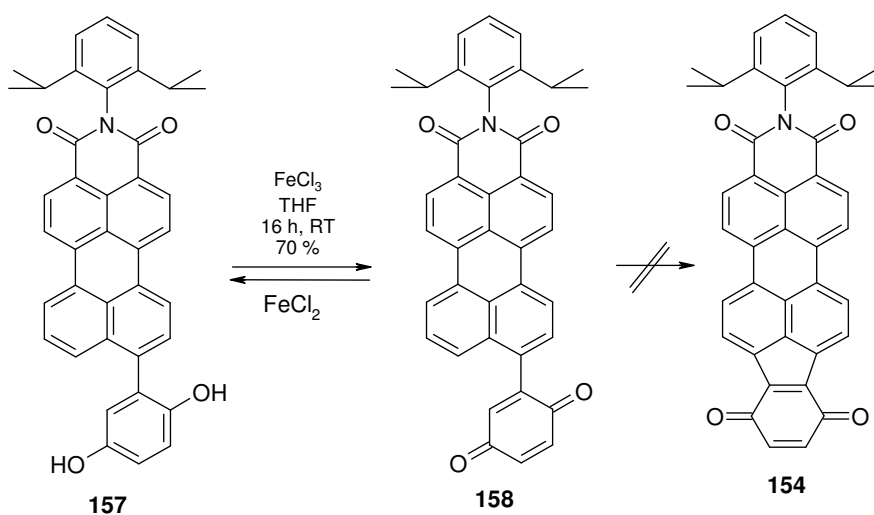


Abbildung 155: Versuchte Cyclisierung von 158 und Rückreaktion zum Hydrochinon 157

Rührt man **158** in THF und fügt dieser Lösung umgehend etwas Eisendichlorid und Salzsäure zu, so deuten sowohl das FD-Massenspektrum der Produktlösung als auch das Dünnschichtchromatogramm auf die Rückbildung zum Hydrochinon hin. Die Ausbildung eines Chinhydronkomplexes kann hier nicht beobachtet werden, da das Perylenmonoimid vermutlich einen zu hohen sterischen Anspruch hat.

Eine Cyclisierung zum Endprodukt **154** gelingt nicht (Abbildung 155). Weder im Fall der Verwendung von Eisen- oder Aluminiumtrichlorid noch durch Einsatz des Basenpaares DBN/NaOtBu kann Produktbildung detektiert werden. Da bereits die nicht cyclisierten Derivate **157** und **158** Unterschiede in ihren optischen Eigenschaften zeigen, sollen diese im Folgenden diskutiert werden.

### 6.3.4 Optische Charakterisierung

Das Absorptionsverhalten von **157** und **158** in Toluol ist in Abbildung 156 dargestellt. Chinon und Hydrochinon unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Beide absorbieren im Wesentlichen zwischen 450 nm und 550 nm und zeigen daher eine intensiv rote Farbe in Lösung. Das Chinonderivat **158** zeigt ein im Vergleich zum Hydrochinon **157** etwa  $8000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  geringeres Maximum des Extinktionskoeffizienten. Während die Bande von **157** die typische Perylenmonoimid-Feinstruktur zeigt, weist **158** eine weniger strukturierte Bande auf.

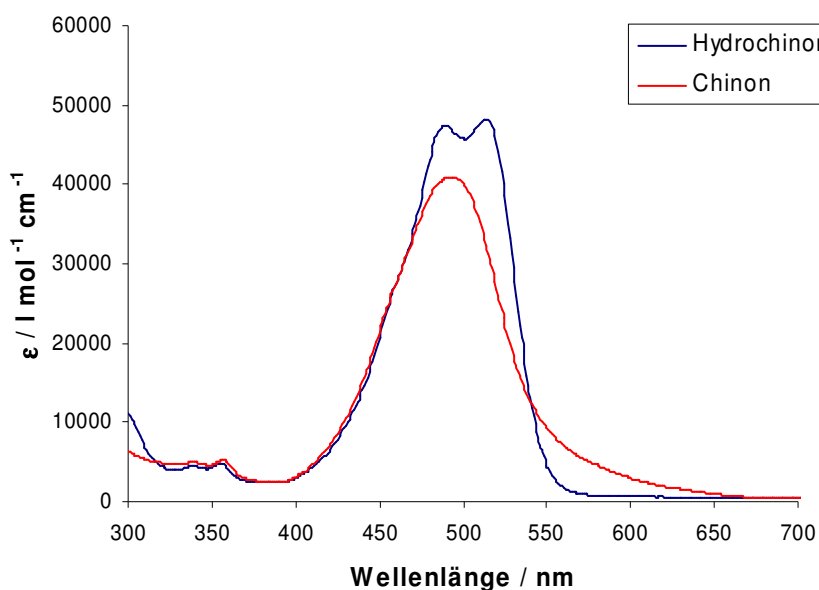
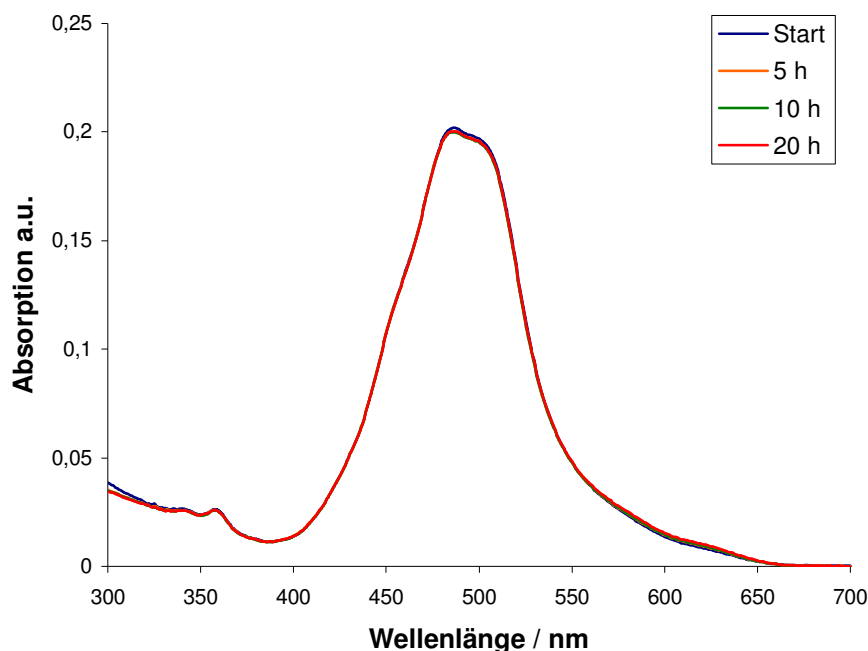


Abbildung 156: Absorptionsspektrum von **157** (blau) und **158** (rot) in Toluol

Bleibt die Lösung des Chinons **158** jedoch einige Zeit stehen, so fällt auf, dass diese sich blau färbt. Für **158** in Toluol werden daher zeitabhängig Absorptionskurven aufgenommen. Lässt man die Kuvette dabei in der Messapparatur stehen, misst also unter Lichtausschluss, so ergibt sich das in Abbildung 157 dargestellte Bild. Die Absorption verändert sich kaum wahrnehmbar.

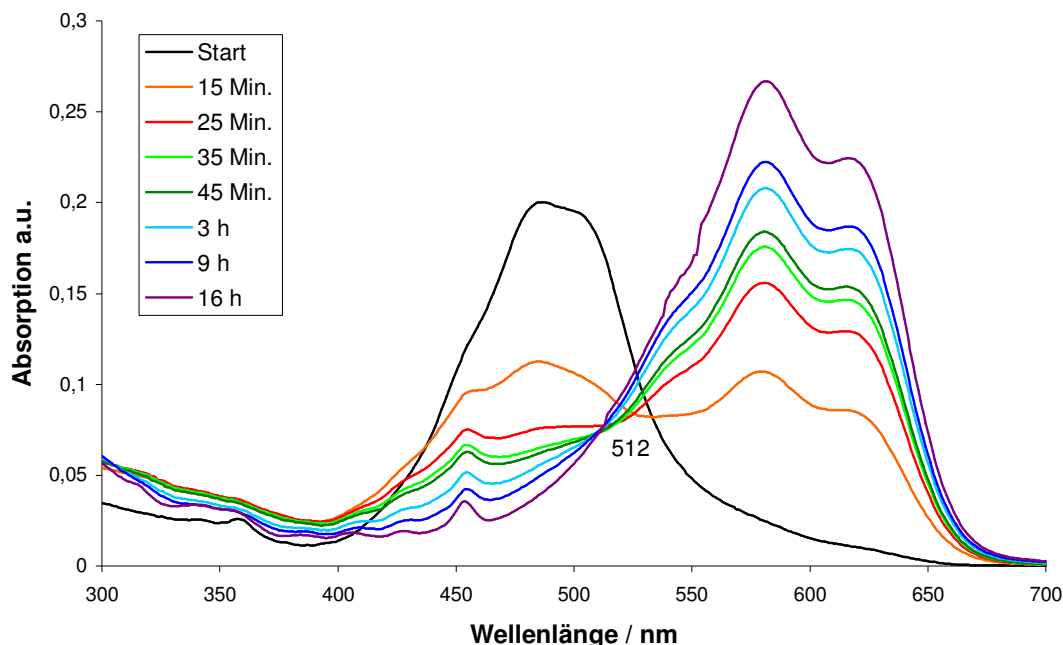


**Abbildung 157: Absorptionsspektrum von 158 in Toluol unmittelbar nach dem Lösen (blau) sowie nach 5 (orange), 10 (grün) und 15 Stunden (rot) unter Lichtausschluss**

Ganz anders verhält sich die Lösung, wenn man sie zwischen den Messungen normalem Raumlicht aussetzt. Wie in Abbildung 158 dargestellt, kommt es innerhalb von Minuten zu einer Veränderung der Absorption. Das ursprüngliche Signal zwischen 450 nm und 550 nm nimmt stark ab, im gleichen Maße wächst eine Absorption zwischen 550 nm und 650 nm an. Schon nach 15 Minuten ist die Absorption bei 480 nm auf etwa 50% gefallen, mit fortschreitender Zeit verlangsamt sich der Prozess, bis nach 16 Stunden keine Veränderung mehr wahrgenommen werden kann. Die neue Bande zeigt eine ausgeprägtere Feinstruktur als die ursprüngliche Bande. Alle Graphen, die nach 25 Minuten aufgenommen wurden, schneiden sich bei etwa 512 nm. Ein solcher isosbestischer Punkt (von griech. iso = gleich und sbesis = Auslöschung) kennzeichnet den Punkt in einem Absorptionsspektrum, an dem zwei



Verbindungen mit unterschiedlichen Absorptionsmaxima die gleiche molare Absorption  $\epsilon$  besitzen.<sup>16</sup>



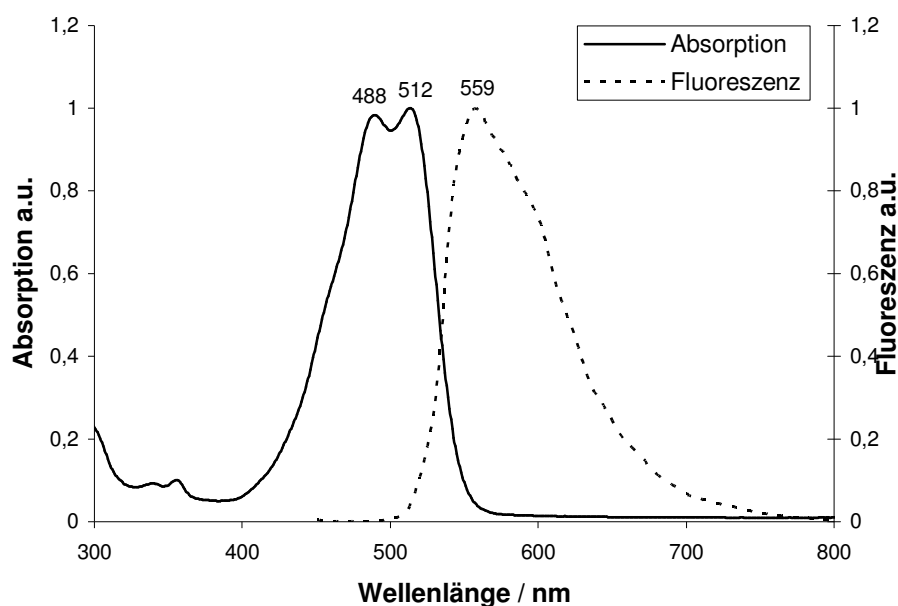
**Abbildung 158:** Absorptionsspektrum von 158 in Toluol unmittelbar nach dem Lösen (schwarz) sowie nach 15 (orange), 25 (rot), 35 (hellgrün), 45 (dunkelgrün), 180 (hellblau), 540 (blau) und 960 Minuten (violett) unter Raumlicht

Die Analyse der offensichtlich neu entstandenen Spezies führt zu zunächst verwirrenden Befunden: das FD-Massenspektrum zeigt nach wie vor ausschließlich den Molekülionenpeak bei  $m/z = 588.1$  (ber.  $587.68 \text{ g mol}^{-1}$ ). Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann keine Veränderung durch die Blaufärbung detektiert werden, das neu aufgenommene Spektrum ist identisch zu dem in Abbildung 154 dargestellten Spektrum. Somit kann eine Reaktion von **158**, die beispielsweise mit einer Vergrößerung des aromatischen Systems oder mit einer Veränderung der Substitution einhergeht und somit die bathochrome Verschiebung der Absorption erklären könnte, ausgeschlossen werden.

Da die beobachtete Umwandlung unter Normalbedingungen, also unter Einwirkung von Licht und Sauerstoff stattfindet, wird ein oxidativer Prozess vermutet. Durch Zugabe von Eisendichlorid und Säure als Reduktionsmittel kann die Reaktion jedoch nicht rückgängig gemacht werden.

Vermutet wird daher ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen dem Perylenmonoimid und der Chinonstruktur. Aufgrund des niedrigeren Redoxpotentials von PMI ( $E_{1R} = -1,10 \text{ V vs SCE}$ )<sup>17</sup> im Vergleich zum Benzochinon ( $E_{1R} = -0,49 \text{ V vs SCE}$ )<sup>18</sup> wird ein Elektron vom Farbstoff auf den stärkeren Akzeptor, das Chinon, übertragen. Somit entstehen das Radikalkation des PMIs sowie das Radikalanion des Benzochinons. Dies würde erklären, warum das FD-Massenspektrum kein verändertes Bild zeigt. Auch die in Abbildung 158 dargestellten UV-Spektren können mit diesen Vermutungen in Einklang gebracht werden. Zwar ist das Absorptionsspektrum des Perylenmonoimid-Radikalkations bislang nicht publiziert, jedoch entspricht die bathochrome Verschiebung von etwa 100 nm zwischen neutraler Verbindung und dem Radikalkation der Differenz zwischen dem Absorptionsmaximum von Perylen ( $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$ )<sup>1</sup> und dessen Radikalkation ( $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$ ).<sup>19</sup> Auch die Tatsache, dass der Extinktionskoeffizient bei der Umwandlung steigt und die Feinstruktur ausgeprägter wird, ist typisch für Radikationen der Rylene.<sup>20</sup> Die intensitätsschwächere Bande, die bei 455 nm in Erscheinung tritt, könnte demnach durch das Radikalanion des Chinons verursacht werden. Dessen Absorptionsmaximum wird in der Literatur in Abhängigkeit des Lösungsmittels mit einem Wert zwischen 430 nm und 454 nm angegeben.<sup>18</sup> Das Auftreten eines isosbestischen Punktes ist ebenfalls typisch für die Bildung von Radikationen.<sup>20</sup> Im vorliegenden Fall wäre dies der Punkt, an dem **158** und das Radikalkation des PMIs den gleichen molaren Extinktionskoeffizienten besitzen. Bisher konnte nicht erklärt werden, warum die Graphen der Startmessung und der Messung nach 15 Minuten nicht durch diesen Punkt verlaufen. Ein Grund dafür könnte eine Aggregation der Moleküle zu Beginn sein, welche eine bathochrome Schulter verursacht, jedoch wurde dies bislang nicht weiter überprüft. Ebenfalls offen bleibt die Frage, warum der lichtinduzierte Elektronentransfer hier nicht reversibel ist, also bei Ausschluss von Licht keine entsprechende Rückreaktion stattfindet. Im Fall des PMI-Chinons liegen offensichtlich Wechselwirkungen der angeregten Zustände vor, die eine Rückreaktion unterbinden.

Ohne Frage müssen weitere Untersuchungen nun zunächst zeigen, ob es sich tatsächlich um die intramolekulare Bildung von Radikationen handelt. Geeignet wäre hierfür z. B. die Methode der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie), vor deren Hintergrund dann die bisher gemachten Beobachtungen sorgfältig überprüft werden sollten.



**Abbildung 159: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 157 in Chloroform**

Im Fluoreszenzverhalten unterscheiden sich **157** und **158** deutlich. **157** zeigt eine intensive Fluoreszenz mit einem Maximum bei 559 nm (Abbildung 159). **158** hingegen zeigt keine Fluoreszenz, wie es ebenfalls häufig im Fall von Elektronentransferwechselwirkungen beobachtet wird.<sup>21, 22</sup>

## 6.4 Zusammenfassung

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche war die Synthese von neuen substituierten Perylenmonoimidderivaten. Die Wahl der Substituenten wurde auch hier vor dem Hintergrund der beiden Aspekte optische Eigenschaften einerseits und Funktion andererseits getroffen. Ein Diamino-substituiertes Derivat sollte sich für die Verwendung in farbstoffbasierten Solarzellen eignen, wohingegen ein Chinon-substituiertes PMI einen ersten Schritt in Richtung auf elektrochrome Perylenfarbstoffe darstellt.

Die Synthese der beiden Diaminoverbindungen **140** und **151** gelang nicht. Zwar konnten die Vorstufen **145**, **152** und **153** erfolgreich dargestellt werden, jedoch scheiterte die finale Cyclisierung des aromatischen Grundgerüsts, die

bekanntermaßen sehr von der Substitution der zu fusionierenden Molekülkompartimente abhängt (Abbildung 160). Neue Ansätze zur Darstellung solcher Aminoderivate sind Thema einer aktuellen Dissertation der Arbeitsgruppe.

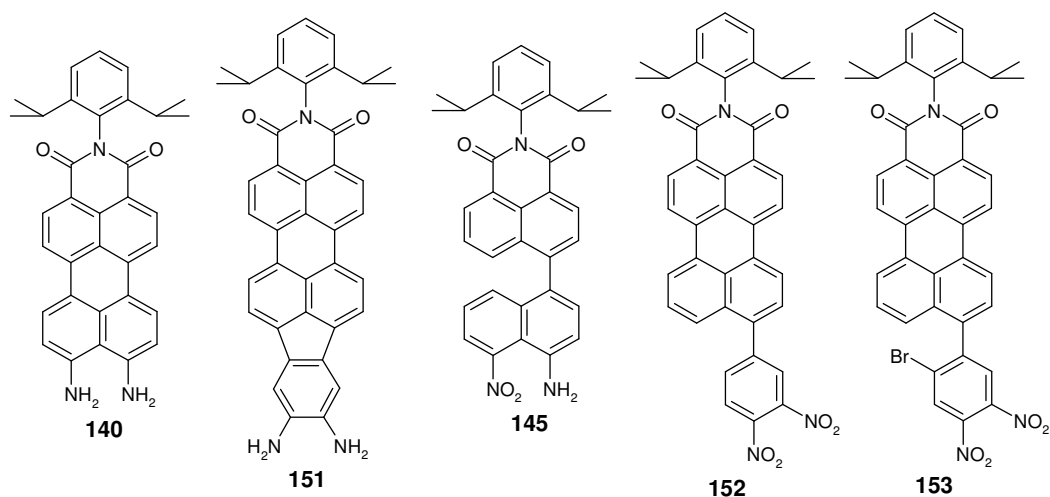


Abbildung 160: Strukturformeln der Perylenmonoimidderivate 140, 151, 145, 152 und 153

Durch die Fusion eines Perylenmonoimids mit einer Hydrochinonstruktur gelang die Synthese eines redoxsensiblen Perylenderivates. Die Fusion von **158** zum Endprodukt **154** scheitert auch hier. Interessant sind jedoch die ganz unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Vorstufen **157** und **158** (Abbildung 161).

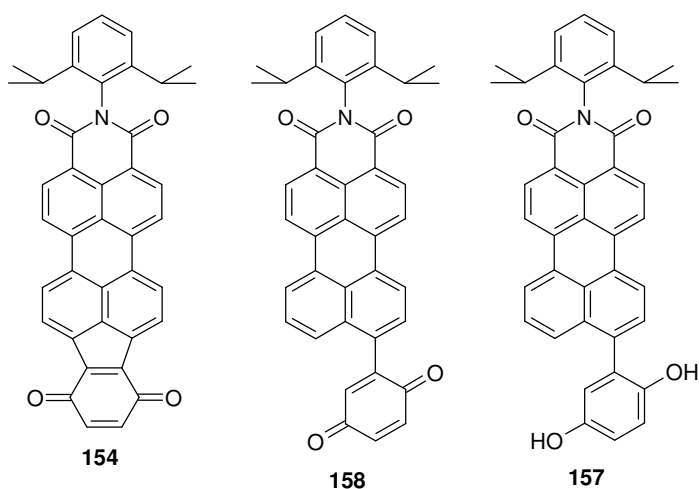


Abbildung 161: Strukturformeln der Perylenmonoimidderivate 154, 158 und 157

Das Hydrochinon **157** ist eine unter Standardbedingungen stabile Verbindung mit zwei Absorptionsmaxima bei 489 nm und 513 nm. Es weist eine intensive Fluoreszenz mit einem Maximum bei 559 nm auf. Durch Reaktion mit Eisentrichlorid lässt sich **157** reversibel in das Chinonderivat **158** überführen. Dieses zeigt in Lösung eine Absorption mit einem Maximum bei 491 nm. Unter Ausschluss von Licht scheint diese Lösung stabil zu sein, bei Einwirkung von Licht hingegen beobachtet man eine vollständige Veränderung der optischen Eigenschaften. Die ursprüngliche Absorption geht auf nahezu Null zurück, es bildet sich eine neue Bande im Bereich zwischen 550 nm und 650 nm, so dass die resultierende Lösung blau erscheint. Als Ursache hierfür wird ein vollständiger Elektronentransfer vom Perylenmonoimid auf das Benzochinon vermutet. Dies würde sowohl die Veränderung im UV-Spektrum erklären als auch die Tatsache, warum die Umwandlung mittels FD-Massenspektrometrie nicht detektiert werden kann. Im Rahmen dieser Dissertation bleibt dies jedoch Spekulation und muss im Weiteren durch geeignete Methoden wie beispielsweise die ESR-Spektroskopie bewiesen werden.

Unter dem Aspekt eines elektrochromen Farbstoffs erfüllt das Redoxsystem aus **157** und **158** die Anforderungen nicht. Zwar ist die Bildung von **158** zu **157** reversibel, jedoch offensichtlich nur dann, wenn zuvor kein durch Licht induzierter Elektronentransfer auftritt. Eine Trennung der optischen Eigenschaften ist nur in Hinblick auf die Fluoreszenz erfüllt. Die letzte Forderung, die Stabilität beider Redoxzustände, kann das System aus **157** und **158** unter Standardbedingungen bisher ebenfalls nicht erfüllen.

## **6.5 Literaturverzeichnis**

<sup>1</sup> H. Zollinger, *Color Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**

<sup>2</sup> L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244

<sup>3</sup> S. Becker, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2000**

<sup>4</sup> H. Beyer, W. Walter, *Organische Chemie*, S. Hirzel, Stuttgart, **1998**

<sup>5</sup> P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism*, VCH, Weinheim, **1995**

<sup>6</sup> R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* **2006**, 27, 2-18

- <sup>7</sup> J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 862-863
- <sup>8</sup> R. J. Mortimer, *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 2971-2981
- <sup>9</sup> R. Rathore, P. Le Magueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4, 818-821
- <sup>10</sup> J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist, *Proc. S.P.I.E.* **1984**, 502, 30-37
- <sup>11</sup> C. Borchard-Tuch, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 430-431
- <sup>12</sup> V. A. Ozeryanskii, E. A. Filatova, V. I. Sorokin, A. F. Pozharskii, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, 50, 5, 846-853
- <sup>13</sup> T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 94-98
- <sup>14</sup> F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 13, 3959-3967
- <sup>15</sup> C. Li, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- <sup>16</sup> J. W. Rabalais, Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London, New York, **1977**
- <sup>17</sup> S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3513-3520
- <sup>18</sup> X. Zhao, T. Kitagawa, *J. Raman Spectrosc.* **1998**, 29, 773-780
- <sup>19</sup> J. M. Turner, M. W. Karl, J. F. Kauffman, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 163, 433-438
- <sup>20</sup> D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6545-6551
- <sup>21</sup> R. Liu, M. W. Holmann, L. Zang, D. M. Adams, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6522-6526
- <sup>22</sup> T. D. M. Bell, A. Stefan, S. Masuo, T. Vosch, M. Lor, M. Cotlet, J. Hofkens, S. Bernhardt, K. Müllen, M. van der Auweraer, J. W. Verhoeven, F. C. De Schryver, *ChemPhysChem* **2005**, 5, 942-948

## 7 Synthese eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols

Die Gruppe der Diketopyrrolopyrrole (DPP) gehört neben den Perylendiimiden zu einer wichtigen Klasse der roten Hochleistungspigmente. Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche war die Synthese eines Diketopyrrolopyrrolderivates mit erweitertem  $\pi$ -Elektronensystem.

### 7.1 Einleitung

#### 7.1.1 Diketopyrrolopyrrol

Der Versuch, in einer REFORMATZKY-Reaktion aus einem Benzonitril (**159**) und einem Bromessigsäureester **160** ein 2-Azetinon **161** darzustellen, schlug 1974 fehl. Anstelle des erhofften Lactams **161** konnten D. G. FARNUM et al. das Diketopyrrolopyrrol **162** in Ausbeuten von 5-20% isolieren (Abbildung 162).<sup>1</sup> Dabei handelte es sich um eine intensiv rote Verbindung.

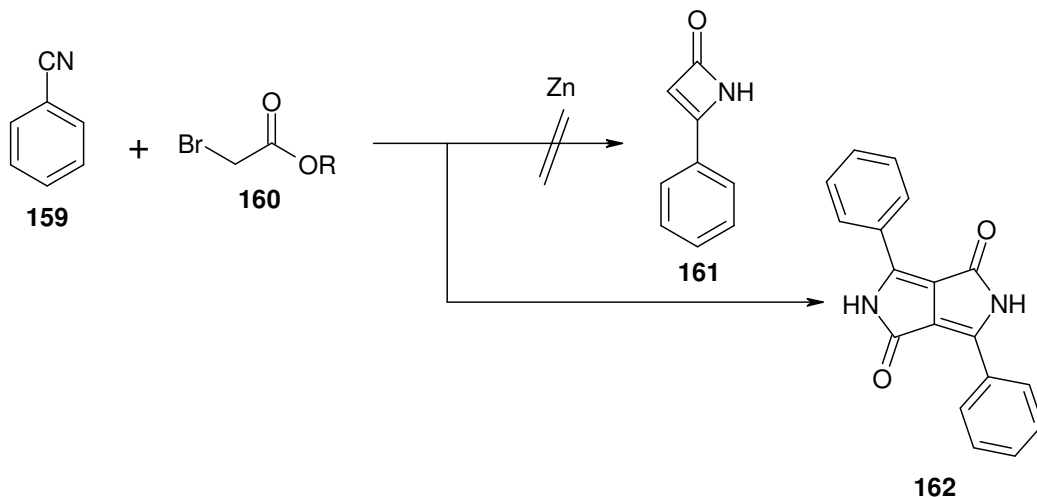
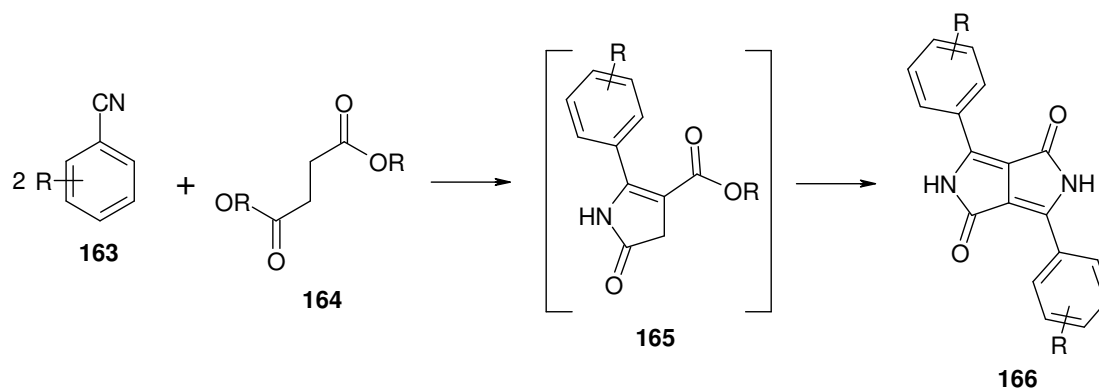


Abbildung 162: Erste Darstellung eines Diketopyrrolopyrrols **162**

Diese Untersuchungen wurden von der Firma CIBA-GEIGY aufgegriffen und systematisch zur Darstellung einer neuen Klasse von Hochleistungspigmenten

entwickelt. Ihre Synthese in guten Ausbeuten erfolgt ausgehend von Bernstein-säureestern **164**, die in Gegenwart von Natriummethylat mit Benzonitrilen **163** umgesetzt werden (Abbildung 163). Die Zwischenstufe **165** wird hierbei in der Regel nicht isoliert, die Reaktion verläuft als Einstufenprozess.<sup>2</sup>



**Abbildung 163: Optimierte Synthese zur Darstellung von Diketopyrrolopyrrolen 166**

Je nach Substitution R, mit deren Hilfe es auch gelingt, Löslichkeit einzuführen,<sup>3</sup> erscheinen die Farbstoffe orange, rot oder violett. Ihr Absorptionsmaximum liegt im Bereich von 500 bis 550 nm mit Extinktionskoeffizienten von etwa  $30000 \text{ mol cm}^{-1} \text{ l}^{-1}$ .<sup>4</sup> Wie im Fall der Perylene kann auch hier eine wesentliche Veränderung der Farbe beim Übergang vom Einzelmolekül (verdünnte Lösung) zum Kristall auftreten. So zeigt z.B. das 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol (**162**) in Lösung eine grün-gelbe Farbe, während es im Festkörper rot erscheint.<sup>5</sup> Die Fluoreszenzquantenausbeute der Farbstoffverbindungen liegt abhängig von der Substitution R im Bereich von 50 bis 95%.

### 7.1.2 Motivation zur Darstellung eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols

Die rote Farbe der Pigmente ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass es sich im Fall der Diketopyrrolopyrrole um eine Pigmentklasse mit einem relativ kleinen chromophoren System handelt. Bereits eine geringe Vergrößerung des chromophoren Gerüsts könnte daher zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Absorption führen. Im Folgenden wurde daher die Synthese eines Benzodipyrrolons **170** angestrebt. Dabei handelt es sich um ein um eine Benzoeinheit erweiterte



Diketopyrrolopyrrolstruktur. Die Struktur wird bereits in einem Patent aus dem Jahr 1995 erwähnt, jedoch ist bis zum heutigen Tage keine Synthese der Verbindungen **170** beschrieben.<sup>6</sup>

### 7.1.3 Synthesestrategie

H. QUANTE beschrieb in seiner Dissertation den Umsatz von Perylendiimiden mit Grignard-Reagenzien. Bei der Reaktion von **167** mit Phenylmagnesiumbromid kommt es durch den Angriff des Phenylmagnesiumbromids an einer Carbonylfunktion zur Chinoidisierung des Perylengerüsts und somit zur Ausbildung der Struktur **168** (Abbildung 164). Diese Chinoidisierung führt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 76 nm im Vergleich zum Startmaterial.<sup>7</sup>

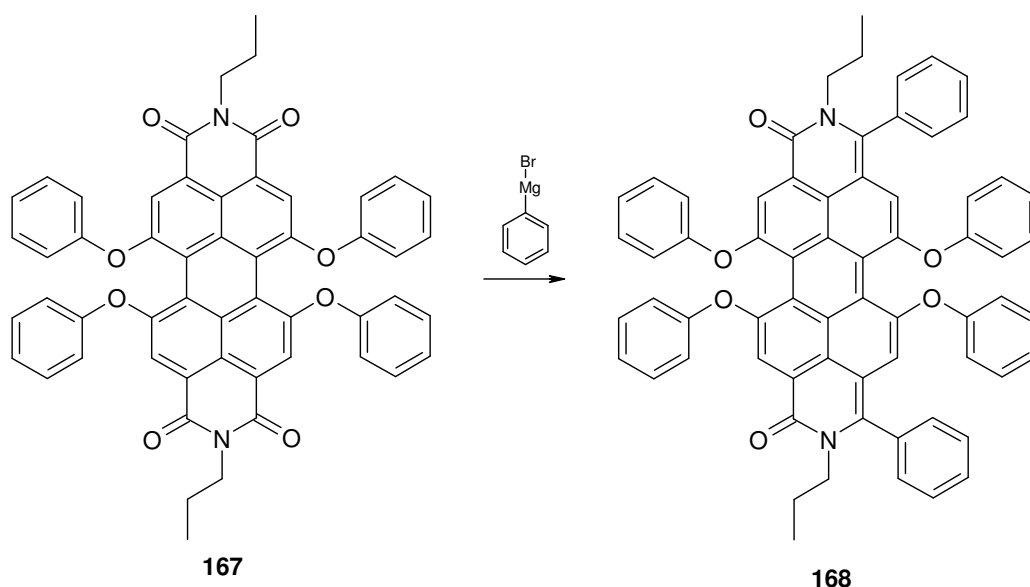
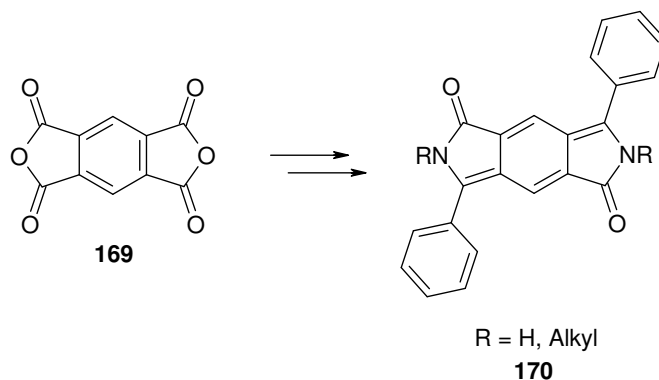


Abbildung 164: Chinoidisierung eines Perylendiimids **167** nach QUANTE

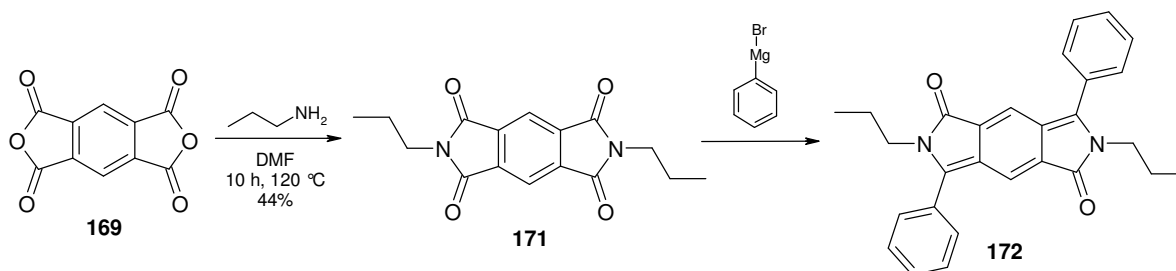
Das Prinzip dieser Reaktion sollte auf das Pyromellitdianhydrid bzw. dessen Diimid übertragen werden. Ausgangsmaterial für die Synthese von **170** sollte das Pyromellitdianhydrid **169** sein (Abbildung 165).



**Abbildung 165: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols 170**

## 7.2 Synthese und Charakterisierung des erweiterten Diketopyrrolopyrrols

Zur Darstellung des Pyromellitdiimids **171** wurde das Pyromellitdianhydrid **169** mit einem zehnfachen Überschuss von Propylamin in Dimethylformid (DMF) bei 120 °C zur Reaktion gebracht (Abbildung 166). Nach zehnstündigem Rühren wurde der Ansatz salzsauer aufgearbeitet und nach Filtration getrocknet.



**Abbildung 166: Versuchte Synthese zur Darstellung eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols 172**

Neben dem Massenspektrum, das einen Molekülionenpeak bei  $m/z = 300.4$  (ber.  $300.32 \text{ g mol}^{-1}$ ) zeigt und einer der Summenformel entsprechenden Elementaranalyse, beweisen auch die aufgenommenen NMR-Spektren die Existenz der Verbindung. So erkennt man im Aromatenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nur ein Singulett bei  $\delta = 8.22 \text{ ppm}$ . Die Protonen der Propylketten erscheinen in Form zweier Triplets und eines

Quintetts bei tieferem Feld. Aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wie erwartet nur sechs Signale auf. Analog zur Reaktion aus Abbildung 164 wurde das Diimid **171** in trockenem THF bei Raumtemperatur gerührt und alle zwei Tage mit neuer Lösung von Phenylmagnesiumbromid in THF versetzt. Die Lösung färbt sich kurz nach der ersten Zugabe des Phenylmagnesiumbromids violett, was auf die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes hinweist. Leider lässt sich auch nach einer Woche Reaktionszeit kein Produkt nachweisen. Auch das zwölfstündige Rühren des Ansatzes bei  $75\text{ }^\circ\text{C}$  führt nicht zur Produktbildung.

Im Folgenden wurde das Phenylmagnesiumbromid durch das als nukleophiler beschriebene Phenyllithium ersetzt.<sup>8</sup> Die Umsetzung des Pyromellitdiimids **171** mit Phenyllithium führte zwar ebenfalls nicht in einer einstufigen Reaktion zum gewünschten Dibenzopyrrolidon-Derivat **172**, jedoch gelang es, ein Hauptprodukt zu isolieren, dessen FD-Massenspektrum ein Molekulargewicht von  $456\text{ g mol}^{-1}$  zeigt. Dies kann den beiden Dihydroxyverbindungen **173** und **174** zugeordnet werden, die sich chromatographisch leider nicht trennen lassen (Abbildung 167).

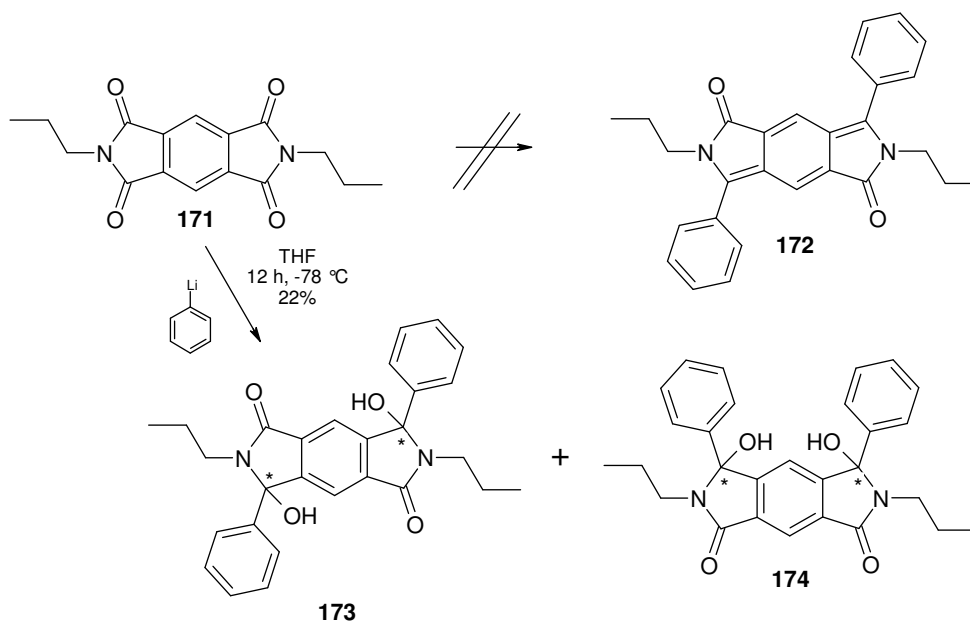


Abbildung 167: Reaktion des Pyromellitdiimids **171** mit Phenyllithium

Eine Charakterisierung des Gemisches erweist sich als sehr schwierig. Jede der beiden Verbindungen **173** und **174** besteht durch die mit Sternchen gekennzeichneten chiralen Zentren vermutlich aus einer Mischung von Enantiomeren. Somit stimmt im

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwar die Integration der Signale mit den erwarteten Werten überein, jedoch ist die Aufspaltung der Signale sehr unübersichtlich. Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erkennt man 15 statt der erwarteten zwölf Signale, wobei viele Signale von **173** und **174** offensichtlich zusammenfallen.

Da eine Eliminierung der OH-Gruppen und eine damit einhergehende Chinoidisierung der Struktur nur im Falle von **173** möglich ist, sollte das Gemisch von **173** und **174** einer reduktiven Eliminierung unterzogen werden. Das daraus entstehende Produkt **172** sollte vom Isomeren **174** gut trennbar sein. Versuche zur Eliminierung der Hydroxyfunktionen blieben jedoch ohne Erfolg. Weder unter Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid<sup>9</sup> noch von Zinnchlorid<sup>10</sup> als Reduktionsmittel konnte eine Chinoidisierung beobachtet werden. Vermutlich reichen bereits Spuren von Wasser und Luftsauerstoff aus, um die Verbindung wieder in den aromatischen Zustand zu überführen. Auch die Umwandlung der Hydroxyfunktionen in Bromfunktionen<sup>11</sup> als alternative Abgangsgruppen gelang nicht.

Einen neuen Ansatz zur Darstellung eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols **178** zeigt Abbildung 168. Pyromellitdianhydrid (**169**) reagiert wie in der Literatur beschrieben in einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Benzol und Aluminiumtrichlorid zu einem Gemisch aus Dibenzoylterephthalsäure (**175**) und Dibenzoylisophthalsäure (**176**).<sup>12</sup> Diese beiden Isomere lassen sich durch Kristallisation voneinander trennen. Löst man das Gemisch in 6N Kalilauge und lässt diese Lösung über Nacht bei 0 °C stehen, so fällt selektiv die 2,5-Dibenzoylterephthalsäure aus. Diese kann abfiltriert und nach gründlichem Waschen getrocknet werden. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung kann die Dibenzoylisophthalsäure ausgefällt und nach Filtrieren und Waschen ebenfalls rein isoliert werden.<sup>13</sup> Die Struktur von **175** kann neben Massenspektrometrie und Elementaranalyse auch mittels NMR-Spektroskopie bewiesen werden.

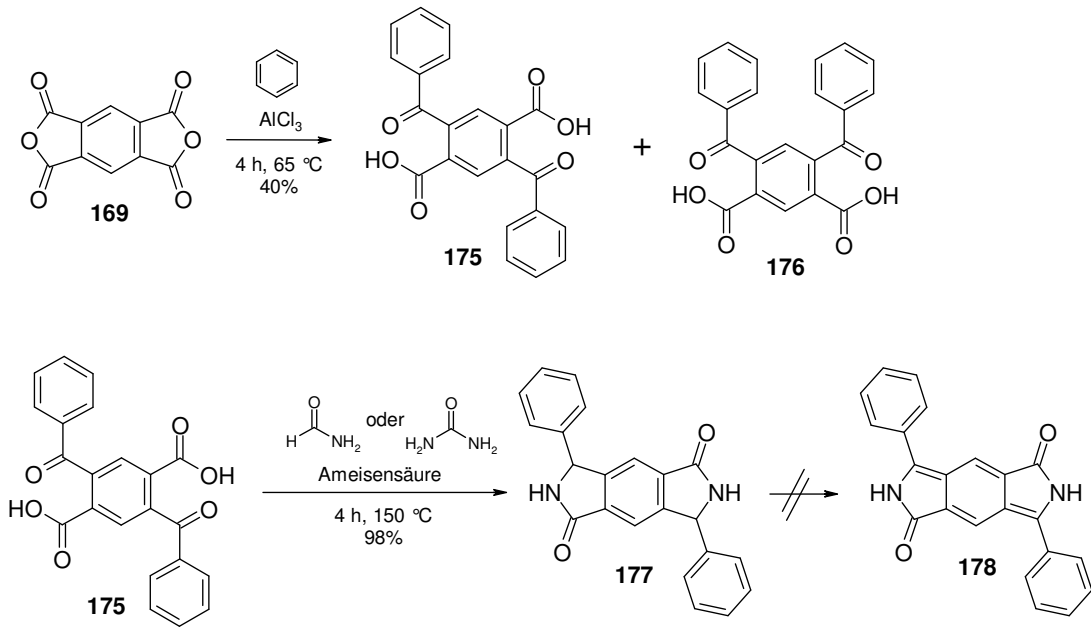


Abbildung 168: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols 178

Die Darstellung von 3-Aryl-phthalimidinen **183** ausgehend von *o*-Aroyl-benzoesäuren **179** ist in der Literatur vielfach beschrieben (Abbildung 169).<sup>14; 15; 16</sup> Die Synthese von **182** gelingt durch Umsatz von **179** mit Formamid bei  $180^\circ\text{C}$ , wobei man von folgendem Mechanismus einer LAUCKART-WALLACH-Reaktion ausgeht:

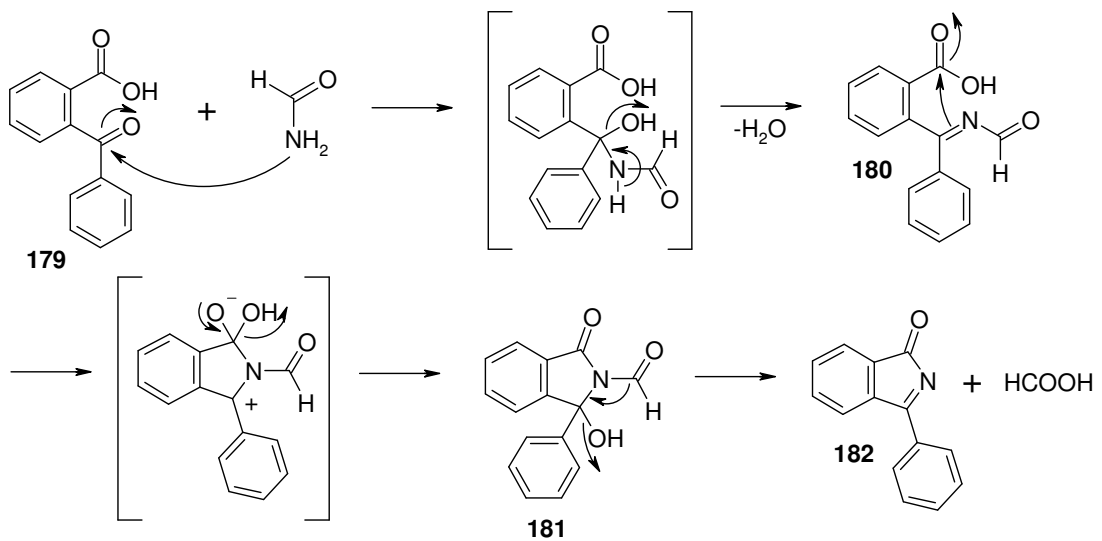
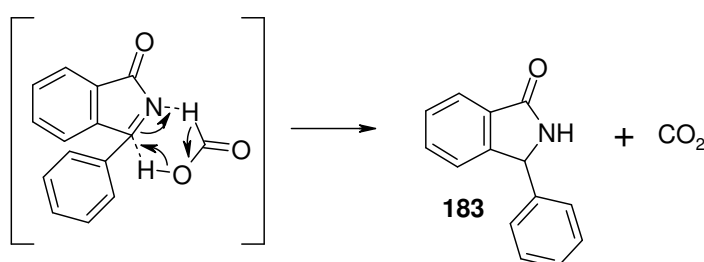


Abbildung 169: Mechanismus für den Umsatz von 179 mit Formamid

Zunächst greift das freie Elektronenpaar der Aminfunktion des Formamids am elektrophileren Carbonylkohlenstoff von **179**, in diesem Fall dem Ketocarbonyl, an. Durch Wasserabspaltung kommt es zur Ausbildung von **180**. Ein zweiter nukleophiler Angriff auf den Carboxylkohlenstoff führt zur Cyclisierung, wobei **181** entsteht. Die Formylgruppe ist eine gute Abgangsgruppe, so dass bei hohen Temperaturen Ameisensäure abgespalten und **182** gebildet wird. Diese Ameisensäure wirkt im letzten Schritt als Reduktionsmittel, so dass schließlich das Endprodukt **183** gebildet wird (Abbildung 170).

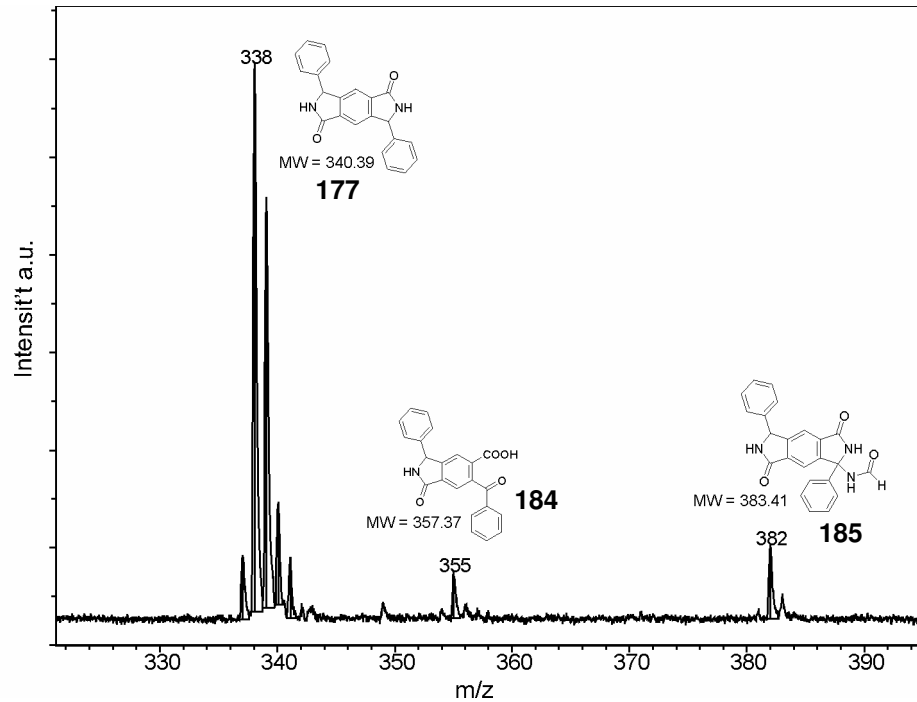


**Abbildung 170: Reduktion von 182 mit Ameisensäure**

Gibt man bei der Reaktion zusätzlich Ameisensäure als Reagenz zu, so verläuft die Reaktion bereits bei niedrigeren Temperaturen von 110 bis 120 °C.

Analog zur Darstellung von **183** wurde die 2,5-Dibenzoylterephthalsäure **175** mit hohen Überschüssen von Formamid und Ameisensäure bei 150 °C umgesetzt, wobei als Produkt das in Abbildung 168 dargestellte **177** erwartet wurde.

Schon nach etwa dreißig Minuten färbt sich die Reaktionslösung leicht blau, und es bildet sich ein Niederschlag, der durch die einsetzende Gasentwicklung einen Schaum bildet. Nach vier Stunden Rühren lässt man den Ansatz auf 100 °C abkühlen, versetzt mit Wasser und rührt über Nacht bei Raumtemperatur nach. Der durch Filtration dieser Suspension gewonnene Niederschlag hat eine gräulich-blaue Farbe. Der Feststoff ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Zur weiteren Reinigung wird er jeweils einer mehrstündigen Soxhletextraktion mit Dichlormethan bzw. Tetrahydrofuran unterworfen. Abbildung 171 zeigt das MALDI-TOF-Spektrum des gereinigten Feststoffs.



**Abbildung 171: MALDI-TOF-Spektrum nach Umsatz von 175 mit Formamid nach Soxletextraktion (TCNQ)**

Der Molekülionenpeak bei  $m/z = 355$  entspricht der einseitig offenen Verbindung **184** (ber.  $357.37 \text{ g mol}^{-1}$ ), das Signal bei  $m/z = 382$  deutet an, dass in geringem Maße auch **185** entstanden ist, welches durch Addition eines weiteren Formamids an **187** entsteht (ber.  $383.41 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Bei der Wiederholung der Reaktion unter Verwendung von Harnstoff anstelle des Formamids ergibt sich das gleiche Bild: auch hier entsteht ein blaugrauer Niederschlag, der das folgende MALDI-TOF-Spektrum zeigt (Abbildung 172). Der Peak bei  $m/z = 397$  entspricht entsprechend der Addition eines Harnstoffes an **187** (ber.  $383.41 \text{ g mol}^{-1}$ ).

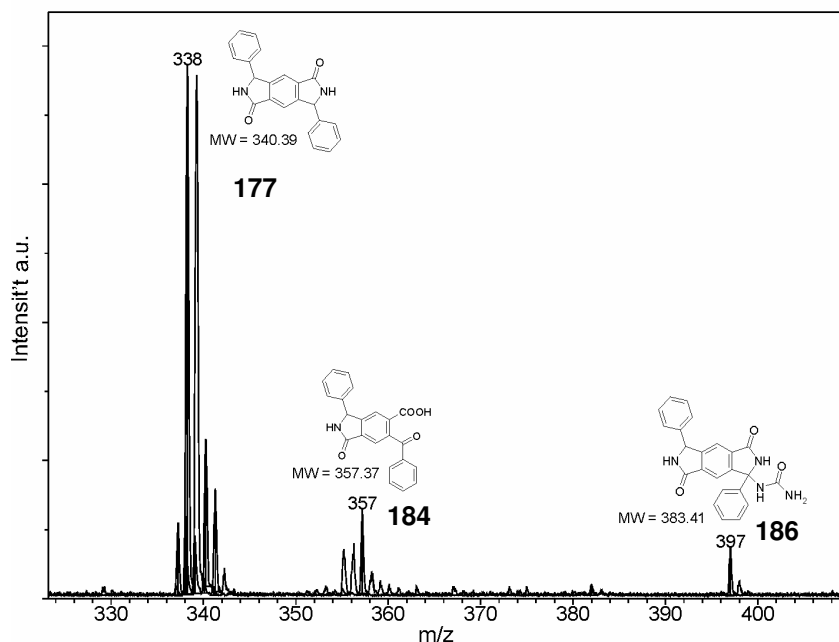


Abbildung 172: MALDI-TOF-Spektrum nach Umsatz von 175 mit Harnstoff nach Soxlettextraktion (TCNQ)

In beiden MALDI-TOF-Spektren weist das Signal bei  $m/z = 338$  die größte Intensität auf. Dies entspricht formal dem bereits chinoidisierten Produkt **178** (ber.  $338.37 \text{ g mol}^{-1}$ ), dessen Entstehung auch die bläuliche Farbe des Feststoffes verursachen könnte. Die Entstehung von **178** ist erklärbar, wenn man den für das Aryl-phthalimidin **183** nachvollzogenen Mechanismus auf die in Abbildung 173 skizzierte Reaktion überträgt. Ganz analog bildet sich zunächst das Zwischenprodukt **187** durch beidseitige Reaktion an **175**. Die Orientierung der Ameisensäuremoleküle an beiden Seiten des Moleküls ermöglicht wiederum den sechsgliedrigen Übergangszustand, der zweifach zur Reduktion des Moleküls führt.

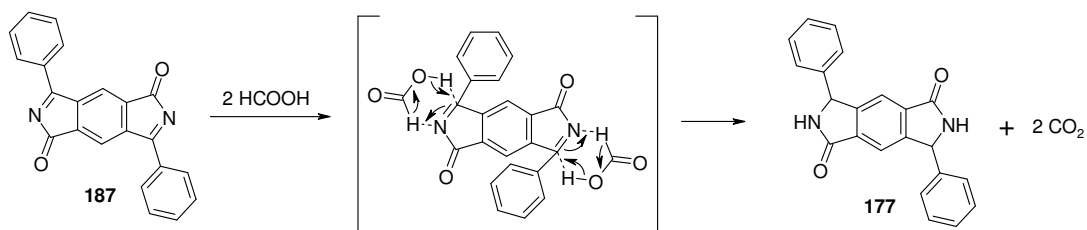
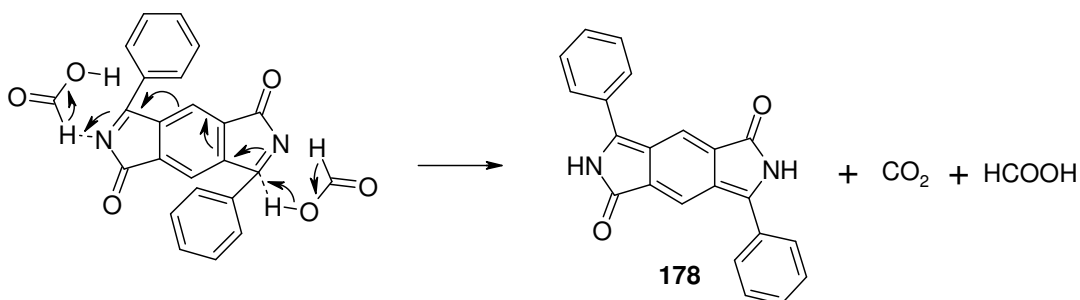


Abbildung 173: Mechanismus für die Reduktion von 187 mit Ameisensäure



Denkbar ist alternativ jedoch auch der in Abbildung 174 dargestellte Verlauf der Reduktion. Statt der Abstraktion beider Protonen eines Formylmoleküls kommt es vor der Bindung des zweiten Wasserstoffs zur Chinoidisierung und zur Aufnahme eines Protons der anderen Ameisensäure.



**Abbildung 174: Alternativer Verlauf der Reduktion von 187 mit Ameisensäure**

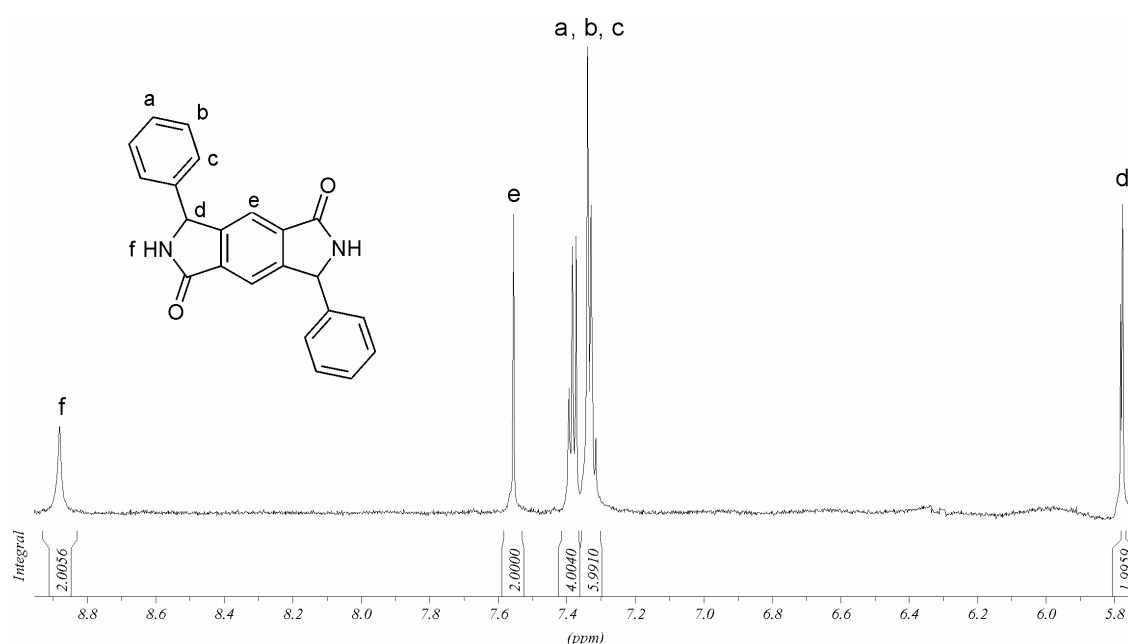
Bereits das äußere Erscheinungsbild der Feststoffgemische macht jedoch klar, dass der weiße Anteil mengenmäßig überwiegt. Warum beide MALDI-TOF-Spektren dennoch das Signal größter Intensität bei  $m/z = 338$  aufweisen, bleibt unklar. Denkbar ist eine bessere Photoionisierbarkeit von **178** im Vergleich zu **177** aufgrund des größeren, durchkonjugierten  $\pi$ -Elektronensystems, was dazu führen könnte, dass **178** unter den MALDI-TOF-Messbedingungen ungleich besser detektiert werden kann. Vorstellbar wäre jedoch auch, dass unter diesen relativ drastischen Bedingungen der Laserbestrahlung eine Oxidation von **177** stattfindet.

Sowohl im Falle des Formamids als auch im Falle des Harnstoffs führt eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht zu einem vollständigeren Reaktionsumsatz. Das Entfernen der einseitig offenen Verbindungen **184** sowie der Produkte **185** und **186** gelingt auch mittels Soxhletextraktion nicht.

Die weitere Charakterisierung der Feststoffgemische gestaltet sich als schwierig. Aufgrund der geringen Löslichkeiten sind chromatographische Verfahren zur Trennung der Gemische nicht durchführbar. Beim Aufschlännen des Feststoffs in THF fällt jedoch auf, dass sich ein geringer Teil des weißen Anteils zuerst wieder absetzt, bevor dieser von dem Gemisch überdeckt wird. Durch mehrmaliges Schütteln der Suspension im Scheidetrichter und ein schnelles Ablassen der sich zuerst absetzenden Partikel kann eine kleine Menge rein weißer Feststoffanteil gewonnen

werden. Dieser Feststoff ist in geringen Mengen löslich in DMSO, so dass die Aufnahme von NMR-Spektren gelingt, die die Existenz von **177** belegen (Abbildung 175).

Bei tiefstem Feld im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt das Singulett der NH-Protonen bei  $\delta = 8.88$  ppm. Bei  $\delta = 7.55$  ppm treten die aromatischen Protonen des zentralen Benzolrings ebenfalls als Singulett in Erscheinung. Das Multiplett zwischen  $\delta = 7.39$  und  $7.31$  ppm zeigt die Protonen der Phenylsubstituenten. Am höchsten im Feld liegt ein weiteres Singulett, welches den beiden aliphatischen Protonen des Moleküls zugeordnet werden kann.



**Abbildung 175: 700 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **177** (LM =  $d_6\text{-DMSO}$ , 293 K)**

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund der geringen Substanzmenge relativ schlecht. Dennoch erkennt man bei 166,51 ppm den charakteristischen Peak der Carbonylgruppe sowie bei 59,01 ppm das Signal der aliphatischen Kohlenstoffatome, die den Phenylsubstituenten tragen. Die Signale der vier verbleibenden aromatischen CH-Gruppen sind im Spinechomodus ebenfalls gut sichtbar, wohingegen die intensitätsschwächeren Signale der drei quaternären Kohlenstoffe nur vage zugeordnet werden können.

Nach einigen Tagen bildeten sich Kristalle in der DMSO-Lösung, die röntgenkristallographisch vermessen werden konnten (Abbildung 176). Die

Einheitszelle enthält ein halbes Produktmolekül und ein DMSO-Molekül. Die Struktur von **177** ist somit eindeutig bewiesen.

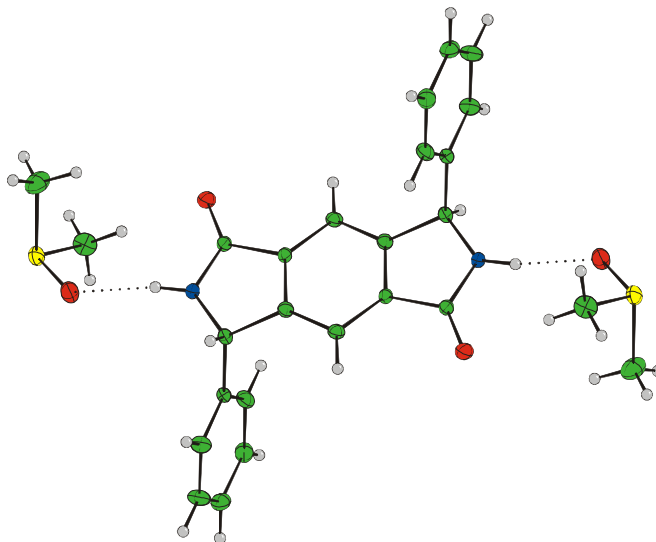


Abbildung 176: Kristallstruktur von **177**

Eine Chinoidisierung von **177** zu **178** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) gelingt nicht. Vor allem die geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln ist hierbei vermutlich ein Hindernis.

Das Einführen von Substituenten in der para-Position der Phenylringe könnte zu einer Erhöhung der Löslichkeit führen. Die Darstellung von halogen- und tert.-butylsubstituierten Derivaten sollte daher analog durchgeführt werden (Abbildung 177).

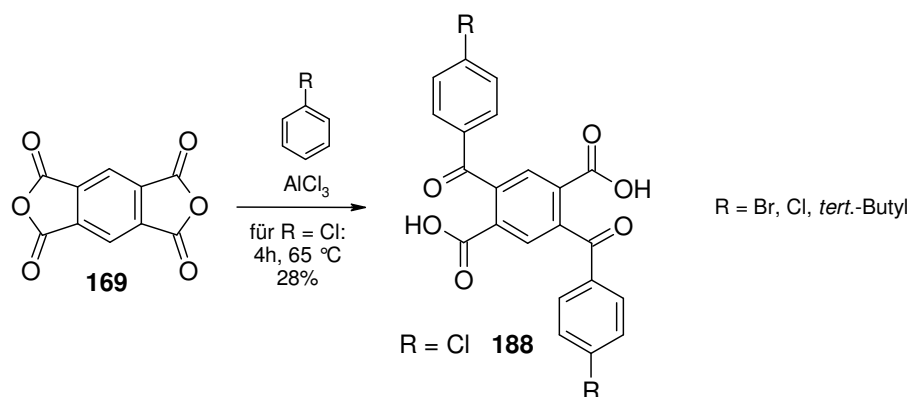


Abbildung 177: Syntheseweg zur Darstellung von substituierten Terephthalsäuren

Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Brombenzol gelingt nur unter teilweisem Verlust des Bromatoms. Bei Verwendung von Chlorbenzol hingegen gelingt die Darstellung von **188** glatt. Auch in diesem Fall kann das Terephthalsäurederivat durch Kristallisation vom Isophthalsäurederivat getrennt und vollständig charakterisiert werden. Die Reaktion von **169** mit *tert.*-Butylbenzol führt zwar zum Gemisch von Terephthalsäure und Isophthalsäure, jedoch konnten keine Bedingungen gefunden werden, beide Isomere voneinander zu trennen. Im Folgenden wurde daher das gereinigte Chlordervat **188** mit Formamid und Ameisensäure umgesetzt, wobei die gleichen Beobachtungen wie im Falle von **177** gemacht werden können (Abbildung 178).

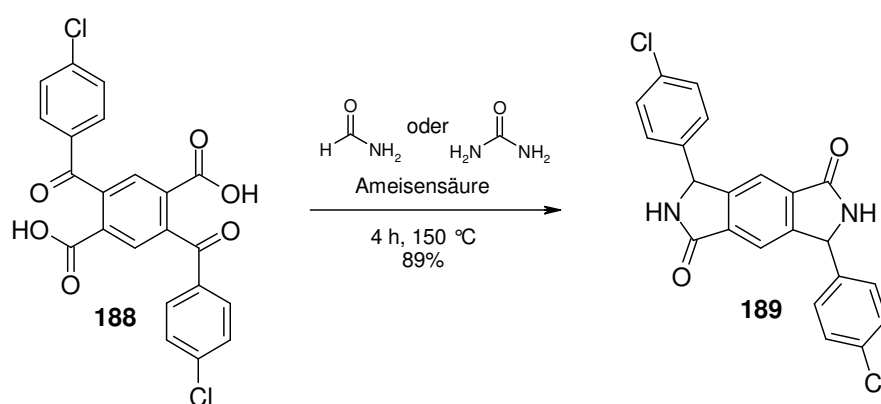


Abbildung 178: Darstellung des Dichlorderivates **189**

Auch hier entsteht bei 160 °C Reaktionstemperatur aus der Lösung von **188** in Formamid und Ameisensäure ein blau-grauer Niederschlag, dessen MALDI-TOF-Spektrum wieder drei Hauptintensitäten zeigt (Abbildung 179). Der Peak größter Intensität liegt bei  $m/z = 406$ . Auch hier entspricht dies eher dem bereits chinoidisierten Produkt, welches ein Molgewicht von  $407.26 \text{ g mol}^{-1}$  besitzt. Ebenfalls zu erkennen sind Verunreinigungen der halbseitig geschlossenen Verbindung **190** bei  $m/z = 425$  (ber.  $426.26 \text{ g mol}^{-1}$ ) sowie des einfachen Formamidadduktes **191** bei  $m/z = 452$  (ber.  $452.30 \text{ g mol}^{-1}$ ).

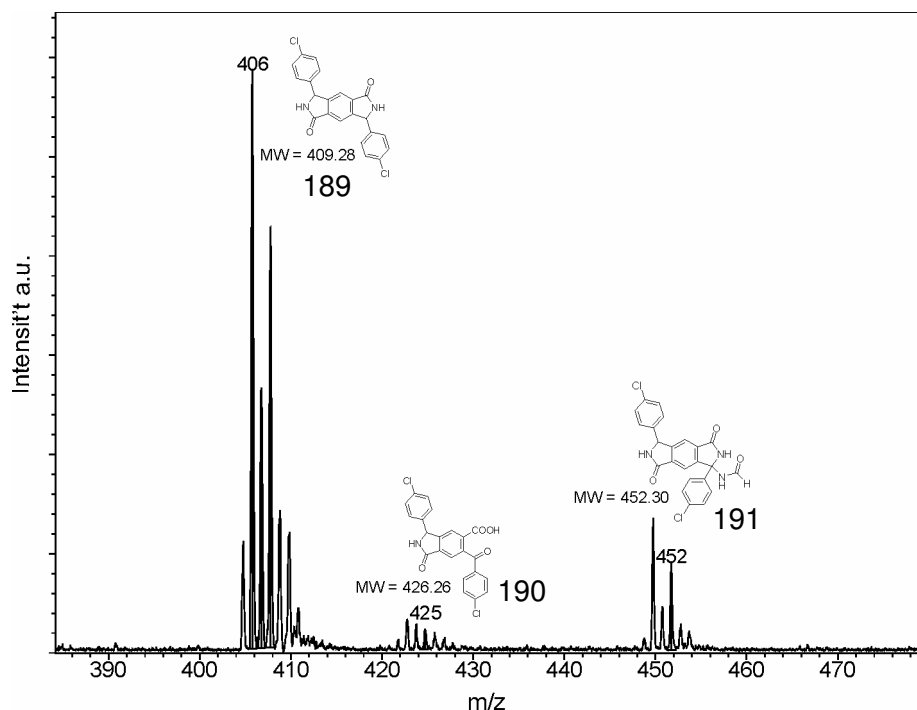


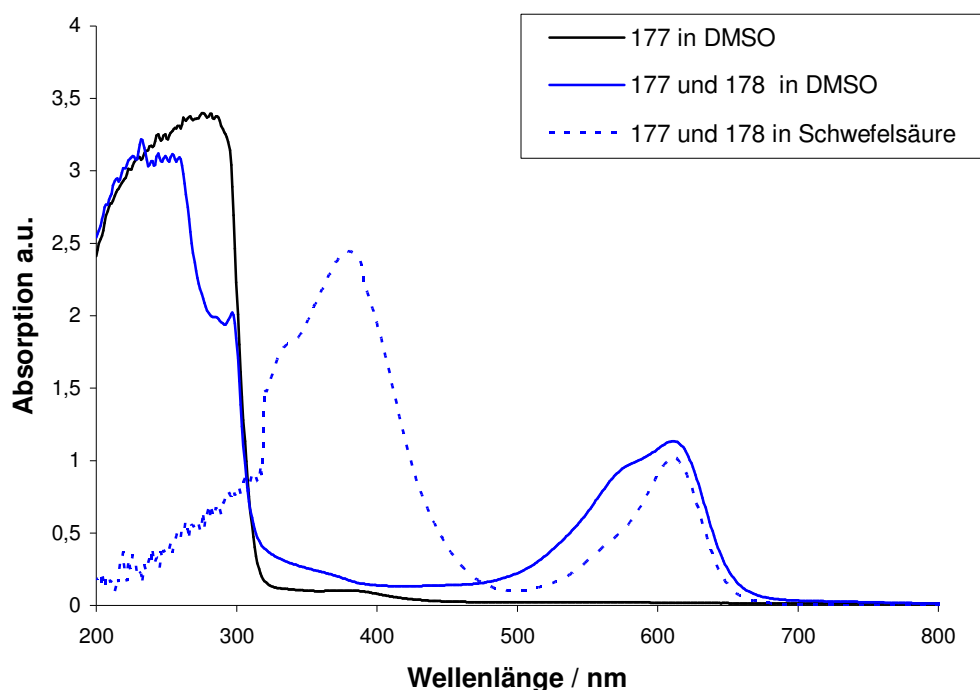
Abbildung 179: MALDI-TOF-Spektrum nach Umsatz von **188** mit Harnstoff nach Soxhletextraktion (TCNQ)

Leider gelang es bisher nicht, NMR-Spektren von **189** aufzunehmen und auch eine Kristallisation für eine kristallographische Analyse konnte nicht beobachtet werden. Das Einführen der Chlorsubstituenten führt zu keiner signifikanten Erhöhung der Löslichkeit. Dennoch stützen die Beobachtungen im Falle des Chlorderivates **189** den für **177** postulierten Mechanismus.

### 7.3 Optische Charakterisierung des erweiterten Diketopyrrolopyrrols

Abbildung 180 zeigt das Absorptionsspektrum von **177** in DMSO sowie die Spektren des Feststoffgemisches von **177** und **178** in DMSO und Schwefelsäure. Das Gemisch zeigt in DMSO und in Schwefelsäure eine ganz geringe Restlöslichkeit, die jedoch zur Aufnahme eines UV-Spektrums ausreicht. Beide Lösungen des Gemischs haben eine blaue Farbe. Das Absorptionsmaximum des relativ breiten Signals liegt bei 610 nm, wodurch der blaue Farbeindruck entsteht. **177** hingegen zeigt keinerlei Absorption im sichtbaren Bereich.

Sowohl in DMSO als auch in Schwefelsäure scheint **178** jedoch sehr instabil zu sein, da sich beide Lösungen bereits nach wenigen Stunden entfärben. Dies deckt sich mit den Beobachtungen bei der Reduktion von **173**, bei der ebenfalls festgestellt werden musste, dass das chinoide System unter Normalbedingungen nicht stabil ist. Das Gemisch der Dichlorverbindung **189** unterscheidet sich in seinen optischen Eigenschaften nicht von denen des Gemisches von **177**.



**Abbildung 180:** Absorptionsspektren von **177** in DMSO (schwarz) sowie von **177** und **178** im Gemisch (blau) in DMSO (durchgezogene Linie) und in Schwefelsäure (gestrichelte Linie)

Die Fluoreszenz der Diketopyrrolopyrrole ist hinreichend bekannt. Auch **178** zeigt eine Fluoreszenz mit einem Fluoreszenzmaximum bei etwa 695 nm (Abbildung 181). Allerdings kann aufgrund der geringen Stabilität und Konzentration von **178** im Gemisch mit **177** keine Aussage über die Fluoreszenzintensität getroffen werden.

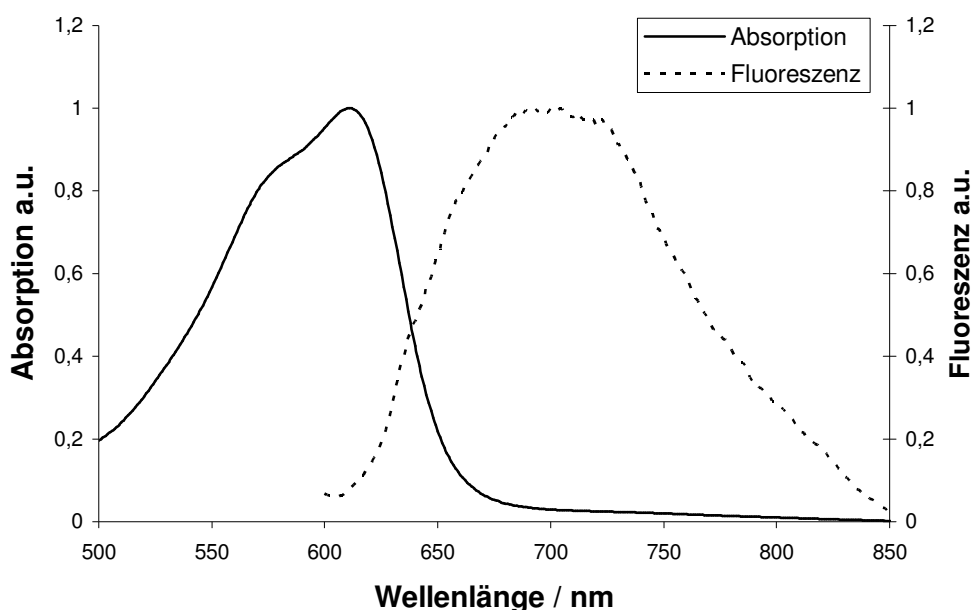


Abbildung 181: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **178** in DMSO

## 7.4 Zusammenfassung

Die Diketopyrrolopyrrole sind rote Hochleistungspigmente mit einem verglichen zu anderen roten Farbstoffen kleinen chromophoren System. Ziel der hier beschriebenen Arbeiten war daher die Erweiterung des DPP-Systems um eine Benzoeinheit, wodurch eine bathochrome Verschiebung der Absorption ins Blaue erwartet wurde.

Der Umsatz der Terephthalsäure **175** mit einem primären Amin (Formamid oder Harnstoff) führte zur Bildung von **177**. Die Tatsache, dass der entstandene Feststoff bläulich war, suggerierte bereits, dass das Zielmolekül **178** dabei als Nebenprodukt gebildet worden sein könnte (Abbildung 182). Anhand des daraufhin postulierten Mechanismus konnte die Entstehung sowohl von **178** als auch von zwei weiteren, im Massenspektrum in Erscheinung tretenden Nebenprodukten erklärt werden.

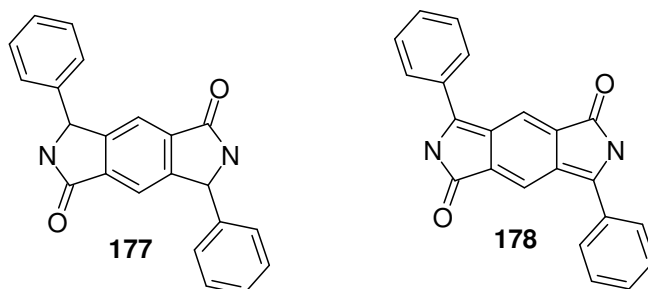


Abbildung 182: Strukturformeln von 177 und 178

Durch mehrmaliges Aufschlämmen des Produktgemischs konnte ein kleiner Teil von **177** sauber abgetrennt werden und vollständig charakterisiert werden. Eine Isolierung des als Nebenprodukt entstandenen **178** gelang leider nicht. Auch eine Überführung von **177** in **178** schlug fehl, was vor allem auf die mangelnde Löslichkeit zurückzuführen ist. Bei der Darstellung der analogen Dichlorverbindung **189** wurden die gleichen Beobachtungen gemacht. Leider führten die zusätzlichen Substituenten nicht wie erwünscht zu einer Erhöhung der Löslichkeit. Die optische Charakterisierung von **178** im Produktgemisch zeigte, dass **178** eine Absorption im Bereich von 610 nm besitzt, jedoch erwies sich das Molekül in Lösung nicht als stabil.

Zusammenfassend kann man daher sagen, dass es im Rahmen dieser Arbeit leider nicht gelungen ist, ein erweitertes DPP in handhabbaren Mengen darzustellen und vollständig zu charakterisieren. Es spricht jedoch einiges dafür, dass **178** als Nebenprodukt entstanden ist und wie in der Synthesemotivation formuliert eine bathochrome Verschiebung von über 100 nm im Vergleich zum DPP **162** ( $\lambda_{\text{max}} = 496$  nm)) zeigt.

## 7.5 Literaturverzeichnis

<sup>1</sup> D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 29, 2549-2552

<sup>22</sup> A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal, EP 0094911 A2, **1983**

<sup>3</sup> T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1075-1078



- <sup>4</sup> A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, 97, 615-641
- <sup>5</sup> Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 203-213
- <sup>6</sup> J. S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, EP 0673979 A1, **1995**
- <sup>7</sup> H. Quante, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1994**
- <sup>8</sup> Organikum, 20. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 545
- <sup>9</sup> P. Blodt, D. Bruhnke, F. Gerson, M. Scholz, P. G. Jones, F. Bär, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1739-1751
- <sup>10</sup> H. Kropf (Hrsg.), Reduktion, in Houben-Weyl: „Methoden der Organischen Chemie“, Bd. IV/1c, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1981**
- <sup>11</sup> J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, E. Dreiseidler, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1821-1834
- <sup>12</sup> M. H. Mills, M. Mills, *J. Chem. Soc.* **1912**, 101, 2194-2208
- <sup>13</sup> N. C. Fawcett, P. E. Cassidy, J. C. Lin, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 17, 2929-2930
- <sup>14</sup> H.-J. W. Vollmann, K. Bredereck, H. Bredereck, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2933-2954
- <sup>15</sup> R. P. Kreher, H. Hennige, M. Konrad, J. Uhrig, A. Clemens, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 809-828
- <sup>16</sup> A. A. Bakibaev, V. A. Yanovskii, A. V. Skarlygin, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2003**, 39, 8, 1209-1210

## 8 Zusammenfassung

Für den Normalsichtigen ist eine Welt ohne Farbe kaum vorstellbar: Farbstoffe spielen überall in unserem Alltag eine wichtige Rolle. Neben der optischen Wahrnehmung von Farbe im ästhetischen Sinne begegnen uns Farbstoffe und Pigmente auch täglich als Schlüsselkomponenten in biologischen Systemen und technischen Anwendungen als sog. funktionelle Farbstoffe. Ziel der vorliegenden Dissertation mit dem Titel „Farbe und Funktion neuer Molekülarchitekturen auf Rylencarbonsäureimid-Basis“ war die Synthese von neuen chromophoren Systemen ausgehend von bekannten Rylencarbonsäureimidfarbstoffen. Beide Aspekte, sowohl die neuartigen optischen Eigenschaften als auch eine mögliche Funktion im technischen Bereich oder der Grundlagenforschung, dienten dabei als Motivation. Abbildung 183 zeigt noch einmal die in der Motivation und Zielsetzung abgebildete schematische Darstellung der Ziele dieser Arbeit.

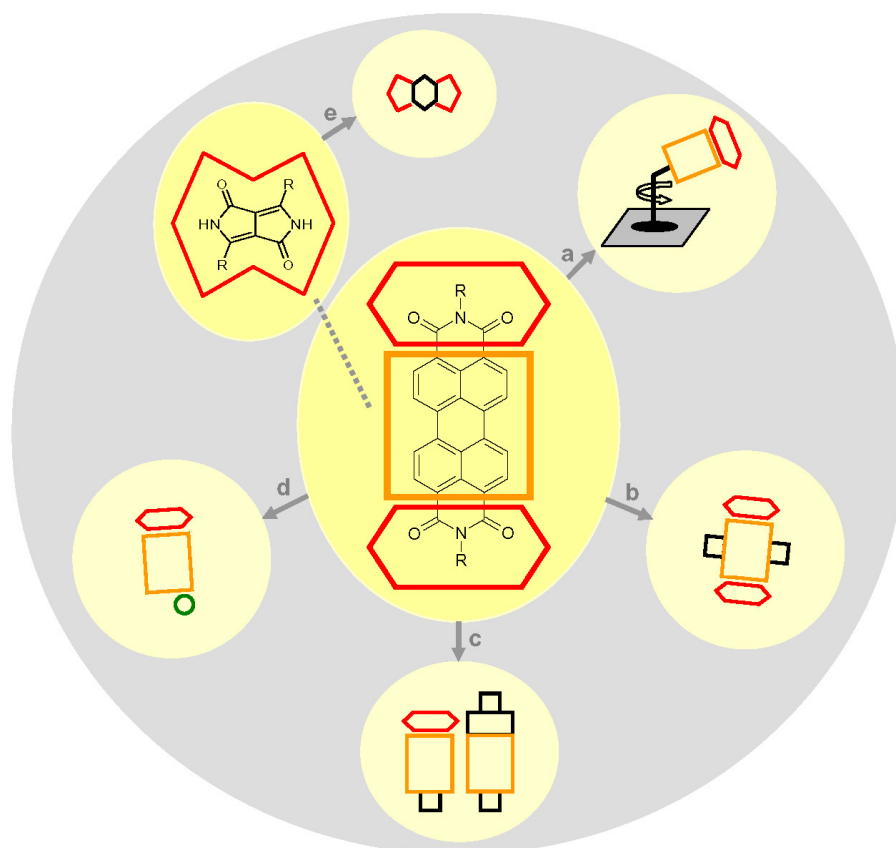
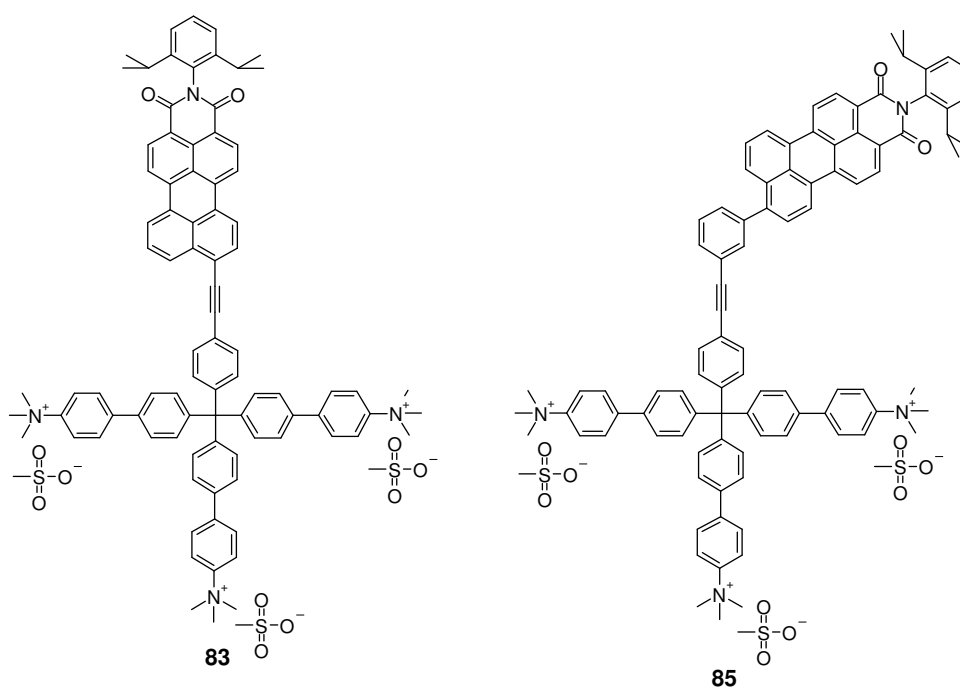


Abbildung 183: Graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen des dritten Kapitels der Dissertation gelang die Synthese eines Konstruktes, das es ermöglichte, die Rotation eines Molekülkompartiments einzelmolekülspektroskopisch zu visualisieren. Dazu wurde ein geeignet funktionalisierter Perylenchromophor über eine Acetylenbindung an eine starre, dreibeinige Gerüststruktur gebunden, deren Endgruppen eine Anbindung an die Messoberfläche ermöglichten. Sowohl der Rotor **85** als auch die Modellverbindung **83** wurden über mehrere Stufen durch Kombination von klassischer Synthese mit modernen C-C-Verknüpfungsreaktionen aufgebaut (Abbildung 184).

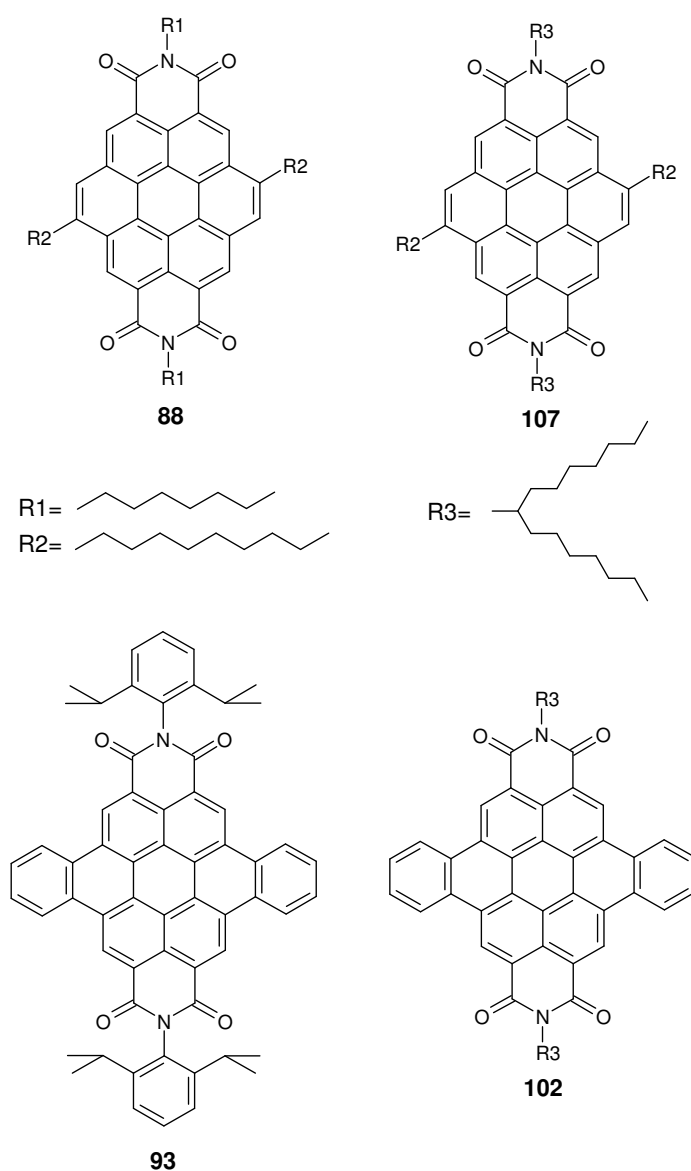


**Abbildung 184: Strukturformeln des in dieser Arbeit synthetisierten Rotormodells 83 und des synthetisierten molekularen Rotors 85**

Mit der Methode der defokussierten Einzelmolekülspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass es möglich ist, die Moleküle auf einer negativ geladenen Polyelektrolytschicht zu immobilisieren. Die Anbindung über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Gerüststruktur und Messoberfläche erwies sich dabei als einfach und effektiv. In einer die aufrecht stehenden Moleküle umgebenden Polymermatrix konnte die Umorientierung des Perylenmonoimids um die Achse der Dreifachbindung detektiert werden. Die Detektion einer solch definierten Rotation in einem immobilisierten Molekül wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben. Die

vorliegende Arbeit leistet somit einen Beitrag zur Visualisierung von molekularer Bewegung in synthetischen Architekturen sowie auf dem Weg zur Konstruktion eines Motors auf molekularer Ebene.

In den folgenden Kapiteln stand die gezielte Variation bekannter chromophorer Systeme im Vordergrund. Die Veränderung der Größe, der Topologie und der Substitution des aromatischen  $\pi$ -Systems hat erheblichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften sowie die Eignung der Moleküle als funktionelle Farbstoffe.



**Abbildung 185: Strukturformeln der dargestellten Dibenzocoronenen- und Coronenderivate 88, 107, 93 und 102**

Die beiden Dibenzocoronentetracarbonsäurediimide **93** und **102** sind Vertreter einer neuen Klasse von Farbstoffen, deren chromophores Gerüst im Vergleich zu den Perylenfarbstoffen entlang der kurzen Molekülachse vergrößert wurde (Abbildung 185). Wie im Fall der Coronentetracarbonsäurediimide führt diese Vergrößerung zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Aufgrund der Molekülstruktur sind die Dibenzoderivate den Coronenen in puncto Stabilität überlegen. Den Aufbau der Dibenzoverbindungen ermöglichten palladiumkatalysierte Verknüpfungs- und Cyclisierungsreaktionen.

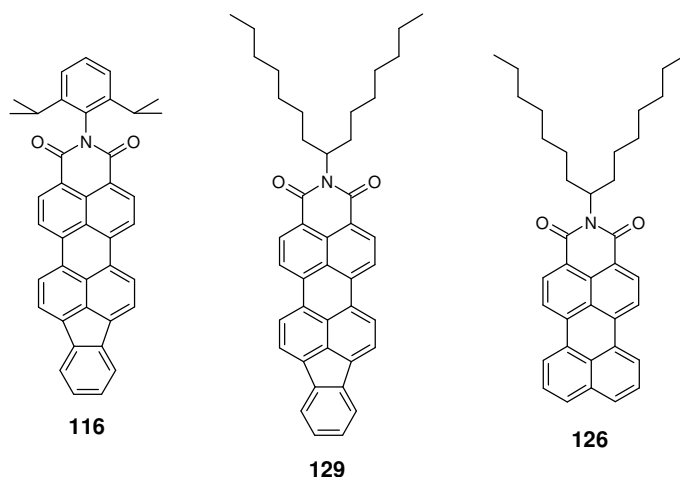
Der Vergleich der phasenbildenden Eigenschaften von **107**, **102** und analog substituierten Rylenderivaten zeigte einen direkten Zusammenhang zwischen Struktur und Selbstorganisationsverhalten der Moleküle (Abbildung 185). Die Größe des aromatischen Systems bestimmt maßgeblich die Isotropisierungstemperatur, wohingegen Topologie und Substitution Einfluss auf das Depositionsverhalten haben. Aufgrund ihrer „face-on“-Orientierung auf einer Oberfläche sind Coronenderivate geeignete Verbindungen für die Verwendung in Solarzellen.

In STM-Experimenten gelang sowohl die Visualisierung einer reinen Monolage des Elektronenakzeptors **88** als auch die Orientierung eines Schichtsystems, in dem aufgrund der Elementarzellen-Parameter vermutet wird, dass eine Donorschicht über einer Akzeptorschicht orientiert vorliegt. Diesen Verdacht müssen laufende STS-Experimente bei Vergleich mit der reinen Akzeptorschicht und den bereits bekannten Ergebnissen am Schichtsystem aus HBC und CDI **88** bestätigen. Die neuen Ergebnisse ergänzen die bereits bekannten Resultate und ermöglichen somit eine vollständigere Diskussion der Beobachtungen vor dem Hintergrund eines molekularen Gleichrichters nach AVIRAM und RATNER.

Die Synthesestrategie zum Aufbau der Dibenzocoronendiimide erwies sich ebenfalls als geeignet, fünfgliedrige Ringsysteme aufzubauen, so dass mittels dieser Methode auch die Indenoperylenmonoimide **116** und **129** dargestellt werden konnten (Abbildung 186). Die Vergrößerung des aromatischen Systems entlang der langen Molekülachse führte in Analogie zu den Rylensfarbstoffen zu einer bathochromen Verschiebung der maximalen Absorption.

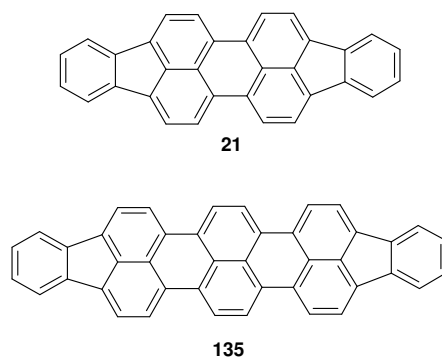
Sowohl das PMI **126** als auch das Indeno-PMI **129** zeigen phasenbildende Eigenschaften. Auch hier bestätigte sich der schon beobachtete Zusammenhang, dass die Isotropisierungstemperatur mit zunehmender Größe des  $\pi$ -Systems steigt. Das PMI **126** bildet beim Abkühlen aus der Schmelze extrem hoch geordnete Strukturen in

Domainen von mehreren  $\text{cm}^2$ , was dieses Molekül zu einer aussichtsreichen Verbindung als Feldeffekttransistor-Material macht.



**Abbildung 186: Strukturformeln der synthetisierten Indenoperylenmonoimid-derivate 116 und 129 sowie des PMI 126**

Aufgrund der bereits vielversprechenden Ergebnisse bei der Verwendung von Diindenoperylen **21** in Feldeffekttransistoren wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Diindenoterrylene **135** dargestellt, welches ebenfalls in FETs getestet werden soll (Abbildung 187). Da die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Größe des aromatischen Systems erwartungsgemäß steigen, erhofft man sich eine verbesserte Effektivität des Materials. Das Absorptionsmaximum von **135** liegt in Übereinstimmung mit der bisher beobachteten Systematik zwischen dem des Terrylens und dem des Quaterrylens.



**Abbildung 187: Strukturformel des Diindenoperylens 21 und des im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Diindenoterrylens 135**

Im sechsten Kapitel sollten die Eigenschaften eines Perylendicarbonsäuremonoimids durch gezielte Substitution des bekannten Farbstoffs beeinflusst werden. Die Darstellung eines diaminosubstituierten Perylenmonoimids als potenzielles Material zur Verwendung in organischen Solarzellen gelang in dieser Arbeit nicht. Bei verschiedenen Ansätzen scheiterte die Synthese an der finalen Cyclisierung zum Aufbau des Perylengrundkörpers. Um die Rylene Farbstoffe auch in dem Gebiet der elektrochromen Materialien zu etablieren, wurde in ersten Experimenten ein PMI mit einem Benzochinon fusioniert. Leider erwies sich das System bestehend aus dem Chinon **158** sowie seiner reduzierten Form, dem Hydrochinon **157**, als nicht sehr stabil (Abbildung 188). Die Veränderung von **158** unter Einwirkung von Licht ließ viele Fragen offen. Vor allem aufgrund der UV-spektroskopischen Beobachtungen wird ein intramolekularer Elektronentransfer vom Farbstoff auf das Benzochinon als Ursache vermutet, was in weiteren Untersuchungen nachgewiesen werden soll.

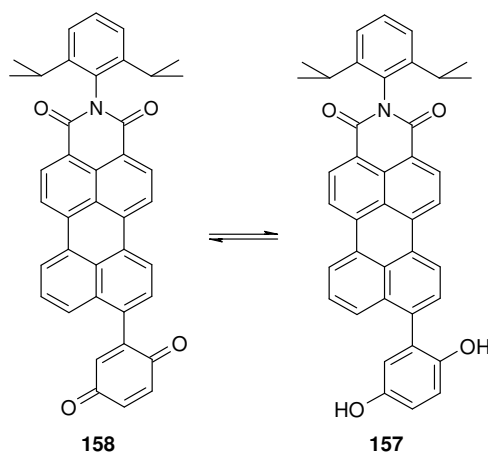
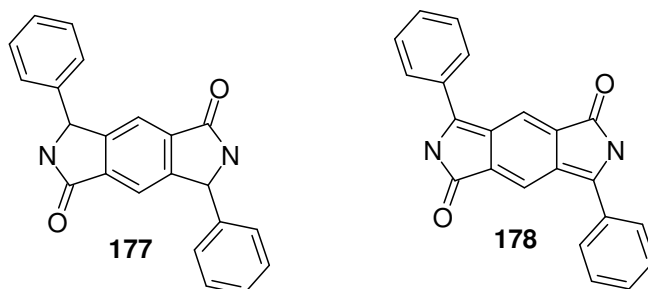


Abbildung 188: Strukturformeln des Redoxpaares von 157 und 158

Ziel der im letzten Kapitel der Arbeit beschriebenen Synthesen war die Darstellung eines erweiterten Diketopyrrolopyrrols. Die Synthese der Vorstufe **177** gelang in zwei Stufen ausgehend vom kommerziell verfügbaren Pyromellitdiimid, wobei als Nebenprodukt bereits geringe Mengen des blauen Produktes **178** entstanden (Abbildung 189). Eine Chinoidisierung von **177** zu **178** gelang nicht. Wesentlich ist jedoch die Erkenntnis, dass auch im Fall der DPP-Farbstoffe die Vergrößerung des aromatischen Systems zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums führte.



**Abbildung 189: Strukturformeln des erweiterten Diketopyrrolopyrrols 178 sowie der Vorstufe 177**

Insgesamt ist es in dieser Arbeit gelungen, neue Farbmittelarchitekturen zu entwickeln. Aus der speziellen Einarbeitung von Chromophoren in komplexe Systeme oder deren Variation in Bezug auf Größe, Topologie und Substitution ergaben sich neue Farbmittel mit viel versprechenden Anwendungsmöglichkeiten in der Grundlagenforschung sowie in optoelektrischen Bauteilen.



## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 *Instrumentelle Analytik*

Die analytischen Daten der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden mit Hilfe der folgenden Geräte aufgenommen:

#### **Hochaufgelöste $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie**

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen wurden an den Geräten „Bruker Avance 250“, „Bruker AMX 300“, „Bruker DRX 500“ bzw. „Bruker AMX 700“ unter Verwendung des jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmittels aufgenommen. Als interner Standard diente bei  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen das Protonenrestsignal des Lösungsmittels bzw. bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen dessen Kohlenstoffsignal.

#### **Massenspektrometrie**

Die FD-Massenspektren wurden an einem „ZAB 2-SE-FPD – Instrument“ der Firma VG Instruments gemessen. MALDI-TOF-Spektren wurden mit einem Bruker-Reflex-Gerät unter Verwendung eines LSI- $\text{N}_2$ -Lasers aufgenommen.

#### **Infrarotspektrometrie**

IR-Spektren wurden mit einem „FT-IR-Spektrometer 320“ der Firma Nicolet aufgenommen. Der zu untersuchende Feststoff wurde mit der zehnfachen Menge an KBr fein verrieben und in Form eines Presslings vermessen.

#### **UV/Vis-Spektroskopie**

UV/Vis-Spektren wurden an einem „Lambda 15 – Spektrometer“ der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Als Küvetten wurden Suprasil-Quarzglas-Küvetten der Firma Hellma der Schichtdicke 1 cm verwendet.

#### **Fluoreszenz-Spektroskopie**

Fluoreszenzspektren wurden an einem „SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212 – Instrument“ gemessen. Als Anregungslichtquelle diente eine Xenon-Bogenlampe XBO (450 W) der Firma Osram, als Detektoren die Photomultiplier „PMT R 508“ sowie „PMT

R 928“ der Firma Hamatsu. Als Küvetten wurden Suprasil-Quarzglasküvetten der Firma Hellma der Schichtdicke 1 cm verwendet.

### **Elementaranalyse**

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mittels einer „Foss Heraeus Vario EL“ Apparatur durchgeführt.

### **Thermogravimetrie**

Alle Messungen wurden mittels einer „TG 50“-Apparatur der Firma Mettler durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben, betrug die Heizrate 10 K pro Minute.

### **Differenzwärmeflusskalorimetrie**

Die DSC-Untersuchungen erfolgten mit einer „Mettler DSC 30“ Apparatur. Die Proben wurden in einer Aluminiumpfanne unter Stickstoff mit einer Rate von 10 K pro Minute geheizt. Es wurden je zwei Heiz- und zwei Abkühlkurven aufgenommen. Angegebene Zahlen beziehen sich, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, auf die zweite Heizkurve.

## **9.2 Materialien**

### **Chemikalien und Lösungsmittel**

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck und Riedel-de-Haën bezogen. Chemikalien wurden, wenn nicht explizit anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden falls erforderlich nach einschlägigen Literaturvorschriften absolutiert. Deuterierte Lösungsmittel stammten von der Firma Deutero GmbH. Die verwendeten Perylenedukte wurden freundlicherweise vom Farbenlabor der BASF AG (Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt.

### **Chromatographie**

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator F<sub>254</sub> der Firma Machery-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte anhand der Eigenfarbe bzw. durch Fluoreszenzlöschung bei Anregung mit 254 nm, sowie durch Eigenfluoreszenz bei 360 nm. Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Merck mit der Korngröße 0.063 –

0.200 mm verwendet. Als mobile Phase dienen Lösungsmittel der Reinheiten „zur Analyse“ bzw. „zur Chromatographie“.

### **Schutzgas**

Als Inertgas wurde Argon der Firma Linde verwendet, das mittels Hydrosorb- und Oxsorbfiltern der Firma Messer-Griesheim von Wasser- und Sauerstoffspuren gereinigt wurde.

## **9.3 Beschreibung der Synthesen**

### **9.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften**

#### **9.3.1.1 Palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung eines Arylhalogenderivates mit einer endständigen Ethynylfunktion nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA**

In einem Schlenkkolben werden 1 mmol des Arylhalogenids, 15 mol% Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 10 mol% Triphenylphosphin und 10 mol% Kupferiodid in einer Mischung von 30 ml Triethylamin und 15 ml absolutem THF gelöst. Zum Schluss fügt man 1.1 Äquivalente (bezogen auf die Anzahl der Halogenfunktionen des Arylhalogenids) der Komponente mit der endständigen Ethynylfunktion hinzu und inertisiert sorgfältig durch mehrmaliges Evakuieren und Fluten mit Argon. Der Ansatz wird unter Lichtausschluss gerührt, um eine zu schnelle Zersetzung des Katalysators zu vermeiden. Iodaromaten reagieren in der Regel bereits bei Raumtemperatur, zur Kupplung von Bromaromaten erhöht man die Reaktionstemperatur auf 80 °C. Nach vollständigem Reaktionsumsatz, der in der Regel durch Dünnschichtchromatographie zu detektieren ist, lässt man den Ansatz ggf. auf Raumtemperatur abkühlen und gibt ihn anschließend auf 200 ml wässrige Salzsäure (1:3). Das Gemisch wird mehrmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt durch Säulenchromatographie.

### **9.3.1.2 Desilylierung von Trimethylsilyl- und Triisopropylsilylderivaten mit *n*-Tetrabutylammoniumfluorid**

Zur Abspaltung der Silylschutzgruppe löst man 1 mmol des Triisopropylsilyl-acetylenderivates in 30 ml abs. THF. Nach sorgfältigem Inertisieren spritzt man über ein Septum eine Lösung von 1.2 Äquivalenten *n*-Tetrabutylammoniumfluorid pro Triisopropylsilylgruppe in THF zu. Nach sieben Minuten Rühren wird die Reaktion durch Zugabe von 60 ml Wasser abgebrochen. Nach mehrmaligem Extrahieren mit Dichlormethan vereinigt man die organischen Phasen, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt.

### **9.3.1.3 Kupplung von Arylboronsäurederivate mit Arylbromiden nach Suzuki**

1 mmol Arylbromid, 1.2 Äquivalente (bezogen auf die Anzahl der Bromfunktionen) des Arylboronsäurederivates und 10 mol% mmol Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) werden in einer Mischung von 25 ml Toluol, 1 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung gelöst. Nach sorgfältigem Inertisieren durch mehrmaliges Entgasen und Fluten mit Argon wird der Ansatz bei 75 °C unter Lichtausschluss kräftig gerührt. Nach vollständiger Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und trennt die Toluolphase ab. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Toluol ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der so erhaltene Rückstand in der Regel an Kieselgel chromatographiert.

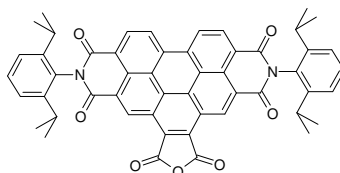
### **9.3.1.4 Palladiumkatalysierte Dehydrohalogenierung zur Zyklisierung von Arylbromiden zu polyzyklischen aromatischen Systemen**

1 mmol Arylbromid, 2 Äquivalente (bezogen auf die Anzahl der Bromfunktionen) DBU und 10 mol% Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid werden in 30 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und bei 160 °C unter Argon und Lichtausschluss gerührt. Nach 16 Stunden lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, verdünnt mit Dichlormethan und schüttelt anschließend zweimal mit Wasser und einmal mit ges. Kochsalzlösung aus. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel.

## 9.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften

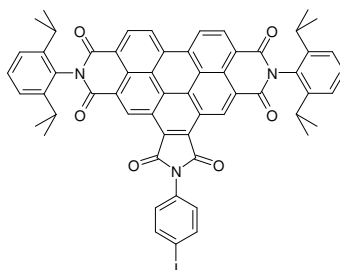
### 9.3.2.1 Versuchsbeschreibungen zu Kapitel 3

#### **N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,12-benzoperylen-1'',2''':3,4:9,10-hexacarbon-säure-1'',2''-anhydrid-3,4:9,10-diimid (50)**



4.00 g (5.627 mmol) N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-3,4:9,10-tetracarbon-säureperylendiimid und 2.75 g (11.184 mmol) Chloranil werden bei 95 °C in 250 g Maleinsäureanhydrid suspendiert. Zusätzlich fügt man der Mischung 3 ml Chloroform zu, um am Rückflusskühler kristallisiertes Maleinsäureanhydrid wieder zu lösen. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage bei 140 °C gerührt. Die noch warme Mischung wird mit 200 ml Aceton versetzt, in 800 ml 2 M HCl gegeben und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet. Da eine säulenchromatographische Reinigung nicht gelingt, wird im Folgenden das Rohprodukt eingesetzt.<sup>1</sup>

#### **N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-N''-(4''-iodphenyl)-1,12-benzoperylen-1''',2''':3,4:9,10-hexacarbonsäuretrisimid (52)**



1.36 g (1.689 mmol) N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,12-benzoperylen-1'',2''':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1'',2''-anhydrid-3,4:9,10-diimid (**50**) und 1.85 g (8.445 mmol) p-Iodanilin werden in 50 ml Propionsäure suspendiert und zwölf Stunden lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 400 ml

Wasser gegeben und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 1.31 g (1.302 mmol) gelber Feststoff (77.1 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (Dichlormethan + 2 % Ethanol)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 10.53 (s, 2H); 9.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H); 9.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H); 7.98 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H); 7.57 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 2H); 7.50 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H); 7.43 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H); 2.89 (sept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 4H); 1.21 (2d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 24H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 167.45 (C=O); 164.11 (C=O); 163.75 (q); 146.47 (q); 138.89 (t); 134.39 (q); 131.60 (q); 131.27 (t); 131.20 (q); 130.54 (t); 130.16 (t); 129.13 (q); 128.73 (t); 127.70 (q); 125.78 (q); 125.50 (q); 125.17 (t); 124.63 (t); 124.33 (q); 123.48 (q); 94.03 (q, C-I); 29.69 (t, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.17 (t, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 369 nm (30000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 378 nm (32000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 406 nm (16000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 436 nm (36000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 466 nm (56000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

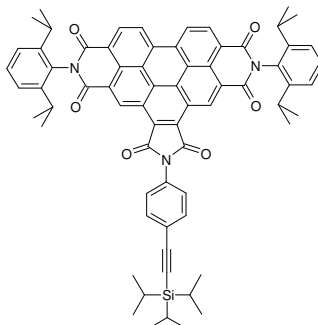
**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2964, 2931, 2871, 1720, 1678, 1628, 1597, 1487, 1367, 1331, 1244, 1198, 814

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 1005.4 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>IN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 1005.92)

**N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-N''-((4-triisopropylsilylethynyl)-phenyl)-1,12-benzoperylen-1'',2''':3,4:9,10-hexacarbonsäuretrisimid (53)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.1 werden 1 g (0.994 mmol) N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-N''-(4'-iodphenyl)-1,12-benzoperylen-1'',2''':3,4:9,10-hexacarbonsäuretrisimid (**52**), 229 mg (1.253 mmol) Triisopropylsilylacetylen, 132 mg (0.188 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 50 mg (0.188 mmol) Triphenylphosphin und 36 mg (0.188 mmol) Kupferiodid in einer Mischung von 100 ml Triethylamin und 50 ml absolutem THF bei 80 °C 16 Stunden zur Reaktion gebracht. Das Rohgemisch wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 720 mg (0.716 mmol) gelber Feststoff (68.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.58 (Dichlormethan + 2 % Ethanol)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 10.56 (s, 2H); 9.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H); 9.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H); 7.77 – 7.61 (m, 4H); 7.58 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H); 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H); 2.88 (sept, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 4H); 1.21 (m, 45H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 167.57 (C=O); 164.14 (C=O); 163.79 (C=O); 146.49 (q); 134.43 (q); 133.15 (t); 131.63 (q); 131.26 (t); 131.23 (q); 130.63 (t); 129.17 (q); 128.74 (q); 127.78 (q); 126.79 (t); 125.78 (q); 125.56 (q); 125.18 (t); 124.64 (t); 124.39 (q); 124.08 (q); 123.48 (q); 106.49 (q); 92.81 (q); 29.69 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.18 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18.83 (Si-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 11.74 (Si-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 367 nm (38000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 376 nm (39000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 410 nm (25000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 437 nm (50000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 467 nm (77000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Toluol, Anregung: 430 nm)**

$\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu [\text{cm}^{-1}]$ : 2966, 2868, 2366, 2158, 1720, 1678, 1599, 1508, 1367, 1331, 1244, 814

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

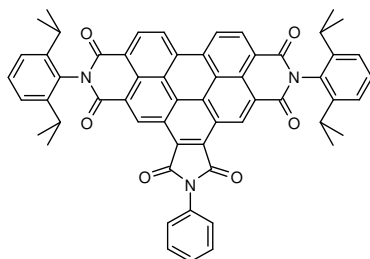
$m/z = 1059.7$  (100 %) [ $M^+$ ] (ber. für  $C_{69}H_{65}N_3O_6Si$ : 1060.39)

**Elementaranalyse:**

ber.: 78.16 % C; 6.18 % H; 3.96 % N

gef.: 77.98 % C; 6.20 % H 3.89 % N

**N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-N''-phenyl-1,12-benzoperylen-1'',2'':3,4:9,10-hexacarbonsäuretrisimid (54)**



500 mg (0.621 mmol) N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,12-benzoperylen-1'',2'':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1'',2''-anhydrid-3,4:9,10-diimid (**50**) und 0.3 ml (3.105 mmol) Anilin werden in 15 ml Propionsäure suspendiert und zwölf Stunden lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 300 ml Wasser gegeben und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 382 mg (0.435 mmol) gelber Feststoff (70.1 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (Dichlormethan)



**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303 K):**

δ [ppm]: 10.58 (s, 2H); 9.62 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H); 9.31 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H); 7.71 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H); 7.66 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 2H); 7.59 – 7.56 (m, 3H); 7.43 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H); 2.89 (sept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4H); 1.21 (2d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 24H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (175 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 167.90 (C=O); 164.20 (C=O); 163.87 (C=O); 146.54 (q); 134.52 (q); 131.89 (q); 131.24 (t); 131.30 (q); 130.76 (t); 130.18 (t); 129.73 (t); 129.22 (q); 128.99 (t); 128.79 (q); 127.96 (q); 127.29 (t); 125.80 (q); 125.67 (q); 125.19 (t); 124.65 (t); 124.50 (q); 123.54 (q); 29.73 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.20 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 494 nm (36000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 519 nm (35000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Toluol, Anregung: 430 nm)**

λ<sub>max</sub> = 482 nm

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2962, 2933, 2868, 2119, 1701, 1660, 1593, 1572, 1468, 1360, 1294, 1244, 810, 754

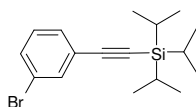
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 880.3 (100 %) [M<sup>+</sup>]; 440.1 (33 %) [M<sup>2+</sup>] (ber. für C<sub>58</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 880.02)

**Elementaranalyse:**

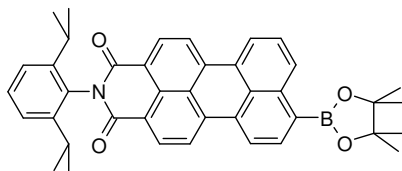
ber.: 79.16 % C; 5.15 % H; 4.77 % N

gef.: 79.12 % C; 5.06 % H 4.77 % N

**3-Brom-triisopropylsilylethynyl-benzol (57)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.1 werden 2 g (7.069 mmol) 3-Brom-iodbenzol (**56**), 2.4 ml (10.604 mmol) Triisopropylsilylacetylen, 1.12 g (1.591 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 417 mg (1.591 mmol) Triphenylphosphin und 303 mg (1.591 mmol) Kupferiodid in einer Mischung von 50 ml Triethylamin und 25 ml absolutem THF 14 Stunden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert.

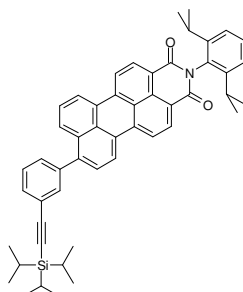
Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>2</sup>

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (61)**

In einem Schlenkkolben werden 5 g (8.921 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**60**), 2.83 g (11.151 mmol) Bispinacolatodiboron, 2.32 g (23.639 mmol) Kaliumacetat und 365 mg (0.446 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 400 ml Toluol gelöst. Nach sorgfältigem Inertisieren durch mehrmaliges Entgasen und Fluten mit Argon lässt man den Ansatz 16 Stunden unter Lichtausschluss bei 80 °C reagieren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und unterzieht das Rohprodukt einer kurzen und schnellen Säulenchromatographie mit Dichlormethan/Pentan 4/1 an Kieselgel. Das dabei isolierte Produkt enthält debromiertes Perylenmonoimid und homogekuppeltes Perylenmonoimid als Verunreinigen. Eine sorgfältige Aufreinigung ist unter Ausbeuteverlusten möglich.

Die analytischen Daten einer geringen Menge des sorgfältig aufgereinigten Produktes stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>3</sup>

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-(triisopropylsilylethynyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (58)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 1.1 g (3.292 mmol) 3-Brom-triisopropylsilylethynylbenzol (**57**), 500 mg (0.823 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**61**) und 76 mg (0.066 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 50 ml Toluol, 5 ml Ethanol und 15 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung bei 75 °C vier Tage umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 447 mg (0.606 mmol) roter Feststoff (73.6 %)

**R<sub>F</sub>-Wert:** 0.57 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 8.56 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H); 8.46 – 8.42 (m, 4H); 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1H); 7.60 – 7.54 (m, 4H); 7.44 – 7.43 (m, 2H), 7.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H); 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H); 2.65 (sept., <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H); 1.08 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H); 1.07 (s, 21H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 306 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 164.12 (C=O); 145.85 (q); 142.66 (q); 140.08 (q); 138.00 (q); 137.77 (q); 133.53 (t); 132.73 (q); 132.32 (t); 132.04 (t); 131.47 (q); 130.73 (q); 130.33 (t); 129.61 (q); 129.55 (t); 129.44 (t); 128.99(q); 128.83 (t); 128.68 (t); 128.50 (q), 127.65 (t); 127.14 (q), 124.45 (t); 124.30 (q); 124.26 (t); 123.94 (t); 121.18 (q); 121.13 (q); 120.81 (t); 120.61 (t); 106.73 (C≡C); 91.96 (C≡C); 29.36 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.39 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 19.06 (Si-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 11.60 (Si-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 494 nm (41000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 517 nm (40000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Chloroform, Anregung: 480 nm)**

$\lambda_{\text{max}} = 563 \text{ nm}$

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu [\text{cm}^{-1}]$ : 2962, 2866, 2364, 2160, 1703, 1662, 1593, 1577, 1460, 1358, 1244, 812

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

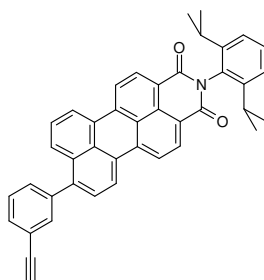
$m/z = 738.9$  (100 %) [ $M^+$ ] (ber. für  $C_{51}H_{51}NO_2Si$ : 738.07)

**Elementaranalyse:**

ber.: 83.00 % C; 6.97 % H; 1.90 % N

gef.: 82.93 % C; 7.01 % H 1.91 % N

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-ethynylphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (59)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.2 werden 300 mg (0.474 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-(triisopropylsilylethynyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**58**) in 15 ml abs. THF mit einer Lösung von 224 mg (0.711 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid in 2 ml THF sieben Minuten bei Raumtemperatur entschützt. Der Rückstand wird in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

**Ausbeute:** 256 mg (0.440 mmol) roter Feststoff (92.8 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.56 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

$\delta$  [ppm]: 8.56 (d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2H); 8.46 – 8.43 (m, 4H); 7.89 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1H); 7.63 (s, 1H); 7.58 – 7.53 (m, 3H); 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.39 (t,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H); 7.25 (d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2H); 3.14 (s, 1H); 2.66 (sept.,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H); 1.09 (d,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 164.11 (C=O); 145.88 (q); 142.42 (q); 140.22 (q); 137.97 (q); 137.74 (q); 133.81 (t); 132.69 (q); 132.30 (t); 132.01 (t); 131.49 (q); 130.83 (t); 130.73 (q); 129.64 (q); 129.44 (t); 129.44 (t); 129.08(q); 129.03 (t); 128.66 (t); 128.54 (q), 127.68 (t); 127.15 (q), 124.44 (t); 124.25 (t); 123.90 (t); 122.69 (q); 121.23 (q); 121.20 (q); 120.84 (t); 120.66 (t); 83.74 (C≡C-H); 78.56 (C≡C-H); 29.37 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.37 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 494 nm (36000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 519 nm (35000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2962, 2933, 2868, 2119, 1701, 1660, 1593, 1572, 1468, 1360, 1294, 1244, 810, 754

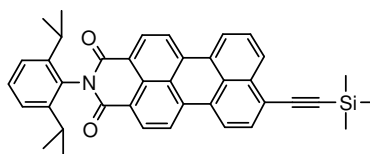
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 582.2 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>: 581.72)

**Elementaranalyse:**

ber.: 86.72 % C; 5.37 % H; 2.41 % N

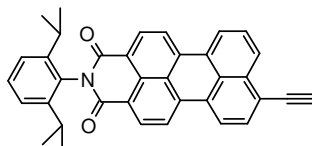
gef.: 86.78 % C; 5.36 % H 2.35 % N

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-trimethylsilylethynyl-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (62)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.1 werden 1 g (1.784 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**60**), 210 mg (2.141 mmol) Trimethylsilylacetylen, 125 mg (0.178 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 47 mg (0.178 mmol) Triphenylphosphin und 34 mg (0.178 mmol) Kupferiodid in einer Mischung von 150 ml Triethylamin und 75 ml absolutem Tetrahydrofuran bei 80°C 16 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>4</sup>

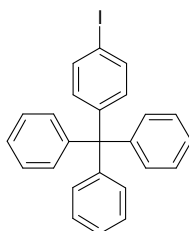
### **N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-ethinyl-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (63)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.2 werden 1 g (1.980 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-trimethylsilylethinyl-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**62**) und 938 mg (2.970 mmol) *n*-Tetrabutylammoniumfluorid in 100 ml abs. THF sieben Minuten bei Raumtemperatur umgesetzt. Der schließlich erhaltene Feststoff wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>4</sup>

### **Iod-(4-(triphenylmethyl)-benzol (73)**



10 g (29.811 mmol) 4-(Triphenylmethyl)-anilin (**71**) werden vorsichtig in 150 ml drittelkonz. Schwefelsäure suspendiert, wobei die Temperatur 50 °C nicht überschreiten darf. Die Suspension wird mit einem Eisbad auf 5 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 2.01 g (29.811 mmol) Natriumnitrit in 12 ml Wasser versetzt, so dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 8 °C steigt. Diese intensiv gelbe Suspension wird über 25 Minuten in eine Lösung von 4.47 g (29.821 mmol) Natriumiodid in 14 ml Wasser getropft, wobei sich die Suspension bräunlich-violett färbt. Man lässt eine Stunde bei Raumtemperatur und nochmals 30 Minuten bei 100 °C rühren. Die abgekühlte Mischung wird mit ca. 200 ml einer 1M Natriumsulfit-Lösung versetzt bis die typische Iodfärbung verschwunden ist. Der Ansatz wird filtriert, der

Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der so erhaltene gelb-braune Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 10.1 g (22.656 mmol) gelber Feststoff (76.2 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.98 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H); 7.22 (m, 15H); 7.01 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62.5 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 293 K):**

δ [ppm]: 147.35; 146.79; 137.02; 133.55; 131.31; 128.05; 126.47; 91.86 (Cl); 65.22 (CPh<sub>4</sub>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3060, 1595, 1491, 1441, 1003, 818, 764, 750, 702, 633

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

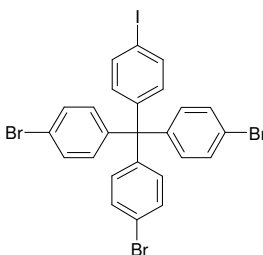
m/z = 446.1 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>I: 446.33)

**Elementaranalyse:**

ber.: 67.28 % C; 4.29 % H

gef.: 67.27 % C; 4.27 % H

#### Iod-(4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl)-benzol (74)



500 mg (1.120 mmol) Iod-(4-(triphenylmethyl)-benzol (**73**) werden bei Raumtemperatur 45 Minuten in 2 ml Brom gerührt. Unter Eiskühlung versetzt man die Mischung zunächst mit 25 ml eiskaltem Ethanol und anschließend mit je 30 ml Dichlormethan und Natriumthiosulfatlösung. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt mehrmals mit Dichlormethan aus und trocknet die vereinigten organischen Phasen über

Magnesiumsulfat. Der so erhaltene hellgelbe Feststoff wird mit Dichlormethan auf Kieselgel aufgezogen und mit Petrolether chromatographiert. Sobald der Vorlauf abgetrennt ist, spült man das Produkt mit reinem Dichlormethan von der Säule.

**Ausbeute:** 560 mg (0.820 mmol) hellgelber Feststoff (96.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.63 (Petrolether)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H); 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 6H); 7.04 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 6H); 6.91 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62.5 MHz, d<sub>6</sub>-THF, 293 K):**

δ [ppm]: 145.70; 144.94; 137.43; 133.07; 132.83; 131.39; 120.97 (CBr); 92.58 (C); 64.17 (CPh<sub>4</sub>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3064, 1570, 1479, 1396, 1078, 1009, 808

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

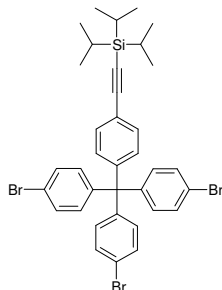
m/z = 686.0 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>3</sub>I: 683.02)

**Elementaranalyse:**

ber.: 43.96 % C; 2.36 % H

gef.: 43.96 % C; 2.40 % H

**Triisopropylsilylethynyl-(4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl)-benzol (75)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.1 werden 500 mg (0.732 mmol) Iod-(4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl)-benzol (**74**), 77.21 mg (0.110 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-



dichlorid, 19.15 mg (0.073 mmol) Triphenylphosphin, 13.91 mg (0.073 mmol) Kupferiodid und 0.18 ml (0.806 mmol) Triisopropylsilylacetylen in einer Mischung von 30 ml Triethylamin und 15 ml absolutem THF bei Raumtemperatur 48 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

**Ausbeute:** 425 mg (0.576 mmol) hellgelber Feststoff (79.0 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.98 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 7.40 – 7.36 (m, 8H); 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H); 7.07 – 7.04 (m, 6H); 1.10 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 21H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 146.06; 145.05; 132.85; 131.81; 131.33; 130.93; 122.02; 120.87; 106.83 (C≡C); 91.62 (C≡C); 64.32 (CPh<sub>4</sub>); 18.75 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18.65 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 11.65 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2954, 2864, 2364, 1485, 1398, 1078, 1009, 883, 810, 669

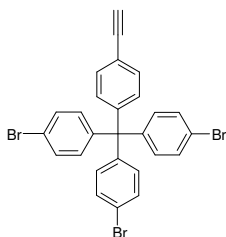
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 739.0 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>Br<sub>3</sub>Si: 737.49)

**Elementaranalyse:**

ber.: 58.63 % C; 5.06 % H

gef.: 58.64 % C; 5.05 % H

**Ethynyl-4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl)-benzol (76)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.2 werden 1 g (1.356 mmol) Triisopropylsilylethynyl-(4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl)-benzol (75) und 642 mg (2.034 mmol) *n*-Tetrabutylammoniumfluorid in 30 ml abs. THF sieben Minuten bei Raumtemperatur umgesetzt. Der schließlich erhaltene hellgelbe Feststoff wird mit Petrolether und Dichlormethan (5:1) an Kieselgel chromatographiert.

**Ausbeute:** 423 mg (0.573 mmol) hellgelber Feststoff (54.0 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.95 (Petrolether/Dichlormethan 5/1)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 7.42 – 7.39 (m, 8H); 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H); 7.06 – 7.04 (m, 6H); 3.13 (s, 1H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 146.63; 145.04; 132.90; 132.03; 131.40; 131.10; 120.98; 120.73; 83.35 (H-C≡C); 77.89 (H-C≡C); 64.40 (CPh<sub>4</sub>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3290, 2362, 1483, 1396, 1078, 1009, 812, 669

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

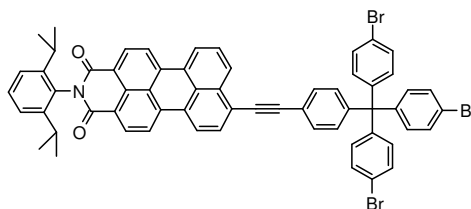
m/z = 580.5 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>3</sub>: 581.15)

**Elementaranalyse:**

ber.: 55.80 % C; 2.95 % H

gef.: 55.77 % C; 2.96 % H

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((tri-(4''-bromphenyl)-methyl)-phenylethynyl)-3,4-  
perylen-dicarbonsäuremonoimid (77)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.1 werden 288 mg (0.422 mmol) Iod-(4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl)-benzol (**74**), 320 mg (0.633 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-ethynyl-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**63**), 67 mg (0.095 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 25 mg (0.095 mmol) Triphenylphosphin und 18 mg (0.095 mmol) Kupferiodid in einer Mischung von 30 ml Triethylamin und 15 ml absolutem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur 16 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 306 mg (0.288 mmol) roter Feststoff (68.4 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.85 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H); 8.59 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H); 8.41 – 8.36 (m, 3H); 8.33 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H); 8.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H); 7.64 – 7.63 (m, 3H); 7.52 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 3H); 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 6H); 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H); 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H); 7.12 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 6H); 2.79 (sept., <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H); 1.17 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 164.37 (C=O); 164.35 (C=O); 146.84 (q); 146.50 (q); 145.06 (q); 139.51 (q); 137.47 (q); 137.05 (q); 134.35 (q); 133.87 (q); 132.93 (t); 132.19 (t); 132.07 (t); 131.97 (q); 131.72 (t); 131.62 (t); 131.46 (t); 131.33 (t); 130.78 (q); 129.71 (t); 129.65 (q); 129.32 (t), 127.89 (t); 126.95 (q), 124.64 (t); 124.41 (t); 123.94 (q); 123.50 (t); 121.44 (q); 121.13 (t); 121.02 (q); 120.94 (t); 119.33 (q); 118.11 (q); 97.50 (C≡C); 88.08 (C≡C); 64.50 (CPh); 29.52 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.12 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 508 nm (45000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 534 nm (48000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2960, 2927, 2868, 2366, 1701, 1664, 1572, 1485, 1358, 1244, 1006, 810, 752

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

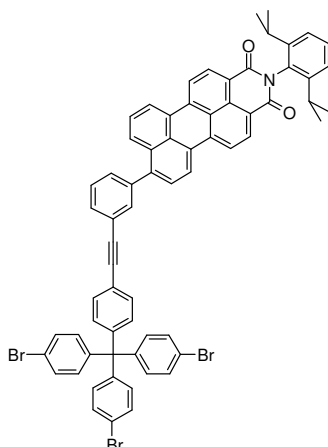
$m/z = 1059.4$  (100 %) [ $M^+$ ] (ber. für  $\text{C}_{61}\text{H}_{42}\text{Br}_3\text{NO}_2$ : 1060.73)

**Elementaranalyse:**

ber.: 69.07 % C; 3.99 % H; 1.32 % N

gef.: 68.99 % C; 4.01 % H 1.34 % N

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-((tri-(4'''-bromphenyl)-methyl)-ethinylphenyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (78)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.1 werden 156 mg (0.229 mmol) Iod-(4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl)-benzol (74), 200 mg (0.344 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-ethinylphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (59), 36 mg (0.052 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 14 mg (0.052 mmol) Triphenylphosphin und 10 mg (0.052 mmol) Kupferiodid in einer Mischung von 30 ml Triethylamin und 15 ml absolutem THF bei Raumtemperatur 16 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 230 mg (0.202 mmol) roter Feststoff (88.4 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.75 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (700 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 393 K):**

$\delta$  [ppm]: 8.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H); 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H); 8.49 – 8.45 (m, 4H); 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H); 7.61 – 7.58 (m, 2H); 7.50 – 7.49 (m, 1H); 7.44 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H); 7.40 – 7.38 (m, 6H); 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H); 7.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H); 7.12 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H); 7.01 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 6H); 2.74 (sept., <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H); 1.15 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (175 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

$\delta$  [ppm]: 164.12 (C=O); 146.06 (q); 145.86 (q); 144.84 (q); 142.59 (q); 140.24 (q); 138.28 (q); 138.00 (q); 137.77 (q); 136.84 (t); 133.32 (t); 132.70 (q); 132.64 (t); 132.32 (t); 131.65 (t); 131.42 (t); 130.91 (t); 130.74 (q); 130.42 (t); 129.63 (q); 129.44 (t); 129.11 (t); 129.03 (q); 128.69 (t); 128.60 (t); 128.54 (q); 127.68 (t); 127.15 (q); 123.67 (q); 125.70 (t); 124.47 (t); 124.26 (t); 123.96 (t); 121.35 (q); 121.19 (q); 121.15 (q); 120.91 (q); 120.84 (t); 120.65 (t); 90.03 (C≡C); 89.88 (C≡C); 64.22 (CC<sub>4</sub>); 29.30(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.41 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

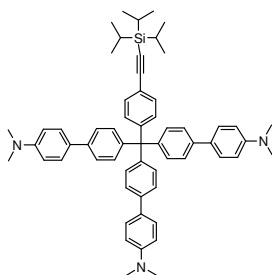
$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 496 nm (46000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 520 nm (45000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2962, 2929, 2870, 1701, 1662, 1591, 1574, 1485, 1360, 1246, 1009, 812, 756

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z$  = 1137.9 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>67</sub>H<sub>46</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>: 1136.83)

**Triisopropylsilyl-(tri-(4'-(4''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-methyl)-phenyl-acetylen (81)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 150 mg (0.203 mmol) Triisopropylsilylethynyl-(4-(tri-(4'-bromphenyl)-methyl))-benzol (**75**), 358 mg (2.168 mmol) 4-(Dimethylamino)phenylboronsäure und 95 mg (0.042 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) werden in einer Mischung von 25 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 15 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung 16 Stunden bei 75 °C zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 120 mg (0.140 mmol) hellgelber Feststoff (68.9 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.23 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):**

δ [ppm]: 7.52 – 7.40 (m, 16H); 7.35 - 7.31 (m, 6H); 6.79 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 6H); 2.98 (s, 18H); 1.13 (s, 21H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):**

δ [ppm]: 150.44; 148.13; 144.73; 138.90; 131.56; 131.50; 131.25; 128.45; 127.68; 126.92; 125.47; 121.21; 113.38; 113.01; 107.40 (C≡C); 90.82 (C≡C); 64.55 (CPh); 40.63 (N-CH<sub>3</sub>); 18.77 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 11.67 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

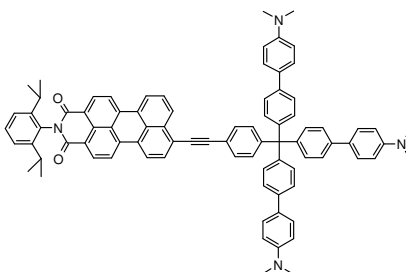
**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2932, 2862, 2357, 2318, 1485, 1402, 924, 882, 812, 664

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 858.4 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>60</sub>H<sub>67</sub>N<sub>3</sub>Si: 858.31)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((tri-(4''-(4'''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-phenyl)-phenylethynyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (79)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 150 mg (0.141 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((tri-(4''-bromphenyl)-methyl)-phenylethynyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**77**), 233 mg (1.414 mmol) 4-(Dimethylamino)phenylboronsäure und 50 mg (0.042 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) werden in einer Mischung von 25 ml Toluol, 1 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung 16 Stunden bei 75 °C zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan und 2 % Ethanol chromatographiert.

**Ausbeute:** 117 mg (0.099 mmol) roter Feststoff (70.2 %)

**R<sub>F</sub>-Wert:** 0.63 (Dichlormethan + 2 % Etanol)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 8.64 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 2H); 8.54 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H); 8.50 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H); 8.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H); 8.43 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H); 7.75 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H); 7.65 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H); 7.54 – 7.48 (m, 11H); 7.43 – 7.35 (m, 12H); 6.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 6H); 2.98 (s, 18H); 2.77 (sept., <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H); 1.15 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 306 K):**

δ [ppm]: 164.40 (C=O); 150.58; 149.01; 146.56; 144.73; 139.09; 137.75; 137.39; 134.59; 132.26; 132.01; 131.69; 131.63; 131.42; 130.94; 129.86; 129.68; 129.36; 128.55; 128.46; 128.26; 128.12; 127.97; 127.75; 127.22; 126.96; 125.63; 124.83; 124.39; 121.63; 121.55; 121.23; 121.05; 120.63; 113.37; 113.02; 98.13 (C≡C); 87.73 (C≡C); 64.76 (CPh); 40.67 (N-CH<sub>3</sub>); 29.50 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.01 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

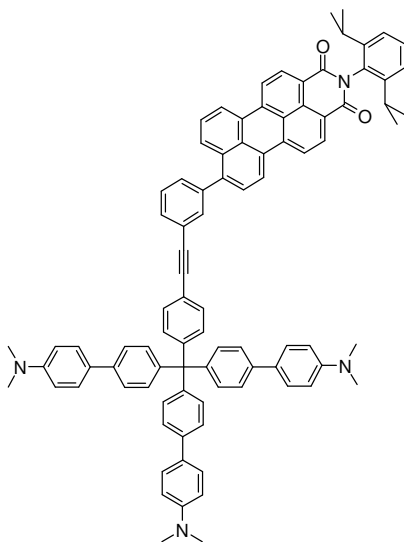
λ<sub>max</sub> (ε) = 513 nm (43000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 536 nm (45000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2962, 2927, 2870, 2810, 2366, 1701, 1655, 1610, 1593, 1498, 1444, 1358, 1292, 1244, 1198, 1059, 1016, 947, 808, 752, 669

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z$  = 1181.2 (100 %) [ $M^+$ ]; 590.9 (19 %) [ $M^{2+}$ ] (ber. für  $C_{85}H_{72}N_4O_2$ : 1181.56)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-((tri-(4'''-(4''''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-methyl)-ethinylphenyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (80)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 150 mg (0.132 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-((tri-(4'''-bromphenyl)-methyl)-ethinylphenyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**78**), 218 mg (1.320 mmol) 4-(Dimethylamino)phenylboronsäure und 50 mg (0.040 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 25 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung bei 75 °C drei Tage umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan und 2 % Ethanol chromatographiert.

**Ausbeute:** 140 mg (0.111 mmol) roter Feststoff (84.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.67 (Dichlormethan + 2 % Ethanol)



**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (700 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 8.56 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H); 8.47 – 8.43 (m, 4H); 7.95 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H), 7.68 (s, 1H); 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1H); 7.58 – 7.57 (m, 2H); 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 6H); 7.47 – 7.42 (m, 9H); 7.38 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H); 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H); 7.26 – 7.23 (m, 8H); 6.71 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 6H); 2.91 (s, 18H); 2.66 (sept., <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H); 1.09 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (175 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 164.12 (C=O); 150.14 (q); 148.23 (q); 145.89 (q); 144.49 (q); 142.70 (q); 140.21 (q); 138.42 (q); 138.03 (q); 137.81 (q); 133.32 (t); 132.73 (q); 132.30 (t); 131.75 (q); 131.62 (t); 131.49 (t); 131.21 (t); 130.74 (q); 130.20 (t); 129.61 (q); 129.58 (t); 129.42 (t); 129.28 (t); 129.06 (t); 129.00 (q); 128.69 (t); 128.55 (q); 128.25 (q); 127.69 (t); 127.16 (q); 125.33 (t); 124.45 (t); 124.24 (t); 123.97 (t); 121.19 (q); 121.15 (q); 120.80 (t); 120.62 (t); 120.46 (q); 90.48 (C≡C); 89.51 (C≡C); 64.43 (CC<sub>4</sub>); 40.83 (N-CH<sub>3</sub>); 29.33(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.37 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 497 nm (42000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 520 nm (41000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

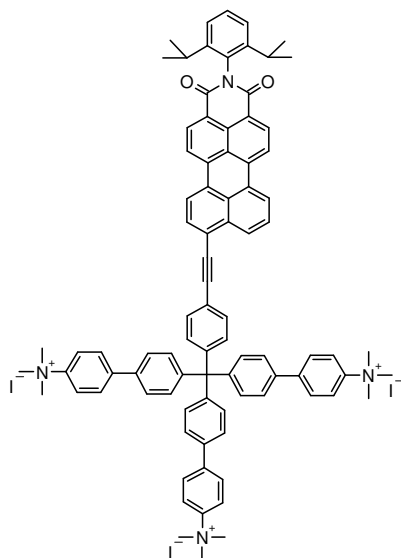
**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3028, 2962, 2870, 2802, 2362, 1699, 1660, 1610, 1576, 1498, 1442, 1358, 1196, 945, 808

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 1137.9 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>91</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 1136.83)

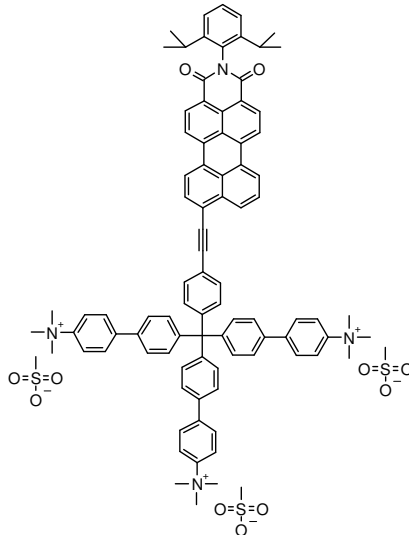
**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((tri-(4''-(4'''-N',N'-trimethylammoniumphenyl)-phenyl)-methyl)-phenylethynyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid mit Iodid als Gegenion (82)**



50 mg (0.042 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((tri-(4''-(4'''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-methyl)-phenylethynyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**79**) werden bei 75 °C in 15 ml Chloroform gelöst und anschließend mit 1 ml Methyljodid versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Chloroform im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in Methanol aufgenommen. Diese Lösung wird nochmals mit 1 ml Methyljodid bei 80 °C gerührt. Nach etwa zehn Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Ansatz an der Vakuumlinie getrocknet.

**Ausbeute:** 65 mg (0.040 mmol) roter Feststoff (95.6 %)

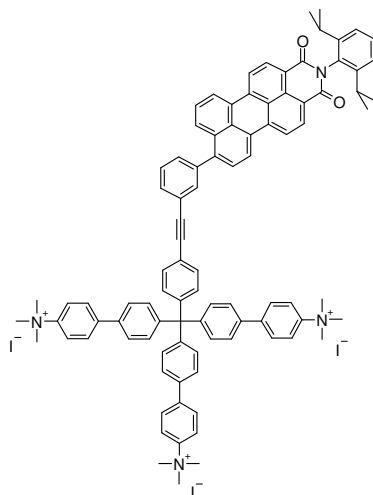
**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((tri-(4''-(4'''-N',N'-trimethylammoniumphenyl)-phenyl)-methyl)-phenylethynyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid mit Methylsulfonat als Gegenion (83)**



20 mg (0.012 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((tri-(4''-(4'''-N',N'-trimethylammoniumphenyl)-phenyl)-methyl)-phenylethynyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid mit Iodid als Gegenion (**82**) werden in Methanol gelöst und mit 11.4 mg (0.056 mmol) Silbermethylsulfonat gerührt. Nach Rühren über Nacht wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Reaktionslösung einrotiert. Zur Reinigung wird der Feststoff einer Dialyse in Wasser unterzogen (Membrandurchlässigkeit < 500 g mol<sup>-1</sup>).

**Ausbeute:** 15 mg (0.010 mmol) roter Feststoff (82.7 %)

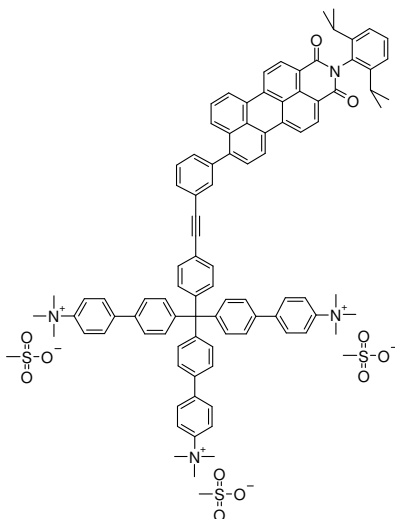
**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-((tri-(4'''-(4''''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-methyl)-ethinylphenyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid mit Iodid als Gegenion (84)**



25 mg (0.020 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-((tri-(4'''-(4''''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-methyl)-ethinylphenyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**80**) werden bei 75 °C in 10 ml Chloroform gelöst und anschließend mit 1 ml Methyljodid versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Chloroform im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in Methanol aufgenommen. Diese Lösung wird nochmals mit 1 ml Methyljodid bei 80 °C gerührt. Nach etwa zehn Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Ansatz an der Vakuumlinie getrocknet.

**Ausbeute:** 33 mg (0.020mmol) roter Feststoff (98.5 %)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-((tri-(4'''-(4''''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-methyl)-ethinylphenyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid mit Methylsulfonat als Gegenion (85)**

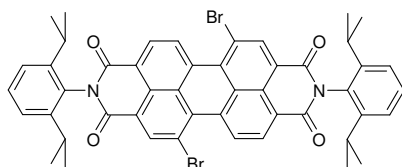


30 mg (0.018 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(3''-((tri-(4'''-(4''''-N',N'-dimethylaminophenyl)-phenyl)-methyl)-ethinylphenyl)-phenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid mit Iodid als Gegenion (**84**) werden in Methanol gelöst und mit 18.3 mg (0.090 mmol) Silbermethylsulfonat gerührt. Nach Rühren über Nacht wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Reaktionslösung einrotiert. Zur Reinigung wird der Feststoff einer Dialyse in Wasser unterzogen (Membrandurchlässigkeit < 500 g mol<sup>-1</sup>).

**Ausbeute:** 24 mg (0.015 mmol) roter Feststoff (84.0 %)

### 9.3.2.2 Versuchsbeschreibungen zu Kapitel 4

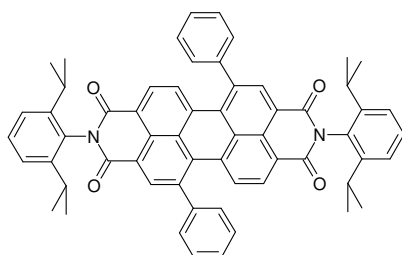
#### **N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäure-diimid (91)**



10 g (18.178 mmol) 1,7-Dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid (**16a**) und 32.3 g (181.781 mmol) 2,6-Diisopropylanilin werden in 75 ml Propionsäure suspendiert und zwölf Stunden bei 155 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 400 ml wässrige Salzsäure gegeben und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>5</sup>

#### **N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,7-diphenyl-3,4:9,10-perylentetracarbonsäure-diimid (92)<sup>6</sup>**



Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 500 mg (0.576 mmol) N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**91**), 211 mg (1.728 mmol) Phenylboronsäure und 100 mg (0.086 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 50 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung über Nacht bei 80 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 464 mg (0.538 mmol) roter Feststoff (93.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ = 8.70 (s, 2H); 8.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H); 7.98 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H); 7.66 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 4H); 7.57 – 7.51 (m, 8H); 7.35 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H); 2.75 (sept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4H); 1.15 (d, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz, 12H); 1.13 (d, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

δ = 164.05 (C=O); 163.97 (C=O); 146.45 (q); 142.62 (q); 141.83 (q); 136.07 (t); 135.86 (q); 133.55 (q); 131.47 (q); 130.94 (t); 130.60 (t); 130.16 (t); 130.02 (q); 129.88 (t); 129.50 (t); 129.09 (t); 128.82 (q); 124.45 (t); 122.65 (q); 122.35 (q); 29.52 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.13 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.06 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 391 nm (9000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 520 nm (35000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 555 nm (47000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3068, 2962, 2931, 2870, 2368, 1707, 1670, 1587, 1470, 1446, 1404, 1335, 1240, 1200, 814, 702

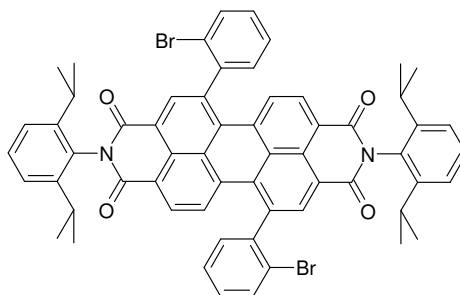
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 860.5 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>60</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 863.08)

**Elementaranalyse:**

ber.: 83.50 % C; 5.84 % H; 3.25 % N

gef.: 83.39 % C; 5.85 % H 3.26 % N

**N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,7-di-(2''-bromphenyl)-3,4:9,10-perylentetra-carbonsäurediimid (96)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 1 g (1.151 mmol) N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,7-diphenyl-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**91**), 500 mg (2.533 mmol) 2-Bromphenylboronsäure und 150 mg (0.127 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 75 ml Toluol, 5 ml Ethanol und 25 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung zwölf Stunden bei 75 °C gerührt. Das Rohgemisch wird in Dichlormethan gelöst und einer kurzen Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen. Das dabei isolierte Produkt enthält einfach und zweifach debromiertes Produkt als Verunreinigen, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennen lassen. Das Gemisch wird daher wie erhalten weiter verwendet.

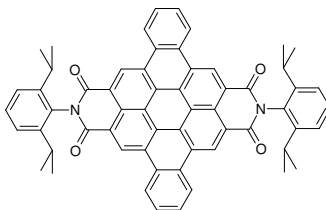
**Ausbeute:** 620 mg (0.607 mmol) roter Feststoff (52.8 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.53 (Dichlormethan)

**FD-MS-Spektrum (8 kV):** m/z = 1020.8 (100 %) [M<sup>+</sup>]; 944.5 (52 %); [M<sup>+</sup>-Br] 869.0 (13 %) [M<sup>+</sup>-2Br] (ber. für C<sub>60</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1020.87)



**N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-5,6:11,12-dibenzocoronon-2,3:8,9-tetracarbonsäurediimid (93)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.4 werden 100 mg (0.098 mmol) N,N'-Bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,7-di-(2''-bromphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**96**), 60 mg (0.392 mmol) DBU und 15 mg (0.020 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 3 ml trockenem Dimethylacetamid 18 Stunden bei 160 °C umgesetzt. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 39 mg (0.045 mmol) gelber Feststoff (46.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.72 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (700 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 10.66 (s, 4H); 9.56 (m, 4H); 8.22 (m, 4H); 7.53 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 2H); 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H); 2.99 (sept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 4H); 1.26 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 24H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (175 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 164.77 (C=O); 146.39 (q); 131.67 (q); 130.12 (q); 129.76 (t); 129.68 (t); 129.35 (q); 125.24 (q); 125.22 (q); 124.96 (t); 124.87 (t); 124.31 (t); 124.01 (q); 122.72 (q); 29.73 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.29 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 432 nm (10000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 460 nm (32000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 494 nm (66000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Chloroform, Anregung: 430 nm)**

λ<sub>max</sub> = 505 nm

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2962, 2927, 2869, 1698, 1663, 1655, 1581, 1541, 1459, 1363, 1351, 1278, 1214, 1175

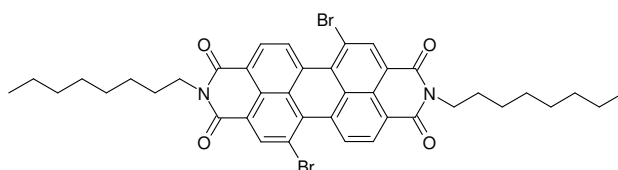
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z = 859.2$  (100 %) [ $M^+$ ];  $429.3$  (23 %) [ $M^{2+}$ ] (ber. für  $C_{60}H_{46}N_2O_4$ : 859.05)

**Elementaranalyse:**

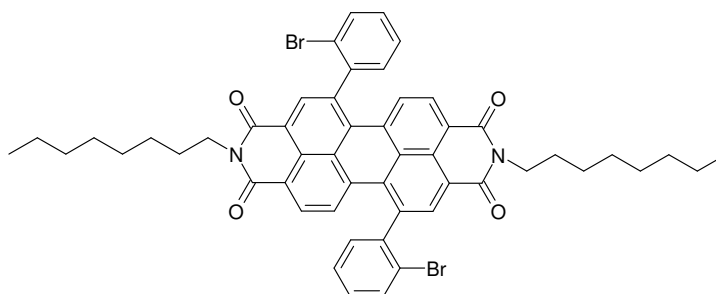
ber.: 83.89 % C; 5.40 % H; 3.26 % N

gef.: 83.66 % C; 5.38 % H 3.12 % N

**N,N'-Bis-octyl-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (97)**

10 g (18.178 mmol) 1,7-Dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid (**16a**), 7.1 g (54.932 mmol) *n*-Octylamin und 6 ml Eisessig werden in 450 ml N-Methylpyrrolidon suspendiert und zwölf Stunden bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 1 l wässrige Salzsäure gegeben und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>5</sup>

**N,N'-Bis-octyl-1,7-di-(2''-bromphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (98)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 300 mg (0.388 mmol) N,N'-Bis-octyl-1,7-diphenyl-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**97**), 170 mg (0.854 mmol) 2-

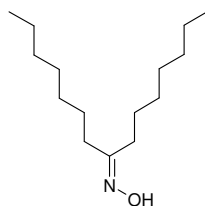
Bromphenylboronsäure und 50 mg (0.043 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 50 ml Toluol, 1 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung zwölf Stunden bei 75 °C gerührt. Das Rohgemisch wird in Dichlormethan gelöst und einer kurzen Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen. Das dabei isolierte Produkt enthält einfach und zweifach debromiertes Produkt als Verunreinigen, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennen lassen.

**Ausbeute:** 155 mg (0.168 mmol) roter Feststoff (43.2 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.51 (Dichlormethan)

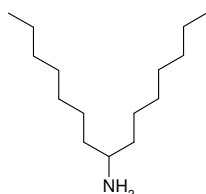
**FD-MS-Spektrum (8 kV):** m/z = 924.8 (100 %) [M<sup>+</sup>]; 848.7 (15 %) [M<sup>+</sup>-Br]; 766.6 (22 %) [M<sup>+</sup>-2Br] (ber. für C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 924.78)

### 1-Heptyloctanonoxim (104)



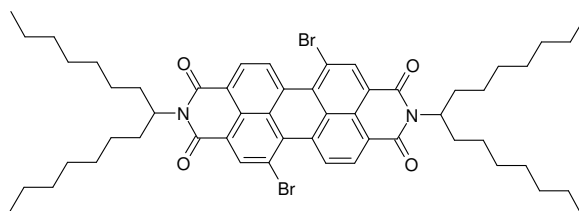
22.6 g (0.1 mol) 8-Pentadecanon (**103**) und 15.3 g (0.22 mol) Hydroxylaminhydrochlorid werden in 400 ml Methanol gegeben und mit einer Lösung aus 15.3 g (0.275 mol) Kaliumhydroxid in 40 ml Wasser versetzt. Nach 48-stündigem Rühren unter Rückfluss wird das Produkt mit *tert.*-Butylmethylether extrahiert, die organische Phase über Magnesium getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>7</sup>

**1-Heptyloctylamin (105)**

23 g (95 mmol) 1-Heptyloctanonoxim (**104**) werden zu 120 ml (400 mmol) einer 65%igen Lösung von Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)-dihydroaluminat in Toluol bei 140 °C zugetropft. Nach vier Stunden Reaktionszeit wird das Gemisch eisgekühlt und tropfenweise mit 100 ml 20%iger Schwefelsäure versetzt. Der Ansatz wird am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit 100 ml 50%iger Natronlauge alkalisch gestellt und kurz aufgekocht. Das Produkt scheidet sich als organische Phase ab und wird mit Hilfe eines Scheidetrichters isoliert.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>7</sup>

**N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (100)**

500 mg (0.909 mmol) 1,7-Dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid (**16a**) werden mit 750 mg (3.298 mmol) 1-Heptyloctylamin in 50 ml NMP bei 150 °C gerührt. Nach vier Stunden lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und gibt ihn anschließend auf 400 ml verdünnte Salzsäure. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der so erhaltene schwarze Feststoff wird an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan 3/2 chromatographiert.

**Ausbeute:** 340 mg (0.351 mmol) roter Feststoff (38.6 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.80 (Petrolether/Dichlormethan 3/2)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):**

δ [ppm]: 9.53 (s, 1H); 9.50 (s, 1H); 8.89 (s<sub>b</sub>, 2H); 8.66 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H); 5.20 – 5.12 (m, 2H); 2.25 – 2.20 (m, 4H); 1.86 – 1.80 (m, 4H); 1.28 – 1.22 (m, 40H); 0.85 – 0.81 (m, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):**

δ [ppm]: 162.55 (C=O); 138.21; 137.13; 132.86; 132.66; 131.52; 130.10; 129.28; 128.48; 127.18; 120.61; 54.75 (CH); 41.08 (CH<sub>2</sub>); 31.77 (CH<sub>2</sub>); 29.44 (CH<sub>2</sub>); 29.18 (CH<sub>2</sub>); 26.85 (CH<sub>2</sub>); 22.59 (CH<sub>2</sub>); 13.79 (CH<sub>3</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

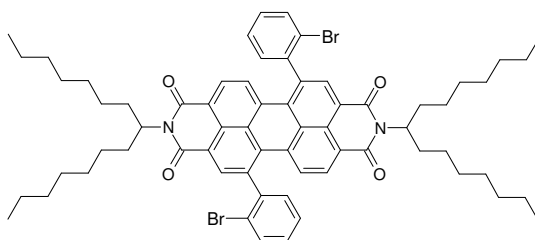
λ<sub>max</sub> (ε) = 390 nm (6000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 460 nm (15000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 490 nm (37000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 526 nm (55000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2956, 2925, 2854, 1703, 1660, 1589, 1381, 1329, 1240, 810, 748

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 971.3 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>54</sub>H<sub>68</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 968.96)

**N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-1,7-di-(2''-bromphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (101)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 600 mg (0.619 mmol) N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**100**), 250 mg (1.238 mmol) 2-Bromphenylboronsäure und 72 mg (0.062 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 50 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung zwei Tage bei 75 °C gerührt. Das Rohgemisch wird in Petrolether/Dichlormethan 3/2 gelöst und einer kurzen Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen. Das dabei isolierte Produkt enthält einfach und zweifach

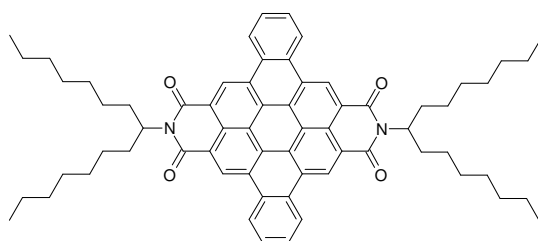
debromiertes Produkt als Verunreinigen, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennen lassen. Das Gemisch wird daher wie erhalten weiter verwendet.

**Ausbeute:** 600 mg (0.535 mmol) roter Feststoff (86.4 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.86 (Toluol)

**FD-MS-Spektrum (8 kV):** m/z = 1119.3 (100 %) [M<sup>+</sup>]; 1042.8 (24 %) [M<sup>+</sup>-Br] 966.6 (19 %) [M<sup>+</sup>-2Br] (ber. für C<sub>66</sub>H<sub>76</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1121.16)

**N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-5,6:11,12-dibenzocoronon-2,3:8,9-tetracarbonsäure-diiimid (102)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.4 werden 80 mg (0.071 mmol) N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-1,7-di-(2''-bromphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**101**), 43 mg (0.284 mmol) DBU und 10 mg (0.014 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 3 ml trockenem Dimethylacetamid 18 Stunden bei 160 °C umgesetzt. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Toluol chromatographiert.

**Ausbeute:** 44 mg (0.046 mmol) gelber Feststoff (64.6 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.90 (Toluol)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K):**

δ = 9.78 (s, 4H); 9.06 (m, 4H); 8.16 (m, 4H); 5.36 (quint, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H); 2.54 – 2.44 (m, 4H); 2.23 – 2.14 (m, 4H); 1.55 – 1.30 (m, 40H); 0.84 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K):**

δ = 165.00 (C=O); 129.59; 129.17; 128.37; 124.67; 124.14; 123.86; 122.51; 122.35; 106.90; 55.67 (CH); 33.08 (CH<sub>2</sub>); 32.06 (CH<sub>2</sub>); 29.96 (CH<sub>2</sub>); 29.44 (CH<sub>2</sub>); 27.56 (CH<sub>2</sub>); 22.77 (CH<sub>2</sub>); 14.16 (CH<sub>3</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 334 nm (42000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 350 nm (78000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 431 nm (12000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);  
459 nm (33000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 493 nm (65000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Chloroform, Anregung: 430 nm)**

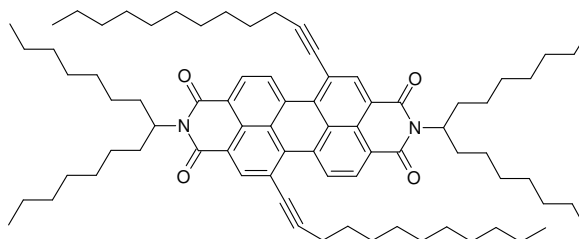
$\lambda_{\max}$  = 503 nm

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2956, 2926, 2854, 1703, 1660, 1606, 1437, 1315, 810, 741

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z$  = 957.6 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>66</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 959.34)

**N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-1,7-di-(dodec-1-ynyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimid (106)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.1 werden 200 mg (0.206 mmol) N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (**100**), 140 mg (0.824 mmol) Dodec-1-in, 25 mg (0.021 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 6 mg (0.020 mmol) Triphenylphosphin und 4 mg (0.020 mmol) Kupferiodid in einer Mischung von 20 ml Triethylamin und 20 ml absolutem THF bei 80 °C 16 Stunden. Unter diesen Bedingungen findet bereits teilweise eine Cyclisierung zum Coronen statt, welches sich säulenchromatographisch schlecht abtrennen lässt. Für analytische Zwecke wird das Rohprodukt an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 3/1 sorgfältig chromatographiert, zur weiteren Umsetzung zum Coronen reicht eine schnelle Chromatographie mit Pentan/Dichlormethan 3/1.

**Ausbeute:** 150 mg (0.132 mmol) roter Feststoff (64.2 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.39 (Pentan/Dichlormethan 3/1)

**$^1\text{H-NMR-Spektrum (300 MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4, 373 \text{ K):}$**

$\delta$  [ppm]: 10.13 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H); 8.72 (s, 2H); 8.60 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H); 5.12 (sept,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ , 2H); 2.63 (t,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H); 2.22 – 2.17 (m, 4H); 1.89 – 1.74 (m, 8H); 1.58 – 1.53 (m, 4H); 1.26 – 1.22 (m, 64H); 0.84 – 0.79 (m, 18H)

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75 MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4, 373 \text{ K, Spinechoexperiment):}$**

$\delta$  [ppm]: 164.11 (C=O); 138.34 (t); 134.44 (q); 134.00 (q); 130.49 (t); 127.97 (q); 127.85 (q); 127.18 (t); 123.66 (q); 122.71 (q); 121.28 (q); 102.06 (q); 82.82 (q); 55.18 (CH); 32.77 (CH<sub>2</sub>); 32.03 (CH<sub>2</sub>); 31.96 (CH<sub>2</sub>); 29.73 (CH<sub>2</sub>); 29.67 (CH<sub>2</sub>); 29.43 (CH<sub>2</sub>); 29.40 (CH<sub>2</sub>); 29.33 (CH<sub>2</sub>); 29.29 (CH<sub>2</sub>); 28.61 (CH<sub>2</sub>); 27.19 (CH<sub>2</sub>); 22.76 (CH<sub>2</sub>); 22.70 (CH<sub>2</sub>); 20.52 (CH<sub>2</sub>); 14.12 (CH<sub>3</sub>); 14.09 (CH<sub>3</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 413 \text{ nm (7000 M}^{-1} \text{ cm}^{-1}); 477 \text{ nm (13000 M}^{-1} \text{ cm}^{-1}); 512 \text{ nm (28000 M}^{-1} \text{ cm}^{-1}); 553 \text{ nm (48000 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2958, 2925, 2856, 2214, 1699, 1657, 1601, 1589, 1466, 1410, 1342, 1327, 1259, 1246, 812, 756, 706

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z = 1139.7 (100 \%) [\text{M}^+]$  (ber. für C<sub>78</sub>H<sub>110</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1139.76)

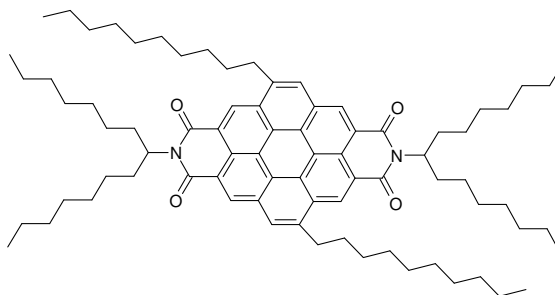
**Elementaranalyse:**

ber.: 82.20 % C; 9.73 % H; 2.46 % N

gef.: 81.85 % C; 9.62 % H 2.43 % N



**N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-5,11-di-(dodec-1-ynyl)-coronen-2,3:8,9-tetracarbonsäure-diimid (107)**



100 mg (0.088 mmol) N,N'-Bis-(1'-heptyloctyl)-1,7-di-(dodec-1-ynyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**106**) werden in 30 ml Toluol gelöst, und die Lösung wird durch einen Argonstrom von Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 0.1 ml DBU wird der Ansatz auf 110 °C erhitzt und für 20 Stunden gerührt. Nach dieser Reaktionszeit lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit 300 ml verdünnter Salzsäure und trennt die organische Phase aus dieser Mischung ab. Die Toluolphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether 1/3 chromatographiert.

**Ausbeute:** 40 mg (0.035 mmol) gelber Feststoff (39.8 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.82 (Petrolether/Dichlormethan 3/1)

**Schmelzpunkt (DSC):** T<sub>i</sub> = 285 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K):**

δ [ppm]: 10.14 (s, 2H); 9.88 (s, 2H); 8.96 (s, 2H); 5.40 (sept, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H); 3.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H); 2.47 – 2.36 (m, 4H); 2.23 – 2.18 (m, 4H); 2.09 – 2.02 (m, 4H); 1.71 – 1.66 (m, 4H); 1.48 – 1.21 (m, 64H); 0.87 – 0.76 (m, 18H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 142.09 (C=O); 130.46 (t); 130.20 (q); 129.64 (q); 128.58 (t); 127.16 (q); 126.75 (t); 124.36 (q); 123.16 (q); 123.03 (q); 122.58 (q); 122.35 (q); 121.71 (q); 55.59 (CH); 34.06 (CH<sub>2</sub>); 33.09 (CH<sub>2</sub>); 32.04 (CH<sub>2</sub>); 31.97 (CH<sub>2</sub>); 31.70 (CH<sub>2</sub>); 30.02 (CH<sub>2</sub>); 29.77 (CH<sub>2</sub>); 29.43 (CH<sub>2</sub>); 29.34 (CH<sub>2</sub>); 27.41 (CH<sub>2</sub>); 22.76 (CH<sub>2</sub>); 22.69 (CH<sub>2</sub>); 14.13 (CH<sub>3</sub>); 14.07 (CH<sub>3</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 334 nm (70000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 337 nm (70000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 382 nm (8000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 404 nm (28000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 429 nm (58000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 477 nm (10000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 511 nm (18000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Chloroform, Anregung: 475 nm)**

$\lambda_{\max}$  = 515 nm

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2960, 2927, 2856, 1703, 1660, 1606, 1469, 1335, 926, 810

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z$  = 1139.8 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>78</sub>H<sub>110</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1139.76)

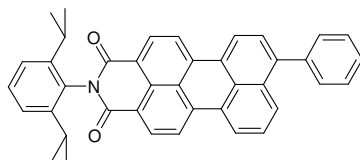
**Elementaranalyse:**

ber.: 82.20 % C; 9.73 % H; 2.46 % N

gef.: 82.23 % C; 9.85 % H 2.39 % N

**9.3.2.3 Versuchsbeschreibungen zu Kapitel 5**

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-phenyl-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid(115)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 500 mg (0.576 mmol) N-(2',6'-diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**60**), 211 mg (1.728 mmol) Phenylboronsäure und 100 mg (0.086 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 50 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung über Nacht bei 80 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 427 mg (0.766 mmol) roter Feststoff (85.9 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

$\delta$  = 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H); 8.50 – 8.41 (m, 4H); 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1H); 7.62 – 7.49 (m, 8H); 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H); 2.78 (sept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H); 1.16 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H); 1.15 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

$\delta$  = 164.43 (C=O); 146.54 (q); 143.86 (q); 140.23 (q); 138.12 (q); 137.91 (q); 132.94 (q); 132.20 (t); 132.17 (t); 132.05 (q); 130.92 (q); 130.40 (t); 129.79 (t); 129.65 (t); 129.60 (q); 128.95 (t); 128.74 (q); 128.65 (t); 128.37 (t); 127.35 (t); 127.23 (q); 124.44 (t); 124.38 (t); 124.05 (t); 121.29 (q); 121.18 (q); 120.73 (t); 120.47 (t); 29.49 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.11 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 497 nm (39000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 519 nm (38000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2964, 2931, 2870, 1701, 1697, 1662, 1593, 1578, 1572, 1358, 1296, 1246, 841, 812, 756, 702

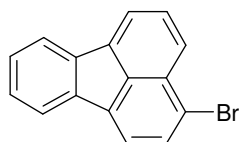
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z$  = 557.5 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>: 557.70)

**Elementaranalyse:**

ber.: 86.15 % C; 5.60 % H; 2.51 % N

gef.: 85.85 % C; 5.61 % H 2.25 % N

**3-Bromfluoranthen (118)**

10 g (49.441 mmol) Fluoranthen (**117**) werden in 300 ml Essigsäure suspendiert und mit 8.7 g (54.385 mmol) Brom versetzt. Die Mischung wird bei 50°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach vier Stunden lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur

abkühlen und leitet zehn Minuten Druckluft durch die Lösung, um überschüssiges Brom zu vertreiben. Der Ansatz wird auf 1 l Wasser gegeben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Vakuumlinie getrocknet.

**Ausbeute:** 13.74 g (48.871 mmol) gelber Feststoff (98.8 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.53 (Petrolether)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 8.01 – 7.95 (m, 2H); 7.91 – 7.83 (m, 3H); 7.76 – 7.68 (m, 2H); 7.41 – 7.38 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 139.41; 139.05; 137.62; 137.13; 131.62; 129.59; 128.34; 126.16; 122.06; 121.98; 121.88; 121.26; 121.16

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3072, 1656, 1450, 1439, 1416, 843, 777, 754

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

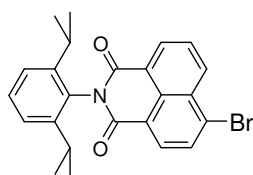
m/z = 282.2 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>Br: 281.15)

**Elementaranalyse:**

ber.: 68.35 % C; 3.23 % H

gef.: 67.11 % C; 3.19 % H

### **N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-brom-1,8-naphthalin-dicarbonsäuremonoimid (120)**

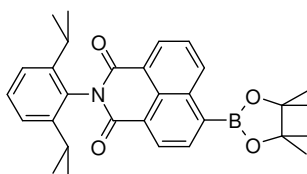


10 g (0.023 mol) 4-Brom-1,8-naphthalin-dicarbonsäuremonoanhydrid (**119**), 5.8 g (0.033 mol) 2,5-Diisopropylanilin und 3.2 g (0.017 mol) Zinkacetat werden in 20 ml trockenem N-Methylpyrrolidon gelöst und mit einem KPG-Rührer bei 195 °C unter Verwendung eines Wasserabscheiders gerührt. Nach zwei Stunden lässt man den

Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht mit wenig NMP nach. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

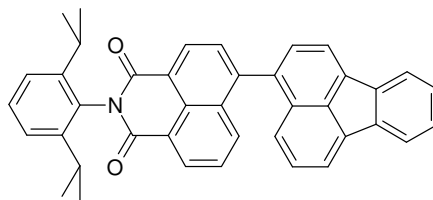
Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>8</sup>

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid (121)**



In einem Schlenkcolben werden 1.4 g (3.208 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-brom-1,8-naphthalin-dicarbonsäuremonoimid (**120**), 1.02 g (4.010 mmol) Bispinacolatodiboron, 820 mg (8.341 mmol) Kaliumacetat und 130 mg (0.161 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 150 ml Dioxan gelöst. Nach sorgfältigem Inertisieren durch mehrmaliges Entgasen und Fluten mit Argon lässt man den Ansatz 16 Stunden unter Lichtausschluss bei 80 °C reagieren, entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum und unterzieht das Rohprodukt einer kurzen und schnellen Säulenchromatographie mit Dichlormethan/Pentan 4/1 an Kieselgel. Das dabei isolierte Produkt enthält debromiertes Naphthalinmonoimid und homogegekuppeltes Naphthalinmonoimid als Verunreinigungen. Eine sorgfältige Aufreinigung ist unter Ausbeuteverlusten möglich.

Die analytischen Daten einer geringen Menge des sorgfältig aufgereinigten Produktes stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>9</sup>

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-(3-fluoranthenyl)-1,8-naphthalin-dicarbonsäuremonoimid (122)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 200 mg (0.711 mmol) 3-Bromfluoranthen (**118**), N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-naphthalin-3,4-dicarbonsäuremonoimid (**121**) und 50 mg (0.043 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 50 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung zwölf Stunden bei 75°C umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 170 mg (0.305 mmol) hellgelber Feststoff (42.9 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.84 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 8.77 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H); 8.67 (dd, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1H); 8.15 – 7.99 (m, 5H); 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H); 7.75 – 7.65 (m, 2H); 7.60 – 7.36 (m, 7H); 2.83 (sept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 4H); 1.20 – 1.15 (m, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (175 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 164.81 (C=O); 164.66 (C=O); 146.52 (q); 145.24 (q); 139.99 (q); 139.36 (q); 138.11 (q); 137.65 (q); 136.69 (q); 133.80 (t); 132.85 (q); 132.07 (q); 132.00 (t); 131.82 (q); 131.24 (t); 130.44 (t); 129.90 (t); 129.76 (t); 129.53 (q); 129.13 (t); 128.49 (t); 128.36 (t); 127.34 (t); 125.55 (t); 124.41 (t); 123.24 (q); 122.68 (q); 122.20 (t); 122.15 (t); 120.94 (t); 120.18 (t); 29.52 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.09 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

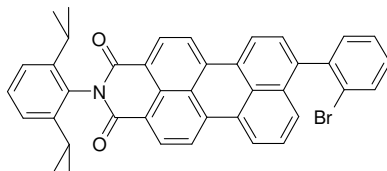
**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3070, 2964, 2931, 2870, 1705, 1668, 1587, 1450, 1362, 1238, 1194, 839, 781, 760, 725

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 558.1 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>: 557.70)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(2-bromphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (123)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 1 g (1.780 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**60**), 715 mg (3.560 mmol) 2-Bromphenylboronsäure und 205 mg (0.177 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 75 ml Toluol, 5 ml Ethanol und 25 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung vier Stunden bei 75 °C umgesetzt. Das Rohgemisch wird in Dichlormethan gelöst und einer kurzen Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen. Das dabei isolierte Produkt enthält debromiertes Produkt als Verunreinigung, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennen lässt. Das Gemisch wird daher wie erhalten weiter verwendet.

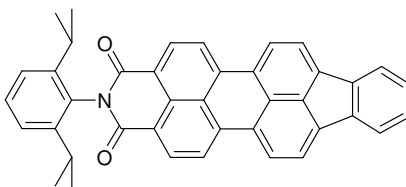
**Ausbeute:** 620 mg (0.974 mmol) roter Feststoff (54.7 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.82 (Dichlormethan)

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 637.5 (100 %) [M<sup>+</sup>]; 559.5 (10 %) [M<sup>+</sup>-Br] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>BrNO<sub>2</sub>: 636.59)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-indeno[1'',2'',3''-I,m]-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (116)**



Analog der Vorschrift 9.3.1.4 werden 1 g (1.571 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(2-bromphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**123**), 480 mg (3.142 mmol) DBU und 110 mg (0.157 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 30 ml

trockenem Dimethylacetamid 16 Stunden bei 160 °C umgesetzt. Das Rohgemisch wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 252 mg (0.453 mmol) violetter Feststoff (28.9 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.69 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K):**

δ = 8.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H); 8.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H); 8.31 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H); 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H); 7.82 (m, 2H); 7.41 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 7.2 Hz, 1H); 7.35 (m, 2H); 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H); 2.75 (sept, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H); 1.16 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K, Spinechoexperiment):**

δ = 163.92 (C=O); 146.18 (q); 139.55 (q); 139.06 (q); 136.63 (q); 133.49 (q); 131.88 (t); 131.68 (q); 130.85 (q); 129.87 (q); 129.36 (t); 128.70 (t); 126.92 (q); 125.62 (q); 124.44 (t); 124.07 (t); 122.54 (t); 122.42 (q); 121.65 (t); 121.50 (t); 29.48 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.16 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 477 nm (21000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 506 nm (47000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 542 nm (65000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Chloroform, Anregung bei 475 nm):**

λ<sub>max</sub> = 565 nm

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2961, 2928, 2869, 1712, 1672, 1607, 1467, 1437, 1383, 1324, 1253, 1214, 1193

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 554.8 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>: 555.68)

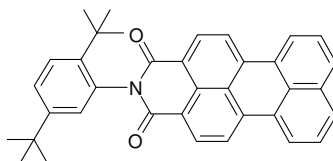
**Elementaranalyse:**

ber.: 86.46 % C; 5.26 % H; 2.52 % N

gef.: 84.78 % C; 5.36 % H 2.35 % N

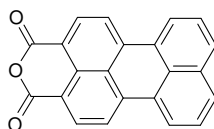
**Anmerkung:** Bei der Verbrennung von Verbindungen mit einem hohen Kohlenstoffanteil kann es zu einer nicht vollständigen Verbrennung des Materials kommen, dem sogenannten Rußen. Dadurch ist der gemessene Anteil an Kohlenstoff geringer als der reale Gehalt.



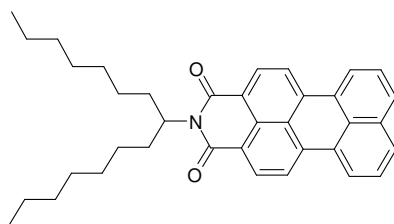
**N-(2',5'-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (124)**

21.7 g (0.055 mol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (**11**), 25.0 g (0.122 mol) 2,5-Di-*tert.*-butylanilin, 9.2 g (0.050 mol) Zinkacetat und 10.9 g (0.063 mol) N,N-Dibutylethanolamin werden in 45 ml Chinolin gelöst und mit einem KPG-Rührer bei 205 °C unter Verwendung eines Wasserabscheiders gerührt. Nach 30 Stunden lässt man den Ansatz auf 80 °C abkühlen, verdünnt mit 75 ml Ethanol und filtriert nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>10</sup>

**3,4-Perylen-dicarbonsäuremonoanhydrid (125)<sup>11</sup>**

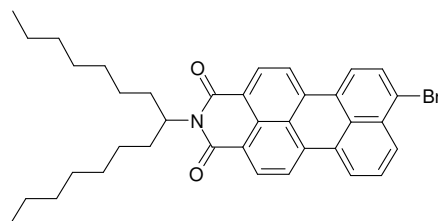
15.3 g (0.030 mol) N-(2',5'-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**124**) und 42 g Kaliumhydroxid werden in 1.4 l Isopropanol bei 80 °C gerührt. Nach 16 Stunden lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt das Gemisch langsam auf 2 l kalte konz. Salzsäure. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in der Folgereaktion ohne weitere Reinigung umgesetzt.

**N-(1'-Heptyloctyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (126)**

5 g (0.016 mol) 3,4-Perylen-dicarbonsäuremonoanhydrid (**125**) und 8 g (0.035 mol) 1-Heptyloctylamin werden in 40 ml Chinolin bei 160 °C gerührt. Nach 16 Stunden gibt man den abgekühlten Ansatz auf 800 ml halbkonz. Salzsäure, saugt den entstandenen Niederschlag ab und trocknet an der Vakuumlinie. Das Rohgemisch wird an Kieselgel mit Toluol chromatographiert.

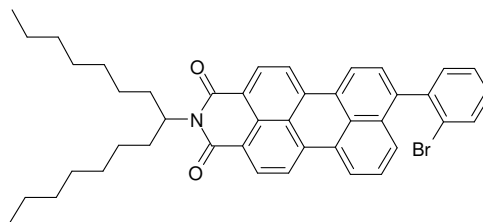
Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>12</sup>

**Schmelzpunkt (DSC):**  $T_i = 156 \text{ °C}$

**N-(1'-Heptyloctyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (127)**

1 g (1.881 mmol) N-(1'-Heptyloctyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**126**) werden in 15 ml Essigsäure suspendiert. Nach 20 Minuten Rühren versetzt man den Ansatz mit 20 mg (0.079 mmol) Iod und 1.2 g (7.509 mmol) Brom. Nach 4 Stunden Rühren unter Lichtausschluss versetzt man den Ansatz mit 15 ml Methanol und lässt offen über Nacht nachrühren. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>12</sup>

**N-(1'-Heptyloctyl)-9-(2-bromphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (128)**

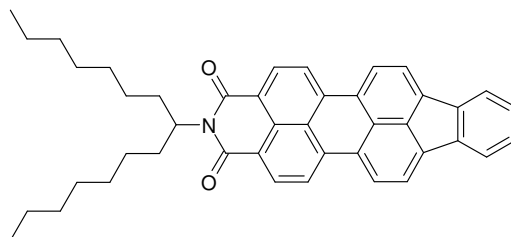
Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 200 mg (0.328 mmol) N-(1'-Heptyloctyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (**127**), 73 mg (0.361 mmol) 2-Bromphenylboronsäure und 21 mg (0.018 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 50 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung drei Stunden bei 75 °C umgesetzt. Das Rohgemisch wird in Dichlormethan gelöst und einer kurzen Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen. Das dabei isolierte Produkt enthält debromiertes Produkt als Verunreinigung, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennen lässt. Das Gemisch wird daher wie erhalten weiter verwendet.

**Ausbeute:** 190 mg (0.277 mmol) roter Feststoff (84.4 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.73 (Toluol)

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 685.5 (100 %) [M<sup>+</sup>]; 607.2 (48 %) [M<sup>+</sup>-Br] (ber. für C<sub>43</sub>H<sub>44</sub>BrNO<sub>2</sub>: 686.74)

**N-(1'-Heptyloctyl)-indeno[1'',2'',3''-I,m]-3,4-perylen-dicarbonsäuremonoimid (129)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.4 werden 230 mg (0.335 mmol) N-(1-Heptyloctyl)-9-(2-bromphenyl)-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (**128**), 100 mg (0.670 mmol) DBU und 25 mg (0.034 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 10 ml trockenem

Dimethylacetamid 16 Stunden bei 160 °C umgesetzt. Das Rohgemisch wird an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan 3/2 chromatographiert.

**Ausbeute:** 120 mg (0.198 mmol) violetter Feststoff (59.1 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (Petrolether/Dichlormethan 3/2)

**Schmelzpunkt (DSC):** T<sub>m</sub> = 203 °C, T<sub>i</sub> = 219 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 393 K):**

δ [ppm]: 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H); 8.44 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H); 8.38 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H); 7.94 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H); 7.85 (m, 2H); 7.37 (m, 2H); 5.13 (m, 1H); 2.20 (m, 2H); 2.03 (m, 2H); 1.38 – 1.22 (m, 20H); 0.83 – 0.80 (m, 6H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 393 K):**

δ [ppm]: 164.55 (C=O); 139.59; 138.89; 136.04; 133.55; 130.34; 130.05; 128.61; 126.63; 125.71; 124.31; 124.08; 122.88; 121.55; 121.33; 120.78; 54.92 (CH); 32.89 (CH<sub>2</sub>); 31.95 (CH<sub>2</sub>); 29.69 (CH<sub>2</sub>); 29.29 (CH<sub>2</sub>); 27.25 (CH<sub>2</sub>); 22.67 (CH<sub>2</sub>); 14.04 (CH<sub>3</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

λ<sub>max</sub> (ε) = 473 nm (19000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 503 nm (44000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 540 nm (60000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Chloroform, Anregung bei 500 nm):**

λ<sub>max</sub> = 567 nm

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2956, 2925, 2856, 1691, 1655, 1585, 1460, 1439, 1350, 1240, 1167, 820, 808, 743

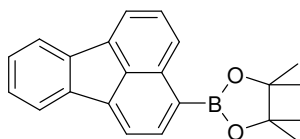
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 603.5 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>2</sub>: 605.83)

**Elementaranalyse:**

ber.: 85.25 % C; 7.15 % H; 2.31 % N

gef.: 85.28 % C; 7.05 % H; 2.32 % N

**3-(4'',4'',5'',5''-Tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-fluoranthen (132)**

In einem Schlenkcolben werden 5 g (17.784 mmol) 3-Bromfluoranthen (**118**), 5.64 g (22.230 mmol) Bispinacolatodiboron, 4.54 g (46.238 mmol) Kaliumacetat und 725 mg (0.889 mmol) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 300 ml Dioxan gelöst. Nach sorgfältigem Inertisieren durch mehrmaliges Entgasen und Fluten mit Argon lässt man den Ansatz 16 Stunden unter Lichtausschluss bei 80 °C reagieren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und unterzieht das Rohprodukt einer kurzen und schnellen Säulenchromatographie mit Dichlormethan/Petrolether 1/1 an Kieselgel. Das dabei isolierte Produkt enthält geringe Mengen des debromierten Fluoranthens als Verunreinigung. Für analytische Zwecke wird ein kleiner Teil sorgfältig durch Säulenchromatographie mit Dichlormethan/Petrolether 1/1 an Kieselgel gereinigt.

**Ausbeute:** 4.7 g (14.320 mmol) hellgelber Feststoff (80.5 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.74 (Dichlormethan/Petrolether 1/1)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 8.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H); 8.20 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1H); 7.99 – 7.90 (m, 4H); 7.66 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H); 7.42 – 7.38 (m, 2H); 1.44 (s, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 140.08; 139.32; 137.62; 134.07; 133.68; 128.56; 128.54; 128.49; 127.82; 127.45; 122.80; 122.21; 121.72; 120.37; 119.62; 84.20; 25.14 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3059, 2981, 2933, 1612, 1491, 1450, 1340, 1296, 1146, 1115, 858, 779, 756

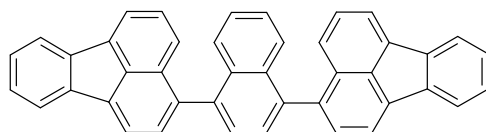
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 328.0 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>2</sub>: 328.22)

**Elementaranalyse:**

ber.: 80.51 % C; 6.45 % H

gef.: 80.64 % C; 6.44 % H

**1,4-Di-(3-fluorethenyl)-naphthalin (134)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 3 g (9.140 mmol) 3-(4'',4'',5'',5''-Tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-fluoranthren (**132**), 1.05 g (3.655 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin (**133**) und 527 mg (0.456 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 300 ml Toluol, 8 ml Ethanol und 100 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung bei 75 °C 20 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan 5/1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 1.73 g (3.272 mmol) hellgelber Feststoff (89.5 %)

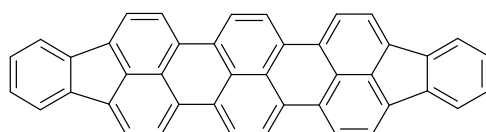
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.53 (Petrolether/Dichlormethan 5/1)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 293 K):**

δ [ppm]: 8.16 – 8.14 (m, 2H); 8.02 – 8.00 (m, 6H); 7.81 – 7.75 (m, 2H); 7.71 – 7.69 (m, 4H); 7.56 – 7.50 (m, 4H); 7.40 – 7.74 (m, 4H); 7.31 – 7.30 (m, 2H)

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 528.2 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>: 528.66)

**Diindeno[1,2,3-c,d-1',2',3'-p,q]-terrylen (135)**

500 mg (0.946 mmol) 1,4-Di-(3-fluorethenyl)-naphthalin (**134**) werden in 300 ml Chlorbenzol suspendiert und auf 80 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 1.9 g (14.187 mmol) Aluminiumtrichlorid in Chlorbenzol wird der Ansatz über Nacht unter Argon gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man den Ansatz auf 500 ml Methanol und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Dieser wird anschließend einer mehrstündigen Soxhletextraktion mit Dichlormethan unterzogen.

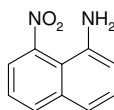
**Ausbeute:** 260 mg (0.496 mmol) blauer Feststoff (52.4 %)

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z = 524(100 \%) [M^+]$  (ber. für  $C_{42}H_{20}$ : 524.63)

### 9.3.2.3 Versuchsbeschreibungen zu Kapitel 6

#### 1-Amino-8-nitronaphthalin (143)



3 g (13.751 mmol) 1,8-Dinitronaphthalin (**138**) werden in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 2 Spatelspitzen Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoff gerührt. Nach vier Stunden wird der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 500 mg (2.657 mmol) gelber Feststoff (19.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.72 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

$\delta = 7.92$  (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H);  $7.57$  (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H);  $7.40 - 7.34$  (m, 3H);  $6.90$  (dd,  $^3J = 6.9$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H);  $4.01$  (s, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

$\delta = 141.13, 136.30, 133.65, 128.46, 125.64, 124.46, 122.62, 120.81, 116.83, 115.43$

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 3417, 3352, 1632, 1508, 1365, 1348, 822, 752

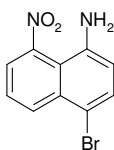
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z = 188.4$  (100 %) [ $M^+$ ] (ber. für  $C_{10}H_8N_2O_2$ : 188.19)

**Elementaranalyse:**

ber.: 63.83 % C; 4.28 % H; 14.89 % N

gef.: 64.66 % C; 4.44 % H 14.17 % N

**1-Amino-4-bromo-8-nitronaphthalin (144)**

400 mg (2.126 mmol) 1-Amino-8-nitronaphthalin (**143**) werden in 50 ml Chloroform gelöst und bei 0°C mit 400 mg (2.551 mmol) Brom versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird überschüssiges Brom durch Einleiten von Stickstoff entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird mit Wasser gerührt, mit verdünnter Kalilauge basisch gestellt und die Mischung mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel erneut entfernt und der so erhaltene Feststoff an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether 1/1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 280 mg (1.048 mmol) gelber Feststoff (49.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.69 (Dichlormethan/Petrolether 1/1)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ = 8.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H); 7.74 – 7.68 (m, 2H); 7.59 (t, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H); 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H); 3.95 (s, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ = 148.31, 141.20, 133.75, 132.49, 132.44, 126.03, 123.03, 117.07, 116.85, 113.38

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

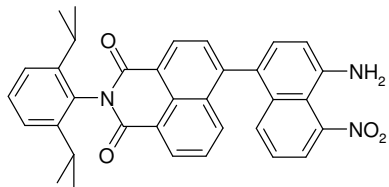
ν [cm<sup>-1</sup>]: 3415, 3342, 3255, 1655, 1504, 1454, 1333, 831, 750

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 266.0 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 267.08)



**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-(4-amino-5-nitro-naphthalin)-1,8-naphthalin-dicarbonsäuremonoimid (145)**

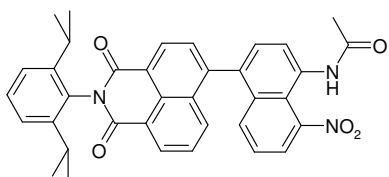


Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 272 mg (0.561 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid (**121**), 100 mg (0.374 mmol) 1-Amino-4-bromo-8-nitronaphthalin (**144**) und 35 mg (0.030 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 20 ml Toluol, 1 ml Ethanol und 5 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung über Nacht bei 80 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 95 mg (0.175 mmol) gelber Feststoff (46.7 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (Dichlormethan)

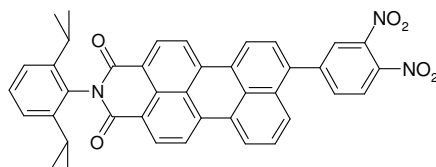
**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-(4-aminoacetyl-5-nitro-naphthalin)-1,8-naphthalin-dicarbonsäuremonoimid (148)**



25 mg (0.046 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-4-(4-amino-5-nitro-naphthalin)-1,8-naphthalin-dicarbonsäuremonoimid (**145**) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 10 mg (0.097 mmol) Acetanhydrid versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 4/1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 15 mg (0.026 mmol) gelber Feststoff (55.7 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.58 (Dichlormethan/Essigester 4/1)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((3'',4''-dinitro)-phenyl)-3,4-peryldicarbonsäuremonoimid (152)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 700 mg (1.152 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-3,4-peryldicarbonsäuremonoimid (**61**), 427 mg (1.728 mmol) 1-Brom-3,4-dinitrobenzol und 200 mg (0.173 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 75 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung über Nacht bei 80 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 560 mg (0.865 mmol) roter Feststoff (75.1 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.51 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

$\delta$  = 8.67 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 2H); 8.61 – 8.56 (m, 4H); 8.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H); 8.15 (t, J = 8.4 Hz, 1H); 7.98 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz; 1H); 7.86 – 7.83 (m, 2H); 7.54 (t, J = 8.2 Hz, 1H); 7.35 (d, J = 7.4 Hz, 2H); 2.76 (sept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H); 1.14 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

$\delta$  = 164.40 (C=O); 164.32 (C=O); 146.79 (q); 146.51 (q); 142.79 (q); 140.92 (q); 137.51 (q); 137.06 (q); 136.53 (q); 135.15 (t); 132.33 (q); 132.23 (q); 131.86 (q); 131.08 (t); 130.84 (q); 130.28 (t); 129.73 (t); 129.10 (q); 128.57 (q); 127.87 (q); 127.30 (t); 126.82 (t); 126.08 (t); 124.82 (t); 124.41 (q); 123.66 (t); 121.45 (t); 120.90 (t); 120.45 (t); 119.00 (t); 118.30; 29.49 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.09 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 496 nm (37000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 518 nm (39000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

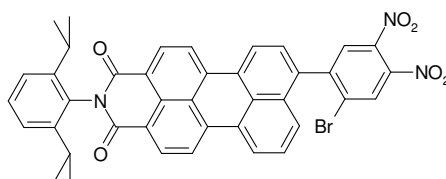
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 647.5 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 647.69)

**Elementaranalyse:**

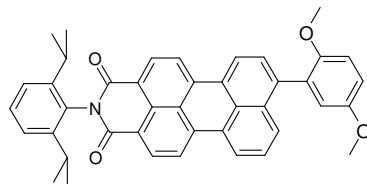
ber.: 74.18 % C; 4.51 % H; 6.49 % N

gef.: 74.02 % C; 4.52 % H 6.37 % N

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(2''-brom-4'',5''-dinitrophenyl)-3,4-perylendicarbon-säuremonoimid (153)**

Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 780 mg (1.392 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-3,4-perylen-dicarbon-säuremonoimid (**61**), 544 mg (1.670 mmol) 1,2-Dibrom-4,5-dinitrobenzol und 195 mg (0.167 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 75 ml Toluol, 2 ml Ethanol und 10 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung über Nacht bei 75 °C umgesetzt. Das Rohgemisch wird in Dichlormethan gelöst und einer kurzen Säulenchromatographie an Kieselgel unterworfen. Das dabei isolierte Produkt enthält debromiertes Produkt als Verunreinigung, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennen lässt. Das Gemisch wird daher wie erhalten weiter verwendet.

**Ausbeute:** 565 mg (0.778 mmol) roter Feststoff (55.9 %)**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.53 (Dichlormethan)**FD-MS-Spektrum (8 kV):**m/z = 727.1 (100 %) [M<sup>+</sup>]; 647.4 (7 %) [M<sup>+</sup>-Br] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 726.59)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((2'',5''-dimethoxy)-phenyl)-3,4-perylendicarbon-säuremonoimid (156)**


Analog der Vorschrift 9.3.1.3 werden 2 g (3.292 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-yl)-3,4-perylen-dicarbon-säuremonoimid (**61**), 1.43 g (6.584 mmol) 1-Brom-2,5-dimethoxybenzol und 380 mg (0.329 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Mischung von 150 ml Toluol, 5 ml Ethanol und 30 ml einer 2M Kaliumcarbonatlösung über Nacht bei 80 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 1.9 g (3.076 mmol) roter Feststoff (93.4 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.39 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K):**

$\delta$  = 8.59 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H); 8.48 – 8.42 (m, 4H); 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H); 7.58 – 7.50 (m, 2H); 7.39 (t, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H); 7.26 (d, J = 7.7 Hz, 2H); 6.99 (d, J = 2,3 Hz, 2H); 6.90 (dd, J = 2,31 Hz, <sup>4</sup>J = 0.78 Hz, 1H); 3.80 (s, 3H); 3.63 (s, 3H); 2.73 (sept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H); 1.14 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

$\delta$  = 164.06 (C=O); 154.35 (q); 152.03 (q); 146.20 (q); 140.65 (q); 138.10 (q); 137.94 (q); 133.50 (q); 132.04 (t); 131.86 (q); 130.84 (q); 130.24 (q); 130.16 (t); 129.57 (q); 129.27 (t); 129.08 (t); 128.86 (q); 128.47 (q); 127.29 (q); 127.00 (t); 124.05 (t); 123.97 (t); 123.68 (t); 121.43 (q); 120.55 (t); 120.37 (t); 118.22 (t); 115.08 (t); 113.97 (t); 57.04 (OCH<sub>3</sub>); 56.35 (OCH<sub>3</sub>); 29.42 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.15 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 496 nm (41000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 518 nm (40000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

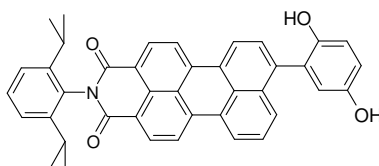
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 616.2 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>4</sub>: 617.75)

**Elementaranalyse:**

ber.: 81.66 % C; 5.71 % H; 2.27 % N

gef.: 81.19 % C; 5.70 % H 2.22 % N

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((2'',5''-dihydroxy)-phenyl)-3,4-perylendicarbon-säuremonoimid (157)**

150 mg (0.243 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((2'',5''-dimethoxy)-phenyl)-3,4-perylendicarbon-säuremonoimid (**156**) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit Hilfe einer Aceton-Trockeneismischung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur versetzt man mit 0.97 ml einer 1M Lösung von Bortribromid in Dichlormethan und lässt das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Der Ansatz wird gründlich mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohgemisch wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 6/1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 140 mg (0.237 mmol) roter Feststoff (97.7 %)**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.73 (Dichlormethan/Essigester 6/1)**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 373 K):**

$\delta$  = 8.61 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz, 2H); 8.51 – 8.45 (m, 4H); 7.72 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1H); 7.63 – 7.58 (m, 2H); 7.41 (t,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1H); 7.27 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H); 6.96 – 6.81 (m, 3H); 2.73 (sept,  $^3J$  = 6.9 Hz, 2H); 1.15 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

$\delta$  = 164.02 (C=O); 163.96 (C-OH); 149.77 (q); 147.42 (q); 146.17 (q); 137.62 (q); 137.34 (q); 136.56 (q); 133.17 (q); 132.06 (t); 131.72 (q); 130.72 (q); 130.04 (q); 129.95 (q); 129.44 (t); 129.32 (t); 129.10 (t); 127.91 (t); 127.06 (q); 124.32 (t); 124.06 (t);

123.69 (t); 121.80 (q); 120.89 (t); 120.80 (t); 118.22 (t); 117.49 (t); 117.40 (t); 116.87 (q); 29.43 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.13 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 489 nm (47000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 513 nm (48000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**Fluoreszenz (Chloroform, Anregung: 450 nm)**

$\lambda_{\max}$  = 559 nm

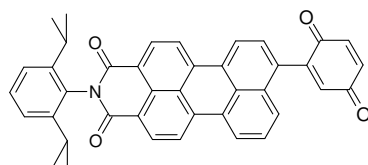
**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2964, 2933, 2873, 1697, 1649, 1591, 1572, 1362, 1294, 1248, 812, 756

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z$  = 586.2 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>: 589.70)

**N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-(2'',5''-benzochinonyl)-3,4-perylendicarbon-säuremonoimid (158)**



500 mg (0.848 mmol) N-(2',6'-Diisopropylphenyl)-9-((2'',5''-dihydroxy)-phenyl)-3,4-perylendicarbon-säuremonoimid (**157**) werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 400 mg Eisentrichlorid wird der Ansatz über Nacht gerührt. Durch Eintragen der Lösung in 300 ml Wasser fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert, gewaschen und an der Vakuumlinie getrocknet wird. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 6/1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 350 mg (0.596 mmol) roter Feststoff (70.2 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.83 (Dichlormethan/Essigester 9,5/0,5)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

$\delta$  = 8.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H); 8.43 (t, J = 7.2 Hz, 4H); 7.72 – 7.59 (m, 2H); 7.55 – 7.49 (m, 2H); 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H); 7.00 (s, 3H); 2.78 (sept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H); 1.16 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, Spinechoexperiment):**

$\delta$  = 187.57 (C=O); 186.70 (C=O); 164.35 (C=O); 146.91 (q); 146.54 (q); 144.11 (q); 137.56 (q); 137.42 (t); 137.19 (t); 137.15 (q); 136.32 (t); 134.37 (q); 132.87 (q); 132.25 (t); 132.17 (t); 131.94 (q); 130.98 (q); 129.94 (q); 129.71 (t); 128.97 (t); 128.75 (t); 128.46 (q); 127.86 (t); 127.20 (q); 124.55 (t); 124.41 (t); 123.42 (t); 121.97 (q); 121.70 (q); 121.28 (t); 121.21 (t); 29.52 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.11 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**UV-Vis (Chloroform):**

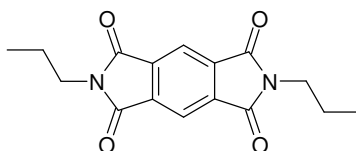
$\lambda_{\max} (\epsilon) = 491 \text{ nm} (41000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2964, 2931, 2870, 2366, 1703, 1662, 1593, 1577, 1469, 1360, 1292, 1246, 1180, 1084, 854, 812, 754

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z = 586.0$  (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>: 587.68)

**9.3.2.4 Versuchsbeschreibungen zu Kapitel 7****N,N'-Bispropyl-pyromellitdiimid (171)**

10 g (45.846 mmol) Pyromellitdianhydrid (**169**) und 27 g (0.458 mol) Propylamin werden in DMF suspendiert und bei 120 °C gerührt. Nach zehn Stunden wird die Lösung nach dem Abkühlen auf 1000 ml Salzsäure (1:4) gegeben, und der entstehende weiße Niederschlag wird abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird der Niederschlag bei 75 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 6.1 g (20.312 mmol) weißer Feststoff (44.3 %)

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (Dichlormethan)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):**

δ [ppm]: 8.22 (s, 2H); 3.69 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4H); 1.72 (sext., <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4H); 0.95 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 6H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62.5 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 293 K):**

δ [ppm]: 166.78 (C=O); 137.64; 118.14; 40.54; 22.14; 11.50

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3103, 3039, 2974, 2958, 2939, 2875, 1765, 1709, 1635, 1406, 1373, 1335, 1192, 1153, 1053, 951, 883, 808, 728, 623, 561

**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

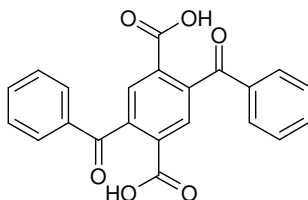
m/z = 300.4 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 300.32)

**Elementaranalyse:**

ber.: 63.99 % C; 5.37 % H; 9.33 % N

gef.: 63.92 % C; 5.33 % H 9.33 % N

**2,5-Dibenzoylterephthalsäure (175)**



40 g (0.183 mol) Pyromellitdianhydrid (**169**) und 70 g (0.525 mol) Aluminiumtrichlorid werden in 750 ml Benzol suspendiert und bei 65 °C gerührt. Nach vier Stunden gibt man die Mischung auf 1 l Eiswasser und stellt mit konz. Salzsäure sauer. Das Benzol wird am Rotationsdampfer entfernt, die verbleibende Suspension wird filtriert und der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen. Der weiße Feststoff wird anschließend in 1 l kochender 6n Kalilauge gelöst und über Nacht kalt gestellt. Der so entstandene Niederschlag wird abgesaugt, erneut in Wasser gelöst und durch Ansäuern wieder ausgefällt. Vakuumfiltration und Waschen mit Wasser liefern das Produkt.

**Ausbeute:** 25.06 g (72.146 mmol) weißer Feststoff (39.4 %)



**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 293 K):**

δ [ppm]: 8.08 (s, 2H); 7.83 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 4H); 7.65 (t, <sup>3</sup>J = 7.23 Hz, 2H); 7.53 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 293 K):**

δ [ppm]: 195.69 (C=O); 165.99 (COOH); 143.95; 143.93; 137.83; 134.12; 133.97; 130.18; 129.50

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3531, 3408, 3041, 1695, 1668, 1595, 1313, 1282, 1248, 953, 926, 775, 696

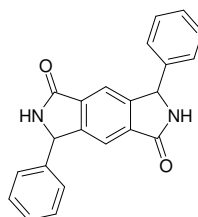
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

m/z = 374.6 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>: 374.35)

**Elementaranalyse:**

ber.: 70.59 % C; 3.77 % H

gef.: 70.50 % C; 3.83 % H

**3,7-Diphenyl-2,3,6,7-tetrahydropyrrolo-[3,4-f]-isoindol-1,5-dion (177)**

1 g (2.671 mmol) 2,5-Dibenzoylterephthalsäure (**175**) wird in 8 g (0.178 mol) Formamid und 4 g (0.087 mmol) Ameisensäure suspendiert und auf 150 °C erwärmt. Nach vier Stunden Rühren lässt man den Ansatz auf 100 °C abkühlen, versetzt mit 20 ml Wasser und lässt über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren. Der Ansatz wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute (Rohprodukt):** 890 mg (2.615 mmol) grau-blauer Feststoff (97.9 %)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (700 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, 373 K):**

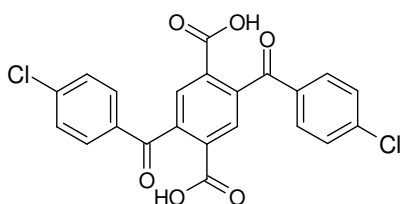
δ [ppm]: 8.88 (s, 2H); 7.55 (s, 2H); 7.55 – 7.32 (m, 10H); 5.78 (s, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, 373 K, Spinechoexperiment):**

δ [ppm]: 166.51 (C=O); 155.42 (q); 134.44 (q); 132.33 (q); 128.10 (t); 127.31 (t); 125.85 (t); 117.45 (t); 59.01 (C<sub>aliphat.</sub>)

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

m/z = 338 (100 %) [M<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 340.39)

**2,5-Di-(4'-Chlorbenzoyl)-terephthalsäure (188)**

5 g (22.923 mmol) Pyromellitdianhydrid (**169**) und 8.5 g (63.747 mmol) Aluminiumtrichlorid werden in 150 ml Chlorbenzol suspendiert und bei 65 °C gerührt. Nach vier Stunden gibt man die Mischung auf 500 ml Eiswasser und stellt mit konz. Salzsäure sauer. Das Benzol wird am Rotationsdampfer entfernt, die verbleibende Suspension wird filtriert und der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen. Der weiße Feststoff wird anschließend in 250 ml kochender 6n Kalilauge gelöst und über Nacht kalt gestellt. Der so entstandene Niederschlag wird abgesaugt, erneut in Wasser gelöst und durch Ansäuern wieder ausgefällt. Vakuumfiltration und Waschen mit Wasser liefern das Produkt.

**Ausbeute:** 2.8 g (6.317 mmol) weißer Feststoff (27.6 %)

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 293 K):**

δ [ppm]: 8.11 (s, 2H); 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H); 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H); 2.85 (s<sub>b</sub>, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 293 K):**

δ [ppm]: 194.40 (C=O); 166.15 (COOH); 143.89; 139.95; 137.03; 134.28; 131.81; 130.45; 129.71

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3033, 2902, 2659, 2546, 1703, 1589, 1487, 1402, 1367, 1254, 1093, 1014, 949, 796, 737, 573, 534

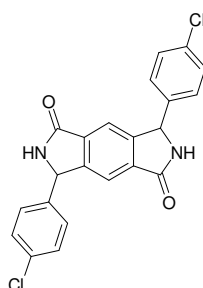
**FD-MS-Spektrum (8 kV):**

$m/z = 442.6$  (100 %) [ $M^+$ ] (ber. für  $C_{22}H_{12}Cl_2O_6$ : 443.24)

**Elementaranalyse:**

ber.: 59.62 % C; 2.73 % H

gef.: 59.63 % C; 2.74 % H

**3,7-Di-(4'-chlorphenyl)-2,3,6,7-tetrahydropyrrolo-[3,4-f]-isoindol-1,5-dion (189)**

1 g (2.256 mmol) Di-(4'-Chlorbenzoyl)-terephthalsäure (**188**) wird in 8 g (0.178 mol) Formamid und 4 g (0.087 mmol) Ameisensäure suspendiert und auf 150 °C erwärmt. Nach vier Stunden Rühren lässt man den Ansatz auf 100 °C abkühlen, versetzt mit 20 ml Wasser und lässt über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren. Der Ansatz wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute (Rohprodukt):** 820 mg (2.004 mmol) grau-blauer Feststoff (88.8 %)

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z = 406$  (100 %) [ $M^+$ ] (ber. für  $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O_2$ : 409.28)

## 9.4 Literaturverzeichnis

<sup>1</sup> S. Nolte, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2002

<sup>2</sup> B. Felber, F. Diederich, *Helv. Chim. Act.* **2005**, 88, 120-153

<sup>3</sup> T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chem Eur. J.* **2004**, 10, 1398-1414

- <sup>4</sup> A. Herrmann, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000
- <sup>5</sup> U. Rohr; C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warman, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1789-1799
- <sup>6</sup> parallel erschienen in C.-C. Chao, M. Leung, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4323-4331
- <sup>7</sup> C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003
- <sup>8</sup> S. Becker, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000
- <sup>9</sup> T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1398-1414
- <sup>10</sup> L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Lieb. Ann.* **1995**, 7, 1229-1244
- <sup>11</sup> H. Langhals, P. von Unold, M. Speckbacher, *Lieb. Ann. Recueil* **1997**, 3, 467-468
- <sup>12</sup> C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003

## 10 Anhang

### Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeuten

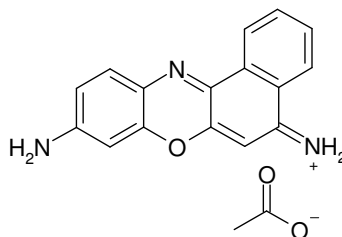
Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgte jeweils gegen eine Referenzsubstanz, deren Fluoreszenzquantenausbeute bereits in der Literatur beschrieben wurde. Für die Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde die nachfolgend aufgeführte Gleichung verwendet:

$$\Phi_{\text{Fl, Probe}} = \Phi_{\text{Fl, Referenz}} \times \left( \frac{\text{OD}_{\text{Referenz}}}{\text{OD}_{\text{Probe}}} \right) \times \left( \frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{Referenz}}} \right) \times \left( \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Referenz}}^2} \right)$$

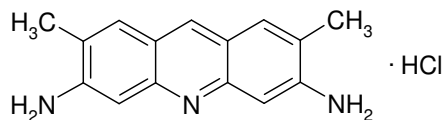
$\Phi_{\text{Fl, Probe}}$	=	gesuchte Fluoreszenzquantenausbeute der Probe
$\Phi_{\text{Fl, Referenz}}$	=	literaturbekannte Fluoreszenzquantenausbeute der Probe
OD	=	optische Dichte der Lösungen von Probe bzw. Referenz bei der für die Referenz angegebene Anregungswellenlänge, wobei die Lösungen so eingestellt wurden, dass beide eine optische Dichte von etwa 0.7 haben
A	=	Fläche unter dem Fluoreszenzspektrum
n	=	Brechungsindex des jeweils verwendeten Lösungsmittels

Verwendete Farbstoffe:

- Kresylviolett:  $\Phi_{\text{Fl}} = 54 \%$  bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm in Methanol



- Acridingelb:  $\Phi_{Fl} = 47 \%$  bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm in Methanol

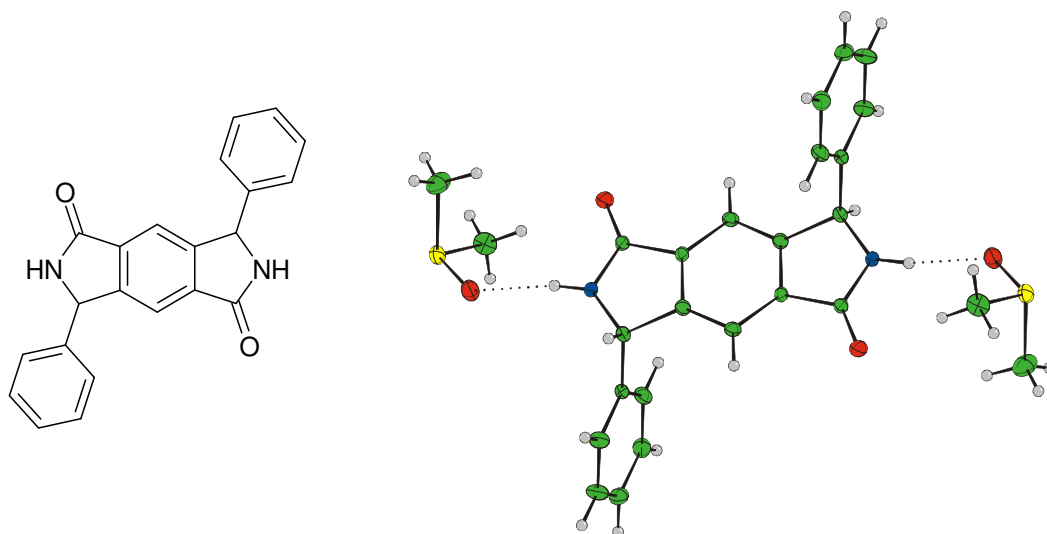


### Molekülsimulationen und Orbitalberechnungen

Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets HyperChem 6.0 von Hypercube Inc. durchgeführt. Für die Geometrieoptimierung zum Erstellen der 3D-Molekülsimulationen wurde ein MM<sup>+</sup>-Kraftfeld sowie ein „conjugate gradient“-Algorithmus verwendet. Die Berechnung der Molekülorbitale erfolgte semi-empirisch unter Verwendung der PM3-Methode, wobei die Option „single excited“ gewählt wurde und die Zahl der besetzten und unbesetzten Orbitale auf zwanzig festgesetzt wurde.

### Einristallstrukturdaten

Die Einkristallstrukturanalyse wurde auf einem Nonius-KCCD-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71023 \text{ \AA}$ ) bei einer Temperatur von 120 K durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleinste-Quadrate-Analysen der Winkel von mindestens 25 Reflexen mit  $\theta > 20^\circ$ , wobei die Datensammlung mit  $\theta / 2\theta - \text{Scans}$  stattfand. Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit Hilfe des Programms Shelxs® gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome für die volle Matrix verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem „Riding“-Modell. Folgende Programme wurden zur Lösung der Einkristallstrukturen angewandt: Ortep®, Crystals®.



a / Å	5.8517
b / Å	8.6958
c / Å	12.4039
$\alpha$ / °	99.9539
$\beta$ / °	95.9842
$\gamma$ / °	96.6773
V / Å <sup>3</sup>	612.45
Z	2
D <sub>x</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.35
$\mu$ / cm <sup>-1</sup>	2.53
# Reflexe	14416
# Reflexe (beobachtet)	4169
R / %	0.047
R <sub>w</sub> / %	0.053
R <sub>int</sub>	0.0006
Raumgruppe	P-1

---

Atom	Parameter			
	x/a	y/b	z/c	U(iso)
S(1)	1,11315(10)	0,19516(6)	-0,06449(4)	0,0199
O(1)	1,3034(3)	0,47496(17)	0,24379(12)	0,0212
O(2)	0,9150(3)	0,1992(2)	0,00458(13)	0,0229
C(2)	1,0850(3)	0,4757(2)	0,40161(14)	0,0131
C(3)	0,8725(3)	0,3929(2)	0,41333(15)	0,0140
C(5)	1,1340(3)	0,4263(2)	0,28566(15)	0,0146
C(6)	0,7366(3)	0,1111(2)	0,31476(14)	0,0141
C(1)	1,2189(3)	0,5847(2)	0,48729(15)	0,0146
C(4)	0,7747(3)	0,2837(2)	0,30501(15)	0,0148
C(7)	0,9203(4)	0,0422(2)	0,35736(17)	0,0187
C(8)	0,8892(4)	-0,1160(2)	0,36631(17)	0,0227
C(9)	0,6735(4)	-0,2065(2)	0,33190(18)	0,0252
C(10)	0,4900(4)	-0,1388(3)	0,2891(2)	0,0274
C(11)	0,5207(4)	0,0203(3)	0,28098(18)	0,0217
N(1)	0,9536(3)	0,31740(19)	0,23491(13)	0,0167
H(1)	0,9585(3)	0,28849(19)	0,16436(13)	0,0216
H(11)	1,3632(3)	0,6402(2)	0,47807(15)	0,0189
H(41)	0,6328(3)	0,3139(2)	0,27686(15)	0,0179
H(71)	1,0679(4)	0,1038(2)	0,38035(17)	0,0241
H(81)	1,0152(4)	-0,1620(2)	0,39598(17)	0,0293
H(91)	0,6519(4)	-0,3145(2)	0,33788(18)	0,0305
H(101)	0,3433(4)	-0,2011(3)	0,2650(2)	0,0359
H(111)	0,3943(4)	0,0667(3)	0,25218(18)	0,0286
C(21)	1,1964(5)	0,3949(3)	-0,0779(2)	0,0321
H(211)	1,0798(5)	0,4264(3)	-0,1253(2)	0,0406
H(212)	1,3391(5)	0,4030(3)	-0,1081(2)	0,0406
H(213)	1,2146(5)	0,4612(3)	-0,0073(2)	0,0406
C(22)	1,3620(4)	0,1780(3)	0,0258(2)	0,0260
H(221)	1,3488(4)	0,0752(3)	0,0430(2)	0,0347
H(222)	1,4972(4)	0,1958(3)	-0,0090(2)	0,034

---



---

	Bindungswinkel / °
O(2) - S(1) - C(21)	105.75(11)
O(2) - S(1) - C(22)	105.96(10)
C(21) - S(1) - C(22)	97.10(13)
C(3) - C(2) - C(5)	108.23(16)
C(3) - C(2) - C(1)	123.13(16)
C(5) - C(2) - C(1)	128.64(17)
C(2) - C(3) - C(1)	121.24(16)
C(2) - C(3) - C(4)	109.43(15)
C(1) - C(3) - C(4)	129.32(16)
O(1) - C(5) - C(2)	127.28(17)
O(1) - C(5) - N(1)	126.46(17)
C(2) - C(5) - N(1)	106.26(16)
C(4) - C(6) - C(7)	119.64(16)
C(4) - C(6) - C(11)	121.00(18)
C(7) - C(6) - C(11)	119.36(17)
C(2) - C(1) - C(3)	115.63(16)
C(3) - C(4) - C(6)	113.33(15)
C(3) - C(4) - N(1)	101.56(15)
C(6) - C(4) - N(1)	112.56(15)
C(6) - C(7) - C(8)	120.47(18)
C(7) - C(8) - C(9)	120.0(2)
C(8) - C(9) - C(10)	119.90(19)
C(9) - C(10) - C(11)	120.2(2)
C(6) - C(11) - C(10)	120.2(2)
C(5) - N(1) - C(4)	114.51(16)

	Bindungslänge / Å
S(1) - O(2)	1.5121(16)
S(1) - C(21)	1.789(2)
S(1) - C(22)	1.779(2)
O(1) - C(5)	1.231(2)
C(2) - C(3)	1.397(2)
C(2) - C(5)	1.495(2)
C(2) - C(1)	1.396(3)
C(3) - C(1)	1.386(3)
C(3) - C(4)	1.519(3)
C(5) - N(1)	1.353(2)
C(6) - C(4)	1.519(3)
C(6) - C(7)	1.391(3)
C(6) - C(11)	1.393(3)
C(4) - N(1)	1.464(3)
C(7) - C(8)	1.391(3)
C(8) - C(9)	1.391(3)
C(9) - C(10)	1.385(4)
C(10) - C(11)	1.396(3)