

JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ

**Synthese und photophysikalische Eigenschaften  
von Indolocarbazolen und höheren Analoga**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Norma Wrobel  
geb. in Gelsenkirchen

Mainz, 2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>I.</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Allgemeines.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Organische Elektronik-Bauelemente.....</b>	<b>2</b>
1.2.1	Organische Leuchtdioden.....	2
1.2.2	Organische Dünnschichttransistoren.....	4
<b>1.3</b>	<b>Organische halbleitende Verbindungen.....</b>	<b>6</b>
1.3.1	Kleine Moleküle kontra Polymere.....	6
1.3.2	Materialien für OLEDs.....	7
1.3.3	Materialien für OTFTs.....	9
1.3.4	Höhere Acene und Heteroacene.....	11
1.3.5	Die Stoffklasse der Indolocarbazole.....	13
<b>II.</b>	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>18</b>
<b>III.</b>	<b>Eigene Ergebnisse.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Synthese der Carbazole und Indolocarbazole.....</b>	<b>20</b>
3.1.1	Synthese der Carbazole.....	20
3.1.2	Synthese der Carbazole über die Cadogan Reaktion.....	24
3.1.3	Synthese der verwendeten Carbazole.....	26
3.1.4	Synthese der Indolocarbazole und Diindolocarbazole über die Cadogan Reaktion.....	30
3.1.5	Synthese der verwendeten Indolocarbazole und Diindolocarbazole.....	33
<b>3.2</b>	<b>Kristallstrukturanalysen.....</b>	<b>37</b>
3.2.1	Allgemeines.....	37
3.2.2	Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol <b>141</b> .....	38
3.2.3	Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol <b>134</b> .....	40
3.2.4	Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol <b>142</b> .....	43
3.2.5	Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol <b>143</b> .....	45
3.2.6	Kristallstrukturanalyse von Diindolocarbazol <b>138</b> .....	48
<b>3.3</b>	<b>Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften.....</b>	<b>50</b>
3.3.1	Photophysikalische Eigenschaften der Indolocarbazole.....	50

3.3.2	Bestimmung der Dipolmomente gelöster Moleküle im Grund- und Anregungszustand durch Elektrooptische Absorptionsmessungen.....	58
3.3.3	Fluoreszenzlebensdauerermessung.....	65
<b>3.4</b>	<b>Differentialkalorimetrie.....</b>	<b>67</b>
<b>3.5</b>	<b>Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....</b>	<b>68</b>
3.5.1	Grundlagen der Cyclovoltammetrie.....	68
3.5.2	Ergebnisse der Cyclovoltammetrie Messungen.....	72
<b>3.6</b>	<b>Leitfähigkeitsuntersuchungen.....</b>	<b>76</b>
3.6.1	Herstellung dünner Schichten.....	76
3.6.2	Leitfähigkeitsmessungen mit der Time of Flight-Methode.....	79
<b>3.7</b>	<b>Synthese der auf Naphthalin basierenden Chromophore.....</b>	<b>82</b>
3.7.1	Anwendungsmöglichkeiten.....	82
3.7.2	Synthese der auf 4-Naphthalin-1-yl-benzoesäure basierenden Chromophore.....	84
3.7.3	Photophysikalische Eigenschaften der auf Naphthalin basierenden Chromophore.....	87
<b>IV.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>90</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese der Indolocarbazole und Diindolocarbazole über die Cadogan-Reaktion.....</b>	<b>90</b>
<b>4.2</b>	<b>Kristallstrukturanalysen.....</b>	<b>92</b>
<b>4.3</b>	<b>Photophysikalische Eigenschaften der Indolocarbazole.....</b>	<b>94</b>
<b>4.4</b>	<b>Weitere Charakterisierungen.....</b>	<b>96</b>
<b>4.5</b>	<b>Synthese der auf Naphthalin basierenden Chromophore.....</b>	<b>97</b>
<b>V.</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>99</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeines.....</b>	<b>99</b>
<b>5.2</b>	<b>Analytische Methoden und Messgeräte.....</b>	<b>99</b>
<b>5.3</b>	<b>Synthese.....</b>	<b>102</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Ausgangsverbindungen.....</b>	<b>102</b>

5.3.1.1	2-Brom- <i>N</i> -octyl-carbazol <b>96</b> .....	102
5.3.1.2	<i>N</i> -Octyl-carbazol-2-boronsäure <b>99</b> .....	103
5.3.1.3	2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- <i>N</i> -octyl-carbazole <b>100</b> .....	104
5.3.1.4	2,7-Dibrom-3,6-dinitro- <i>N</i> -hexyl-carbazol <b>104</b> .....	105
5.3.1.5	2,7-Dibrom-3,6-dinitro- <i>N</i> -octyl-carbazol <b>103</b> .....	106
<b>5.3.2</b>	<b>Synthese der Suzuki-Kupplungsprodukte</b> .....	<b>108</b>
5.3.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Suzuki-Kupplung (AAV 1).....	108
5.3.2.2	1,4-Dimethoxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol <b>131</b> .....	108
5.3.2.3	1,4-Dihexyloxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol <b>132</b> .....	109
5.3.2.4	2-(2-nitrophenyl)- <i>N</i> -octyl-carbazol <b>102</b> .....	111
5.3.2.5	2,7-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-3,6-dinitro- <i>N</i> -hexyl-carbazol <b>114</b> .....	111
5.3.2.6	2,7-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-3,6-dinitro- <i>N</i> -octyl-carbazol <b>113</b> .....	113
5.3.2.7	2,7-Bis(phenyl)-3,6-dinitro- <i>N</i> -hexyl-carbazol <b>110</b> .....	114
5.3.2.8	2,7-Bis(4-methoxy-phenyl)-3,6-dinitro- <i>N</i> -hexyl-carbazol <b>111</b> .....	115
5.3.2.9	2,7-Bis(3-methoxycarbonyl-phenyl)-3,6-dinitro- <i>N</i> -hexyl-carbazol <b>112</b> .....	116
5.3.2.10	1-(4-Methoxycarbonyl-phenyl)-4-brom-naphthalin <b>154</b> .....	117
5.3.2.11	1-(4-Methoxycarbonyl-phenyl)-4-( <i>N,N</i> -diphenylamino)-naphthalin <b>148</b> .....	119
<b>5.3.3</b>	<b>Synthese der Cadogan-Kupplungsprodukte</b> .....	<b>120</b>
5.3.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Cadogan-Kupplung (AAV 2).....	120
5.3.3.2	6,12-Dimethoxyindolo[3,2- <i>b</i> ]carbazol <b>133</b> .....	121
5.3.3.3	6,12-Dihexyloxyindolo[3,2- <i>b</i> ]carbazol <b>134</b> .....	122
5.3.3.4	5,8-Dihydro-1,4,9,12-tetramethoxy-14-hexyl-diindol[3,2- <i>b</i> ; 2',3'- <i>h</i> ] carbazol <b>139</b> .....	123
5.3.3.5	5,8-Dihydro-1,4,9,12-tetramethoxy-14-octyl-diindolo[3,2- <i>b</i> 2',3'- <i>h</i> ] carbazol <b>138</b> .....	125
5.3.3.6	3-Methoxy-8-nitro-9(4-methoxyphenyl)-11-hexyl-indolo[3,2- <i>b</i> ]carbazol <b>140</b> .....	126
<b>5.3.4</b>	<b>Alkylierungsreaktionen</b> .....	<b>127</b>
5.3.4.1	5,11-Dimethyl-6,12-dimethoxyindolo[3,2- <i>b</i> ]carbazol <b>141</b> .....	127
5.3.4.2	5,11-Dimethyl-6,12-dihexyloxyindolo[3,2- <i>b</i> ]carbazol <b>142</b> .....	128
5.3.4.3	5,11-Dihexyl-6,12-dihexyloxyindolo[3,2- <i>b</i> ]carbazol <b>143</b> .....	130
5.3.4.4	5,8,14-Trihexyl-1,4,9,12-tetramethoxy-diindolo[3,2- <i>b</i> ;2',3'- <i>h</i> ]carbazol <b>144</b> ....	131
<b>5.3.5</b>	<b>Arylaminierungen</b> .....	<b>133</b>

5.3.5.1	1-( <i>N,N</i> -Diphenylamino)-4-brom-naphthalin <b>152</b> .....	133
5.3.5.2	4-(1-(Aziridin-1-yl)naphthalin-4-yl)-benzoesäuremethylester <b>149</b> .....	134
<b>5.4</b>	<b>Photophysikalische Untersuchungen</b> .....	<b>136</b>
<b>5.4.1</b>	<b>UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen</b> .....	<b>136</b>
5.4.1.1	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>133</b> .....	136
5.4.1.2	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>134</b> .....	137
5.4.1.3	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>139</b> .....	138
5.4.1.4	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>141</b> .....	140
5.4.1.5	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>143</b> .....	141
5.4.1.6	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>144</b> .....	142
5.4.1.7	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>148</b> .....	144
5.4.1.8	UV/Vis–Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung <b>149</b> .....	145
<b>5.4.2</b>	<b>Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten</b> .....	<b>146</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Elektrooptische Absorptionsmessungen</b> .....	<b>150</b>
5.4.3.1	Durchführung der elektrooptische Absorptionsmessungen.....	150
5.4.3.2	Messdaten von Indolocarbazol <b>142</b> .....	152
5.4.3.3	Messdaten von Indolocarbazol <b>143</b> .....	153
<b>5.5</b>	<b>Elektrochemische Untersuchungen</b> .....	<b>154</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Cyclovoltammetrische Messungen</b> .....	<b>154</b>
5.5.1.1	Cyclovoltammogramme von Verbindung <b>141</b> .....	154
5.5.1.2	Cyclovoltammogramm von Verbindung <b>143</b> .....	155
5.5.1.3	Cyclovoltammogramm von Verbindung <b>144</b> .....	155
<b>5.6</b>	<b>Differentialkalorimetrie (DSC)</b> .....	<b>156</b>
5.6.1	DSC Spektrum von Indolocarbazol <b>141</b> .....	156
5.6.2	DSC Spektrum von Indolocarbazol <b>143</b> .....	156
5.6.3	DSC Spektrum von Indolocarbazol <b>144</b> .....	157
<b>VI.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>158</b>
<b>VII.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>166</b>
<b>7.1</b>	<b>Verwendete Abkürzungen</b> .....	<b>166</b>

<b>7.2</b>	<b>Verwendete Konstanten.....</b>	<b>169</b>
<b>7.3</b>	<b>Ausgewählte NMR-Spektren.....</b>	<b>169</b>
<b>7.4</b>	<b>Kristallstrukturdaten.....</b>	<b>176</b>
7.4.1	Kristallstrukturanalyse von <b>141</b> .....	176
7.4.2	Kristallstrukturanalyse von <b>134</b> .....	179
7.4.3	Kristallstrukturanalyse von <b>142</b> .....	182
7.4.4	Kristallstrukturanalyse von <b>143</b> .....	185
7.4.5	Kristallstrukturanalyse von <b>138</b> .....	189

# I. Einleitung

## 1.1 Allgemeines

Die Synthese von neuen organischen halbleitenden Verbindungen, sowohl niedrigmolekulare als auch polymere Materialien<sup>[1,2]</sup>, und ihre Anwendung in elektronischen Bauteilen hat sich in den letzten Jahrzehnten als ein stetig wachsendes Forschungsgebiet etabliert. Der Fortschritt in der organischen Elektronik und Optoelektronik beruht zumeist auf der Gestaltung und der Entwicklung neuartiger  $\pi$ -konjugierter Moleküle, Oligomere und Polymere. Die große Herausforderung für den synthetisch arbeitenden Chemiker ist bei der Gestaltung des Molekülaufbaus die elektronische Struktur so abzustimmen, dass die gewünschten elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften optimal in einem Molekül vereint sind. Diese Verbindungen müssen sich durch mechanische, thermische und chemische Widerstandsfähigkeit auszeichnen. Ihre Anwendungsmöglichkeiten resultieren z.B. aus ihrer Eigenschaft der Elektrolumineszenz (EL), d. h. dass man durch Anlegen einer Spannung die kleinen Moleküle bzw. die konjugierten Polymere zur Emission von Licht anregen kann. Eines der Hauptforschungsgebiete auf diesem Sektor ist daher der Einsatz organischer halbleitender Verbindungen als leuchtaktive Substanzen in organischen Leuchtdioden (OLEDs) und als leitfähige Substanzen in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Sensoren etc. Die große Herausforderung in der Entwicklung neuartiger EL-Substanzen ist dabei zum einen die Realisierung elektronischer Bauelemente auf der Ebene einzelner Moleküle bzw. Molekülverbände, zum anderen aber auch die Integration molekularer Materialien in schon bestehende „herkömmliche“ elektronische Bauelemente. Als organische elektrolumineszierende Materialien eignen sich wie bereits erwähnt niedrigmolekulare Verbindungen<sup>[1,2]</sup>, die so genannten „small molecules“, wie auch konjugierte Polymere<sup>[3,4]</sup>.

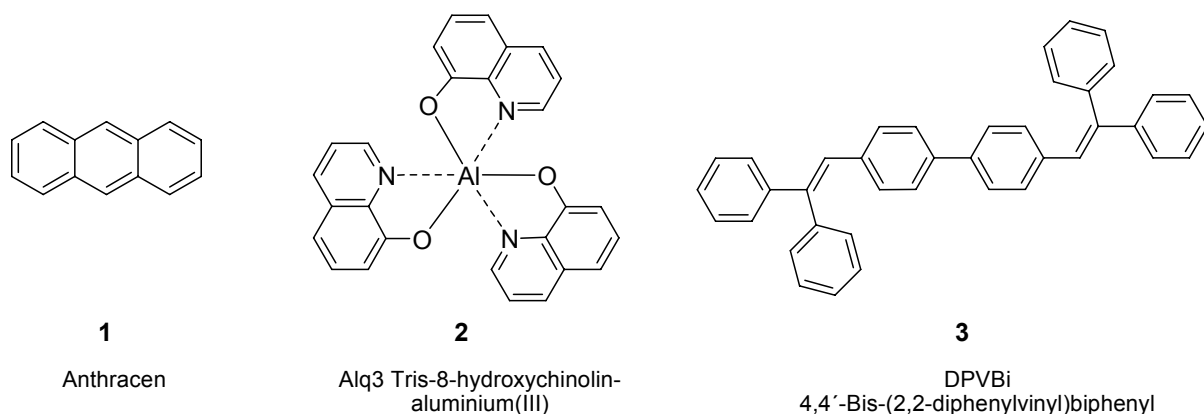


Abb. 1.1a: Elektrolumineszierende organische Materialien: niedrigmolekulare Verbindungen.

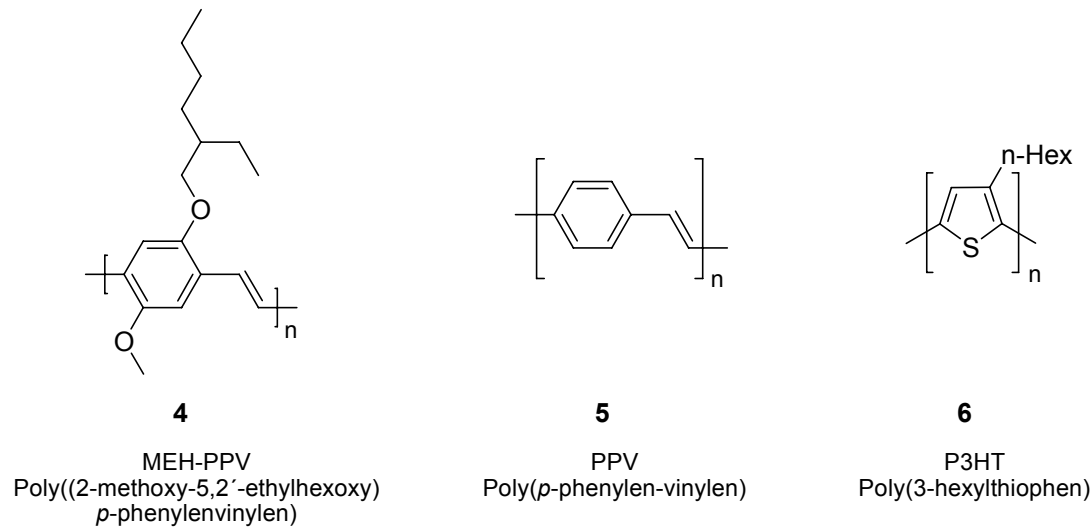


Abb. 1.1b: Elektrolumineszierende organische Materialien: konjugierte Polymere.

## 1.2 Organische Elektronik-Bauelemente

### 1.2.1 Organische Leuchtdioden

Grundprinzipien und Aufbau:

Aufgrund der guten Anschaulichkeit kann man das für anorganische Halbleiter bewährte so genannte Bändermodell auch zur Erklärung der Energieprozesse in organischen Halbleitern heranziehen. Dabei geht man davon aus, dass in das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) die positiven Ladungsträger (die so genannten „Löcher“ oder auch Defektelektronen) und in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) die negativen Ladungsträger (Elektronen) injiziert werden.

Geht man vom Bändermodell aus, um die elektronischen Energieniveaus zu beschreiben, ist hierbei das energetisch tiefer liegende Valenzband (HOMO) unter Normalbedingungen vollständig besetzt und das höher liegende Leitungsband (LUMO) unbesetzt. Bei der Anregung eines Elektrons vom HOMO-Level ins LUMO-Level werden zwei neue Energiezustände zur Relaxation innerhalb der ursprünglichen HOMO-LUMO-Energielücke generiert. Jedes dieser Energiezustände ist mit einem Elektron mit entgegen gesetztem Spin besetzt. Dieser angeregte Singulettzustand kann dann durch Emission von längerwelligerem Licht, im Vergleich zum zuvor absorbierten Licht, in den Grundzustand zurückkehren (Photolumineszenz). Beim Zurückfallen in den energetischen Grundzustand ist  $E$  ungefähr der Energieunterschied zwischen Valenz- und Leitungsband (Abb. 1.2 a)).<sup>[5]</sup>

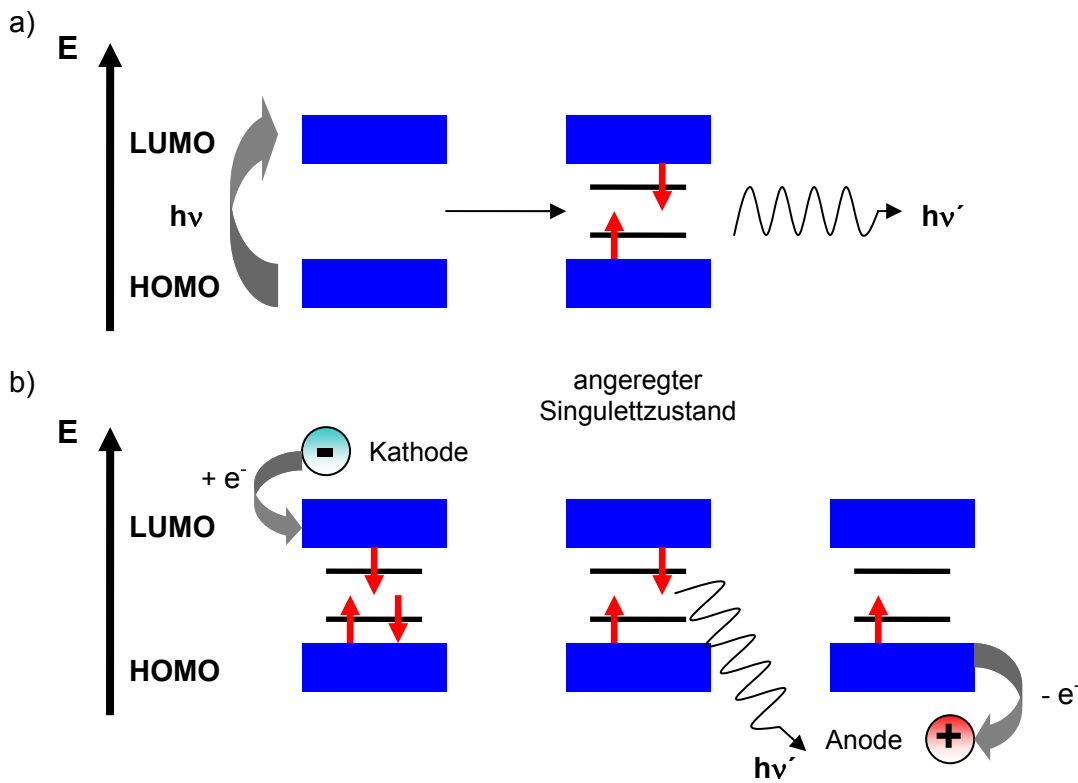


Abb. 1.2: a) Bändermodell, b) Energieprozesse in einer Einschicht-OLED.

Bei einer Einschicht-OLED werden Elektronen in das LUMO und Löcher in das HOMO des elektrolumineszierenden Materials injiziert. Die resultierenden Ladungen gehen unter Einfluss des elektrischen Feldes von Molekül zu Molekül über. Wenn nun zwei gegensätzliche Ladungsträger aufeinander treffen (rekombinieren), wird der angeregte Singulettzustand gebildet und Licht kann durch Relaxation emittiert werden (Abb. 1.2 b)).

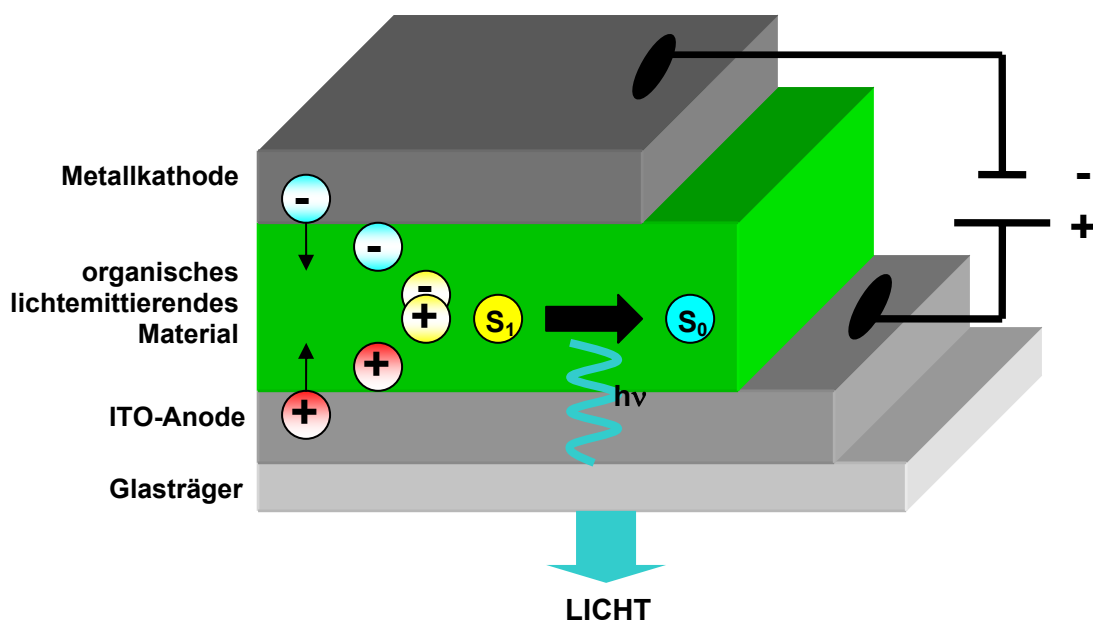


Abb. 1.3: Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED.

In Abbildung 1.3 ist der schematische Aufbau einer organischen Leuchtdiode dargestellt, mittels derer sich der Elektrolumineszenz-Prozess erzielen lässt. Als Substrat eignet sich nicht nur ein Glasträger, man kann ebenso gut eine transparente Polymerfolie verwenden.<sup>[6,7]</sup> Für die Anode wählt man im Allgemeinen eine Schicht aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), einem Leiter mit einer hohen Austrittsarbeit, welches im sichtbaren Spektralbereich transparent und somit durchlässig für das emittierte Licht ist. Als Kathodenmaterial wird meist ein unedles Metall wie Aluminium, Magnesium oder Calcium verwendet, die eine möglichst geringe Austrittsarbeit aufweisen. Zwischen Anode und Kathode befindet sich schließlich die organische Halbleiterschicht. Legt man zwischen Anode und Kathode eine Spannung an so werden in die organische Emitterschicht Elektronen und Löcher injiziert, mit der Folge, dass sie sich unter Einwirkung eines hohen elektrischen Feldes ( $> 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ ) aufeinander zu bewegen. Treffen nun zwei gegensätzliche Ladungen aufeinander, rekombinieren diese und es entsteht ein Elektron-Loch-Paar als angeregter Zustand  $S_1$  ( $S$ =Singulettzustand). Von Elektrolumineszenz spricht man dann, wenn dieses so genannte Exciton unter Emission von Licht in den Grundzustand  $S_0$  übergeht. Die Lumineszenz erfolgt aus Singulettzuständen, da die Emission aus Triplettzuständen spinumkehr-verboten ist. Dies hat zur Folge, dass die Lichtausbeute begrenzt ist, da dreimal mehr Triplettzustände als Singulettzustände gebildet werden.

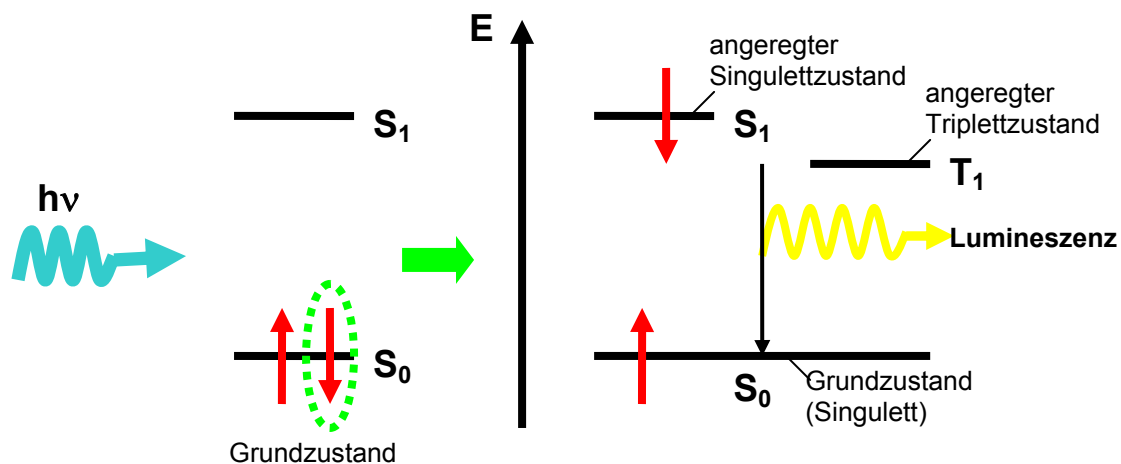


Abb. 1.4: Erzeugung eines angeregten Singulettzustandes zur Emission von Licht.

## 1.2.2 Organische Dünnschichttransistoren

Grundprinzipien und Aufbau:

Ein auf organisch halbleitenden Materialien basierender Dünnschichttransistor (OTFT) wurde 1986 zum ersten Mal hergestellt.<sup>[8]</sup> Ebenso wie bei organischen Leuchtdioden kam die Motivation zur Herstellung von OTFTs durch die leichte Verarbeitbarkeit und Flexibilität, die diese elektronischen Bauelemente aufweisen.<sup>[9,10,11]</sup>

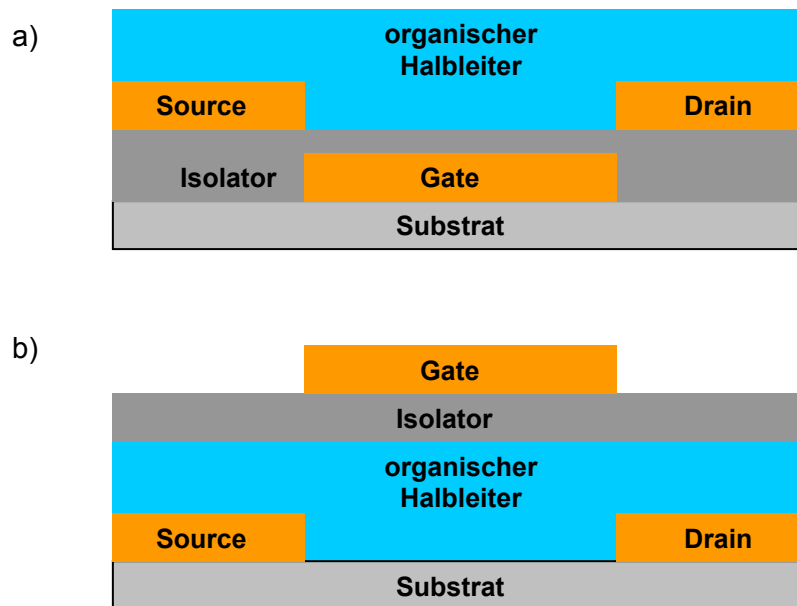


Abb. 1.5: Verschiedener Aufbau eines OTFTs; a) „bottom-contact“-Aufbau und b) „top-contact“-Aufbau.

Ein OTFT besteht aus drei verschiedenen Elektroden, der Source-Elektrode, der Drain-Elektrode und der Gate-Elektrode, welche auf ein Substrat, meistens ein Silizium-Wafer, aufgebracht sind. Die Gate-Elektrode ist durch eine Isolatorschicht von den anderen beiden Elektroden separiert. Die Source-Elektrode ist geerdet und an Gate- und Drain-Elektrode können verschiedene Spannungen angelegt werden. Es gibt zwei verschiedene Aufbauten von OTFTs; beim „bottom-contact“-Aufbau ist der organische Halbleiter oben auf der Source- und Drain-Elektrode aufgebracht (Abb. 1.5 a)) und beim „top-contact“-Aufbau liegt die Halbleiterschicht zwischen der Gate-Elektrode und der Source- und der Drain-Elektrode (Abb. 1.5 b)). Der „bottom-contact“-Aufbau ist zwar leichter in der Fabrikation, mit dem „top-contact“-Aufbau erzielt man üblicherweise aber die höheren Leistungen.<sup>[12]</sup> Aber auch eine Reihe anderer Faktoren können die Leistung des Transistors beeinflussen, wie z. B. die Wahl des Elektrodenmaterials, die Dicke und Beschaffenheit der organischen Halbleiterschicht, und diesbezüglich auch ob der Transistor an Luftsauerstoff oder unter Schutzgasatmosphäre betrieben wird.<sup>[13]</sup> Ebenfalls wird bei OTFTs unterschieden, ob man einen p-dotierten oder n-dotierten organischen Halbleiter verwendet. Bei p-Dotierung sind die dominierenden Ladungsträger die Löcher (positive Ladungen) und bei der n-Dotierung überwiegen die Elektronen (negative Ladungen) als Ladungsträger. Bei der Wahl des Elektrodenmaterials wird zumeist Gold verwendet. In Abb. 1.6 ist die prinzipielle Arbeitsweise eines OTFTs mit einem p-dotierten Halbleiter dargestellt.

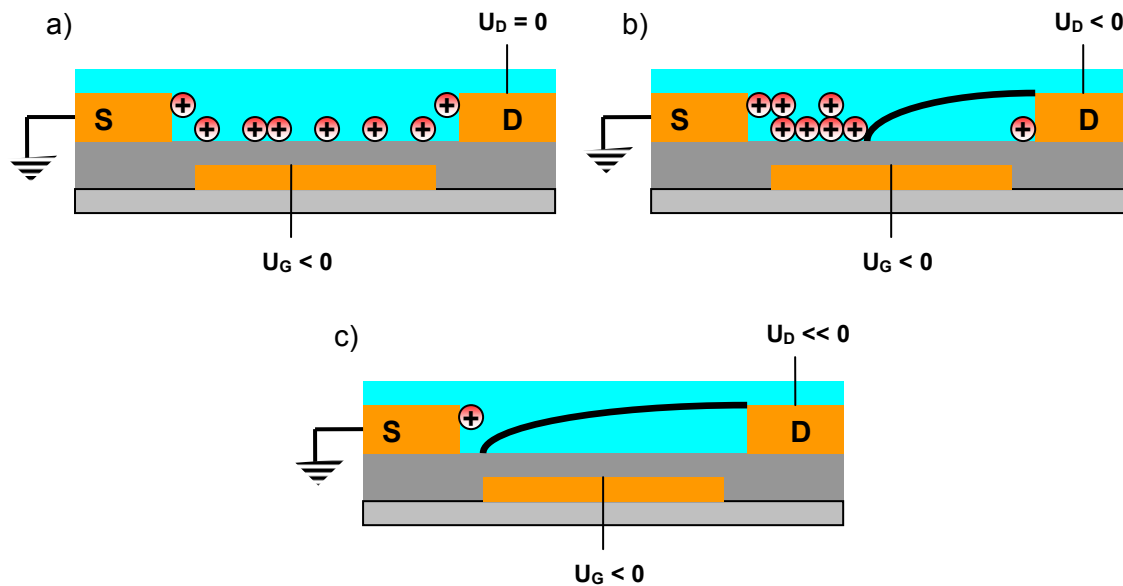


Abb. 1.6: Prozesse in einem p-dotierten OTFT.<sup>[14]</sup>

Wird an der Gate-Elektrode eine negative Spannung angelegt (Abb. 1.6 a)), so hat man eine hohe Konzentration an positiven Ladungsträgern im organischen Halbleiter auf der Oberfläche des Isolators und man erhält einen leitenden Kanal zwischen der Source- und der Drain-Elektrode.<sup>[14,15]</sup> Wenn nun gleichzeitig ebenfalls eine negative Spannung an der Drain-Elektrode angelegt wird (Abb. 1.6 b)), wandern die Ladungsträger auf Grund des angelegten elektrischen Feldes vorwärts zur Source-Elektrode und man kann einen „Source-Drain“-Strom messen. An der Drain-Elektrode entsteht dabei eine Erschöpfungs-Zone, die mit steigender negativer Spannung an der Drain-Elektrode fortschreitet bis sie die Source-Elektrode erreicht und somit ein Sättigungsstrom vorliegt (Abb. 1.6 c)).

## 1.3 Organische halbleitende Verbindungen

### 1.3.1 Kleine Moleküle kontra Polymere

Wie bereits einleitend erwähnt werden sowohl niedermolekulare als auch polymere Materialien in OLEDs und OTFTs zum Einsatz gebracht. Dabei stellt sich nun die Frage, welche Klassen von Verbindungen die größten Vorteile mit sich bringen. In der Tat gibt es dabei eine Vielzahl von Entscheidungskriterien, die bei der Wahl eine Rolle spielen.

Ein großes Unterscheidungsmerkmal für die Verwendung von Polymeren und kleinen Molekülen ist die Art und Weise der Herstellung der dünnen Schichten. Kleine Moleküle werden in OLEDs und OTFTs meistens durch Aufdampfen im Vakuum (Sublimation)

aufgebracht und bei Polymeren finden lösungsgebundene Verfahren wie z. B. Spin-coating, Inkjet-printing oder Dip-coating Verwendung. Diese Verfahren bringen jeweils Vor- und Nachteile mit sich. Das Aufsublimieren von Molekülfilmen ist ein langsamer und somit teurer Prozess. Es stellt aber einen zusätzlichen Reinigungsschritt von niedermolekularen Verbindungen dar, weil die Reinheit der verwendeten Materialien für die Effizienz einer OLED oder eines OTFT eine wichtige Rolle spielt. Kleine Moleküle neigen eher zur Kristallisation, was in OLEDs unerwünscht ist, da es zu Störstellen führen kann, dagegen ist eine hohe Kristallisationsbereitschaft für die Anwendung in OTFTs sehr willkommen. Der Spin-coating Prozess ist einfacher und billiger, Polymere sind aber immer uneinheitlich und in Spuren vom Polymerisationsprozess verunreinigt. Ein weiterer Vorteil für die Aufdampftechnik liegt beim Aufbau von Mehrschicht-OLEDs durch aufeinander folgende Sublimationsschritte. Die Spin-coating-Technik erfolgt aus Lösung, wodurch die Gefahr besteht, dass bereits aufgetragene Schichten beim erneuten Auftragen angelöst werden können. Auf dem Gebiet der Auftragetechniken bei OLEDs und OTFTs bleibt demnach noch Optimierungsbedarf, um die Eigenschaften der kleinen Moleküle sowie auch der Polymere in Filmen bestmöglich nutzen zu können.

### 1.3.2 Materialien für OLEDs

Der erste Vertreter der small molecules für die Verwendung in organischen Leuchtdioden ist das Tris-8-hydroxychinolin-aluminium(III) (Alq3) **2**.<sup>[1]</sup> Diese stabile metallorganische Komplex und auch Derivate davon werden für den Elektronentransport eingesetzt, stellen aber zugleich auch einen effektiven Emitter von grünem Licht dar. Lochtransportmoleküle findet man häufig in der Stoffklasse der Triarylamine.<sup>[16]</sup> Das bekannteste Lochleitungs-small molecule ist das *m*-TPD (*N*, *N'*-Diphenyl-*N*, *N'*-di(*m*-tolyl)benzidin) **7**.<sup>[17]</sup> Weitere effiziente Lochtransportmaterialien sind neben den Triarylaminen auch Triphenylenderivate dar.<sup>[18]</sup>

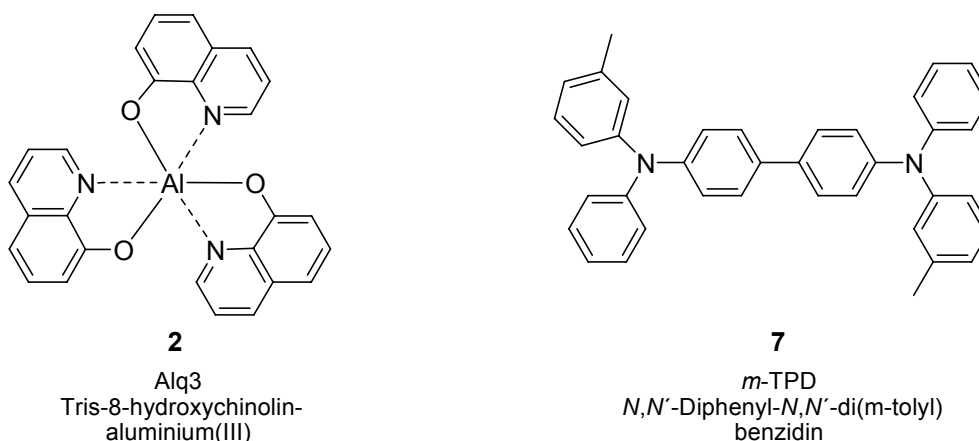


Abb. 1.7a: Die bekanntesten small molecules.

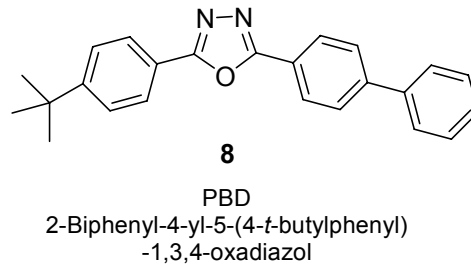
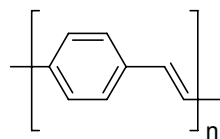
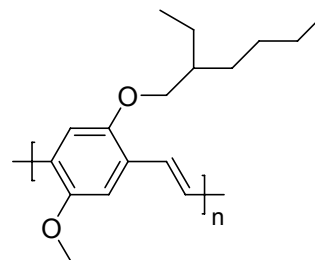


Abb. 1.7b: Die bekanntesten small molecules.

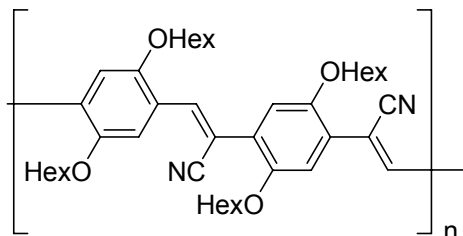
Ein wichtiger Elektronenleiter ist das PBD (2-Biphenyl-4-yl)-5-(4-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol) **8**, welches sich durch eine hohe Elektronenaffinität und Elektronenmobilität auszeichnet.<sup>[19,20]</sup> Elektronen- und Lochtransport zwischen gleichen Reaktionspartnern lassen sich auch als Redoxprozesse auffassen. Daher transportieren i. A. leicht oxidierbare Verbindungen gut Löcher und leicht reduzierbare Verbindungen bevorzugt Elektronen.<sup>[21]</sup> Eine ganze Reihe von Polymeren mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem finden häufig ihren Einsatz als Emittermaterialien. Einen beachtlichen Teil solcher polymerer Materialien stellen die Derivate des Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) **5** dar. Dieses Polymer mit konjugierter Hauptkette ist sowohl halbleitend als auch elektrolumineszierend, wobei grünes Licht im Wellenlängenbereich von 500-550 nm emittiert wird.<sup>[22,23]</sup>



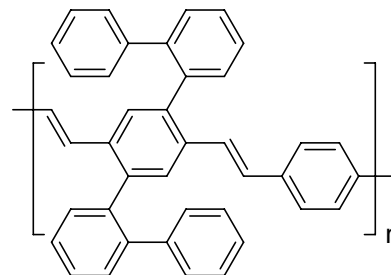
**5**  
PPV  
Poly(*p*-phenylenevinylene)



**4**  
MEH-PPV  
Poly[(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-  
4-phenylenevinylene)]



**9**  
CN-PPV  
Poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy-7,8'-dicyano-  
di-*p*-phenylenevinylene)



**10**  
DP-PPV  
Poly[2,5-bis(biphenyl)-1-yl-  
phenylenevinylene]

Abb. 1.8: Derivate des PPV in OLEDs.

Ein besonders häufig eingesetztes Derivat des PPV ist das in Toluol lösliche Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-4-phenylenvinylen] (MEH-PPV) **4**, welches rot-oranges Licht emittiert.<sup>[24,25]</sup> Für die Anwendung von polymeren Materialien im Bereich der Farbdisplays sind Verbindungen notwendig, die die drei Basisfarben Rot, Grün und Blau emittieren. Mit den erwähnten Polymeren lassen sich nahezu alle Farben des sichtbaren Spektralbereichs realisieren. Für eine Emission von blauem Licht ist die Grundvoraussetzung eine Konstruktion aus ausgedehnter Konjugation und, dass die Energielücke zwischen dem HOMO- und LUMO-Level in den für blaues Licht schmalen Wellenlängenbereich passt. Diese Tatsache macht es den Synthesechemikern polymerer Verbindungen so schwer ein stabiles und effizientes Polymer zu entwickeln, das blaues Licht emittiert.

### 1.3.3 Materialien für OTFTs

Für die Anwendung in elektronischen Bauelementen, besonders für den Einsatz in organischen Dünnschichttransistoren, eignet sich vor allem die Stoffklasse der Acene und Heteroacene.<sup>[12]</sup> Dabei spielt vor allem die Ladungsträgerbeweglichkeit eine entscheidende Rolle. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist eng mit der molekularen Ordnung des verwendeten Materials verknüpft. Daher lassen sich die höchsten Beweglichkeiten mit Materialien erzielen, die eine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation haben und besser noch zur Bildung von Einkristallen fähig sind. Die wohl bekanntesten und meist untersuchten Verbindungen unter den Acenen bilden das Pentacen **11** und das funktionalisierte Tetracenderivat Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-tetracen) **12**.

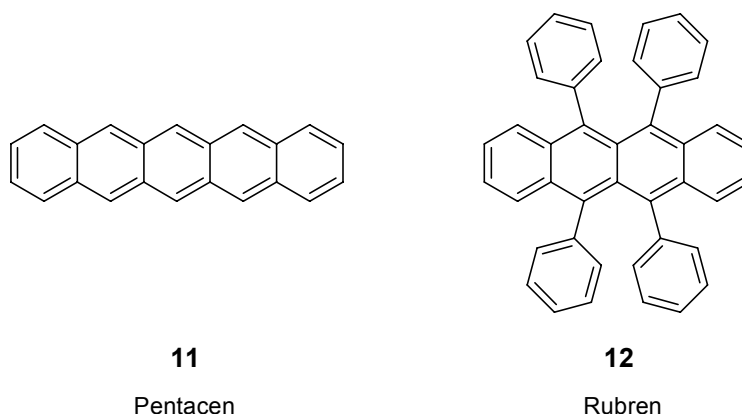


Abb. 1.9: Einkristalline Verbindungen für OTFTs.

Die Herausforderung bei Arbeiten mit diesen Verbindungen ist die beste Kristallisationsmöglichkeit zu finden, um möglichst den perfekten Einkristall zu erhalten. Das Rubren bildet sehr hochwertige Kristalle mit der PVT-Methode (Physical Vapor Transport).<sup>[26]</sup>

Im Feststoff führt die Phenyl-Substitution des Tetracens zu einer stark ausgeprägten „ $\pi$ -stacked“ Anordnung. Computersimulations-Studien haben gezeigt, dass diese besondere intermolekulare Anordnung, wie sie im Rubren vorliegt, geradezu optimal für den Ladungstransport sind.<sup>[27]</sup> Die bis heute höchste gemessene Ladungstransportfähigkeit für Rubrenkristalle beträgt  $20 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ .<sup>[28]</sup> Ebenso wie das Rubren zeigt auch das Pentacen eine ausgeprägte Kristallinität. Wie seine niederen Homologen kristallisiert Pentacen in der für Acene typischen „Herringbone“-Anordnung und es lässt sich besonders gut als dünner Film mittels Aufdampfen auftragen.<sup>[29,30]</sup> Typischerweise zeigen dünne Filme von Pentacen in qualitativ hochwertigen OTFTs eine Ladungsmobilität von mehr als  $1.5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und es wurde auch schon von Werten bis zu  $3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  berichtet.<sup>[31,32]</sup>

Auch die Gruppe der Heteroacene bietet eine Vielzahl von Verbindungen die sich zur Verwendung in organischen Elektronikbausteinen empfehlen. Eines der bis heute am gründlichsten untersuchten Heteropentacene ist das Anthradithiophen (ADT) **16**, welches von der Arbeitsgruppe Katz hergestellt wurde.<sup>[33]</sup> Die Synthese von ADT startet mit der Aldolkondensation vom kommerziell erhältlichen 2,3-Thiophendialdehyd **13** mit 1,4-Cyclohexandion **14**<sup>[34]</sup> gefolgt von einer Reduktion ähnlich der Synthese von Pentacen **11**.<sup>[35]</sup> (Die in Abb. 1.10 dargestellten Anthradithiophene liegen in einer syn-anti Isomerenmischung vor.)

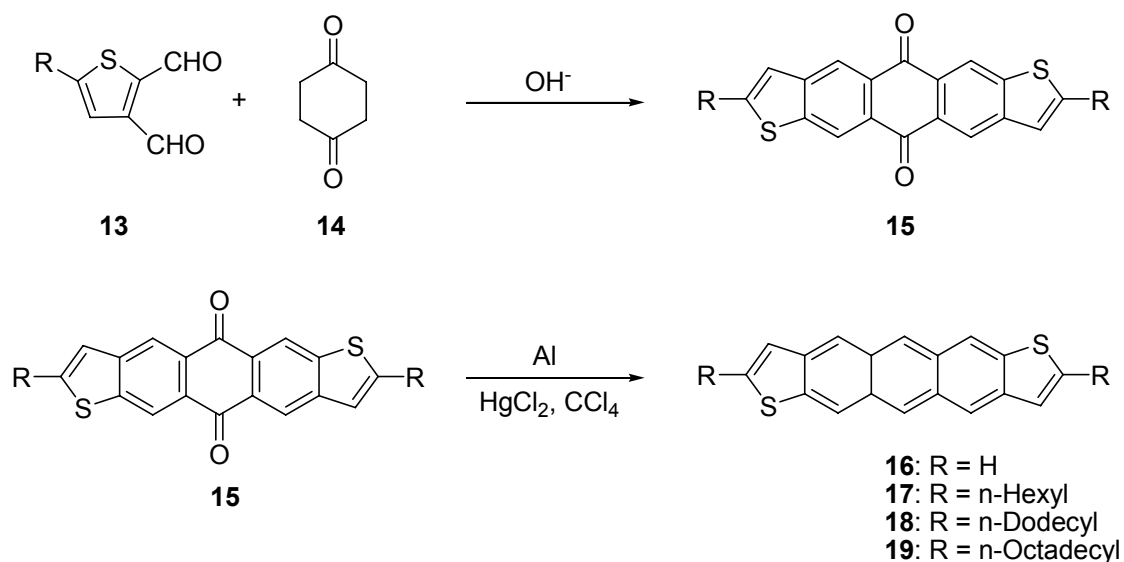


Abb.1.10: Synthese von Anthradithiophen (**16-19**).

Aufgedampfte Filme des reinen Anthradithiophens **16** liefern eine Ladungstransportfähigkeit in einem organischen Transistor von moderaten  $0.09 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ . Wird die Thiopheneinheit des ADT jedoch mit Alkylketten, vergleichbar mit den Oligothiophenen<sup>[36]</sup>, substituiert, so lässt sich die Filmqualität bzw. auch die Mobilität entscheidend verbessern. So zeigen die Dihexyl- und Didodecyl-Derivate des ADT **17** und **18** eine deutlich bessere Qualität der

Filmeigenschaften und daraus gefertigte Transistoren weisen eine Ladungsträgermobilität von  $0.15 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  auf. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Alkylsubstitution hinsichtlich des Aufbringens des Materials ist die dadurch verbesserte Löslichkeit der Verbindungen, so dass auch ein lösungsgebundenes Aufbringen des Films möglich ist.

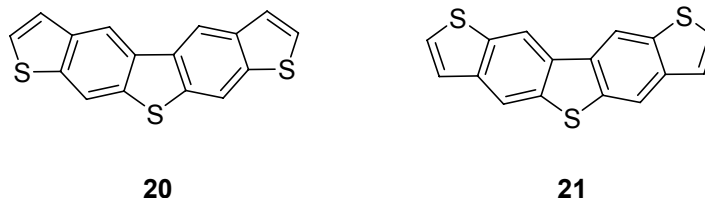


Abb. 1.11: Thieno-bis(benzothiophene).

Eine Besonderheit bei der Bildung von Isomeren zeigen die Thieno-bis(benzothiophene). Die Charakterisierung dieser beiden Materialien hat gezeigt, dass Verbindung **21** bei einer Filmbildung durch Verdampfen im Vakuum eine einheitliche Oberflächenbeschaffenheit aufweist, wo hingegen **20** keinen einheitlichen Film bilden kann. Dies spiegelt sich dann auch bei der Messung der Ladungsträgerbeweglichkeiten in den daraus angefertigten Transistoren wieder. **21** zeigt eine Beweglichkeit von  $0.12 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und **20** eine deutlich geringere von nur  $0.011 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ .<sup>[37]</sup>

### 1.3.4 Höhere Acene und Heteroacene

Das Verhalten von organischen Materialien für die Elektronik ist wie bereits erwähnt in erster Linie von der Energielücke zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Level und den Wechselwirkungen dieser Orbitale abhängig. Den HOMO/LUMO-Abstand bei der Synthese von organisch halbleitenden Verbindungen kontrollieren zu können, ist somit die grundlegende Voraussetzung für ihre Anwendung in diesen Bausteinen. Im Wesentlichen gibt es zwei Strategien organische Verbindungen mit einem für elektronische Anwendungen passenden HOMO/LUMO-Abstand auszustatten. Zum einen wäre die Erweiterung der  $\pi$ -Konjugation im Molekül möglich oder aber der Aufbau kovalenter  $\pi$ -Elektronendonor-/ $\pi$ -Elektronenakzeptor-Verbindungen in denen die Lage der HOMO und LUMO Orbitale relativ unabhängig voneinander eingestellt werden können. Eine Erweiterung des  $\pi$ -Systems ausgehend vom Pentacen **11** wäre somit ein Schritt den passenden HOMO/LUMO-Abstand zu finden. Die Synthese von Hexacen **27** dem nächsten Homologen dieser Reihe, startet ausgehend von Octahydro-1,4-anthracinon **22**, welches mit 2,3-Dimethyldecalin **23** in vier Stufen umgesetzt wird.<sup>[38]</sup>

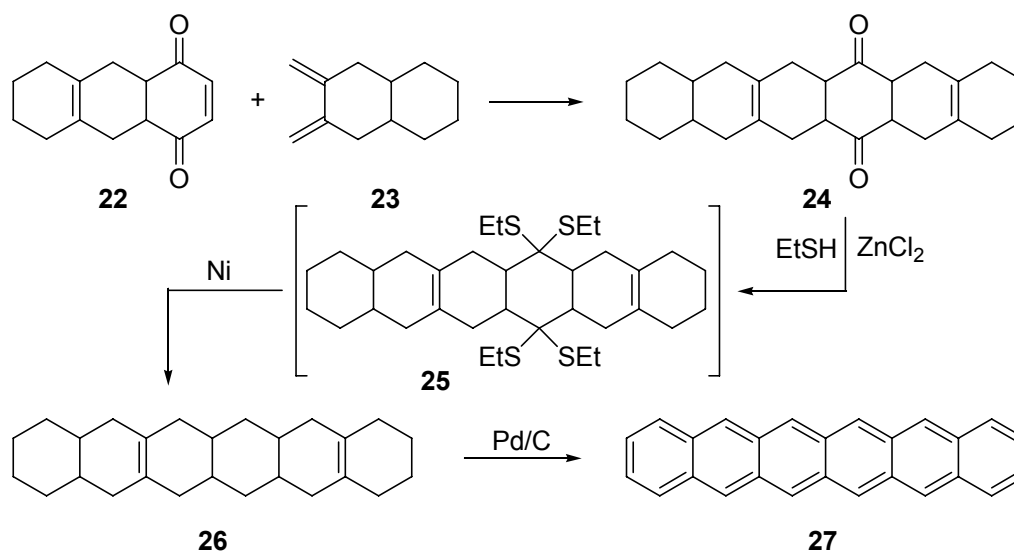


Abb. 1.12: Synthese von Hexacen **27**.<sup>[38]</sup>

Nach der Diels-Alder-Reaktion der beiden Komponenten wird mit Ethanthiol das Thioacetal **25** hergestellt. Das Thioacetal kann mit Nickel zu **26** reduziert werden und anschließende Dehydrierung mit Palladium-Kohle ergibt das Hexacen **27**.

Das nächst folgende Heptacen kann ebenfalls analog des in Abb. 1.12 angegebenen Synthesewegs dargestellt werden oder aber auch durch die Photogenerierung.<sup>[38,39]</sup> Eine Charakterisierung in Bezug auf die Anwendung in elektronischen Bauelementen ist weder für das reine Hexacen noch für das reine Heptacen bekannt. Dagegen sind höhere funktionalisierte Acene und auch Heteroacene mit sechs und sieben linear anellierten Ringen als organisch halbleitende Materialien verwendbar.<sup>[40,41,42,43]</sup> Zum Beispiel war eines der ersten organischen Halbleiter mit sieben Ringen das Dibenzothieno-bisbenzothiophen **28**, welches eine Ladungsträgermobilität von 0.15 cm<sup>2</sup>/(Vs) (s. Abbildung 1.13).<sup>[40]</sup> Gegenüber dem Heptacen ist das Heptathienoacen **29** sehr stabil und kann als gelöste Komponente leicht isoliert und charakterisiert werden.<sup>[41]</sup> Tetradithiophen **30** ist ein blauer kristalliner Feststoff und löslich in den meisten halogenierten und aromatischen Lösungsmitteln. Sein Oxidationspotential liegt bei 0.72 V (vs. SCE).<sup>[42]</sup> Das Heptacen **31** ist dagegen nur für einige Wochen stabil und sein Oxidationspotential liegt bei 0.47 V (vs. SCE).<sup>[43]</sup>

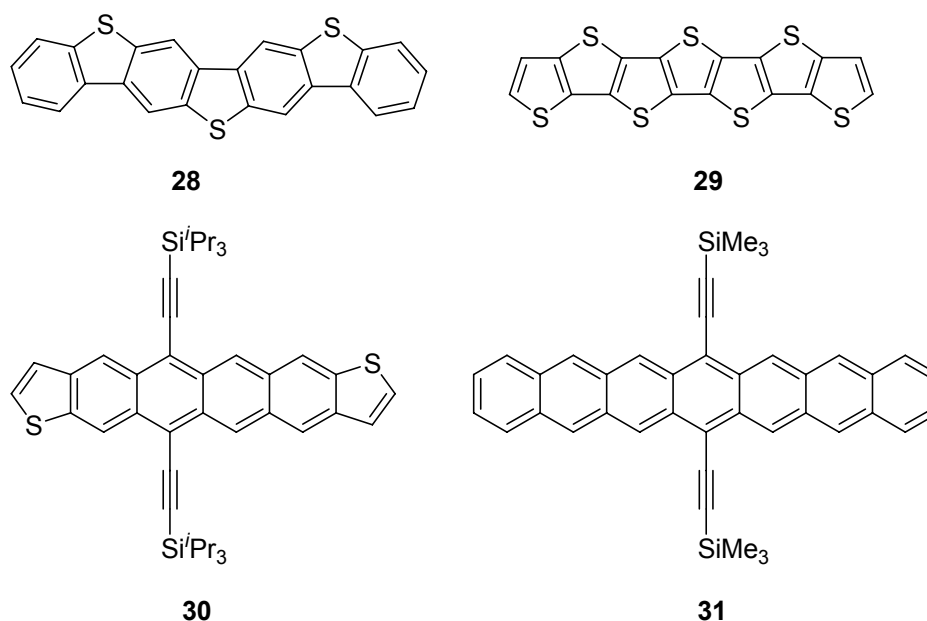


Abb. 1.13: Höhere Acene und Heteroacene.

### 1.3.5 Die Stoffklasse der Indolocarbazole

Organische halbleitende Verbindungen basierend auf einer Triarylamin- und Carbazolstruktur, sowohl kleine Moleküle als auch Polymere, sind ebenfalls Gegenstand umfangreicher Untersuchungen zu deren Anwendung in der Optoelektronik und werden bereits als Lochtransportmaterialien z.B. in Photorezeptoren<sup>[44]</sup>, OLEDs<sup>[45]</sup>, etc. verwendet. Pyrrole, wie auch die bereits erwähnten Thiophene, lassen sich anstelle der aromatischen Ringe im Pentacen verwenden, und diese Heteropentacene bilden so eine neue Klasse elektronischer Materialien. Auf Grund dessen sind die Indolocarbazole eine hochinteressante Verbindungsklasse bei der Suche nach neuen Materialien für elektronische Anwendungen. Wenig Aufmerksamkeit wurde bisher den Indolo[3,2-*b*]carbazolen, die aber vielversprechende elektronische Charakteristika mit sich bringen, gewidmet. Der Hauptgrund dafür liegt vor allem am Fehlen von einfachen synthetischen Routen, um den Hauptkörper vor allem aber verschiedenste funktionalisierte Derivate herzustellen. Der Vorteil des Stickstoffs als Heteroatom gegenüber Schwefel liegt in seiner dritten Bindungsstelle, die eine Verknüpfung mit zusätzlichen, auch funktionellen, Gruppen erlaubt. Dies ermöglicht somit eine ausgeprägte Erweiterung der Möglichkeiten, sowohl der Erweiterung des Konjugation als auch der Ausstattung der elektronischen und der Festkörpereigenschaften.

Die Arbeitsgruppe Ong hat verschiedene Indolo[3,2-*b*]carbazole hergestellt, die eine hohe Ladungsträgermobilität und auch eine gegenüber Umwelteinflüsse wie Sauerstoff und Feuchtigkeit hohe Stabilität aufweisen, und somit zum Einsatz in organischen

Dünnschichttransistoren verwendet werden können. Indolocarbazol **36** weist z. B. eine Beweglichkeit von  $0.12 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  auf.<sup>[46,47]</sup>

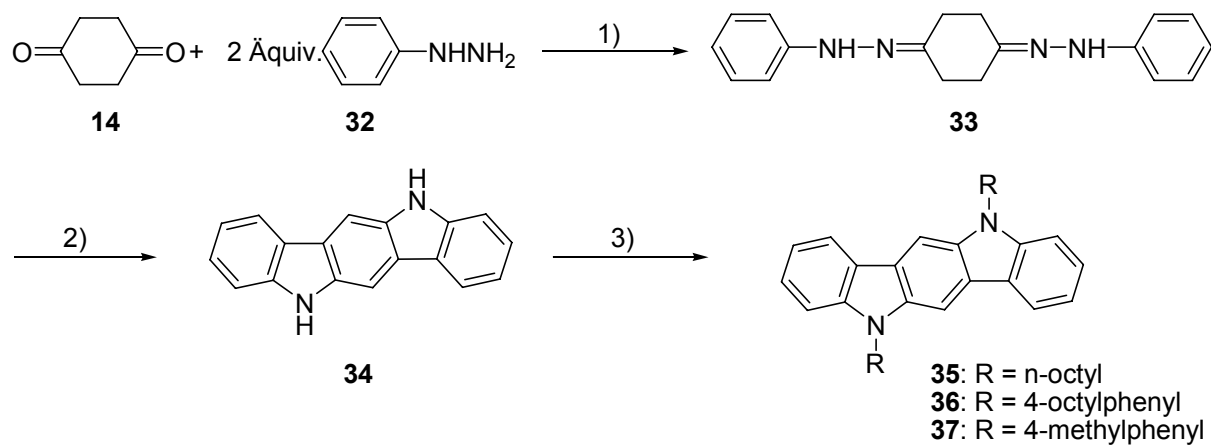


Abb. 1.15: Synthese der 5,11-Dialkylindolo[3,2-*b*]carbazole. 1) AcOH/EtOH 50 °C/1 h; 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>konz., 65 °C/15 min; 3) **35**: 1-Bromooctan, 50 % NaOH<sub>aq.</sub>, Benzyltriethylammoniumchlorid, DMSO, 50 °C/2 h; **36**: 1-Iod-4-octylbenzol, 12-Krone-6, Cu, 1,2-Dichlorbenzol, reflux/24 h; **37**: 4-Iod-toluol, 12-Krone-6, Cu, 1,2-Dichlorbenzol, reflux/24 h.

Die Synthese startet mit der Kondensation von 1,4-Cyclohexandion **14** mit Phenylhydrazin **32** zum Bishydrazone **33**. Anschließende Fischer Indolisierung liefert dann das Indolocarbazol **34**, welches anschließend durch phasentransferkatalysierte Alkylierung zu **35** umgesetzt wird. Die Indolocarbazole **36** und **37** sind durch kupfervermittelte Ullmann-Kupplungen zugänglich (Abb. 1.15). Zuvor wurde von der gleichen Arbeitsgruppe herausgefunden, dass das Naphthyl substituierte 5,11-Bis-1-naphthylindolo[3,2-*b*]carbazol **38** als Lochtransportmolekül in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden kann.<sup>[48]</sup>

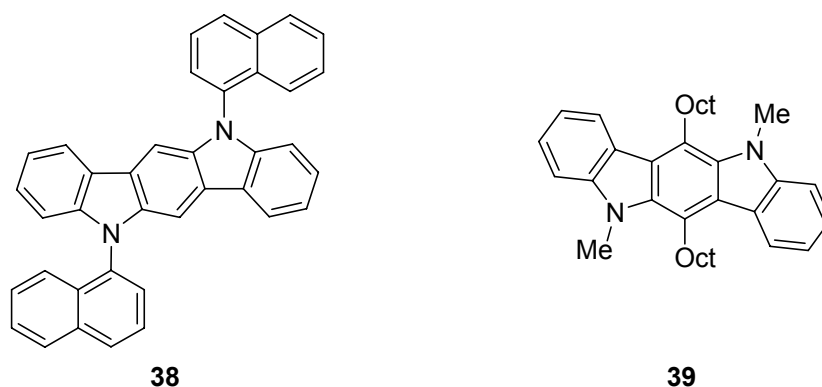


Abb. 1.16: Indolocarbazol **38** als Lochtransportverbindung in OLEDs, Indolocarbazol **39** als aktive Schicht in OTFTs.

Aber auch das alkylsubstituierte Indolocarbazol **39** wurde bereits erfolgreich in organischen Dünnschichttransistoren zum Einsatz gebracht.<sup>[49]</sup> *N,N*-Disubstituierte Indolo[3,2-*b*]carbazole

und ebenfalls Poly(indolo[3,2-*b*]carbazole) bilden eine viel versprechende Gruppe von Materialien, mit denen sich hohe Effekte als organische Halbleiter in OTFTs erzielen lassen (s. Abbildung 1.17).<sup>[50]</sup>

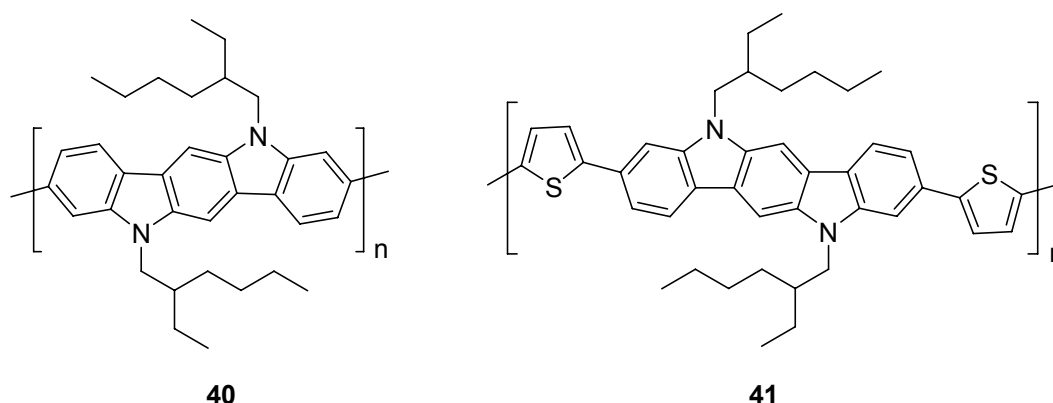


Abb. 1.17: Polyindolocarbazole als organische Halbleitermaterialien.

Eine ganze Reihe von Synthesemethoden zur Darstellung von Indolo[3,2-*b*]carbazolen wurden im Laufe der vergangenen Jahrzehnte entwickelt,<sup>[51]</sup> wie z. B. die Pt-vermittelte Cyclodehydrierung von *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin,<sup>[52]</sup> die doppelte Fischer-Indolisierung von Cyclohexan-1,4-dion-bis(phenylhydrazon),<sup>[53]</sup> die Lewis-Säure katalysierte Dimerisierung von 1-(1-Benzotriazol-1-yl-alkyl)indolen,<sup>[54]</sup> eine intramolekulare Cyclisierung von 2-(1*H*-indol-3-yl-methyl)-1*H*-indolcarbaldehyden,<sup>[55]</sup> die Kondensation von Indolen mit aliphatischen Aldehyden unter sauren Bedingungen<sup>[56]</sup> oder aber auch eine Cyclisierung von 2,3'-Bis(indolyl)methanen über eine säure-katalysierte Reaktion in Anwesenheit von Triethylorthoformiat.<sup>[57]</sup> Abbildung 1.18 zeigt eine einfache Eintopf-Synthese zur Darstellung von 6,12-disubstituierten 5,11-Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazolen **45** mit Iod als geeigneten Katalysator, der die elektrophile Reaktion des Indols mit einem aliphatischen Aldehyd unter milden Bedingungen unterstützt.<sup>[58]</sup>

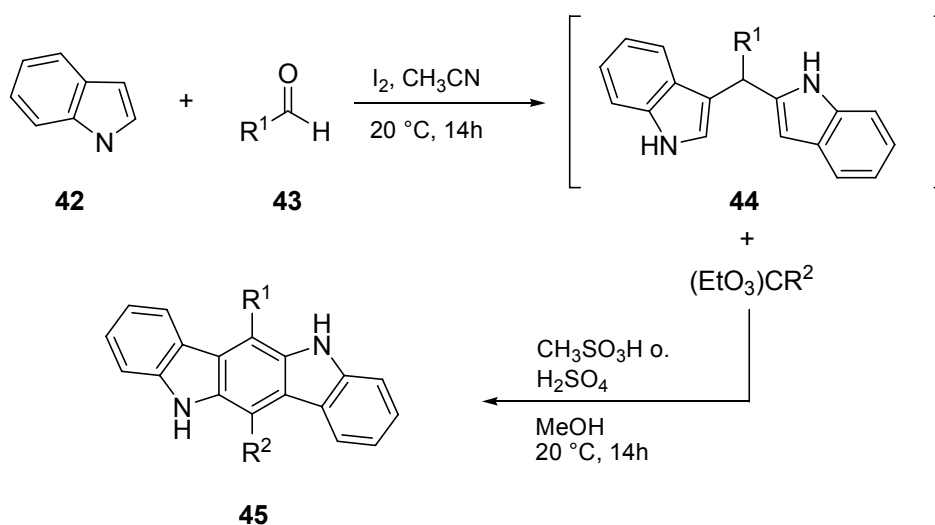


Abb. 1.18: Eintopf-Synthese zur Darstellung von 6,12-disubstituierten 5,11-Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazolen **45**.

Eine ebenfalls neuere Synthese zur Darstellung von  $\pi$ -konjugierten Heteroacenen, die Pyrrolringe enthalten, ist die Darstellung über eine Palladium-katalysierte doppelte *N*-Arylierung, die einen regioselektiven Ringschluss ermöglicht.<sup>[59]</sup> Photophysikalische und elektrochemische Untersuchungen dieser dargestellten Derivate haben gezeigt, dass diese Verbindungen ebenfalls potente Materialien sind, die als aktive Schicht z. B. in einem organischen Dünnschichttransistor einsetzbar sind.

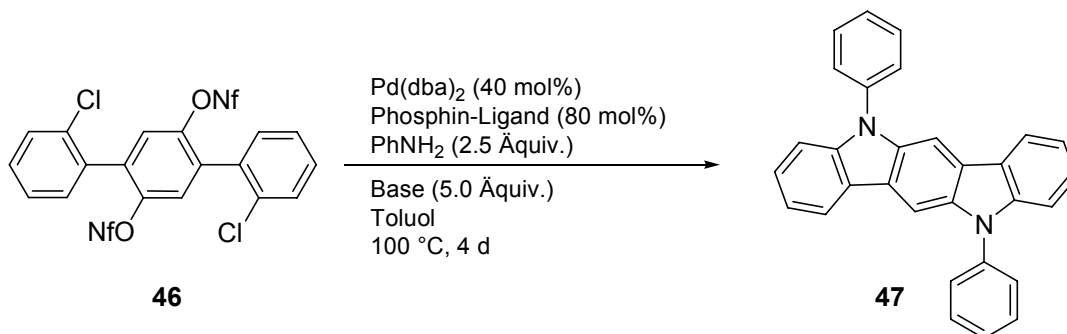


Abb. 1.19: Darstellung von Indolo[3,2-*b*]carbazolen durch doppelte *N*-Arylierung.

Abgesehen von den elektronischen Anwendungen weisen viele Indolocarbazole auch interessante biologische Aktivitäten auf. Auf Grund ihrer Vielseitigkeit an chemischen Strukturen hat deshalb die Gruppe der Indolocarbazole die Aufmerksamkeit vieler Chemiker, Biologen und auch pharmazeutischer Firmen auf sich gezogen.<sup>[60]</sup> Für solche Systeme von fünf anellierten Ringen existieren verschiedene Isomere mit unterschiedlichen Anordnungen der Indole und Carbazole **34**, **48-52**.

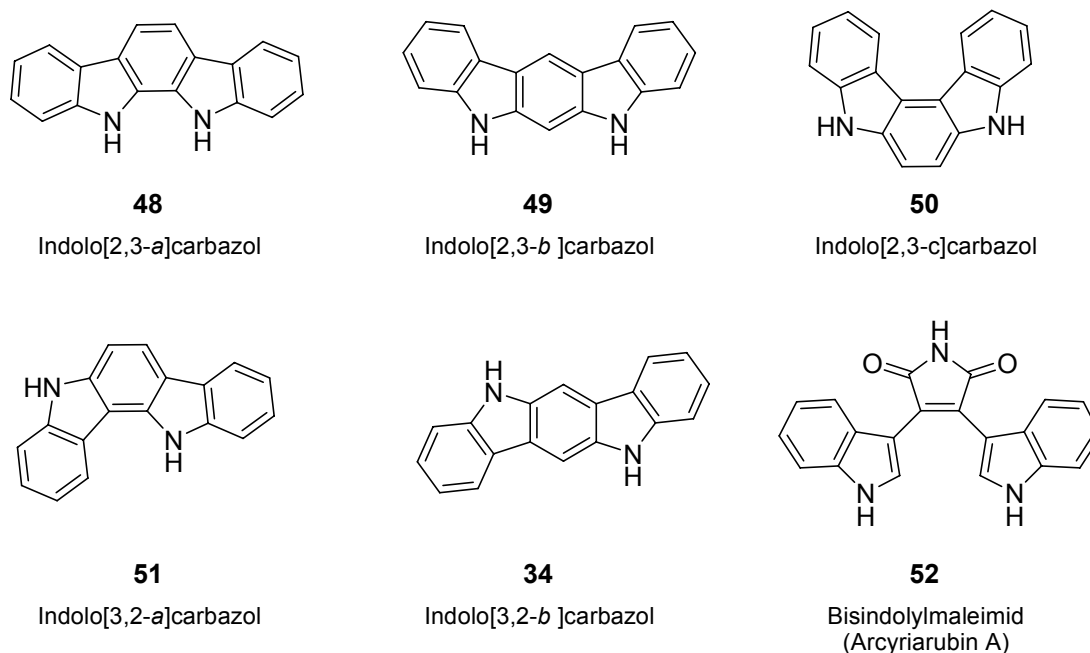


Abb. 1.20: Isomere der Indolocarbazole.

Das Isomer **34**, welches sich durch Anwendungen in der Organischen Elektronik von den anderen Indolocarbazolen hervorhebt, bildet zusammen mit den Indolocarbazolen **48-51** und dem Bisindolylmaleimid **52** eine Gruppe biosynthetisch verwandter Verbindungen. Eine Reihe der Vertreter dieser Gruppe wird zurzeit in klinischen Studien auf zukünftige Anwendbarkeit gegen Krebs oder andere Krankheiten getestet.<sup>[61,62,63]</sup> Annähernd alle der aus natürlichen Quellen isolierten Indolocarbazole sind Indolo[2,3-*a*]carbazole, wodurch sich das Hauptinteresse der Synthese bisher auf diese Klasse der Isomere fokussiert hat. Das bekannteste und auch als erstes aus der Natur isolierte Indolocarbazol war das anfangs als AM-2282 bezeichnete Alkaloid, welches aus einer Erdprobe der Kultur des *Streptomyces staurosporine* extrahiert wurde.<sup>[64]</sup> Wenig später wurde Alkaloid AM-2282 dann in Staurosporin **53** umbenannt und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.<sup>[65]</sup> Die Struktur zeichnet sich durch ein Grundgerüst, abgeleitet vom Indolo[2,3-*a*]carbazol aus, welches mit einer Aminopyranose über die Carbazol-Stickstoffe überbrückt ist. Ein weiteres, 1985 isoliertes Indolocarbazol ist das Rebeccamycin **54**,<sup>[66,67,68,69,70]</sup> welches als Fluor-Analogon **55** auch in unserer Arbeitsgruppe in einer Totalsynthese<sup>[71]</sup> dargestellt wurde.

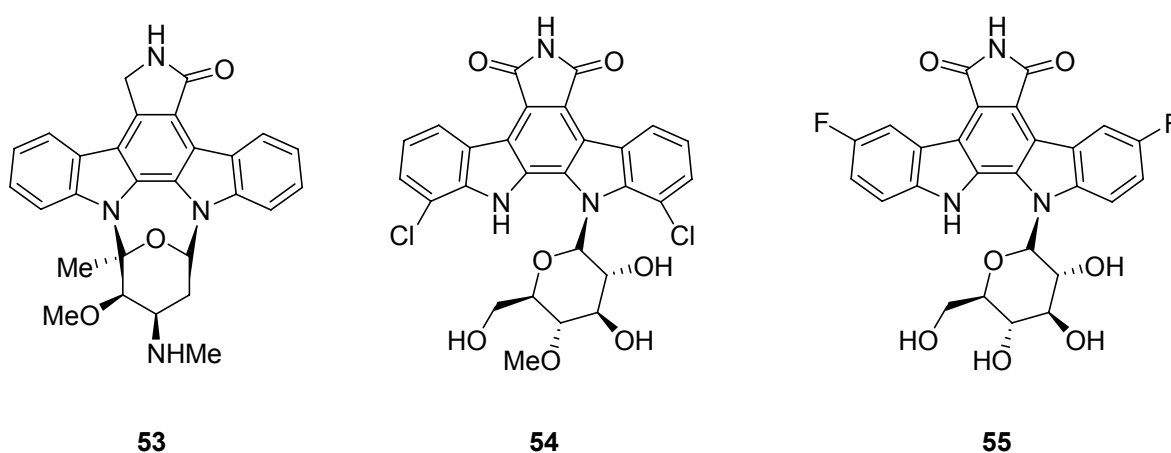


Abb. 1.21: Die Indolocarbazolglycoside Staurosporin **53**, Rebeccamycin **54** und **55**.

Um das Fluor-Analogon **55** darzustellen, wurde in unserer Arbeitsgruppe eine rhodium/kupfer-katalysierte oxidative Cyclisierung von Bisindolylmaleimiden zu Indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazolen entwickelt.<sup>[71]</sup> Dies zeigt, dass die Synthese und die Untersuchungen der vielfältigen biologischen Eigenschaften der Indolocarbazolglycoside ein aktuelles Forschungsgebiet sind.

## II. Aufgabenstellung

Der Fortschritt in der Organischen Elektronik und Optoelektronik wie zum Beispiel bei NLO-Bausteinen, Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs) und Organischen Leuchtdioden (OLEDs) ist auf das Design und die Entwicklung neuartiger  $\pi$ -konjugierter kleiner Moleküle und Polymere angewiesen. Ein ausschlaggebender Kernpunkt in deren molekularem Aufbau ist ihre elektronische Struktur so abzustimmen, dass sie mit den erstrebenswerten photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften ausgestattet sind. In diesem Zusammenhang liegt eine besondere Aufmerksamkeit auf Stickstoff-beinhaltende  $\pi$ -Elektronensystemen.

Die Synthese von innovativen  $\pi$ -Elektronensystemen auf der Basis der Heteroacene, speziell stickstoffhaltigen, ist somit eine Herausforderung, da es gilt Materialien herzustellen, die Ladungstransport- und lichtemittierende Eigenschaften mit sich bringen. In diesem Sinne sind mit dem Begriff Heteroacene Acen-Derivate gemeint, in denen ein oder mehrere carbocyclische Ringe durch einen heteroaromatischen Ring ersetzt sind (s. Abbildung 2.1).

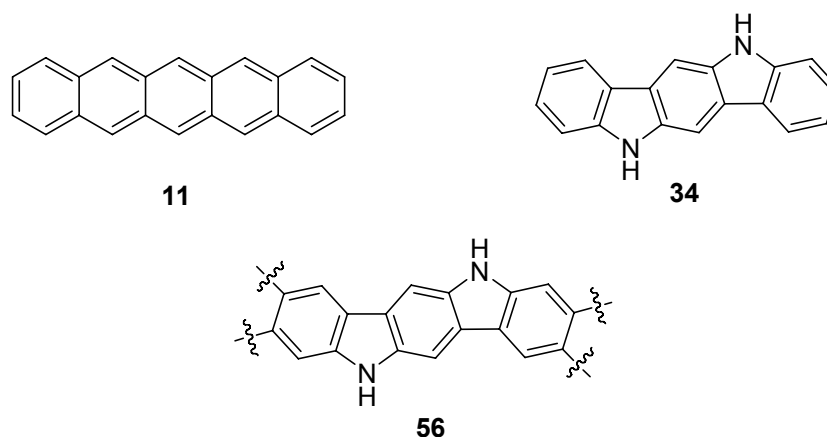


Abb. 2.1: Pentacen **11** und die Heteroacene Indolo[3,2-*b*]carbazol **34** und **56**.

Pentacen **11** und symmetrische Indolo[3,2-*b*]carbazole **34** wurden bereits für den Einsatz in organischen Elektronikbausteinen wie OTFTs verwendet. Höhere Analoga wie **56** blieben bislang weitestgehend unerforscht. Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit zum einen die Entwicklung einer einfachen Synthesestrategie zur Darstellung substituierter symmetrischer Indolo[3,2-*b*]carbazole, zum zweiten sollen Indolocarbazole mit erweitertem  $\pi$ -Elektronensystem aufgebaut werden, damit höhere Analoga dieser Substanzklasse zugänglich werden. Der Zugang soll in möglichst wenigen Stufen durch eine doppelte Cadogan-Ringschlussreaktion als Schlüsselschritt realisiert werden (s. Abbildung 2.2).

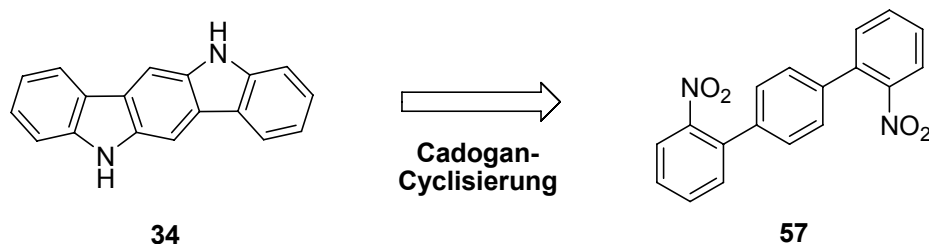


Abb. 2.2: Darstellung der Indolo[3,2-*b*]carbazole durch eine doppelte Cadogan-Ringschlussreaktion.

Des Weiteren sollen die synthetisierten Indolocarbazole auf ihre räumliche Anordnung im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse, ihre photophysikalischen Eigenschaften durch Aufnahme von Absorptions- und Emissionspektren und ihre elektrischen Dipolmomente im Grundzustand und nach Anregung in den Franck-Condon-angeregten Zustand mittels elektrooptischer Absorptionsmessung untersucht und vollständig charakterisiert werden. Zudem sollen in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. J. J. Kim im OLED Center der Seoul National University Seoul/Korea vor Ort weitere Untersuchungen der synthetisierten Verbindungen bezüglich des Einsatzes in organischen Elektronik-Bausteinen durchgeführt werden. Dazu gehören elektrochemische Verfahren sowie die Bestimmung der Leitfähigkeit. Zusätzlich können dort die verschiedenen Arbeitstechniken für die Präparation von organischen Elektronik-Bauelementen erlernt und mit den synthetisierten Verbindungen durchgeführt werden.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit, in einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von H. K. Kim von Hannam University Daejeon/Korea, ist die Synthese von auf Naphthalin basierenden Chromophoren, die für den Einbau in lumineszierende Lanthanid(III)-Komplexe gedacht sind. Solche Komplexe finden ihre Anwendungsmöglichkeiten in planaren lichtwellenleitenden optischen Verstärkern oder Kunststofflasern, in organischen Leuchtdioden oder Solarzellen (s. Abbildung 2.3). Eine Charakterisierung soll durch Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie erfolgen.

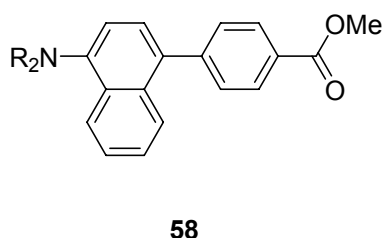


Abb. 2.3: Auf Naphthalin basierende Chromophore.

## III. Eigene Ergebnisse

### 3.1 Synthese der Carbazole und Indolocarbazole

#### 3.1.1 Synthese der Carbazole

Die Stoffklasse der Carbazole und deren Derivate stellen Alkaloide aus verschiedenen Pflanzen dar. Viele von ihnen zeigen antioxidative und biologische Aktivitäten, wie z. B. Antitumor- oder antibiotische Wirkungen.<sup>[72,73,74]</sup> Abgesehen von der Vielzahl an natürlich vorkommenden Carbazol-Derivaten finden sie auch Verwendung als wichtige Intermediate für künstliche Farbstoffe.<sup>[75,76]</sup> In synthetischen Materialien, nicht zuletzt auch wegen ihrer photorefraktierenden, photoleitenden und licht-emittierenden Eigenschaften, spielen Carbazole zudem eine entscheidende Rolle als wichtige Synthesebausteine sowohl in kleinen Molekülen als auch in Polymeren.<sup>[77]</sup> Für die Anwendung in optoelektronischen Materialien bringen sie die gewünschten elektronischen und Ladungstransport-Charakteristika, sowie eine hohe thermische Stabilität mit sich. In der Lage zu sein, die Fähigkeiten des Carbazols aufeinander abzustimmen und Carbazol-Segmente auch in komplexere Molekülstrukturen mit einzubauen, erfordert eine flexible, für eine Vielzahl funktioneller Gruppen tolerante Syntheseroute basierend auf leicht zugänglichen Synthesebausteinen und der Möglichkeit zur Funktionalisierung von Carbazolen.

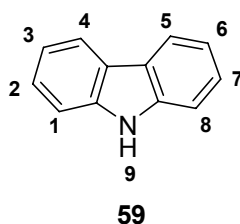


Abb. 3.1: Positionen am Carbazol.

Auf Grund seiner elektronenreichen Natur stellt das Carbazol-Grundgerüst eher ein mäßiges Nucleophil dar, so dass die Einführung von elektrophilen Substituenten zur Derivatisierung wesentlich ist. Die reaktivsten Positionen für eine elektrophile Substitution sind die Positionen 3 und 6, „para“ zum Stickstoffatom, sowie die Position 9, und in geringerem Maß die Positionen 1 und 8, die aber drastischere Reaktionsbedingungen erfordern. Wenn eine Funktionalisierung der übrigen Positionen am Carbazol erwünscht ist oder funktionelle Gruppen nicht bereitwillig durch elektrophile Substitution eingeführt werden können, sind alternative Reaktionen nötig, um das gewünschte Carbazol aus bereits vorhandenen

Synthesebausteinen zu synthetisieren. Dazu existieren etliche Methoden zur Funktionalisierung von Carbazolen, darunter verschiedene übergangskatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen. Eine aktuelle Arbeit zur Darstellung von Carbazolen ist die direkte Synthese durch Kupplung eines Aryltriflats **60** mit einem Anilin **61** in einer Eintopfreaktion aus *N*-Arylierung und oxidativer Kupplung in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft.<sup>[78]</sup>

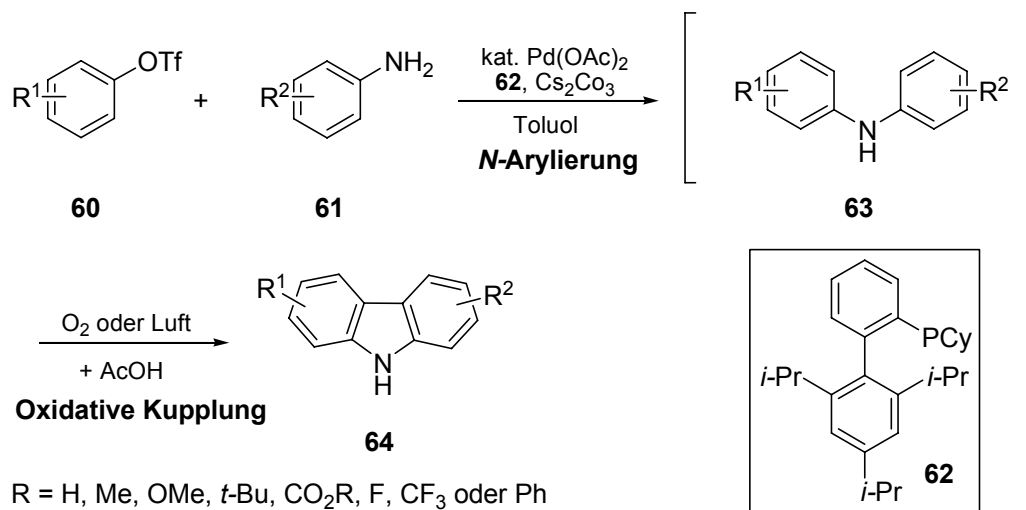


Abb.3.2: Direkte Synthese von Carbazolen durch Eintopfreaktion aus *N*-Arylierung und oxidativer Kupplung.

Eine weitere effiziente Methode mehrfach-substituierte Carbazole herzustellen wurde von der Arbeitsgruppe Nozaki entwickelt, die auf der doppelten *N*-Arylierung von primären Aminen mit substituierten 2,2'-Dihalobiphenylen zum Carbazol basiert.<sup>[79]</sup> Wenig später gelang es ebenfalls der gleichen Arbeitsgruppe über diese doppelte *N*-Arylierung von 2,2'-Biphenyldiolen **69** in einer fünfstufigen Synthese das Carbazolalkaloid Mukonine **71** darzustellen (Abb. 3.2).<sup>[80]</sup>

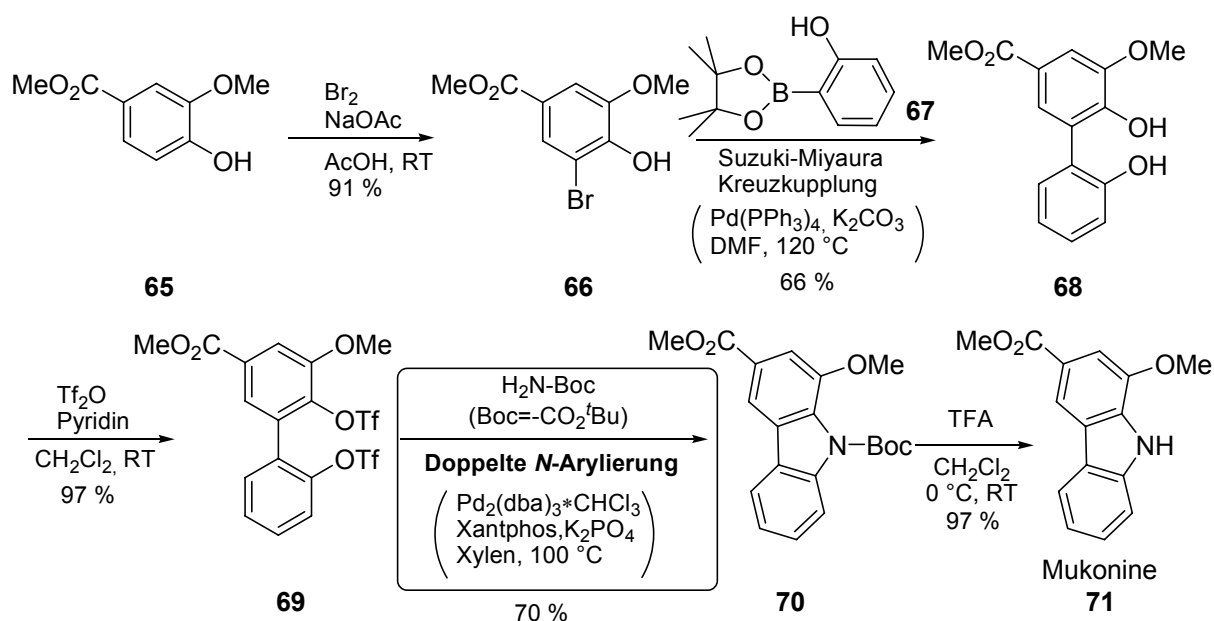


Abb. 3.3: Totalsynthese von Mukonine **71** mit dem Schlüsselschritt der doppelten *N*-Arylierung mit einem primären Amin.

Ein sehr einfacher Weg 2,7-Dibrom-substituierte Carbazole herzustellen wurde von Strohriegel et al. entwickelt.<sup>[81]</sup> Die Synthese startet mit einer Ullmann-Kupplungsreaktion von 2,5-Dibromnitrobenzol **72** mit aktiviertem Kupfer. Vor dem Ringschluss zum Carbazol bei 190 °C in konzentrierter Phosphorsäure werden die Nitrogruppen allerdings noch zu Aminogruppen mit Zinn in Salzsäure reduziert (Abb. 3.3).

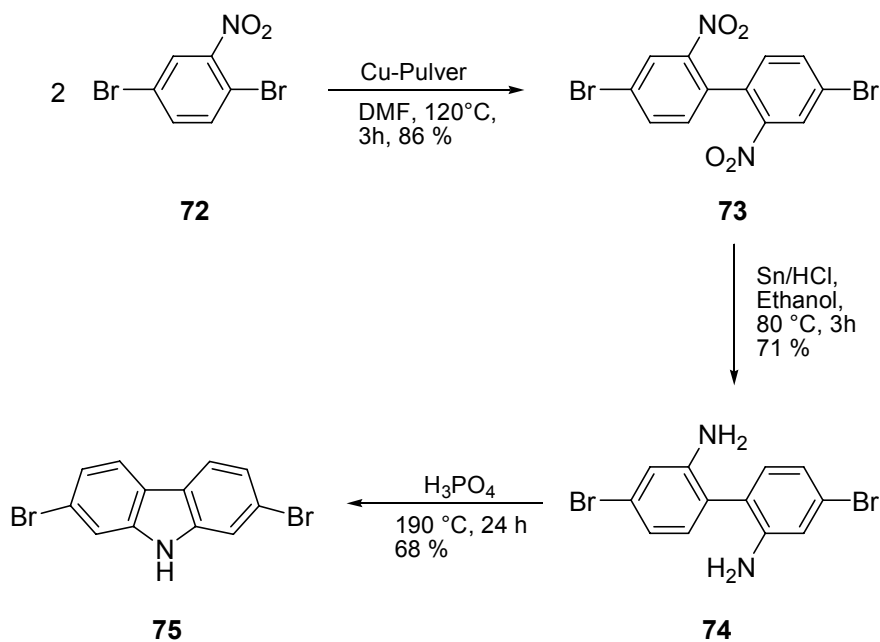


Abb. 3.4: Synthese von 2,7-Dibromcarbazol **75** über Ullmann Reaktion mit anschließendem Ringschluss.

In den Arbeiten unserer Arbeitsgruppe kann man ebenfalls auf neue Strategien in der Carbazol-Synthese zugreifen. Dabei wurde eine höchst effiziente, flexible und regioselektive Synthese für substituierte Carbazole durch Rhodium-katalysierte inter- und intramolekulare Alkin-Cyclotrimerisierung entwickelt.<sup>[82]</sup>

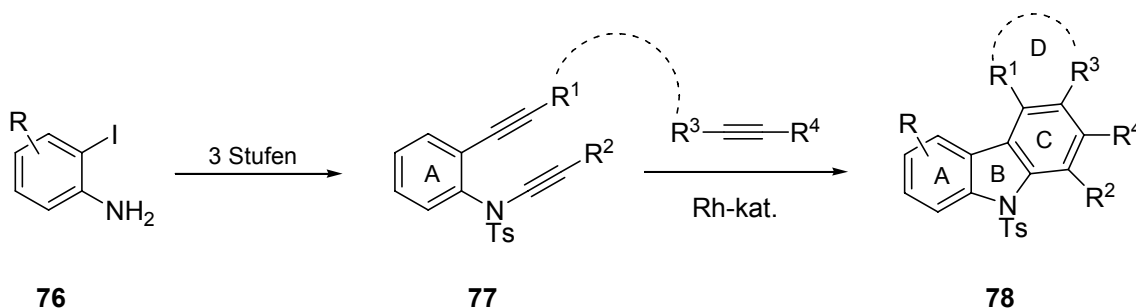


Abb. 3.5: A→ABC und A→ABCD Ring-Ausbildung für den Zugang zu substituierten Carbazolen durch Rhodium-katalysierte Alkin-Cyclotrimerisierung.

Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, wurde eine Strategie für den Aufbau des Carbazol-Grundgerüsts durch eine A→ABC und A→ABCD Ring-Ausbildung geschaffen. Der Zugang beinhaltet eine Sonogashira-Reaktion<sup>[83]</sup> sowie die in der Arbeitsgruppe Witulski untersuchten Reaktionen funktionalisierter Inamide<sup>[84]</sup> und deren Anwendung in der Übergangsmetall-katalysierten Alkin-Cyclotrimerisierung.<sup>[85,86]</sup>

Kürzlich wurde ein bislang vollkommen neuer Syntheseweg zur Darstellung von Carbazolen über hypervalente Iodverbindungen in unserer Arbeitsgruppe entwickelt (s. Abbildung 3.6).<sup>[87]</sup>

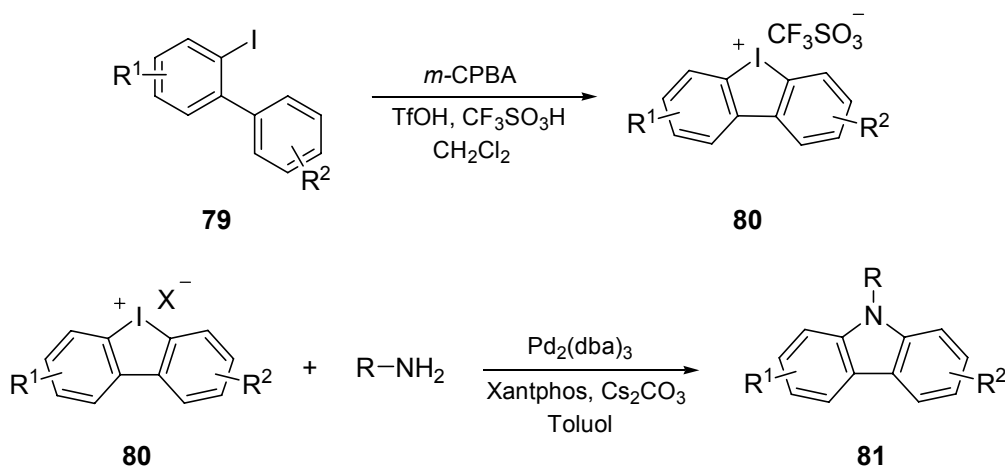


Abb. 3.6: Carbazolsynthese über hypervalente Iodverbindungen.<sup>[87]</sup>

Hierbei werden funktionalisierte 2-Iodbiphenyle **79** mit *m*-CPBA zu den hypervalenten Iodverbindungen **80** umgesetzt. Diese können in einer palladiumkatalysierten Arylaminierung in die Carbazole **81** überführt werden.

### 3.1.2 Synthese der Carbazole über die Cadogan-Reaktion

Eine weitere wichtige Methode zur Herstellung von Carbazolen, die für die vorliegende Arbeit eine entscheidende Rolle spielt, ist die Cadogan-Reaktion.<sup>[88]</sup> Die Cadogan-Reaktion, 1963 entdeckt,<sup>[89]</sup> beschreibt die intramolekulare Cyclisierungsreaktion einer aromatischen Nitro- bzw. Nitrosoverbindung (meistens 2-Nitro-/Nitrosobiaryle) durch die Reduktion mit einer Organo-Phosphor Verbindung, meist Triethylphosphit und Triphenylphosphin<sup>[90]</sup>, und wurde erstmalig von Cadogan beschrieben. Die Cadogan-Cyclisierung bringt eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber den elektrophilen Synthesen am Carbazol mit sich, wie z. B. eine erhöhte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und eine hohe Anwendungsbreite an Substraten. Weiterhin ist eine präzisere Regiokontrolle der funktionellen Gruppen im Produkt (bezogen auf die Position im Biphenyl Startmaterial) möglich. Nachteilig an dieser reduktiven Cyclisierung sind oft drastische Bedingungen und lange Reaktionszeiten, welches die Cadogan-Reaktion zu einer weniger beliebten Synthesemethode macht.

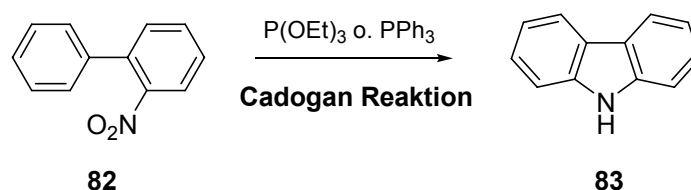


Abb. 3.7: Cadogan Reaktion von 2-Nitrobiphenyl **82** zum Carbazol **83**.

Daher wurde dieser Reaktion zunächst wenig Beachtung geschenkt, doch seit den 90er Jahren sind vermehrt Veröffentlichungen zu finden, die sich mit der Cadogan-Reaktion beschäftigen. Cadogan bezeichnet als Triebkraft der Reaktion die Äffinität des Phosphors zum Sauerstoff. Die bei der Reaktion gebildete Phosphor-Sauerstoff-Bindung ist dabei stabiler als die dafür gelöste Stickstoff-Sauerstoff-Bindung. Ebenso stellte sich schon damals heraus, dass der Einsatz eines stark nucleophilen Phosphors für die Reaktion benötigt wird. Zwei mögliche Mechanismen werden in der Literatur diskutiert. Ersterer geht, wie auch damals schon von Cadogan postuliert, von einer Nitren-Zwischenstufe aus, der andere beschreibt einen direkten Ringschluss nach Bildung eines negativ geladenen Stickstoffs. Das Beispiel der Carbazol-Synthese mittels Cadogan-Reaktion, sowie der Einfluss verschiedener Substituenten wurde von Freeman et.al. untersucht.<sup>[91]</sup> Der Mechanismus wurde dabei mit dem Einsatz von Triphenylphosphin als Organo-Phosphorverbindung diskutiert (s. Abbildung 3.8). Zunächst greift das Triphenylphosphin nucleophil an einem Sauerstoffatom der Nitrogruppe an (**84** und **85**) und unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid bildet sich eine Nitrosogruppe (**86**) aus. Diese wird wiederum von einem Äquivalent Triphenylphosphin

nucleophil angegriffen. Dabei bildet sich am Phosphor eine positive und am Stickstoff eine negative Ladung aus (**87**). Für den weiteren Verlauf der Reaktion kann mit zwei verschiedenen Wege vorgeschlagen worden. Weg A geht nun von einer erneuten Abspaltung von Triphenylphosphinoxid (**88**) aus und es kommt zu der Bildung eines Nitrens (**89**).<sup>[92]</sup> Nitrene sind sehr reaktive Elektronendefizit-Verbindungen, also elektrophil. Das Nitren reagiert nun folgend mit dem elektronenreichen Aromaten und nach Abstraktion eines H-Atoms bildet sich das Carbazol (**92**). Weg B unterscheidet sich insofern von Weg A, als hier nicht von einer Nitren-Zwischenstufe ausgegangen wird, sondern die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und der Ringschluss verlaufen konzertiert (**90**). Analog zu Weg A bildet sich dabei das Carbokation (**91**) und eine Rearomatisierung führt zur Bildung des Carbazol (**92**).

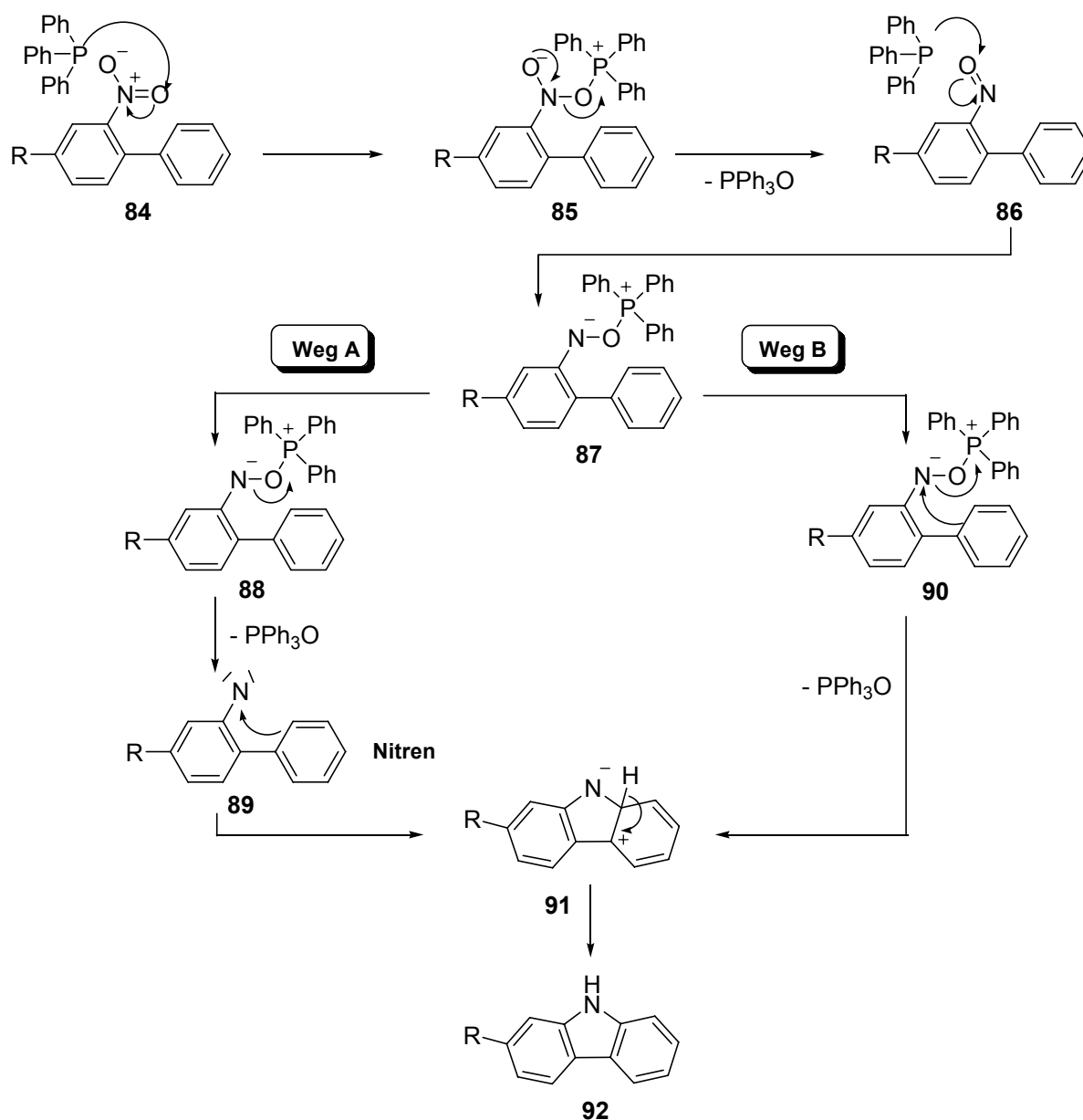


Abb. 3.8: Mögliche Mechanismen der Cadogan-Reaktion.<sup>[91,92]</sup>

### 3.1.3 Synthese der verwendeten Carbazole

Für die Darstellung der verwendeten Carbazolderivate wurden verschiedene Syntheseverfahren der Modellreaktion von 2-Nitrobiphenyl **82** zum Carbazol **83** (Abb. 3.7) durchgeführt, um die optimalen Reaktionsbedingungen herauszufinden (s. Tabelle 3.1).<sup>[93]</sup>

Tabelle 3.1: Reaktionsbedingungen der Cadogan-Reaktion bei der Modellreaktion von 2-Nitrobiphenyl **82** zum Carbazol **83**.

Reagenz	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
Triethylphosphit		15 min	MW, 300 W, 210 °C	80 %
Triethylphosphit	<i>o</i> -DCB	15 min	MW, 300 W, 210 °C	44 %
Triethylphosphit	<i>o</i> -DCB	60 min	MW, 300 W, 210 °C	78 %
Triphenylphosphin	<i>o</i> -DCB	90 min	MW, 300 W, 210 °C	88 %
Triethylphosphit	<i>o</i> -DCB	24 h	Δ, 169 °C	89 %
Triphenylphosphin	<i>o</i> -DCB	24 h	Δ, 169 °C	98 %

Wie aus den Einträgen in Tabelle 3.1 hervorgeht, liefert zwar die konventionelle thermische Methode zur Darstellung von Carbazol **83** sowohl mit Triethylphosphit als auch mit Triphenylphosphin als Organophosphorverbindung die besten Ausbeuten. Verglichen mit den Durchführungen in der Mikrowelle sind die Reaktionszeiten jedoch erheblich länger. Betrachtet man die Mikrowellen unterstützten Reaktionen mit der Organophosphorverbindung Triethylphosphit, so kann man erkennen, dass die Durchführung der Reaktion mit Triethylphosphit als Reagenz und Lösungsmittel die effizienteste Methode ist. Mit 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel braucht man viermal so lange um die gleiche Ausbeute zu erhalten wie in reinem Triethylphosphit. Die Kombination von Triphenylphosphin als Organophosphorverbindung und 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel kann die Ausbeute nochmals steigern, wobei aber das sechsfache an Zeit benötigt wird.

Die Darstellung von 2-Bromcarbazol **96** und 2,7-Dibromcarbazol **75** erfolgte aufgrund dessen in kleinen Mengen in der Mikrowelle in Triethylphosphit, in größeren Mengen jedoch thermisch, wodurch es allerdings Ausbeuteverluste gab (s. Tabelle 3.2).

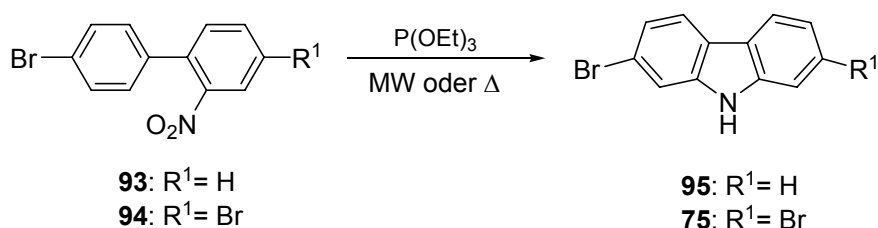


Abb. 3.9: Darstellung der Ausgangsverbindungen 2-Bromcarbazol **95** und 2,7-Dibromcarbazol **75**.

Tabelle 3.2: Synthese der Bromcarbazole.

Verbindung	Reaktionszeit	Reaktionsbedingung	Ausbeute
<b>95</b>	15 min	MW, 300W, 210°C	47 %
	20 h	$\Delta$ , 169 °C	28 %
<b>75</b>	15 min	MW, 300W, 210°C	50 %
	18 h	$\Delta$ , 169 °C	28 %

Mit den durch die Cadogan-Reaktion dargestellten funktionalisierten Carbazolen erfolgten dann weitere Derivatisierungen. Um die Löslichkeit zu erhöhen und eine bessere Handhabung realisieren zu können, sind die erhaltenen Bromcarbazole **75** und **95** zunächst am Stickstoff alkyliert worden (Abb. 3.7).

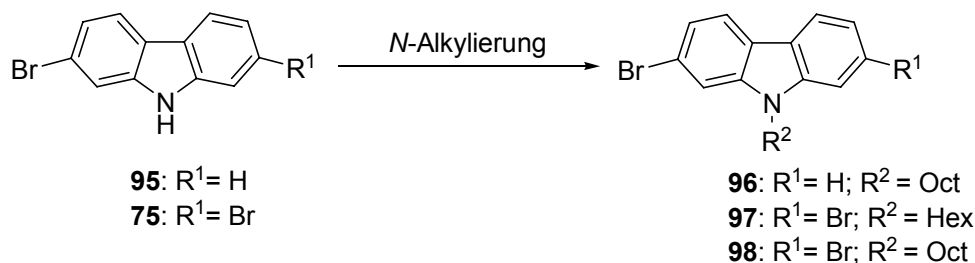


Abb. 3.10: N-Alkylierung der Bromcarbazole.

Tabelle 3.3: Synthese der N-alkylierten Bromcarbazole.

Verbindung	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
<b>96</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br, KO <sup>t</sup> Bu, DMSO, 40 °C, 1 h	84 %
<b>97</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Br, NaH, DMF, 20 °C, 18 h	99 %
<b>98</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br, NaH, DMF, 20 °C, 18 h	98 %

Das hergestellte 2-Brom-N-octyl-carbazol **96** wurde anschließend in die N-Octyl-carbazol-2-boronsäure **99** sowie auch in den Boronsäureester 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-N-octyl-carbazol **100** überführt. Die Umsetzung erfolgte jeweils durch einen Halogen-Metallaustausch mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen und anschließende Reaktion des Lithiumorganylderivates mit Triisopropylborat bzw. Borolan (s. Abbildung 3.11). Die Charakterisierung der Produkte erfolgte jeweils mittels NMR- und Infrarotspektroskopie sowie durch Massenspektrometrie.

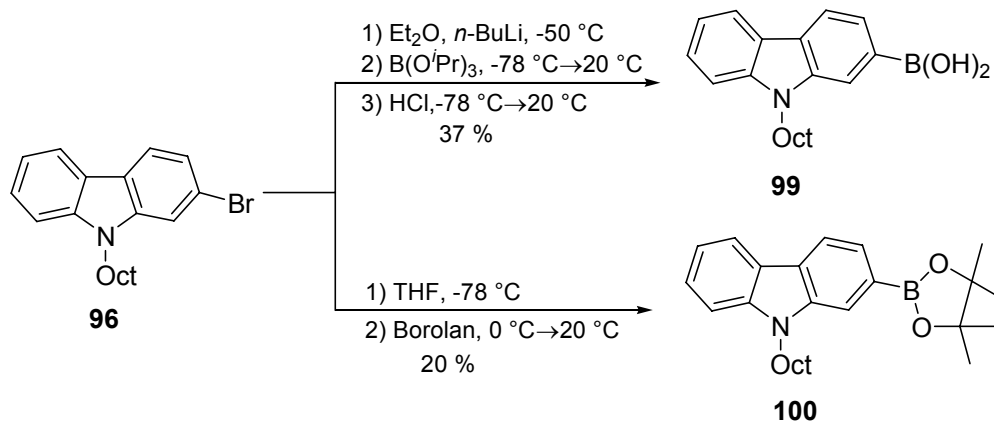


Abb. 3.11: Darstellung der Carbazol-Boronsäure **99** und des Carbazol-Boronsäureesters **100**.

Sowohl die *N*-octyl-carbazol-2-boronsäure **99** als auch das 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-octyl-carbazol **100** sind dann der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion<sup>[94]</sup> mit 2-Brom-nitrobenzol **101** zum 2-(2-Nitrophenyl)-*N*-octyl-carbazol **102** unterzogen worden. Die Reaktionen konnten mit sehr guten, annähernd gleichen Ausbeuten durchgeführt werden (s. Abbildung 3.12). Das dargestellte Produkt 2-(2-Nitrophenyl)-*N*-octyl-carbazol **102** wird später als Edukt für die Synthese eines Indolocarbazols verwendet werden (Abschnitt 3.1.4).

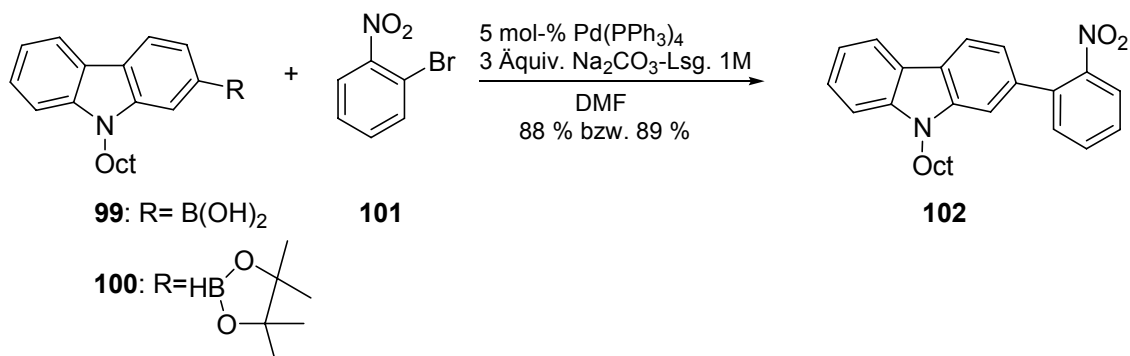
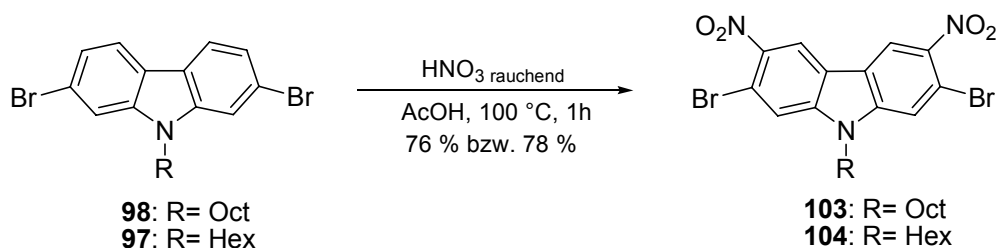
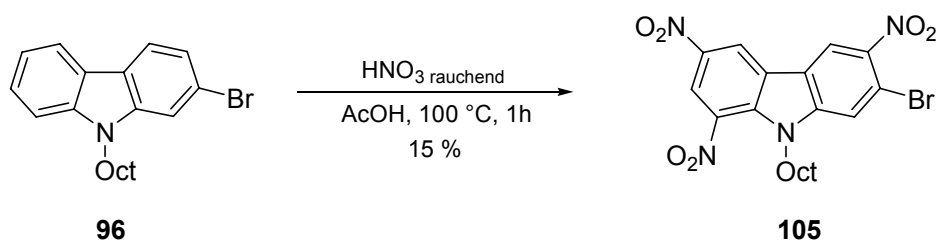


Abb. 3.12: Suzuki-Kupplung mit den Carbazol-Boronsäuren **99** und **100**.

Die dargestellten 2,7-Dibrom-*N*-alkyl-carbazole **98** und **97** wurden als Ausgangsmaterialien für weitere Reaktionen benötigt. Zunächst folgte eine zweifache Nitrierung in der 3- und 6-Position zum 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-*N*-octyl-carbazol **103** beziehungsweise 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-*N*-hexyl-carbazol **104**. Die Nitrierung erfolgte mit rauchender Salpetersäure in konzentrierter Essigsäure bei 100 °C in zufrieden stellender Ausbeute (s. Abbildung 3.13).

Abb. 3.13: Nitrierung von 2,7-Dibrom-*N*-alkyl-carbazol.

Ebenfalls wurde die einfache Nitrierung des 2-Brom-*N*-octyl-carbazols **96** in 3 Position nach gleicher Vorgehensweise versucht. Dies führte jedoch nicht zu dem gewünschten einfach nitrierten Produkt 2-Brom-3-nitro-*N*-octyl-carbazol sondern direkt zum übernitrierten 2-Brom-3,6,8-trinitro-*N*-octyl-carbazol **97** (s. Abbildung 3.14). Der Weg zur Darstellung des einfach nitrierten 2-Brom-3-nitro-*N*-octyl-carbazol über eine Optimierung der Reaktion z. B. durch mildere Bedingungen wurden nicht mehr gegangen.

Abb. 3.14: Übernitrierung von 2-Brom-*N*-octyl-carbazol **96**.

Mit den dargestellten Produkten **103** und **104** wurden dann zweifache Suzuki-Kupplungsreaktionen (Abbildung 3.15) mit unterschiedlichen Monoboronsäuren durchgeführt, welche die verschiedenen gewünschten Diaryl-dinitrocarbazole lieferten, welche als Ausgangsverbindungen für die darauf folgenden Synthesen der Diindolocarbazole benötigt werden (s. Abschnitt 3.1.5).

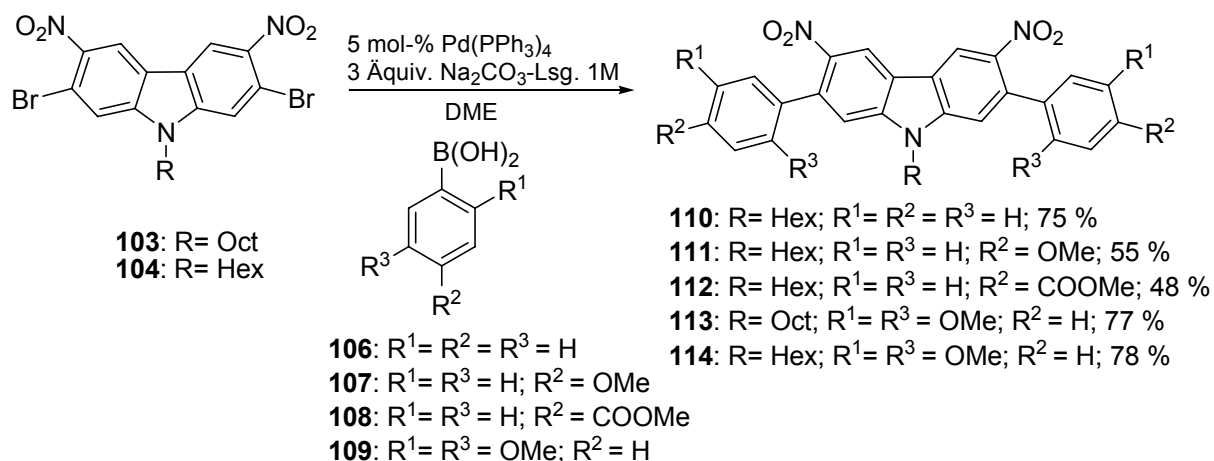


Abb. 3.15: Suzuki-Kupplungsreaktionen von 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-*N*-alkyl-carbazol mit verschiedenen Monoboronsäuren.

Die doppelten Suzuki-Kupplungsreaktionen verlaufen alle mit zufrieden stellenden Ausbeuten. Die Charakterisierung der Diaryl-dinitrocarbazole erfolgte mittels NMR- und Infrarotspektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse.

### 3.1.4 Synthese der Indolocarbazole und Diindolocarbazole über die Cadogan-Reaktion

Wie bereits einleitend erwähnt, sind schon einige bemerkenswerte Methoden bekannt um Indolo[3,2-*b*]carbazole herzustellen. Die Herausforderung liegt aber immer noch an einem Fehlen von einfachen synthetischen Routen, um verschiedenste funktionalisierte Derivate herzustellen. *Leclerc* und seine Arbeitsgruppe haben auf dem Gebiet der Synthese von Indolo[3,2-*b*]carbazolen und Diindolo[3,2-*b*;2',3'-*h*]carbazolen sowie aber auch bei Polycarbazolen und Polyindolocarbazolen herausragende Arbeit geleistet.<sup>[49,50,95,96]</sup> Für die Synthese der Indolo[3,2-*b*]carbazole sind sie ebenfalls den Weg über die Cadogan-Kupplung gegangen.

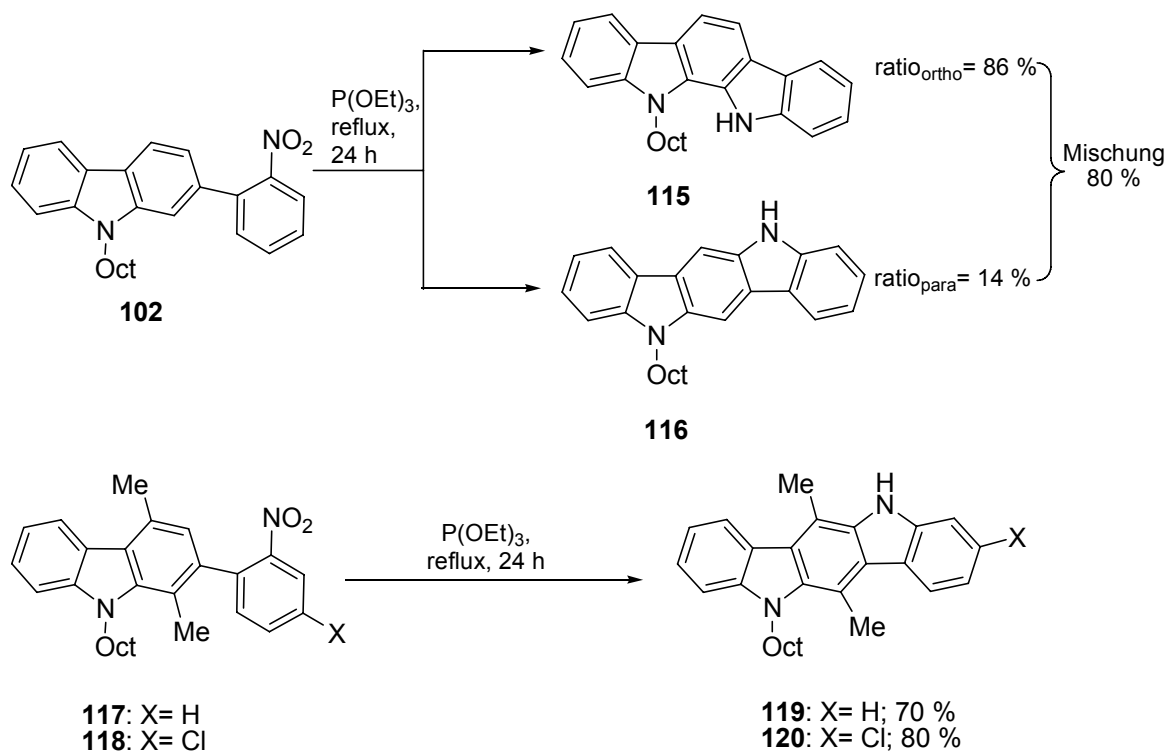


Abb. 3.16: Synthese von Indolocarbazolen durch Cadogan-Kupplung nach Leclerc.<sup>[95a]</sup>

Zunächst ergibt die Synthese mittels reduktiver Cadogan-Reaktion ausgehend von 2-(2-Nitrophenyl)-*N*-octyl-carbazol **102** bei 169 °C in Triethylphosphit eine Mischung aus zwei Regioisomeren, dem Indolo[3,2-*a*]carbazol **115** und dem gewünschten Indolo[3,2-*b*]carbazol **116**. Dieses Ergebnis erhält man auf Grund der Tatsache, dass eine freie Rotation zwischen dem Phenyl und der Carbazol-Einheit möglich ist. Um dies zu umgehen, wurden die 1- und 4-Position am Carbazol mit Methyl-Gruppen substituiert (**117** bzw. **118**). Bei der anschließenden Cadogan-Ringschlußreaktion erhält man nun regioselektiv das gewünschte *para*-Isomer (**119** bzw. **120**).

Die gleichen Probleme ergaben sich bei der Synthese von Diindolo[3,2-*b*;2',3'-*h*]carbazolen durch doppelte Cadogan-Cyclisierung (s. Abbildung 3.17).

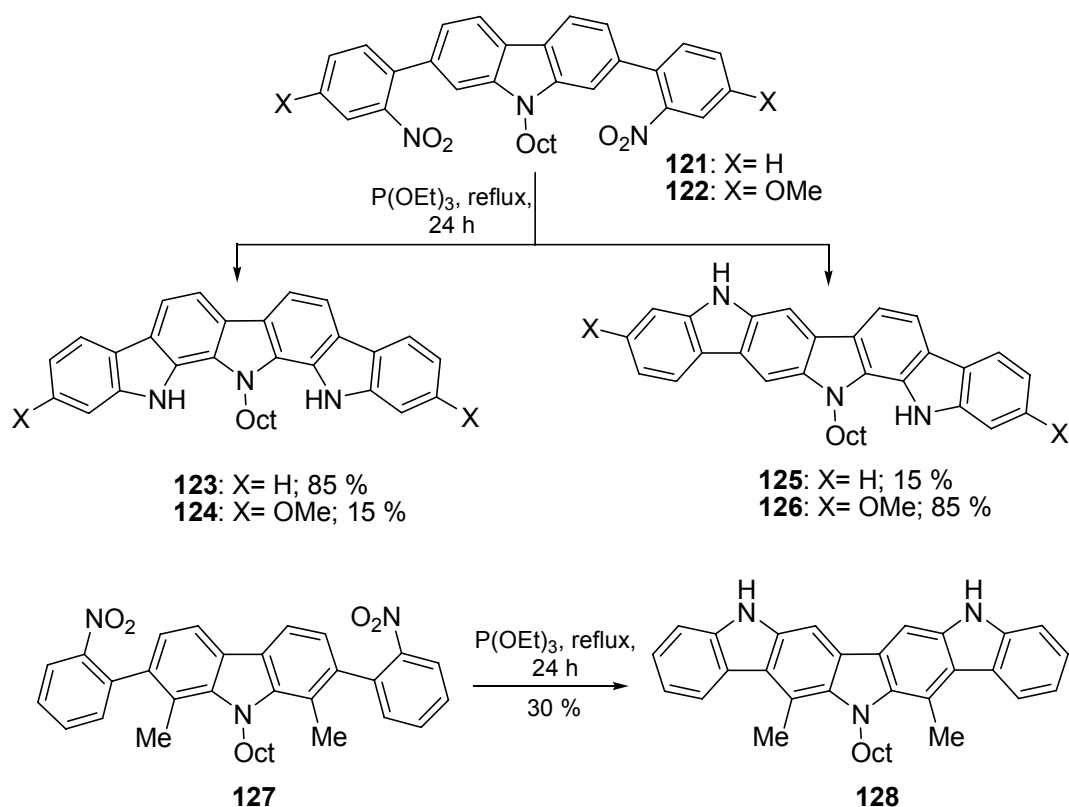


Abb. 3.17: Synthese von Diindolocarbazolen durch Cadogan-Cyclisierung nach Leclerc.<sup>[95a]</sup>

Wie auch schon bei den Indolocarbazolen beobachtet, ergibt die Cadogan Reaktion zu den Diindolocarbazolen ausgehend von den Verbindungen **121** und **122** in beiden Fällen wieder eine Mischung aus zwei Regioisomeren. Im Gegensatz zu den Indolocarbazolen, wo die *ortho* und *para* Ringschlussreaktion möglich war, sind hier drei verschiedene Regioisomere möglich. Nach der oben genannten Reaktionsmethode konnten aber nur das Diindolo[2,3-*a*;3',2'-*i*]carbazol- (**123** bzw. **124**) und das Diindolo[2,3-*a*;2',3'-*h*]carbazol-Isomer (**125** bzw. **126**) erhalten werden. Die Bildung des Diindolo[3,2-*b*;2',3'-*h*]carbazols wurde nicht beobachtet. Als Resultat konnten Leclerc et al. hier herausarbeiten, dass die Cadogan-Ringschlussreaktion nicht regioselektiv verläuft, wenn sie an einer Carbazol-Einheit stattfinden soll. Ein *ortho*-Orientierungseffekt des Stickstoffatoms scheint die *ortho*-Ringschlussreaktion zu bevorzugen, da das *para*-symmetrische Isomer völlig fehlt. Um wiederum das gewünschte Diindolo[3,2-*b*;2',3'-*h*]carbazol Isomer darzustellen, wurden Methylgruppen in 1- und 8-Position der Carbazol-Einheit (**127**) eingefügt. Eine doppelte Cadogan-Reaktion in Triethylphosphit bei 169 °C ergab dann nach 24 h Reaktionszeit das gewünschte Isomer **128** in mäßiger Ausbeute.

### 3.1.5 Synthese der verwendeten Indolocarbazole und Diindolocarbazole

Da, wie in Abschnitt 3.1.4 erörtert, die Cadogan-Ringschlussreaktion nicht regioselektiv verläuft, wurde bei der Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Indolocarbazole gezielt versucht, Edukte einzusetzen, die dieses Problem nicht zu Tage bringen. Die verwendeten Edukte sind zum einen die über doppelte Suzuki-Kupplung synthetisierten 1,4-Alkyloxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzole (**131**) und (**132**) (s. Abbildung 3.17) sowie die bereits in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-*N*-alkyl-carbazole (**103**) und (**104**).

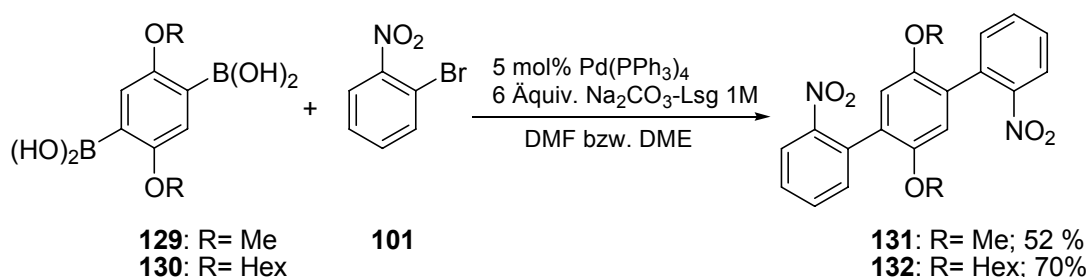


Abb. 3.18: Synthese der 1,4-Alkyloxy-2,5-bis(nitrophenyl)-benzole **130** und **131** durch doppelte Suzuki-Kupplungsreaktion.

So wie zuvor für die Synthese der Carbazole die am besten geeigneten Reaktionsbedingungen durch Variation der Parameter bestimmt wurden, ist dies ebenfalls für die Bildung Indolocarbazole, unter Berücksichtigung der vorangegangenen Ergebnisse, durchgeführt worden. Bei den Synthesen zu den Indolocarbazolen handelt es sich zusätzlich jeweils um doppelte Cadogan-Ringschlussreaktionen. Als Modellreaktion diente die Cyclisierung von 1,4-Dimethoxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol **131** zu dem 6,12-Dimethoxyindolo[3,2-*b*]carbazol **133** (s. Abbildung 3.19).

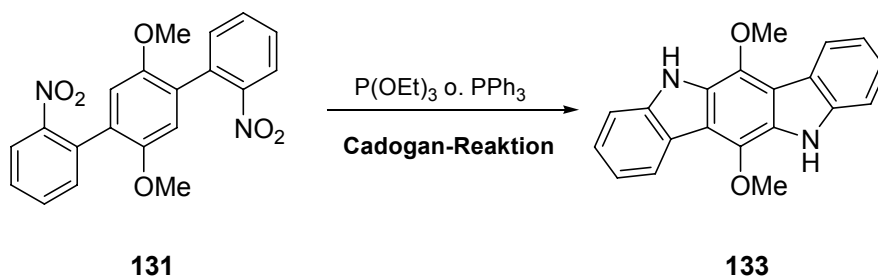


Abb. 3.19: Modellreaktion für die doppelte Cadogan-Reaktion.

Tabelle 3.4: Reaktionsbedingungen der doppelten Cadogan-Reaktion bei der Modellreaktion 1,4-Dimethoxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol **131** zu dem 6,12-Dimethoxyindolo[3,2-*b*]carbazol **133**.

Reagenz	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
Triethylphosphit		15 min	MW, 300 W, 210 °C	57 %
Triphenylphosphit	<i>o</i> -DCB	15 min	MW, 300 W, 210 °C	-
Triphenylphosphit	DMAc	15 min	MW, 300 W, 210 °C	-
Triphenylphosphit	DMAc	60 min	MW, 300 W, 210 °C	-
Triphenylphosphit	DMF	15 min	MW, 300 W, 210 °C	-

Wie aus Tabelle 3.4 hervorgeht, führte lediglich der Syntheseweg mit Triethylphosphit als Organophosphorverbindung und Lösungsmittel zum gewünschten Erfolg, mit einer, für eine doppelte Cadogan-Ringschlussreaktion guten Ausbeute. Da diese Synthese in der Mikrowelle mit einer Reaktionszeit von nur 15 min durchgeführt werden konnte, wurde auf einen Testversuch zur Durchführung nach der konventionellen thermischen Methode auf Grund der hohen Reaktionszeit verzichtet. Jeder andere Versuch der Durchführung einer doppelten Cadogan-Reaktion an der gewählten Modellverbindung schlug fehl, so dass im Rahmen dieser Arbeit die Cadogan-Reaktionen in der Mikrowelle bei 210 °C und in einer Reaktionszeit von nur 15 min durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den Cadogan-Cyclisierungen, die die Arbeitsgruppe um *Leclerc* sowohl für die Indolo[3,2-*b*]carbazole und Diindolo[3,2-*b*;2',3'-*h*]carbazole realisiert haben, verschafft die Durchführung in der Mikrowelle nicht nur den Vorteil der kurzen Reaktionszeit sondern auch der besseren Ausbeute, da das Problem der Regioselektivität umgangen wurde. Insgesamt konnte somit ein Syntheseweg durch doppelte Cadogan-Reaktion mit quantitativer Regioselektivität und hoher Zeit-Ausbeute entwickelt werden.

Nach der oben gezeigten Methode wurden doppelte Cadogan-Ringschlussreaktionen mit den 1,4-Alkyloxy-2,5-bis(nitrophenyl)-benzolen (**131**) und (**132**) zu den Indolocarbazolen sowie mit den Kreuzkupplungsprodukten von 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-*N*-alkyl-carbazolen (**103**) und (**104**) aus Abschnitt 3.1.3. (s. Abbildung 3.20 und 3.21) zu den Diindolocarbazolen durchgeführt.

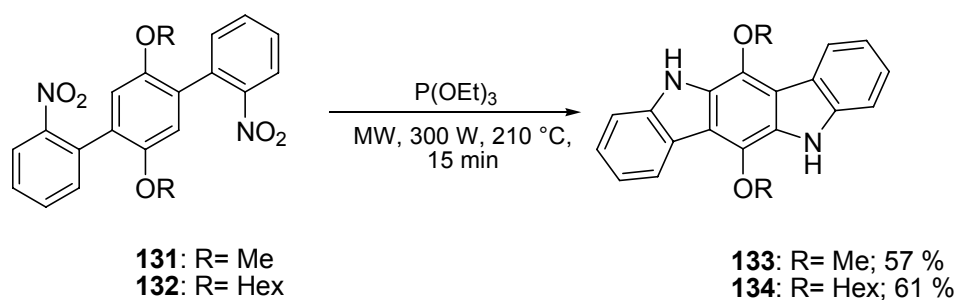


Abb. 3.20: Synthese der Indolocarbazole über doppelte Cadogan-Cyclisierung.

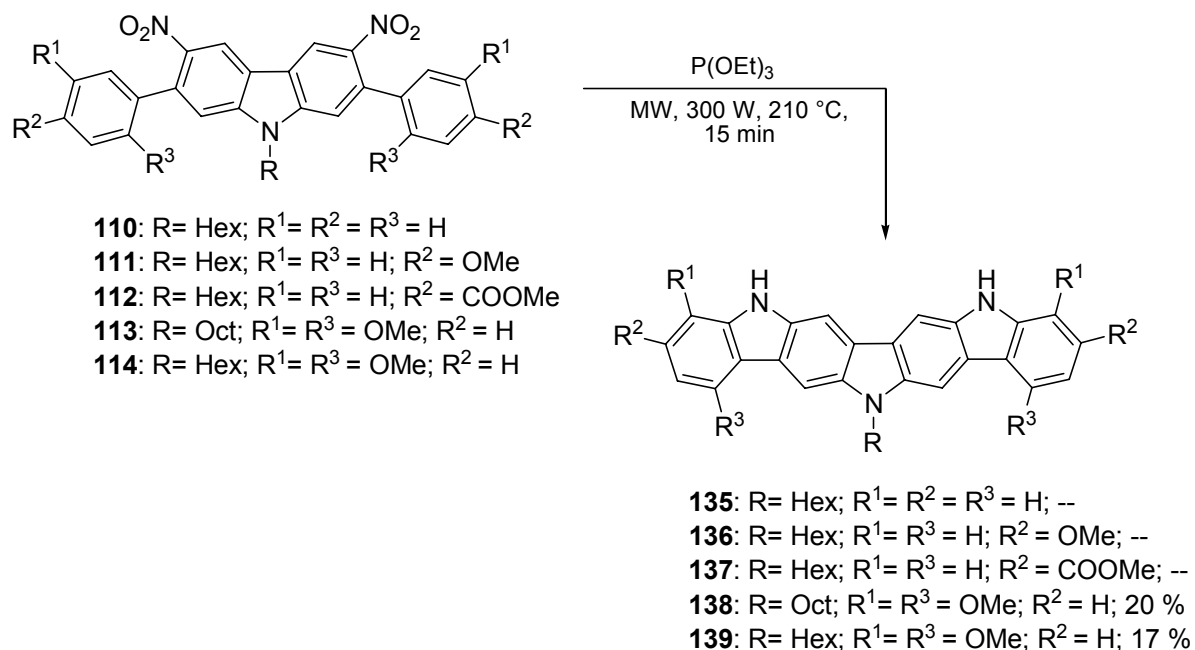


Abb. 3.21: Synthese der Diindolocarbazole über doppelte Cadogan-Cyclisierung.

Die Synthesen der Indolo[3,2-*b*]carbazole **133** und **134** über eine doppelte Cadogan-Ringschlussreaktion wurden in der Mikrowelle bei 300 W und 210 °C in nur 15 min durchgeführt und lieferten die gewünschten Produkte in zufrieden stellenden Ausbeuten. Die Synthese zu den Diindolocarbazolen wurde auf die gleiche Art und Weise durchgeführt. Trotzdem konnten nicht aus allen eingesetzten Edukten die erstrebten Produkte erhalten werden. Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus den unterschiedlichen Substituenteneffekten. So muss die Position an der das Nitren angreift, eine hohe Elektronendichte aufweisen. Dies ist nur im Fall der Verbindungen **114** und **115** gegeben, wobei die Methoxygruppe die entsprechenden Positionen aktiviert. Bei **110** und **111** erfolgt keine Aktivierung der entsprechenden Position. Die Elektronendichte am Aromaten reicht nicht für einen elektrophilen Angriff des Nitren-Stickstoffs aus, da das gebildete Nitren ebenfalls durch den in para-Position stehenden Carbazol-Stickstoff weniger elektrophil wird. In **112** schließlich ist durch die Estergruppe der Aromat desaktiviert, die Cadogan-Reaktion kann nicht erfolgen.

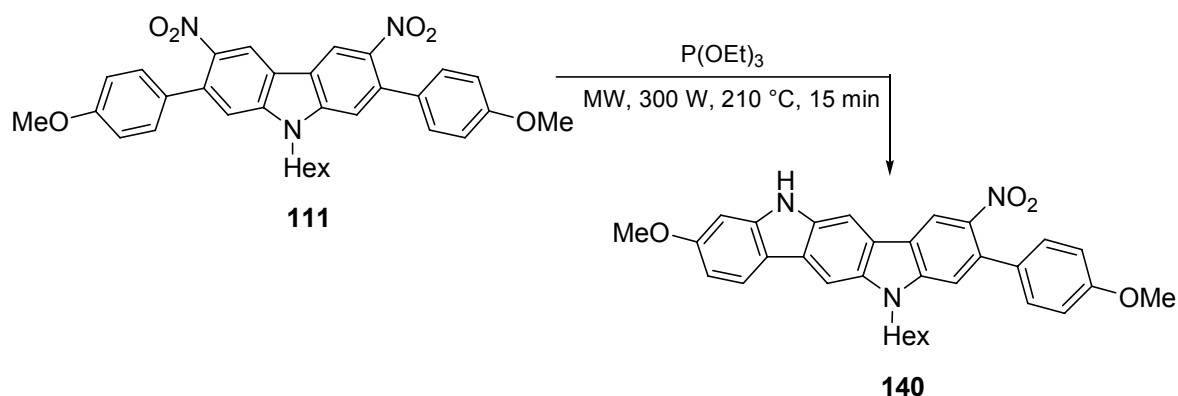


Abb. 3.22: Cadogan-Reaktion mit nur einfachem Ringschluss.

Wie in Abbildung 3.22 dargestellt, konnte bei der Durchführung der Cadogan-Reaktion mit Verbindung **111** ein zumindest einseitiger Ringschluss zu Indolocarbazol **140** beobachtet werden. Diese Verbindung konnte allerdings nur in Spuren isoliert werden und die Charakterisierung erfolgte mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie.

Die erhaltenen Indolocarbazole **133** und **134** sowie das Diindolocarbazol **139** wurden auf Grund der besseren Löslichkeit und Anwendbarkeit an den entsprechenden NH-Einheiten jeweils alkyliert. Die Alkylierung erfolgte durch Deprotonierung mit Natriumhydrid und anschließender Umsetzung mit den entsprechenden Alkylhalogeniden.

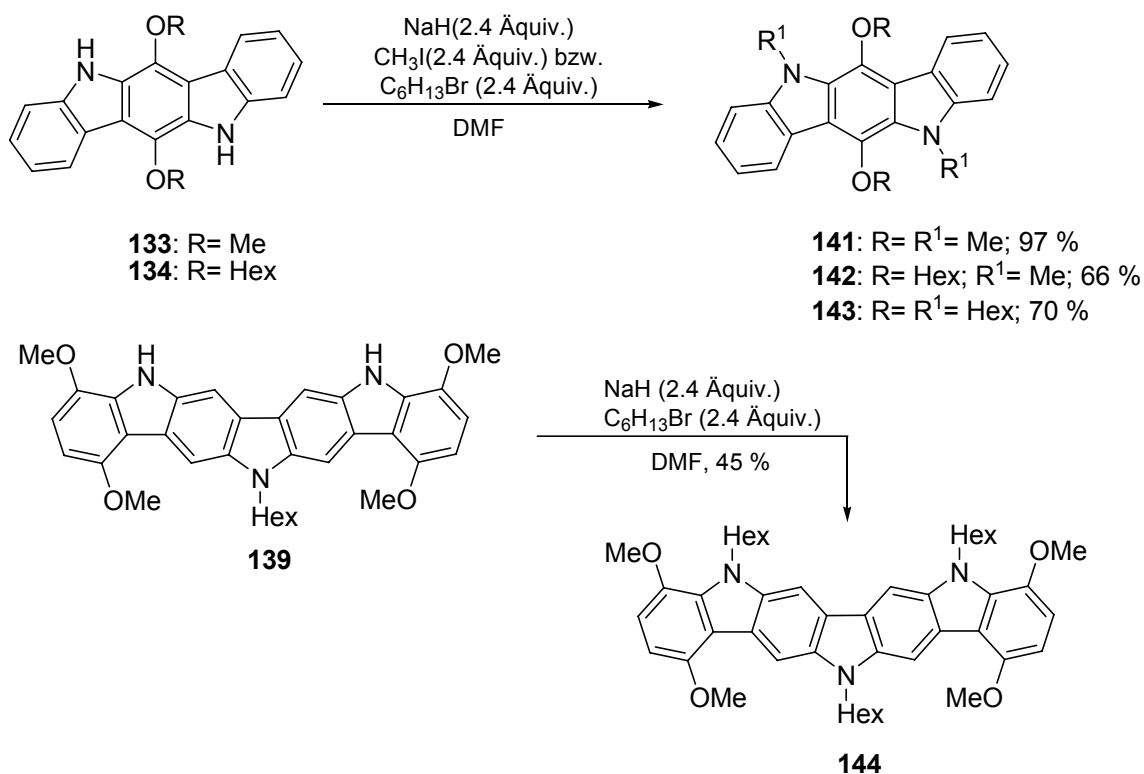


Abb. 3.23: Alkylierungen der Indolocarbazole und Diindolocarbazole.

Die alkylierten Indolocarbazole **140** und **142** sowie das vollständig alkylierte Diindolocarbazol **143** sind interessante Verbindungen für eine potentielle Anwendung in der organischen Elektronik. Somit wurden diese Verbindungen im OLED Center der Seoul National University/Korea in der Arbeitsgruppe von Prof. J. J. Kim eingehend auf die Verwendbarkeit als organische Elektronik-Komponenten hin untersucht (s. folgende Abschnitte).

## 3.2 Kristallstrukturanalysen

### 3.2.1 Allgemeines

Für eine hohe Leistungsfähigkeit von organischen Materialien für Elektronikbausteine spielt die intermolekulare Anordnung, die die jeweiligen Moleküle im festen Zustand zueinander einnehmen, eine entscheidende Rolle. Die Morphologie der festen Phase lässt somit Aussagen über die Einsetzbarkeit dieser Verbindungen in OLEDs oder OTFTs zu.<sup>[12,97]</sup> Ganz allgemein erfordert eine gute elektronische Leistungsfähigkeit eine starke elektronische Kopplung zwischen den benachbarten Molekülen im Festkörper. Diese resultiert aus einer gesteigerten intermolekularen Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen und damit aus einer gesteigerten elektronischen Wechselwirkung der Moleküle untereinander, was die Ladungstransportfähigkeiten unterstützt.<sup>[98,99,100]</sup> In Abbildung 3.23 sind die beiden typischen Packungsgeometrien speziell für Acene und Heteroacene im Festkörper schematisch dargestellt, mit denen sich eine starke intermolekulare Überlappung der Wellenfunktionen erzielen lässt.

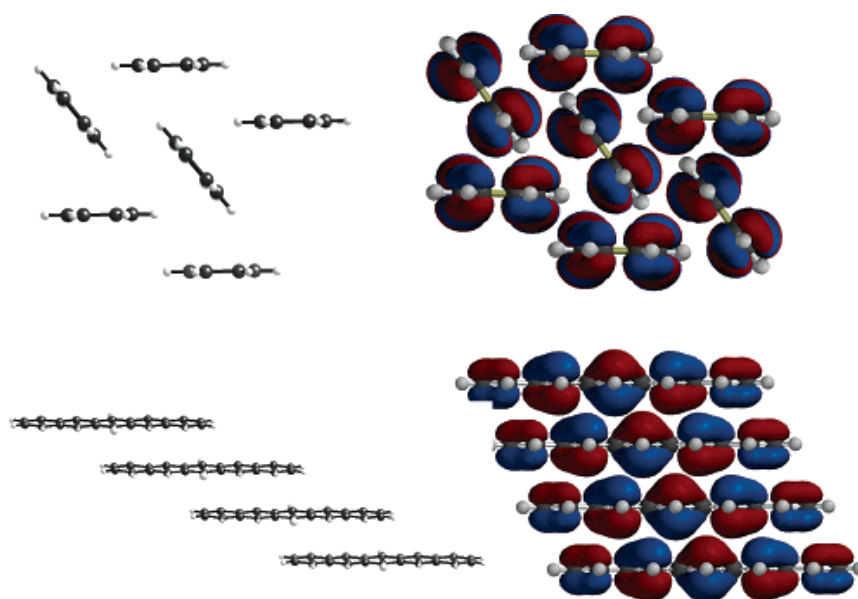
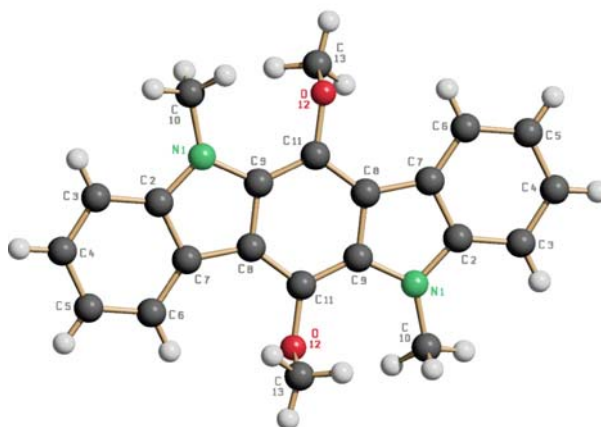


Abb. 3.24: Unterschiedliche Packungsgeometrien bei Acenen und Heteroacenen; Herringbone Anordnung (oben) und  $\pi$ -stacking Anordnung (unten).

Aus den Strukturanalysen einiger Materialien, die in organischen Dünnschichttransistoren ihre Anwendung finden, geht hervor, dass ihre Kristallstrukturen die „Herringbone“-Anordnung der Moleküle haben. Der dabei populärste Vertreter ist das Pentacen **11**.<sup>[101]</sup> In der Herringbone-Anordnung dominieren die aromatischen „edge-to-face“ Wechselwirkungen, woraus sich die zweidimensionalen elektronischen Wechselwirkungen ableiten (siehe Abb. 3.23 links). Ebenfalls wurden mit dieser zweidimensionalen Anordnung höchste Ladungsmobilitäten gemessen<sup>[102]</sup>, da die edge-to-face Packung die  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung von benachbarten Molekülen minimiert. Die andere mögliche Packungsgeometrie ist die „ $\pi$ -stacking“-Anordnung, in der die Moleküle eine coplanare Ausrichtung zueinander einnehmen und sich stapeln, üblicherweise mit einem kleinen Abstand entlang der langen und der kurzen Achsen des Moleküls.<sup>[97]</sup> Bei dieser „face-to-face“ Anordnung können die Moleküle durch ihre Stapelung starke Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -elektronenreichen Seiten der Moleküle ausüben, was zu einer starken elektronischen Kopplung führt. Ebenfalls führen weitere Wechselwirkungen benachbarter Moleküle wie bei der Herringbone-Anordnung zu einer zweidimensionalen Kopplung. Unter diesen Voraussetzungen wäre das ideale Material selbst in der Lage sich z. B. als Schicht in einem OTFT so anzuordnen, dass das  $\pi$ -stacking parallel zur Oberfläche verläuft. Sozusagen würde dann die Richtung der höchsten Mobilität mit der Richtung des Stromflusses zusammenfallen.<sup>[103,104]</sup> Die  $\pi$ -stacking Ausrichtung lässt sich ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse feststellen, aber auch mit Röntgendiffraktometrie. Die beispielsweise für solche Verbindungen gemessenen interplanaren Abstände für das  $\pi$ -stacking liegen im Bereich von 3.4-3.6 Å.<sup>[105,106]</sup> Sehr detaillierte Beschreibungen von  $\pi$ -stacking Strukturen sind rar. Die Schwierigkeiten liegen zum einen an der Seltenheit von  $\pi$ -stacking-Materialien aber auch an der Herstellung von geeigneten Einkristallen.

### 3.2.2 Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **141**

Von Indolocarbazol **141** konnten geeignete Einkristalle aus Chloroform/*n*-Pentan bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Datensammlung erfolgte bei -80 °C mit CuK $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Die Kristallstrukturdaten von **140** finden sich in Tabelle 3.5. Von 1717 gemessenen Reflexen ( $2^\circ \leq \theta < 70^\circ$ ) wurden 1613 unabhängige Reflexe verwendet ( $R_\sigma = 0.0285$ ). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  mit 120 Parametern. Die R-Werte sind  $R_1 = 0.0489$  und  $wR_2 = 0.1630$ .

Abb. 3.25: Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **141**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]:

N1-C10	C11-O12	N1-C2	C4-C5	C8-C11
1.442(2)	1.382(2)	1.378(2)	1.395(3)	1.393(3)

C2-N1-C10	C3-C4-C5	C11-O12-C13	C11-C8-C7
124.86(16)	122.1(2)	112.50(13)	132.70(17)

C2-C3-C4-C5	C2-C7-C8-C11	C10-N1-C2-C7	C5-C6-C7-C8
0.0(3)	178.81(17)	-176.01(17)	-179.46(19)

Tabelle 3.5: Kristallstrukturdaten von **141**.

Empirische Formel	$C_{22}H_{20}O_2N_2$
Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.1 x 0.3 x 0.3 mm <sup>3</sup> farblose Platte
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 11.229(4) Å b = 7.8561(3) Å $\beta$ = 94.79(2)° c = 9.668(4) Å
Volumen	849.9(4) Å <sup>3</sup>
z	2
Formelgewicht	344.4 g mol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	1.346 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.69 mm <sup>-1</sup>

Aus den Daten der Kristallstrukturanalyse von Verbindung **141** geht hervor, dass sie im festen Zustand die Herringbone-Anordnung einnimmt. Aus dieser Packungsgeometrie lässt sich ein edge-to-face Kontakt erkennen, wobei der intermolekulare Abstand zwischen den benachbarten Molekülen 3.6 Å beträgt. Entlang der b-Achse treten ähnlich wie beim  $\pi$ -stacking face-to-face Wechselwirkungen auf. Der interplanare Abstand beträgt hier 3.3 Å.

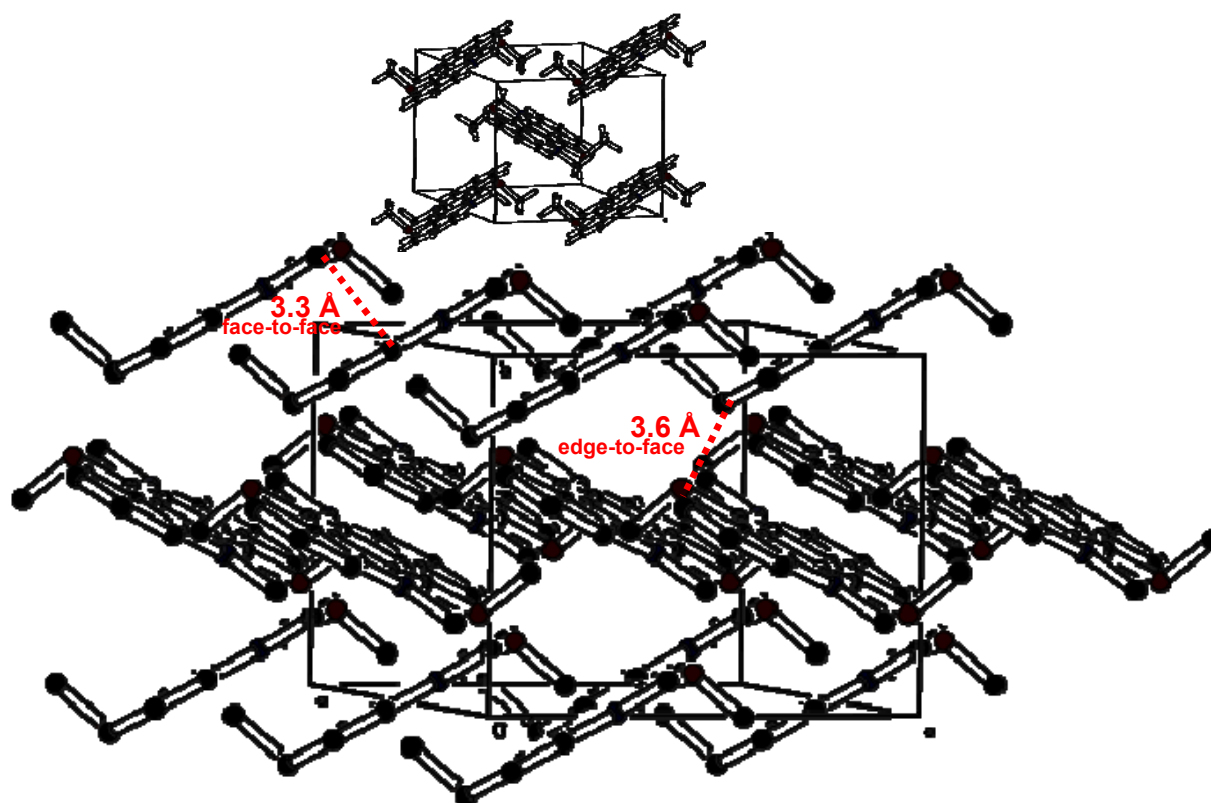


Abb.3.26: Packungsgeometrie von Indolocarbazol **141** mit den intermolekularen Abständen. (Wasserstoffatome wurden zur besseren Darstellung entfernt.)

### 3.2.3 Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **134**

Mit Indolocarbazol **134** wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, um den Einfluss von längeren Alkylketten auf die Anordnung der Moleküle im festen Zustand zueinander aufzuzeigen. Dazu wurde zunächst von Indolocarbazol **134** mit unalkylierten Stickstoffatomen eine Kristallstruktur aufgenommen. Die Kristallstrukturanalysen mit alkyliertem Stickstoff folgen in den Abschnitten 3.2.4 und 3.2.5.

Von Verbindung **134** konnten wiederum aus Chloroform/*n*-Pentan bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle gewonnen werden. Die Datensammlung erfolgte bei 25 °C mit

CuK $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Die Anzahl der gemessenen Reflexe ( $2^\circ \leq \theta < 70^\circ$ ) betrug 2743, wovon 2363 unabhängige Reflexe verwendet wurden ( $R_\sigma = 0.0523$ ). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  mit 168 Parametern. Die R-Werte sind  $R1 = 0.0569$  und  $wR2 = 0.1806$ .

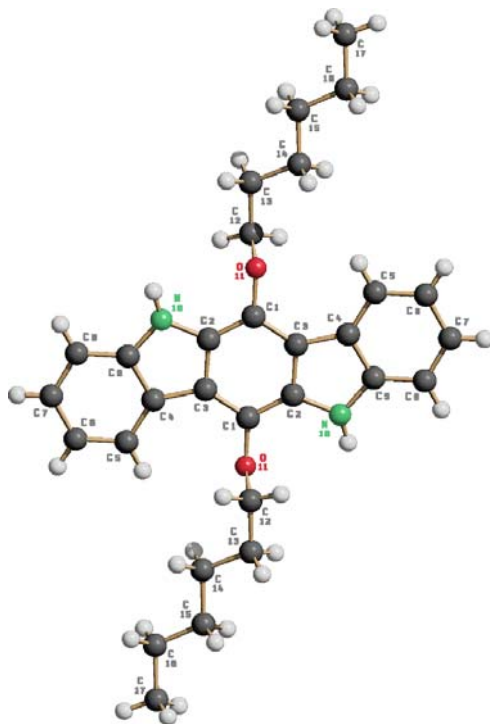


Abb. 3.27: Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **134**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]:

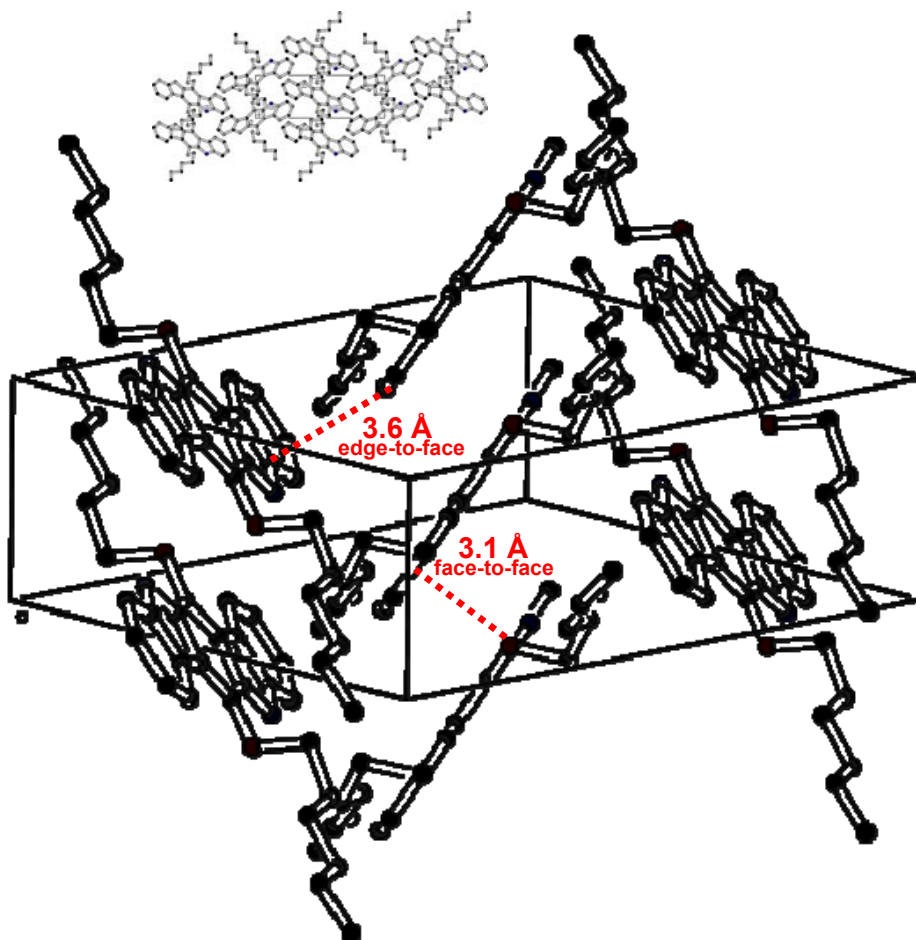
C1-O11	C2-N10	C2-C3	O11-C12	C9-C8
1.383(2)	1.390(3)	1.418(3)	1.426(2)	1.392(3)

C1-O11-C12	C9-N10-C2	O11-C12-C13	C5-C4-C3
113.19(14)	108.77(16)	108.99(18)	133.98(19)

O11-C1-C2-N10	C3-C1-C2-N10	C2-C1-C3-C4	C2-C1-O11-C12
-1.9(3)	-179.96(18)	-178.89(19)	80.5(2)

Tabelle 3.6: Kristallstrukturdaten von **134**.

Empirische Formel	$C_{30}H_{36}O_2N_2$
Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.128 x 0.256 x 0.576 mm <sup>3</sup> farblose Nadel
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 13.7136(4) \text{ \AA}$ $b = 5.5026(3) \text{ \AA}$ $\beta = 92.665(3)^\circ$ $c = 16.5563(5) \text{ \AA}$
Volumen	1248.0(1) $\text{\AA}^3$
z	2
Formelgewicht	456.61 gmol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	1.215 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.59 mm <sup>-1</sup>

Abb.3.28: Packungsgeometrie von Indolocarbazol **134** mit den intermolekularen Abständen. (Wasserstoffatome wurden zur besseren Darstellung entfernt.)

Aus den Kristallstrukturdaten von Indolocarbazol **134** geht ebenfalls eine Herringbone-Anordnung als Packungsgeometrie hervor, dabei haben zwei benachbarte Indolocarbazol-Moleküle einen edge-to-face Kontakt mit einem Abstand von 3.6 Å. Entlang der c-Achse kann man face-to-face Wechselwirkungen erkennen, wie es beim  $\pi$ -stacking üblich ist. Der interplanare Abstand zwischen den Molekülen beträgt hierbei 3.1 Å (Abbildung 3.28).

### 3.2.4 Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **142**

Indolocarbazol **142** ist im Gegensatz zu **134** mit Methylgruppen an den Stickstoffatomen substituiert. Die dadurch resultierenden Veränderungen wurden dann mittels Röntgenstrukturanalyse detektiert. Geeignete Einkristalle wurden bei dieser Verbindung aus Chloroform/*n*-Pentan bei Raumtemperatur gewonnen. Wiederum erfolgte die Datensammlung durch  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ . Von 2929 gemessenen Reflexen ( $2^\circ \leq \theta < 70^\circ$ ) wurden 2526 unabhängige Reflexe verwendet ( $R_\sigma = 0.0281$ ). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  mit 166 Parametern. Die R-Werte sind  $R1 = 0.0442$  und  $wR2 = 0.1195$ .

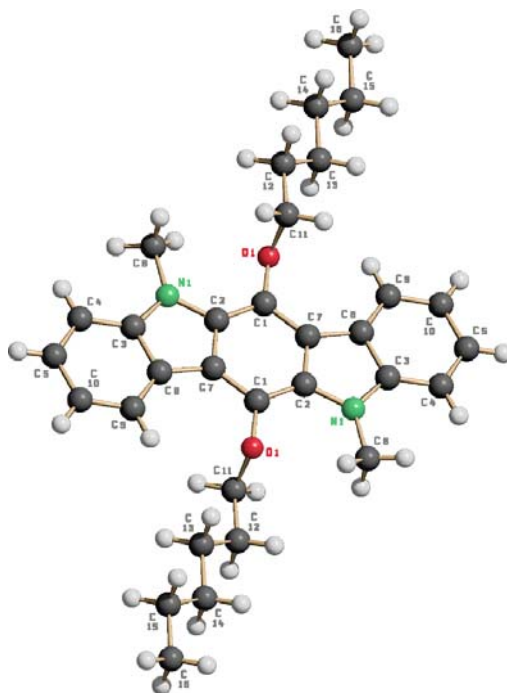


Abb. 3.29: Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **142**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]:

C1-O1	N1-C2	C2-C7	N1-C6	O1-C11
1.3841(19)	1.396(2)	1.420	1.453(2)	1.4395(19)

C1-O1-C11	C3-N1-C2	C3-N1-C6	C9-C8-C7
111.83(12)	108.38(13)	124.20(14)	134.09(16)

O1-C1-C2-N1	C7-C1-C2-N1	C11-O1-C1-C2	C6-N1-C3-C8
0.0(3)	-179.38(15)	-94.68(18)	-0.46(18)

Tabelle 3.7: Kristallstrukturdaten von **142**.

Empirische Formel	$C_{32}H_{40}O_2N_2$
Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.12 x 0.12 x 0.768 mm <sup>3</sup> farblose Nadel
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 16.294(1) Å b = 5.073(2) Å    β = 107.784(6)° c = 16.949(2) Å
Volumen	1334.6(5) Å <sup>3</sup>
z	2
Formelgewicht	484.66 gmol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	1.206 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.58 mm <sup>-1</sup>

Aus der Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **142** geht als Packungsgeometrie ebenfalls eine Herringbone-Anordnung hervor. Der edge-to-face Kontakt zwischen zwei benachbarten Molekülen beläuft sich hierbei auf einen Abstand von 4.35 Å. Wiederum lassen sich auch hier face-to-face Wechselwirkungen erkennen, wobei der Abstand zwischen den intermolekularen Ebenen 3.3 Å beträgt (Abbildung 3.2). Bei Indolocarbazol **142**, welches sich nur durch die Methylgruppen an den Stickstoffeinheiten von Indolocarbazol **134** unterscheidet, hat sich der edge-to-face Kontakt um 0.75 Å vergrößert, der face-to-face Abstand nur um 0.2 Å. Die Packungsgeometrie der Herringbone-Anordnung blieb aber erhalten.

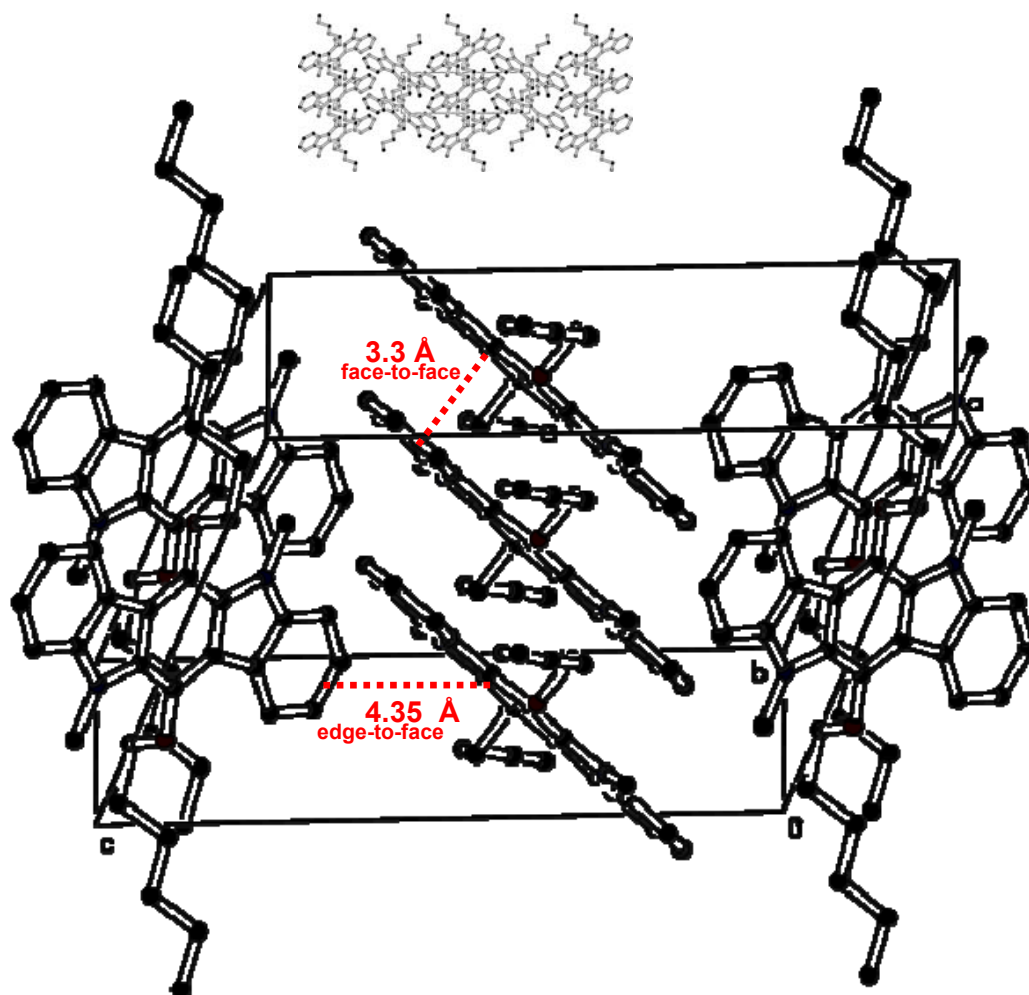
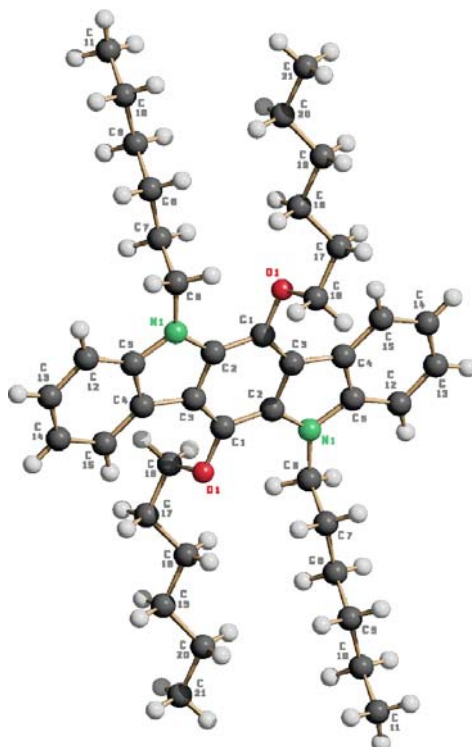


Abb. 3.30: Packungsgeometrie von Indolocarbazol **142** mit den intermolekularen Abständen. (Wasserstoffatome wurden zur besseren Darstellung entfernt.)

### 3.2.5 Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **143**

Indolocarbazol **142** ist sowohl an beiden Sauerstoffen als auch an den Stickstoffen jeweils mit einer Hexylgruppe substituiert. Der Einfluss dieser vier langen Alkylketten wurde ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt, damit die Lage der einzelnen Moleküle im festen Zustand zueinander verdeutlicht wird. Geeignete Einkristalle dieser Verbindung wurden aus Chloroform bei Raumtemperatur gewonnen. Eine Datensammlung erfolgte bei  $-80\text{ °C}$  mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Die Kristallstrukturdaten finden sich in Tabelle 3.8. Von 3699 gemessenen Reflexen ( $2^\circ \leq \theta < 70^\circ$ ) wurden 3470 unabhängige Reflexe verwendet ( $R_\sigma = 0.0335$ ). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  mit 210 Parametern. Die R-Werte sind  $R1 = 0.0453$  und  $wR2 = 0.1320$ .

Abb. 3.31: Kristallstrukturanalyse von Indolocarbazol **143**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]:

C1-O1	N1-C6	N1-C5	C4-C5	C6-C7
1.3878(17)	1.4514(19)	1.3829(19)	1.410(2)	1.522(2)

C1-O1-C16	C5-N1-C2	N1-C6-C7	C1-C3-C4
113.50(10)	108.41(12)	113.28(12)	132.15(14)

C16-O1-C1-C3	O1-C1-C2-N1	C5-N1-C2-C1	C2-C1-C3-C4
83.01(16)	1.5(2)	-179.54(14)	-179.99(14)

Tabelle 3.8: Kristallstrukturdaten von **143**.

Empirische Formel	C <sub>42</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
Kristallsystem	triklin	
Kristallabmessungen	0.1 x 0.1 x 0.5 mm <sup>3</sup> farblose Nadel	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 9.0468(9) Å	α = 75.32(3)°
	b = 9.251(2) Å	β = 107.784(6)°
	c = 11.815(2) Å	γ = 74.82(1)°

Volumen	914.9(3) Å <sup>3</sup>
z	1
Formelgewicht	624.92 g mol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	1.134 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.52 mm <sup>-1</sup>

Die Röntgenstrukturanalyse von Indolocarbazol **143** ergab eine Packungsgeometrie, die der  $\pi$ -stacking Anordnung entspricht. Es lässt sich deutlich ein  $\pi$ - $\pi$  stacking entlang der c-Achse erkennen. Der interplanare Abstand zwischen den Molekülen beträgt hier 3.3 Å.

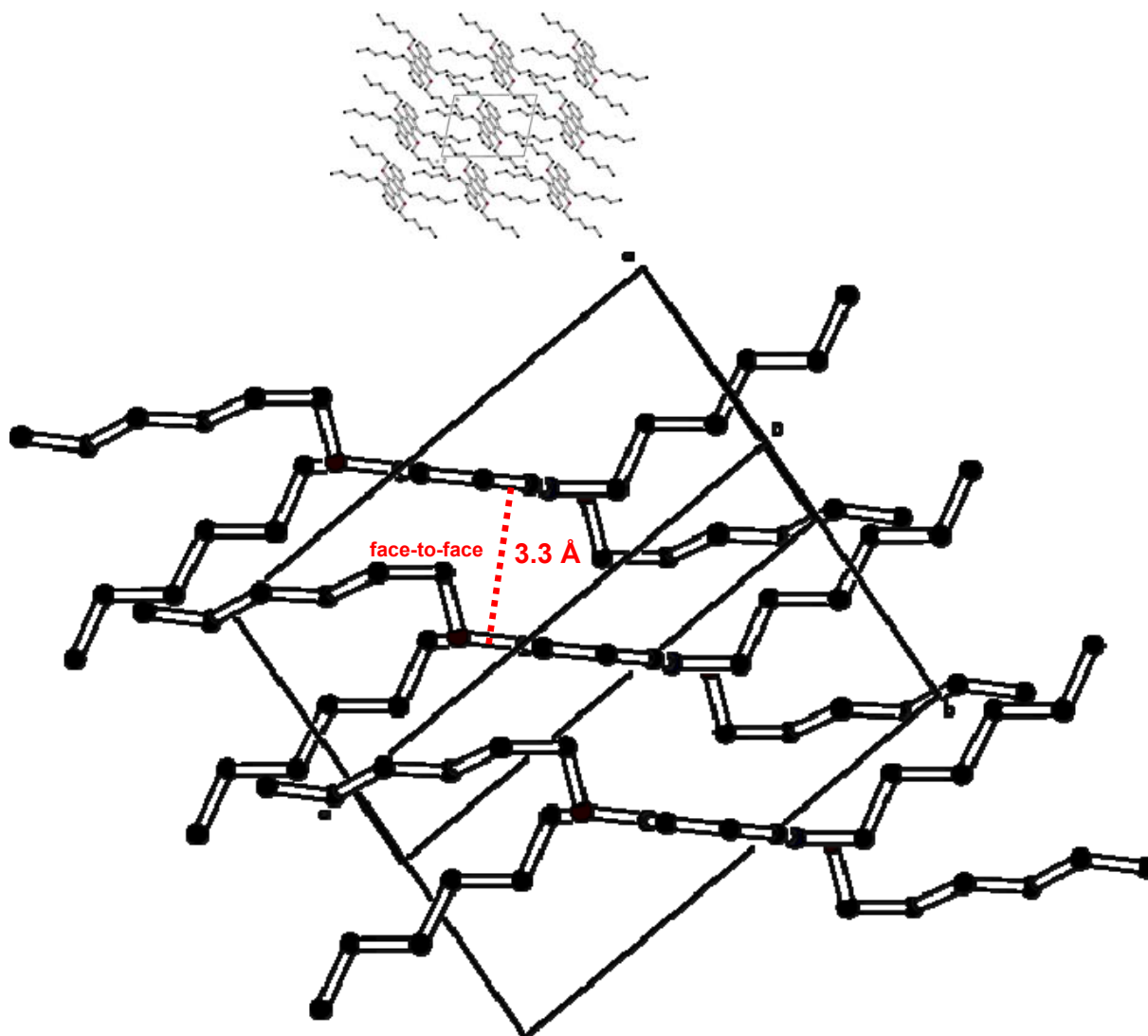


Abb. 3.32: Packungsgeometrie von Indolocarbazol **143** mit den intermolekularen Abständen. (Wasserstoffatome wurden zur besseren Darstellung entfernt.)

### 3.2.6 Kristallstrukturanalyse von Diindolocarbazol **138**

Ebenfalls ist es gelungen eine Röntgenstrukturanalyse von Diindolocarbazol **138** durchzuführen. Geeignete Einkristalle dieser Verbindung wurden aus Chloroform/Pentan bei Raumtemperatur gewonnen. Eine Datensammlung erfolgte bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Die Kristallstrukturdaten finden sich in Tabelle 3.9. Von 131814 gemessenen Reflexen ( $2^{\circ} \leq \theta < 28^{\circ}$ ) wurden 7933 unabhängige Reflexe verwendet ( $R_{\sigma} = 0.1448$ ). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  mit 443 Parametern. Die R-Werte sind  $R1 = 0.1095$  und  $wR2 = 0.2199$ .

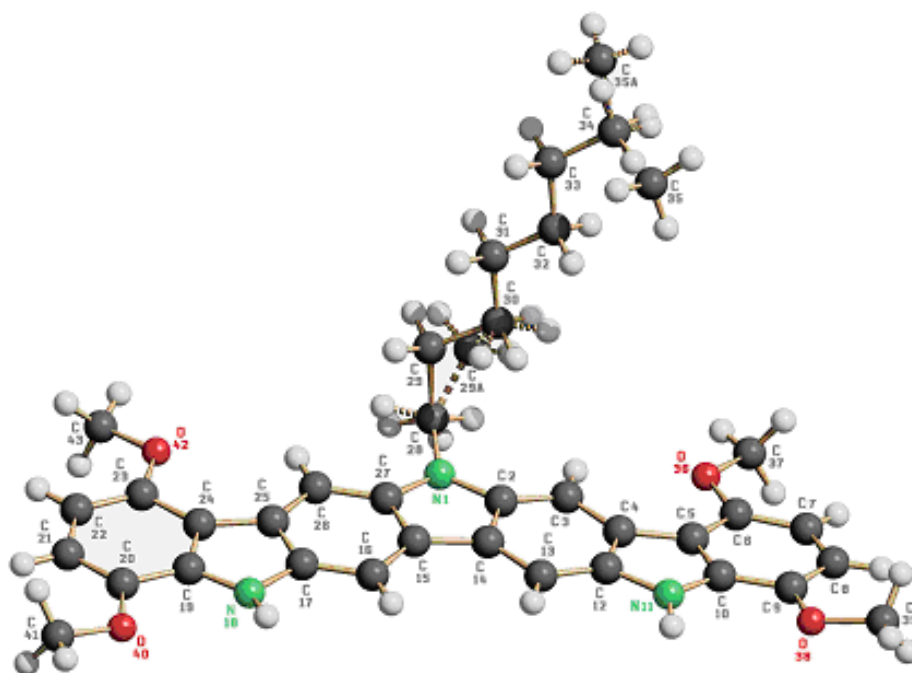


Abb. 3.33: Kristallstrukturanalyse von Diindolocarbazol **138**.

Tabelle 3.9: Kristallstrukturdaten von **138**.

Empirische Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	trigonal
Kristallabmessungen	$0.180 \times 0.24 \times 0.27\text{ mm}^3$ dunkel rote Nadeln
Raumgruppe	R-3
Gitterkonstanten	$a = 26.3932(5)\text{ \AA}$ $c = 24.8270(5)\text{ \AA}$
Volumen	$14977.5(7)\text{ \AA}^3$
z	18
Formelgewicht	$620.04\text{ g mol}^{-1}$

Dichte (berechnet)	1.229 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.10 mm <sup>-1</sup>

---

Da die lange Octylkette an Diindolocarbazol **138** ragt in einem fast 90 ° Winkel (Torsionswinkel C(2)-N(1)-C(28)-C(29) = 88.2 °) aus der Molekülebene heraus. Bei der Betrachtung der Packungsgeometrie für diese Verbindung kann man weder die Herringbone- noch die  $\pi$ -stacking Anordnung beobachten (s. Abbildung 3.34). Für eine Anwendung in organischen Elektronik-Bausteinen kommt das Diindolocarbazol **138** damit nicht in Frage, da es die Voraussetzung für eine gute Leitfähigkeit nicht erfüllt. In der Abbildung 3.34 ist die Packungsgeometrie von Verbindung **138** dargestellt, wobei zusätzlich noch Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle mit enthalten sind.

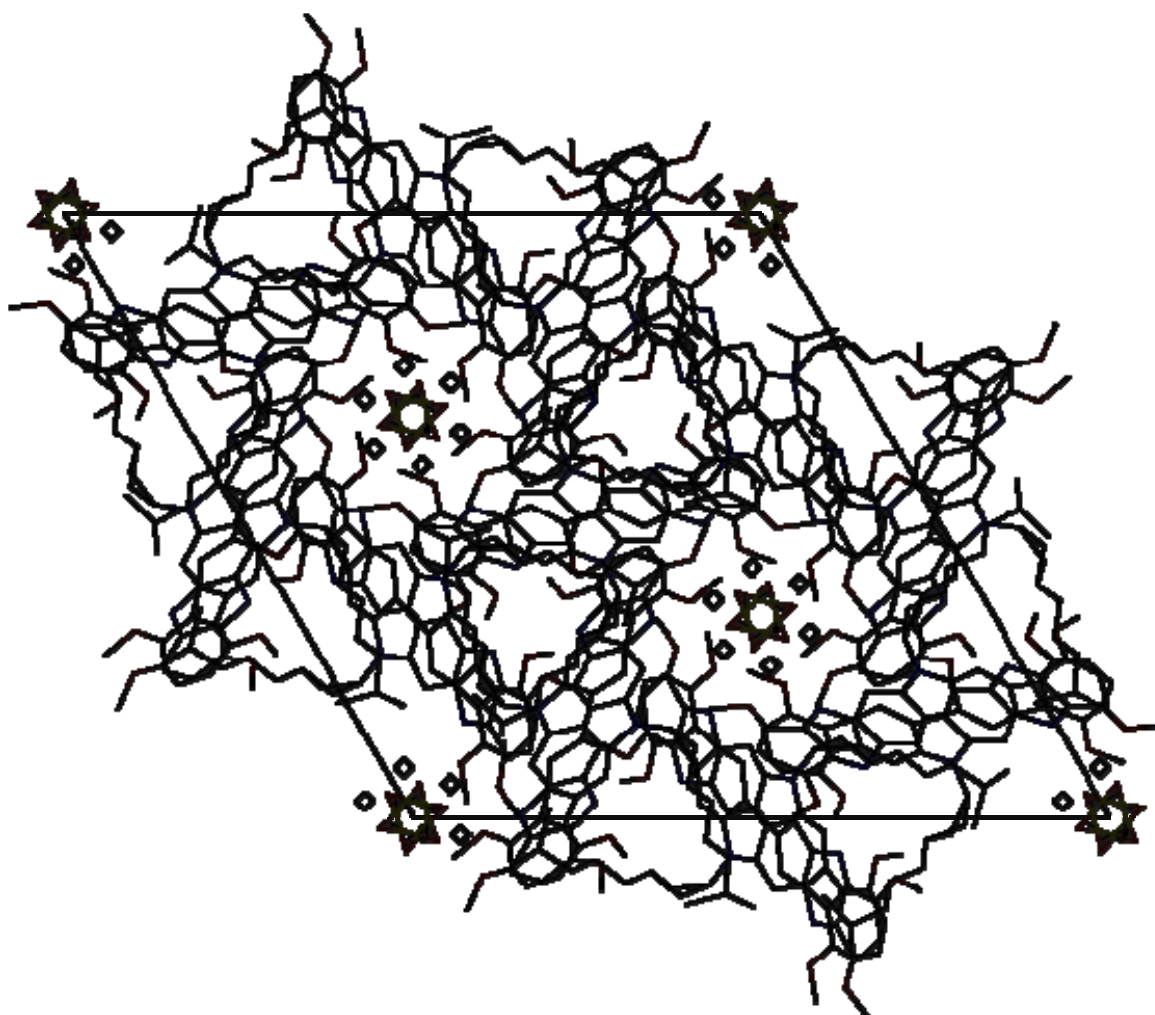


Abb. 3.34: Packungsgeometrie von Diindolocarbazol **138**. (Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Darstellung entfernt.)

### 3.3 Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften

#### 3.3.1 Photophysikalische Eigenschaften der Indolocarbazole

Zur Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten Indolocarbazole sind zunächst die Absorptionsspektren und Emissionsspektren der Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln aufgezeichnet worden. Hierbei lassen sich solvatochrome Effekte feststellen. Als Solvatochromie bezeichnet man die Änderung der Lage von Absorptions- und Emissionsbanden einer Verbindung in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.<sup>[107]</sup> Im Gegensatz zur Gasphase werden in Lösung die Energien von Grundzustand und angeregten Zustand durch die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Molekül unbelassen oder abgesenkt. Betrachtet man die an den elektronischen Übergängen beteiligten Zustände und ihre Energien im solvatisierten Zustand so lassen sich die auftretende Solvatochromieeffekte daraus erklären. Die Wechselwirkungen, die gelöste Moleküle mit dem Solvens aufweisen, sind zumeist von elektrostatischer Natur, wie z. B. Dipol↔Dipol-WW, Dipol↔induzierter Dipol-WW oder induzierter Dipol↔induzierter Dipole-WW. Aber auch spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Komplexbildung oder Charge-Transfer-Vorgänge können dem zu Grunde liegen.

Das Dipolmoment  $\mu$  ist eine molekulare Größe und steht für einen signifikanten Wert, der eine Aussage über die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Solvens und dem gelösten Molekül macht. Bei einem elektronischen Übergang kann sich das Dipolmoment des betrachteten Moleküls ändern. Da der Grundzustand und der angeregte Zustand unterschiedlich stark durch einen Solvenskäfig stabilisiert werden, kommt es zu Lösungsmittel abhängigen Verschiebungen der Absorptionsbande. Man spricht von einer positiven Solvatochromie, wenn durch zunehmende Lösungsmittelpolarität der gebildete angeregte Zustand stärker stabilisiert wird. Im Spektrum beobachtet man eine *bathochrome* Verschiebung der Absorptions- bzw. Emissionsbande. Dagegen beobachtet man eine *hypsochrome* Verschiebung der Absorptionsbande und eine negative Solvatochromie, wenn der Grundzustand stärker stabilisiert wird.

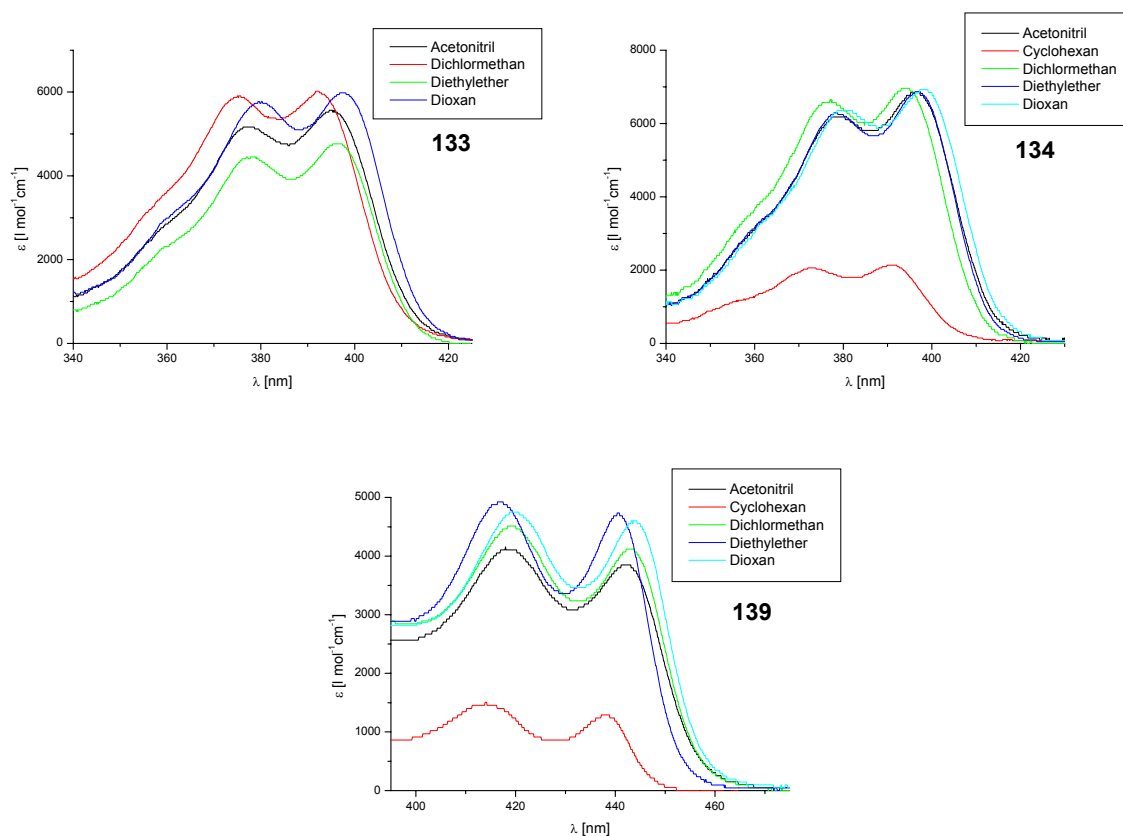


Abb. 3.35: UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der *N*-unalkylierten Indolocarbazole **133** und **134** sowie von Diindolocarbazol **139**.

Die Absorptionsbanden der Indolocarbazole, welche am Stickstoff nicht alkyliert werden, weisen nur sehr geringe solvatochrome Effekte auf, was auf ein geringes permanentes Grundzustandsdipolmoment der Verbindungen schließen lässt. Ein Grund für diese Geringfügigkeit liegt in der Punktsymmetrie der Verbindungen **133** und **134** beziehungsweise der Achsensymmetrie von **139**, wonach für das Molekül kein permanentes Dipolmoment zu erwarten ist. Das geringfügige Dipolmoment kommt hierbei durch Änderungen der elektronischen Struktur in den verschiedenen Solvenskäfigen zustande.

Bei den *N*-alkylierten Indolocarbazolen **141**, **143** und **144** ist das gleiche solvatochrome Verhalten zu beobachten (Abb. 3.36). Auf Grund ihrer Symmetrieeigenschaften kann man daher auch bei den *N*-alkylierten Indolocarbazolen nur ein geringfügiges permanentes Grundzustandsdipolmoment erwarten.

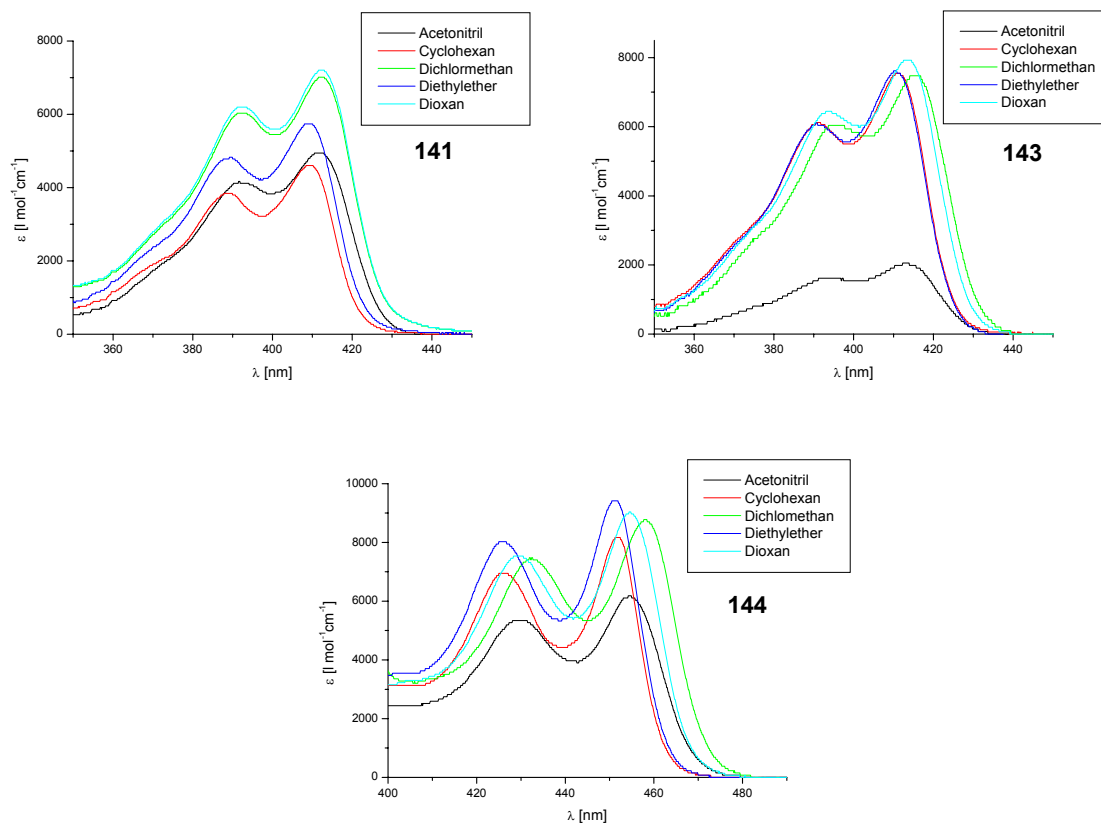


Abb. 3.36: UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der *N*-alkylierten Indolocarbazole **141** und **143** sowie von Diindolocarbazol **144**.

Beim Vergleich der Indolocarbazole **133** und **134**, ohne Alkylgruppen am Stickstoff, mit den *N*-alkylierten Indolocarbazolen **141** und **142** untereinander sowie mit den *N*-unalkylierten bzw. *N*-alkylierten Diindolocarbazolen **139** und **144** soll der Einfluss der Stickstoffalkylierung und Länge dieser Alkylketten sowie eine Erweiterung des planaren  $\pi$ -Systems auf die Lage der Absorptionsbanden herausgestellt werden.

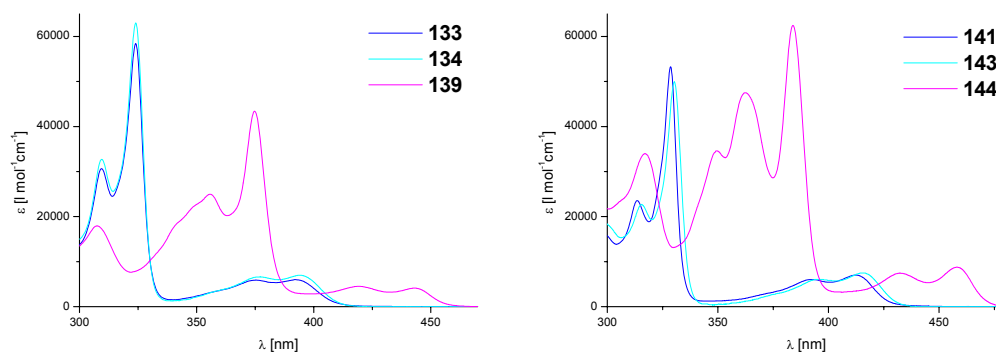


Abb. 3.37: Vergleich der UV/Vis Spektren in Dichlormethan.

Tabelle 3.10: Lage der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum in Dichlormethan vor und nach der Stickstoffalkylierung.

<i>N</i> -unalkyliert	$\lambda_{\text{max}2}$ [nm]	<i>N</i> -alkyliert mit	$\lambda_{\text{max}2}$ [nm]
<b>133</b>	392	-Me ( <b>141</b> )	412
<b>134</b>	394	-Hex ( <b>143</b> )	415
<b>139</b>	443	-Hex ( <b>144</b> )	458

Die Alkylierung am Stickstoff bei den Indolocarbazolen **141** und **143** bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden um 20 nm bei **141** bzw. 22 nm bei **143**. Dagegen resultiert aus der Verlängerung der Alkylkette nur eine geringe ebenfalls bathochrome Verschiebung von 3 nm. Eine Alkylierung der Stickstoffatome von Diindolocarbazol **139** mit einer Hexylkette verursacht wie auch schon bei den vorherigen Verbindungen eine bathochrome Verschiebung um 15 nm. Betrachtet man nun den Einfluss der Erweiterung des  $\pi$ -Systems so erhält man eine sehr deutliche bathochrome Verschiebung sowohl bei dem *N*-unalkylierten Diindolocarbazol **138** wie auch bei dem *N*-alkylierten Diindolocarbazol **143** von 50.9 bzw. 45.8 nm. Dies kann auf die Erhöhung der Konjugation in dem erweiterten  $\pi$ -System zurückgeführt werden.

Des Weiteren beobachtet man in jedem Spektrum in Abbildung 3.37 neben den zuvor diskutierten schwachen Absorptionsbanden bei höheren Wellenlängen, viel intensivere Banden bei kleineren Wellenlängen. Wie aus den theoretischen Studien der Arbeitsgruppe Leclerc et al., die die UV/Vis Absorptionsspektren ähnlich aufgebauter Indolocarbazole untersucht haben, hervorgeht, bezieht sich die erste schwache Absorptionsbande auf den  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) Elektronenübergang. Dagegen können die kurzwelligen, energiereichen Absorptionsbanden dem  $S_0 \rightarrow S_2$  Elektronenübergang zugeordnet werden.<sup>[108]</sup>

Fluoreszenz tritt üblicherweise durch die Emission von Photonen aus dem  $S_1$  Zustand in den elektronischen Grundzustand  $S_0$  auf. Wie auch bei den Absorptionsspektren kann man die in den Emissionsspektren auftretenden solvatochromen Effekte durch die lösungsmittelbedingten Änderungen der Energien der beteiligten elektronischen Zustände erklären. Befindet sich nun ein Molekül im angeregten Zustand, so hat sich zunächst nur die Elektronenverteilung im Molekül geändert, die Kernabstände aber noch nicht. Zu diesem Zeitpunkt liegt der sog. Franck-Condon angeregte Zustand vor.

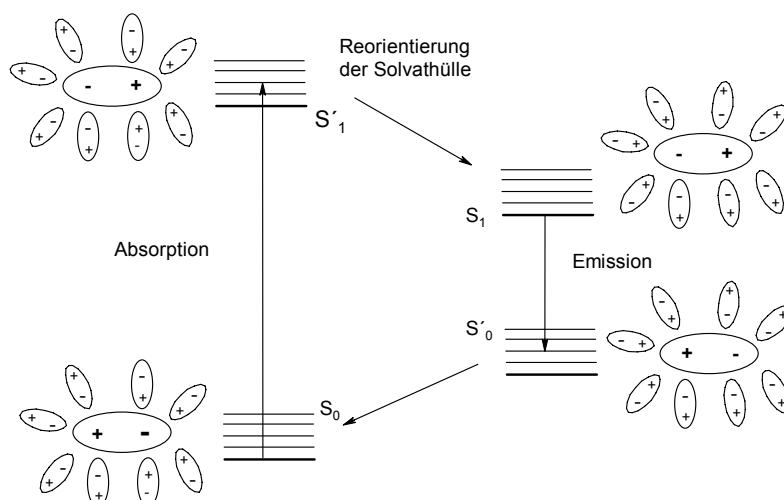


Abb. 3.38: Solvatochrome Effekte bei der Fluoreszenz;  $S'_1$  und  $S'_0$  sind der Franck-Condon angelegte- bzw. Grundzustand.<sup>[107]</sup>

Ebenfalls hat sich die Solvathülle zunächst noch nicht der neuen Situation angepasst. Folglich relaxiert das System in einen angeregten Gleichgewichtszustand, da die Relaxationszeit  $\tau_R$  für die Reorganisation der Lösungsmittelhülle viel kürzer ist als die Lebensdauer  $\tau_e$  des angeregten Zustandes. Aus dem angeregten Gleichgewichtszustand findet dann Emission in den Franck-Condon Grundzustand statt (siehe Abbildung 3.38). Man erhält eine *bathochrome* Verschiebung des Emissionsmaximums, wenn der gebildete angeregte Zustand mit steigender Lösungsmittelpolarität stärker stabilisiert wird als der Franck-Condon Grundzustand. Dem liegt zugrunde, dass der elektronische Übergang oftmals direkt mit einem intramolekularen Ladungstransfer verbunden ist und somit eine Steigerung des Dipolmomentes verursacht.

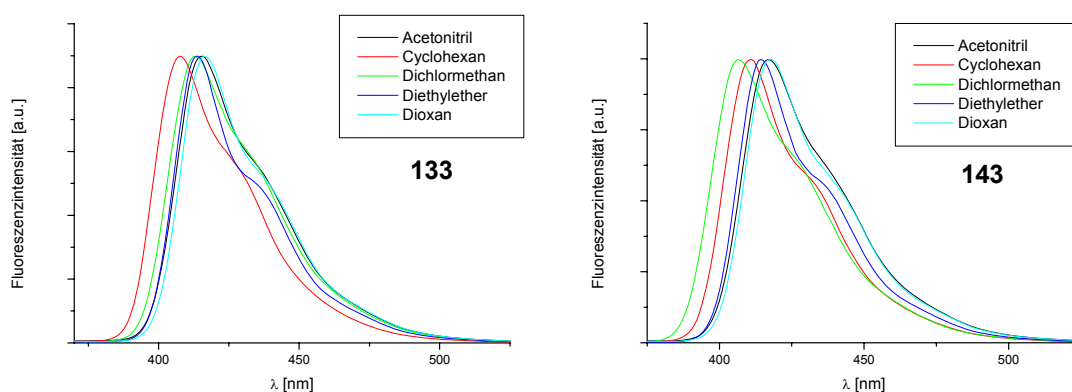


Abb. 3.39a: Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzsolvatochromie der Verbindungen **133** und **143**.

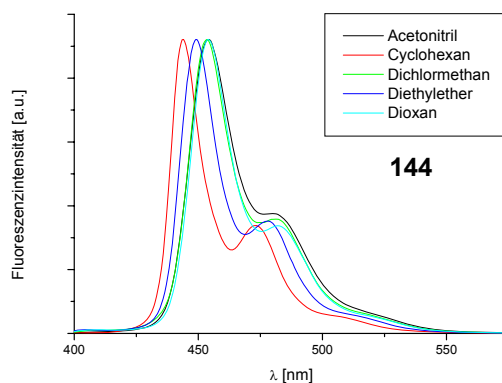


Abb. 3.39b: Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzsolvatochromie der Verbindung **144**.

In Abbildung 3.39a und 3.39b sind exemplarisch die Fluoreszenzspektren der Indolocarbazole **133** und **143** sowie von Diindolocarbazol **144** dargestellt. Dabei zeigen die Fluoreszenzbanden eine bathochrome Verschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität. Demzufolge wird der angeregte Zustand mit zunehmender Lösungsmittelpolarität stärker stabilisiert. Dies deutet auf eine Erhöhung der Dipolmomente bei der optischen Anregung hin. Wie auch bei den Absorptionsspektren können bei den Emissionsspektren die gleichen Effekte bezogen auf die Stickstoffalkylierung und die Erweiterung des  $\pi$ -Systems festgestellt werden (s. Tabelle 3.11). So resultiert aus der Alkylierung der Stickstoffatome eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden. Alle Verbindungen emittieren Licht im blauen Bereich des Spektrums des sichtbaren Lichtes. Auch zeigt sich aus den Ergebnissen, dass es durch Alkylierung der Stickstoffatome bzw. durch Erweiterung des  $\pi$ -Systems möglich ist, die Wellenlänge des emittierten Lichts zu verändern.

Tabelle 3.11: Lage der Emissionsbanden vor und nach der Stickstoffalkylierung.

<i>N</i> -unalkyliert	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	<i>N</i> -alkyliert mit	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]
<b>133</b>	413	-Me ( <b>141</b> )	428
<b>134</b>	406.5	-Hex ( <b>143</b> )	432
<b>139</b>	453.5	-Hex ( <b>144</b> )	468

Nach Stokes ist das Emissionsmaximum immer bei höheren Wellenlängen (niedrigeren Wellenzahlen) lokalisiert als das Absorptionsmaximum auf Grund des Verlustes an Energie des Franck-Condon Zustandes durch die Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen (s. Abb. 3.40). Über den so genannten *Stokes-Shift* erhält man zusätzlich nützliche

Informationen über den angeregten Zustand. Es handelt sich dabei um die Differenz des Maximums der ersten Absorptionsbande und dem Maximum der zugehörigen Emissionsbande. Ist somit das Dipolmoment im angeregten Zustand größer als im Grundzustand so kann es zu einem Anstieg des Stokes-Shifts durch steigende Lösungsmittelpolarität kommen, da der angeregte Zustand mit zunehmender Lösungsmittelpolarität stärker stabilisiert wird als der Grundzustand. Exemplarisch sind in Abbildung 3.40 für die Verbindung **133** und **144** deren Emissionsspektren im Vergleich zu den Absorptionsspektren in Dichlormethan abgebildet.

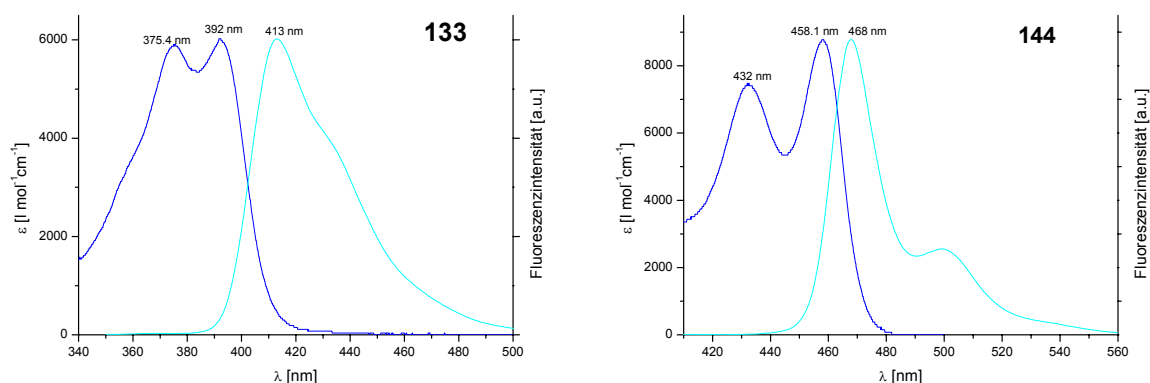


Abb. 3.40: UV/Vis Spektren und Fluoreszenzspektren von **133** und **144** in Dichlormethan.

Wie aus den Spektren (Abb. 3.40) ersichtlich wird, liegen die Fluoreszenzspektren jeweils bathochrom verschoben zu den UV/Vis Spektren. Die emittierten Photonen haben also eine niedrigere Energie als die absorbierten Photonen. Tabelle 3.12 gibt einen Überblick über die Stokes-Verschiebungen zwischen dem UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum der einzelnen Verbindungen.

Tabelle 3.12: Lage der Absorptions- und Emissionsbanden in Dichlormethan angegeben in Wellenzahlen.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{abs}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{em}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>133</b>	25510	24213	1297
<b>134</b>	25393	24600	793
<b>139</b>	22578	22051	527
<b>141</b>	24254	23364	889
<b>143</b>	24073	23148	925
<b>144</b>	21829	21367	461

Einen sehr großen Stokes-Shift weist hierbei die Verbindung **133** auf. Die Stokes-Shifts der Indolocarbazole **133**, **134**, **141** und **143** liegen im Bereich  $793\text{-}1297\text{ cm}^{-1}$ . Eine Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Systems bei den Diindolocarbazolen resultiert in geringeren Werten des Stokes-Shifts. Die Stokes-Shifts der Diindolocarbazole **139** und **144** liegen im Bereich von  $461\text{-}571\text{ cm}^{-1}$ .

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Indolocarbazole in Cyclohexan sind mit Chininsulfat als Standard in 0.1 M Schwefelsäure bestimmt worden (Tabelle 3.13).<sup>[109,110]</sup>

Tabelle 3.13: Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi_F$  verschiedenen Indolocarbazole. Die Messung erfolgte mit Chininsulfat in 0.1 M Schwefelsäure als Standard.<sup>[110]</sup>

Verbindung	$\phi_F$ in Cyclohexan
<b>141</b>	0.28
<b>143</b>	0.35
<b>139</b>	0.19
<b>144</b>	0.19

Dabei weisen die Diindolocarbazole **139** und **144** kleinere Fluoreszenzquantenausbeuten auf ( $\phi_F \approx 0.2$ ) als die Indolocarbazole **141** und **143** ( $\phi_F \approx 0.3$ ).

Von Indolocarbazol **143** wurden zum Vergleich mit den UV/Vis-Spektren in Lösung zusätzlich die UV/Vis-Spektren im festen Zustand aufgenommen. Dazu wurden dünne Filme der Verbindung durch spin-coating angefertigt, so dass die Absorptionsspektren eines amorphen Films sowie auch eines kristallinen Films durch die leichte Kristallisation speziell dieser Verbindung gemessen werden konnten (s. Abbildung 3.41).

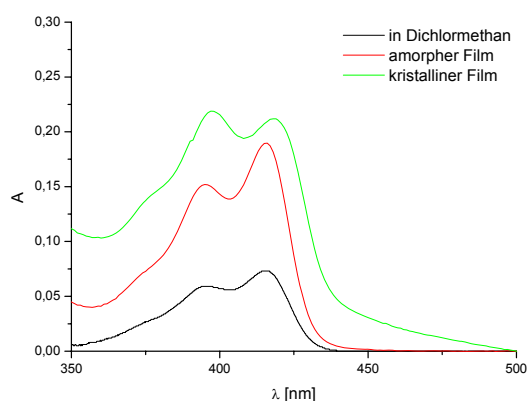


Abb. 3.41: UV/Vis-Spektren von Indolocarbazol **143** in Dichlormethan, als amorpher Film und als kristalliner Film.

In Lösung und im festen Zustand, sowohl amorpher Film als auch kristalliner Film, ist auf Grund der Absorptionsspektren von Indolocarbazol **143** zu erkennen, dass die Moleküle keine Veränderung erfahren. Die Moleküle üben keine intermolekularen Wechselwirkungen miteinander aus und liegen somit als singuläre Einheit vor.

### 3.3.2 Bestimmung der Dipolmomente gelöster Moleküle im Grund- und Anregungszustand durch Elektrooptische Absorptionmessungen<sup>[111]</sup>

Als eine weitere bewährte Methode zur Bestimmung optischer Eigenschaften von organischen Molekülen hat sich die elektrooptische Absorptionmessung (EOAM) hervorgetan.<sup>[112,113,114]</sup> Bei einem EOAM-Experiment wird der Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum eines Chromophors in Lösung untersucht. Aus dieser Messung bestimmt man die Größe des Dipolmoments im Grundzustand ( $\mu_g$ ) und des Dipolmoments im angeregten Zustand ( $\mu_a$ ) des gelösten Moleküls. Die optischen Eigenschaften eines Moleküls in Lösung können durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden, was unter dem Begriff der Elektrochromie zusammengefasst wird.<sup>[115]</sup> Ebenso sind die optischen Eigenschaften eines gelösten Moleküls vom Lösungsmittel abhängig, was als Solvatochromie bezeichnet wird. Die Ursache der Solvatochromie ist analog zur Elektrochromie die Beeinflussung der Elektronenbanden durch ein elektrisches Feld.

Ein Maß für die Intensität einer Absorptionsbande ist das Übergangsmoment  $\underline{\mu}_{ag}$ , welches nach Gleichung 3.1 definiert ist.<sup>[116]</sup>

$$\underline{\mu}_{ag} = \int \psi_a^*(r) \hat{\mu} \psi_g(r) dr = \langle \psi_a | \hat{\mu} | \psi_g \rangle \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

$\psi_g$  und  $\psi_a$  sind die Wellenfunktionen des Grund- beziehungsweise angeregten Zustands und  $\hat{\mu}$  ist der Operator des Dipolmomentes. Das Übergangsmoment hängt mit dem Extinktionskoeffizienten über die integrale Absorption zusammen (Gleichung 3.2).

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{8\pi^3 N_A}{3hc_0 10^3 \ln 10} |\underline{\mu}_{ag}|^2 \quad (\text{Gleichung 3.2})$$

$N_A$  ist die Avogadro-Konstante,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Das Integral muss über die gesamte Absorptionsbande, die der Elektronenanregung vom Grundzustand zum Anregungszustand entspricht, erstreckt werden. Das Quadrat des Übergangszustandes bestimmt die Intensität eines Überganges.

Die Elektrochromie kann im Wesentlichen auf drei Effekte zurückgeführt werden, den Orientierungseffekt, den Bandenverschiebungseffekt und die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmomentes.

#### a) Orientierungseffekt

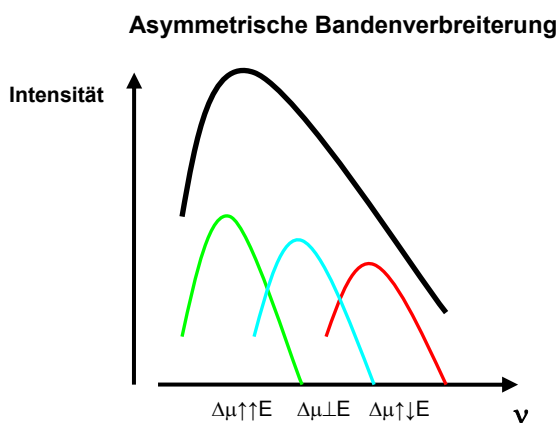


Abb. 3.42: Verdeutlichung der asymmetrischen Bandenverbreiterung durch den Orientierungseffekt.

Die asymmetrische Bandenverbreiterung kommt durch die unterschiedliche Orientierung der Dipole im elektrischen Feld zustande. Dabei orientieren sich die meisten Dipole parallel zum angelegten elektrischen Feld.

#### b) Bandenverschiebungseffekt

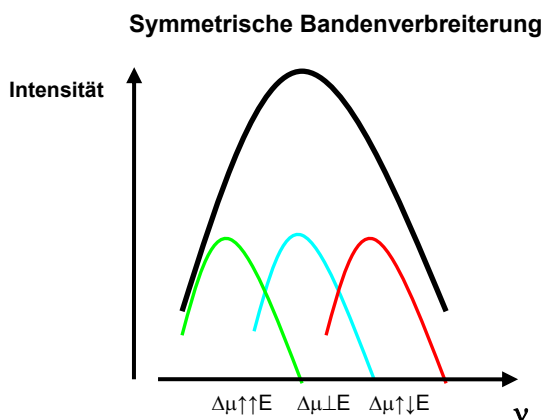


Abb. 3.43: Verdeutlichung der symmetrischen Bandenverbreiterung durch den Bandenverschiebungseffekt.

Der Bandenverschiebungseffekt beruht auf der unterschiedlichen Größe der Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand im elektrischen Feld. Für die Wechselwirkungen der Dipolmomente mit dem angelegten elektrischen Feld gilt:

$$\text{im Grundzustand} \quad W_g = -\mu_g \mathbf{E}$$

$$\text{im angeregten Zustand} \quad W_a = -\mu_a \mathbf{E}$$

$$\text{daraus folgt} \quad \Delta W = W_a - W_g = h \Delta\lambda = -(\mu_a - \mu_g) E = -\Delta\mu E \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

Damit hängt die Bandenverschiebung von der Änderung des Dipolmomentes bei der optischen Anregung ab.

### c) Direkte Feldabhängigkeit

Das Dipolmoment im Grundzustand eines Moleküls im elektrischen Feld ist definiert als

$$\mu_g^E = \mu_g + \underline{\underline{\alpha_g}} \mathbf{E} \quad (\text{Gleichung 3.4})$$

In Gleichung 3.4 ist  $\underline{\underline{\alpha_g}}$  der Polarisierbarkeitstensor und  $\mu_g^E$  ist das Dipolmoment im elektrischen Feld im Grundzustand. Das Dipolmoment bestimmt die molekulare Orientierung im elektrischen Feld. Analog gilt für das Übergangsmoment im elektrischen Feld:

$$\mu_{ga}^E = \mu_{ga} + \underline{\underline{\alpha_{ga}}} \mathbf{E} \quad (\text{Gleichung 3.5})$$

Aus den Gleichungen 3.4 und 3.5 geht dementsprechend hervor, dass das elektrische Feld das Dipolmoment und das Übergangsmoment beeinflusst.

Der experimentelle Ansatz der elektrooptischen Absorptionsmessungen geht davon aus, dass

- i) die Dipolmomente und das Übergangsmoment eine definierte relative Orientierung besitzen,
- ii) die Dipolmomente mit einem elektrischen Feld wechselwirken (was eine asymmetrische Bandenverbreiterung verursacht),
- iii) das Übergangsmoment mit polarisiertem Licht in Wechselwirkung tritt.

Daher wird bei der elektrooptischen Absorptionsmessung das gelöste Molekül im elektrischen Feld mit linear polarisiertem Licht untersucht.

Eine vollständige theoretische Behandlung der messbaren Extinktionsänderung im Absorptionsspektrum eines Moleküls in einem äußeren elektrischen Feld ergibt mathematische Beziehungen, welche eine Auswertung experimenteller Daten ermöglichen.<sup>[117,118,119]</sup>

Bei der experimentellen Bestimmung des Absorptionsverhaltens einer Substanz in Lösung wird bei der elektrooptischen Absorptionsmessung (EOAM) der Einfluss eines von außen angelegten elektrischen Feldes untersucht. Zur Beschreibung der relativen Änderung des Absorptionskoeffizienten in einem äußeren elektrischen Feld wurde von *Liptay* die Messgröße  $L(\chi, \tilde{\nu}_a)$  nach Gleichung 3.6 eingeführt.<sup>[120,121]</sup>

$$L(\chi, \tilde{\nu}_a) F_a^2 = \frac{\varepsilon^F - \varepsilon^{L\ddot{o}s}}{\varepsilon^F} \quad (\text{Gleichung 3.6})$$

Damit ist  $L(\chi, \tilde{\nu}_a)$  eine Bestimmungsgröße, welche von der Absorptionswellenzahl  $\tilde{\nu}_a$ , vom Winkel  $\chi$  zwischen der Polarisationsrichtung des Lichtes und der äußeren Feldrichtung, vom Dipolmoment  $\underline{\mu}_g$  und der Dipolmomentänderung  $\underline{\mu}_a - \underline{\mu}_g$ , vom Übergangsmoment  $\underline{\mu}_{ag}$  und vom Übergangspolarisierbarkeitstensor  $\underline{\alpha}_{ag}$  abhängt. Nach Gleichung 3.7 kann  $L(\chi, \tilde{\nu}_a)$  für eine homogene elektronische Bande wie folgt dargestellt werden.<sup>[122,123,124,125]</sup>

$$L = L(\chi, \tilde{\nu}_a) = Dr + \frac{1}{6}Es + Frt + Gst + Hru + Isu \quad (\text{Gleichung 3.7})$$

Die Parameter  $r$  und  $s$  können nach den Gleichungen 3.8 und 3.9 aus dem Winkel  $\chi$  bestimmt werden. Nach den Gleichungen 3.10 und 3.11 erhält man die Größen  $t$  und  $u$  aus der ersten beziehungsweise zweiten Ableitung des Absorptionsspektrums.

$$r = \frac{2 - \cos^2 \chi}{5} \quad (\text{Gleichung 3.8})$$

$$s = \frac{3 \cos^2 \chi - 1}{5} \quad (\text{Gleichung 3.9})$$

$$t(\tilde{\nu}) = \frac{1}{hc} \left( \frac{\varepsilon^{L\ddot{o}s}}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left( \frac{\varepsilon^{L\ddot{o}s}}{\tilde{\nu}} \right) \quad (\text{Gleichung 3.10})$$

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2 c^2} \left( \frac{\varepsilon^{L\ddot{o}s}}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left( \frac{\varepsilon^{L\ddot{o}s}}{\tilde{\nu}} \right) \quad (\text{Gleichung 3.11})$$

Die elektrooptischen Koeffizienten  $D$  bis  $I$  erhält man durch multilineare Regression der Messwerte für parallele ( $\chi = 0^\circ$ ) und senkrechte ( $\chi = 90^\circ$ ) Polarisation. Aus den Gleichungen 3.12 bis 3.17 erhält man den Zusammenhang mit den molekularen Größen, wobei Terme der Polarisierbarkeiten, der Übergangspolarisierbarkeiten sowie der Übergangspolarisierbarkeiten zweiter Ordnung vernachlässigt worden sind, was bei Molekülen mit entsprechend großem Grundzustandsdipolmoment möglich ist.

$$D = \frac{f_e^2}{kT} R^1 \underline{\mu}_g \quad (\text{Gleichung 3.12})$$

$$E = \left( \frac{f_e}{kT} \right)^2 \left[ 3 \left( \underline{m} \underline{\mu}_g \right)^2 - \underline{\mu}_g^2 \right] \quad (\text{Gleichung 3.13})$$

$$F = \frac{f_e^2}{kT} \left( \underline{\mu}_g \Delta^a \underline{\mu} \right) \quad (\text{Gleichung 3.14})$$

$$G = \frac{f_e^2}{kT} \left( \underline{m} \underline{\mu}_g \right) \left( \underline{m} \Delta^a \underline{\mu} \right) \quad (\text{Gleichung 3.15})$$

$$H = f_e^2 \left( \Delta^a \underline{\mu} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 3.16})$$

$$I = f_e^2 \left( \underline{m} \Delta^a \underline{\mu} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 3.17})$$

$k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Der Einheitsvektor  $\underline{m}$  beschreibt die Richtung des Übergangsmoments und  $\Delta^a \underline{\mu}$  ist die Änderung des Vektors des Dipolmoments nach Anregung in den entsprechenden Franck-Condon-angeregten Zustand.  $f_e$  ist der Hohlraumfeldfaktor, welcher nach Gleichung 3.18 von der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  des gewählten Lösungsmittels abhängig ist.

$$f_e = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \quad (\text{Gleichung 3.18})$$

Werden für die elektrooptischen Koeffizienten  $F$  und  $G$  sowie  $H$  und  $I$  im Rahmen der Messgenauigkeit identische Werte gefunden, so folgt aus den entsprechenden Bestimmungsgleichungen 3.14 bis 3.17, dass die Übergangsmomentrichtung  $\underline{m}$  parallel zum Grundzustandsdipolmoment  $\underline{\mu}_g$  und zur Änderung des Vektors des Dipolmoments  $\Delta^a \underline{\mu}$  liegt. Unter dieser Symmetriebedingung können die Werte für das Grundzustandsdipolmoment  $\mu_g$  sowie die Änderung des Dipolmoments  $\Delta^a \mu$  nach den Gleichungen 3.19 und 3.20 erhalten werden. Das Dipolmoment im Franck-Condon-angeregten Zustand  $\mu_a^{FC}$  ergibt sich dann aus Gleichung 3.21 durch Differenzbildung.

$$\mu_g = \frac{kT}{f_e} \sqrt{\frac{E - 6D}{2}} \quad (\text{Gleichung 3.19})$$

$$\Delta^a \mu = \frac{kT}{f_e^2} \frac{F + G}{2\mu_g} \quad (\text{Gleichung 3.20})$$

$$\Delta^a \mu = (\mu_a^{FC} - \mu_g) \quad (\text{Gleichung 3.21})$$

Liegt zwischen der Richtung des Grundzustandsdipolmoments und der Übergangsmomentrichtung ein Winkel, so finden sich für die elektrooptischen Koeffizienten  $F$  und  $G$  sowie  $H$  und  $I$  deutlich unterschiedliche Werte. Dieser Winkel kann für den Fall, dass das Dipolmoment  $\mu_g$  und die Dipolmomentsänderung  $\Delta^a \mu$  parallel zueinander liegen, bestimmt werden. Hierzu werden die aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen erhaltenen  $L(\chi, \tilde{\nu}_a)$ -Werte für  $\chi = 0^\circ$  gegen die Werte für  $\chi = 90^\circ$  aufgetragen. Für eine homogene Absorptionsbande erhält man in diesem Fall eine Gerade mit folgender Geradengleichung (3-34).<sup>[125]</sup>

$$L(0^\circ, \tilde{\nu}_a) = AL(90^\circ, \tilde{\nu}_a) + B \frac{f_e^2 \mu_g^2}{6k^2 T^2} \quad (\text{Gleichung 3.22})$$

Aus der Steigung  $A$  der Geraden lässt sich der Winkel  $\theta$  zwischen dem Grundzustandsdipolmoment und der Übergangsmomentrichtung bestimmen, aus dem Achsenabschnitt das Dipolmoment des Grundzustands  $\mu_g$  (Gleichungen 3.23 und 3.24).

$$A = \frac{1 + 2\cos^2 \theta}{2 - \cos^2 \theta} \quad (\text{Gleichung 3.23})$$

$$B = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2 - \cos^2 \theta} \quad (\text{Gleichung 3.24})$$

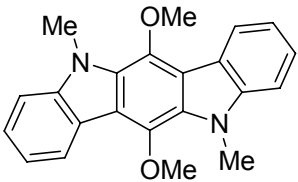
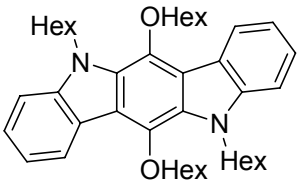
Der Fehlerbetrag ist bei dieser Bestimmung jedoch recht hoch, da nur zwei Werte  $\chi$  bei den Messungen verwendet werden.

Die elektrooptische Absorptionsmessung ermöglicht also eine Bestimmung der Werte des Dipolmoments im Grundzustand und im Franck-Condon-angeregten Zustand. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Indolocarbazole **141** und **143** wurden abgesehen von ihren photophysikalischen Eigenschaften auch mittels EOAM auf ihre in diesem Sinne elektronischen Eigenschaften hin untersucht. Zur Bestimmung der elektrischen Dipolmomente dieser Verbindungen im Grund- und angeregten Zustand sind

elektrooptischen Absorptionsmessungen durchgeführt worden. Experimentelle Details zur Durchführung und Auswertung der elektrooptischen Absorptionsmessungen sind in Abschnitt 4.2 beschrieben. <sup>[114, 126, 127]</sup>

Die Bestimmung der Dipolmomente der Indolocarbazole **141** und **143** sind in Tabelle 3.14 (Messung in 1,4-Dioxan) dargestellt. Die Auswertung der elektrooptischen Messdaten erfolgte durch multilineare Regression der gemessenen  $L$ -Werte gemäß Gleichung 3.7. Die Auftragung von  $L(\tilde{\nu}_a, \chi = 0^\circ)$  gegen  $L(\tilde{\nu}_a, \chi = 90^\circ)$  ergibt eine Gerade mit der Steigung  $A \approx 0.5$ . Für den Winkel zwischen  $\theta$  zwischen Übergangsmomentrichtung  $\underline{m}_a$  und Grundzustandsdipolmoment  $\underline{\mu}_g$  gilt in diesem Falle  $0^\circ$ . <sup>[125]</sup> Daraus folgt für die Auswertung der Daten die Bedingung:  $\underline{m}_a \perp \underline{\mu}_g \parallel \Delta^a \underline{\mu} \parallel \underline{\mu}_a^{FC}$ . Unter diesen Bedingungen können das Dipolmoment im Grundzustand  $\mu_g$  nach Gleichung 3.19, die Änderung des Dipolmoments  $\Delta^a \mu$  nach Gleichung 3.20 und das Dipolmoment im Franck-Condon-angeregten Zustand  $\underline{\mu}_a^{FC}$  nach Gleichung 3.21 berechnet werden.

Tabelle 3.14: Werte der elektrischen Dipolmomente von Indolocarbazol **141** und **143** in 1,4-Dioxan bei  $T = 298$  K. Die Dipolmomente wurden aus den elektrooptischen Koeffizienten unter der Bedingung  $\underline{m}_a \perp \underline{\mu}_g \parallel \Delta^a \underline{\mu} \parallel \underline{\mu}_a^{FC}$  berechnet.

Struktur	$\mu_g$ [ $10^{-30}$ Cm]	$\Delta^a \mu$ [ $10^{-30}$ Cm]	$\mu_a^{FC}$ [ $10^{-30}$ Cm]
 <b>140</b>	$3.1 \pm 0.3$	$5.6 \pm 1.3$	$8.8 \pm 1.0$
 <b>142</b>	$3.6 \pm 0.3$	$4.8 \pm 0.7$	$8.4 \pm 0.7$

$\mu_g$  – Dipolmoment im Grundzustand;  $\Delta^a \mu$  – Änderung des Dipolmoments nach Anregung in den Franck-Condon Zustand;  $\mu_a^{FC}$  – Dipolmoment im angeregten Franck-Condon Zustand;  $\underline{m}_a$  – Übergangsmomentrichtung des Absorptionsübergangs.

Aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen für die Indolocarbazole **141** und **143** folgt: Die Dipolmomente im Grundzustand und Franck-Condon-angeregten Zustand liegen parallel

zueinander und senkrecht zum Übergangsmoment. Im Grundzustand liegen die Werte der Dipolmomente im Bereich von  $3.1\text{-}3.6 \cdot 10^{-30}$  Cm. Die sehr geringen Grundzustandsdipolmomente der Indolocarbazole lassen sich durch die Punktsymmetrie der Moleküle und das hieraus resultierende Fehlen Ladungszentren erklären. Nach optischer Anregung ändern sich die Dipolmomente zwar um  $4.8\text{-}5.6 \cdot 10^{-30}$  Cm. Diese Werte sind jedoch im Vergleich zu Molekülen mit einem hohen Grundzustandsdipolmoment ebenfalls vernachlässigbar klein, da die Indolocarbazole **141** und **143** keine Möglichkeit eines Charge-Transfers von einer Donorgruppe zu einer in Konjugation stehenden Akzeptorgruppe bieten.

### 3.3.3 Fluoreszenzlebensdauerermessung

Wie auch schon die elektrooptischen Absorptionsmessungen wurden die Messungen zur Fluoreszenzlebensdauer in Zusammenarbeit mit *Nikolai A. Nemkovich* durchgeführt. Die Durchführung erfolgte am Institut für Physik der National Academy of Science of Belarus Minsk/Weißrussland. In Anlehnung an die Arbeiten von *Parul et al.*, in der zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen einen Beitrag dazu leisteten zwei aktive Bindungsstellen des 1,8-Anilinnaphthalinsulfonats (1,8-ANS) am intakten menschlichen Oxyhämoglobin aufzudecken und zu untersuchen<sup>[128]</sup>, wurden mit Indolocarbazol **133** Fluoreszenzlebensdauerermessungen durchgeführt.

Unter zeitaufgelöster Fluoreszenz bzw. Fluoreszenzlebensdauer versteht man die Zeitspanne, die ein Molekül im angeregten Zustand verbleibt, bevor ein Photon emittiert wird und das Molekül vom angeregten Zustand in den Grundzustand zurückkehrt. Die Messungen wurden mit einem automatischen Laser-Spektrofluorimeter ausgeführt, wie es von *Nemkovich* beschrieben ist.<sup>[128,129]</sup> Die Anregung erfolgte dabei mit einem Stickstoff-Laser der Wellenlänge 337.1 nm und einer Pulsdauer von 1.5 ns.

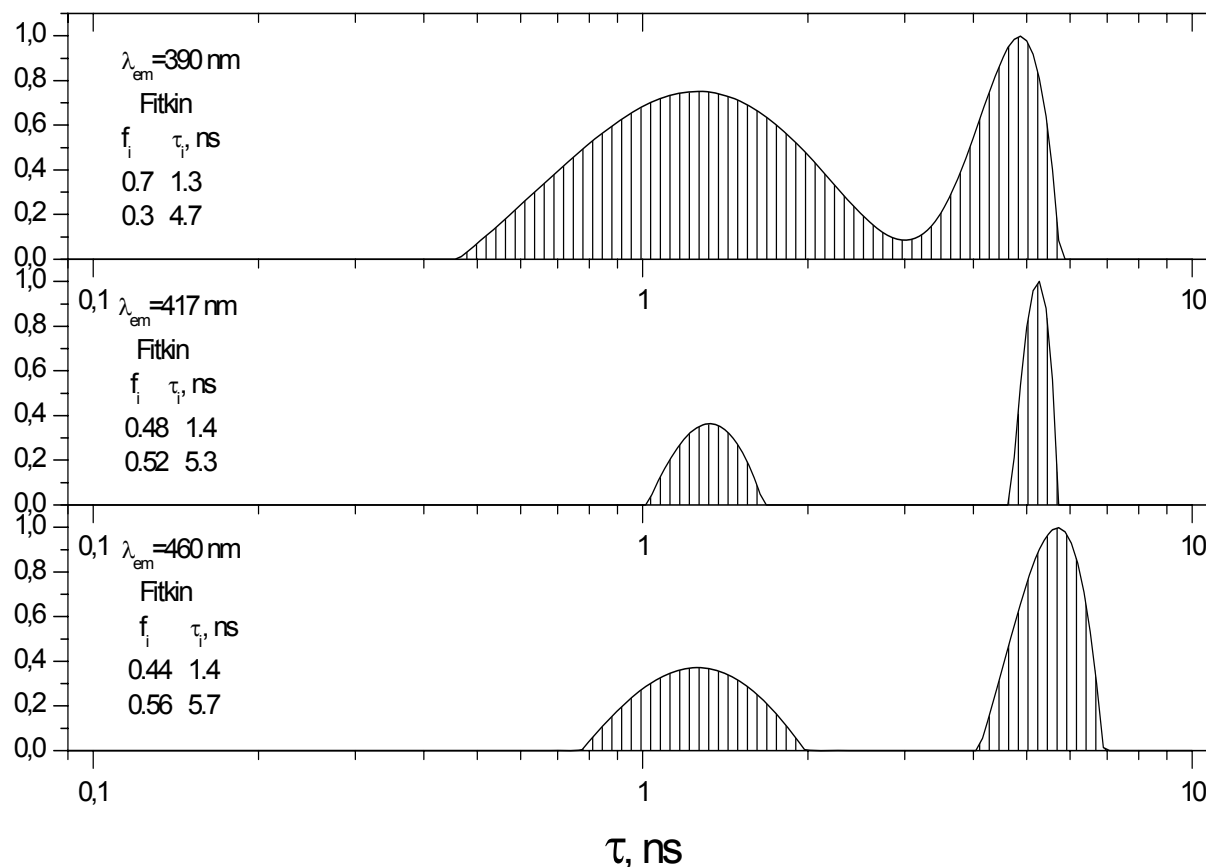


Abb. 3.44: Fluoreszenzzerfallszeit Verlauf (DTD, decay time distribution) von Indolocarbazol **133** in Cyclohexan erhalten aus der Fluoreszenzkinetik, gemessen bei verschiedenen Wellenlängen,  $T=22\text{ °C}$ ,  $C=10^{-5}\text{ M}$ . Links stehen die Beträge von  $f_i$  und die Zerfallszeiten  $\tau_i$  berechnet aus exponentieller Reconvolution-Analyse.

Zwei Methoden für die Analyse von Fluoreszenzzerfallskurven werden angewendet: die konventionelle dreifache exponentielle Näherung basierend auf einer schrittweisen Reconvolutions Methode und der Zerfallszeitverteilungsanalyse (DTD) der Fluoreszenzkinetik nach Petrov.<sup>[128]</sup> In beiden Methoden ist der „wirkliche“ Fluoreszenzzerfall  $F(t)$  gegeben durch die Summe der Exponenten

$$F(t) = \sum_{i=1}^N f_i \exp(-t / \tau_i) \quad (\text{Gleichung 3.25})$$

wobei  $\tau_i$  die Fluoreszenzlebensdauer angibt. In Tabelle 3.15 sind die Fluoreszenzzerfallsparameter von Indolocarbazol **133** in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelistet, die aus der Fluoreszenzkinetik bestimmt wurden.

Tabelle 3.15: Fluoreszenzzerfallsparameter von Indolocarbazol **133** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Methode der Zerfallsanalyse	Fluoreszenzzerfallsparameter					
		$f_1$	$\tau_1, \text{ns}$	$f_2$	$\tau_2, \text{ns}$	$f_3$	$\tau_3, \text{ns}$
Acetonitril	2-exp	0.32	0.7	0.68	5.6		
	DTD	0.23	0.8	0.56	5.6	0.21	0.08
Cyclohexan	2-exp	0.44	1.4	0.56	5.7		
	DTD	0.41	1.3	0.59	5.5		
1,4-Dioxan	2-exp	0.35	1.3	0.65	7.1		
	DTD	0.35	1.3	0.65	7.1		
Ethanol	2-exp	0.30	1.1	0.70	7.0		
	DTD	0.30	1.0	0.70	6.9		

Daraus lässt sich erkennen, dass in Ethanol und Dioxan die angeregten Zustände eine längere Lebensdauer als in Acetonitril und Cyclohexan haben.

### 3.4 Differentialkalorimetrie

Die Differentialkalorimetrie oder auch Differential Scanning Calorimetrie (DSC) ist eine Meßmethode bei der die Energieaufnahme bzw. –abgabe einer Verbindung beim Aufheizen und Abkühlen gemessen wird. Sie dient demnach zur Charakterisierung des thermodynamischen Verhaltens von Verbindungen. Mit differentialkalorimetrischen Untersuchungen lassen sich Schmelz- und Kristallisationsvorgänge von Substanzen aufzeichnen und bestimmen, woraus sich dann Wärmekapazitäten und Phasenübergangsenthalpien errechnen lassen.<sup>[130,131]</sup>

Der Aufbau eines Differentialkalorimeters besteht im Wesentlichen aus zwei voneinander unabhängigen Heizkammern, bei denen sich in der einen Kammer die zu messende eingewogene Probe befindet und in der anderen eine Referenzprobe, welche in fast allen Fällen leer ist. Als Probenbehälter dienen kleine Aluminiumgefäße die nach Einwaage der Probe versiegelt werden. Bei der Messung wird die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Heizkammern während des Aufheizens und Abkühlens stets auf Null gehalten. Die dazu erforderlichen Stromstärken werden dabei aufgezeichnet und daraus ergibt sich die Differenz der Heizleistung, welche proportional zur Wärmekapazität der Probensubstanz ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Differentialkalorimetrie eingesetzt, um die exakten Schmelztemperaturen der Indolocarbazole **141** und **143** und des Diindolocarbazols **144** zu bestimmen. Aus den exakten Schmelztemperaturen dieser Materialien lassen sich dann die

Verfahren für die Präparation von dünnen Filmen durch Aufdampfen ableiten. Die Differential Scanning Kalorimetrie wurde im OLED Center der Seoul National University in Seoul/Korea mit einem DSC 2980 Differentialkalorimeter der Firma TA Instruments durchgeführt. (Spektren siehe Experimenteller Teil Abschnitt 6.) Es wurden jeweils zwei Durchläufe pro Verbindung gemessen, das bedeutet nach dem ersten Aufheizen und wieder Abkühlen der Probe ein erneutes wieder Aufheizen und dann Abkühlen.

Das Indolocarbazol **141** erwies sich bei den Messungen als die Substanz mit dem höchsten Schmelzbereich von 257.9 °C bis 263.3 °C, für das Diindolocarbazol **144** konnte eine exakte Schmelztemperatur von 160.3 °C detektiert werden. Für diese beiden Verbindungen erscheint das Aufdampfen als die beste Möglichkeit, dünne Filme von ihnen herzustellen. Das Indolocarbazol **143** stellte sich als ein Sonderfall heraus. Beim ersten Aufheizen und wieder Abkühlen wurde eine Schmelztemperatur von 85.2 °C gemessen, bei der zweiten Aufheizphase konnte diese Temperatur aber nicht mehr detektiert werden. Nach weiteren Messdurchgängen mit der gleichen Verbindung bestätigten sich diese Ergebnisse. Nach erstmaligen Schmelzen von **142** bleibt die Substanz liquide (Öffnen des Aluminiumgefäßes) und nach einer Abkühlzeit von min. 12 h ist sie wieder vollständig kristallisiert. Die Präparation einen dünnen Filmes durch Aufdampfen kann mit dieser Verbindung nicht realisiert werden.

### 3.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

#### 3.5.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Eine moderne und vielseitige elektroanalytische Messmethode stellt die Cyclovoltammetrie (CV) dar.<sup>[132,133]</sup> Dabei handelt es sich um eine dynamische elektrochemische Methode, um einfache Redoxvorgänge in der Organischen und Anorganischen Chemie zu untersuchen. Anwendung findet sie aber auch bei der Identifizierung von Multielektronentransferprozessen in der Biochemie oder der Makromolekularen Chemie.<sup>[134]</sup>

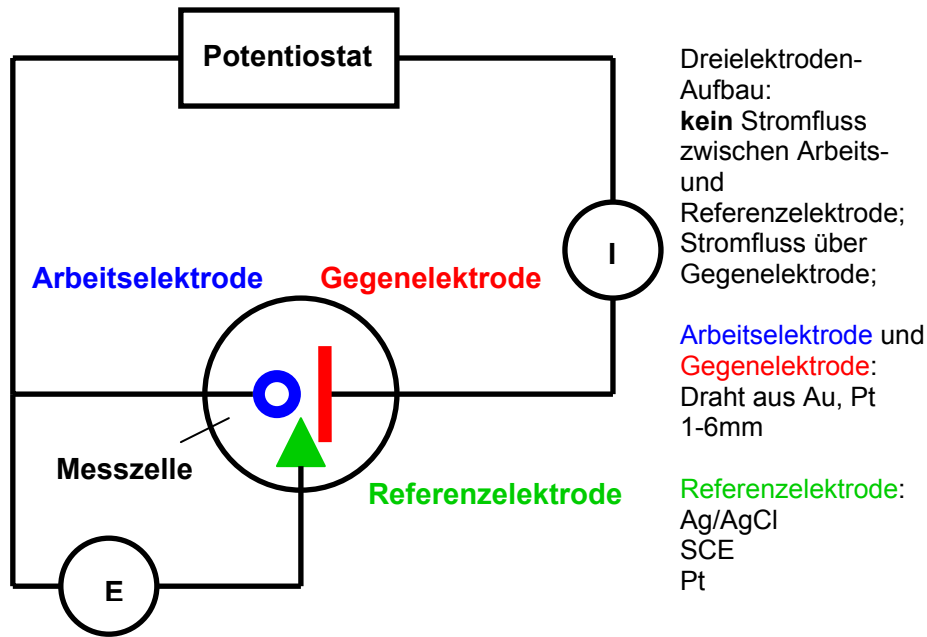


Abb. 3.45: Aufbau einer Apparatur zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen.

Für die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen wird eine Dreielektrodenanordnung verwendet, bestehend aus einer Arbeits Elektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode. Die bei der Messung zu untersuchende Substanz wird dabei an der Arbeits Elektrode umgesetzt. Zwischen der Arbeits Elektrode und der Gegenelektrode wird der Stromfluss  $I$  gemessen. Das Potential  $E$  liegt zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode an, wobei der elektrische Widerstand zwischen den beiden Elektroden so gewählt werden muss, dass kein Stromfluss stattfinden kann. Die Potentialwerte werden dabei meistens gegen Ferrocen (FOC) als internen Standard angegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde aber mit Hilfe des Potentials von NPB (4,4'-Bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]-biphenyl)<sup>[135]</sup> gerechnet.

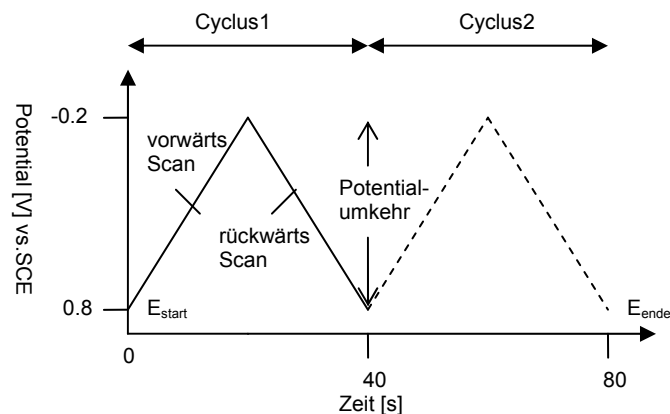
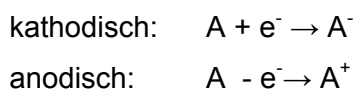


Abb.3.46: Typischer Dreiecksimpuls in der Cyclovoltammetrie mit Potentialumkehr bei 0.8 und -0.2V.<sup>[136]</sup>

In Abbildung 3.46 ist der typische Verlauf einer cyclovoltammetrischen Messung aufgezeichnet. Mit dieser Dreiecksimpulsanregung kann das Potential zwischen zwei Werten verlaufen. Dies führt dazu, dass zuerst in negativer Richtung des Potentials (von 0.8 V bis -0.2 V) und dann wieder zurück gescannt wird (-0.2 V bis 0.8 V). Also kann das Potential mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit  $v$  (Gleichung 3.26) von einem Startpotentials  $E_{\text{start}}$  bis zu einem Umkehrpotential variiert werden. Ein oder mehrere Cyclen können dabei durchlaufen werden. Das Cyclovoltammogramm erhält man dann durch die Messung des Stroms an der Arbeitselektrode während des Potentialscans.<sup>[136]</sup> Der Strom steht für die Flächenstromdichte, welche der in einer bestimmten Zeitspanne übertragenen Ladung in Bezug auf die Elektrodenoberfläche entspricht.

$$v = \frac{dE}{dt} = \frac{E - E_{\text{start}}}{t - t_{\text{start}}} = \text{const.} \quad (\text{Gleichung 3.26})$$

Um in der Messlösung einen Strom messen zu können, muss es zu einer Elektronenübertragung auf die elektroaktive Substanz kommen. Die zu untersuchende Verbindung wird oxidiert bzw. reduziert. In Cyclovoltammogrammen wird zwischen kathodischer und anodischer Teilreaktion unterschieden.



Es kommt zu einer Reduktion (kathodischer Strom), wenn ein Elektron von der Arbeitselektrode in das LUMO der zu untersuchenden Substanz übergeht und zu einer Oxidation (anodischer Strom), wenn sich das Potential an der Arbeitselektrode erhöht bis ein Elektron aus dem HOMO der zu untersuchenden Substanz abgegeben wird. Daraus erhält man dann Aufschluss über die energetische Lage von HOMO und LUMO der Verbindung (siehe Abbildung 3.47).

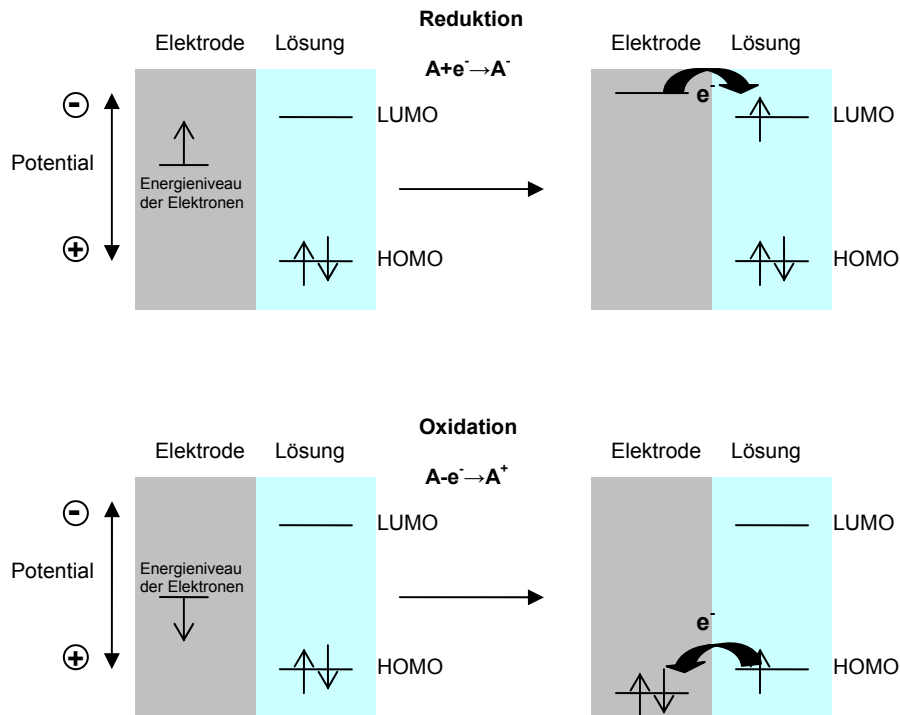


Abb. 3.47: Abläufe an der Grenzfläche Elektrode/Lösung bei Potentialerhöhung bzw. -erniedrigung.

Da die Elektronenübergänge schnell erfolgen, stehen oxidierte und reduzierte Form stets im Gleichgewicht und folgen daher der *Nernst-Gleichung* (Gleichung 3.27).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c_{ox}(x=0)}{c_{red}(x=0)} \right] \quad (\text{Gleichung 3.27})$$

$$\frac{c_{ox}(x=0)}{c_{red}(x=0)} = \exp \left[ \frac{RT}{nF} (E - E^0) \right] \quad (\text{Gleichung 3.28})$$

Gleichung 3.28 beschreibt das Verhältnis der elektroaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche. Dabei können unter Voraussetzung von sehr verdünnten Messlösungen die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt werden. Ist das Potential  $E$  viel größer als das Standardpotential  $E^0$  so folgt aus Gleichung 3.28 das praktisch nur eine Form des Redoxpaares vorliegt. Nähert sich  $E$  dem Standardpotential  $E^0$  an erhält man ein neues Konzentrationsverhältnis. Die Elektronen zwischen der Elektrode und der Lösung werden übertragen und es resultiert ein messbarer Strom. Aber es spielen noch andere Prozesse bei der Cyclovoltammetriemessung eine entscheidende Rolle. An der Elektrodenoberfläche bildet sich zudem eine Diffusionsgrenzschicht aus, die Transportvorgänge mit sich bringt, welche die Stärke des messbaren Stroms begrenzen. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, da sich auf Grund der Elektronenübertragung die

Konzentration der ursprünglichen Verbindung an der Elektrodenoberfläche verringert. Der Materialfluss an der Oberfläche  $J$  wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben (Gleichung 3.29).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{Gleichung 3.29})$$

Der Konzentrationsgradient wird dabei durch die Ableitung der Konzentration  $c$  nach dem Abstand zur Elektrodenoberfläche beschrieben. Verringert sich somit die Konzentration so hat man einen erhöhten Materialfluss  $J$  und dadurch auch einen erhöhten Stromfluss. Nähert sich die Konzentration an der Elektrodenoberfläche dem Wert Null so ändert sich der Verlauf der Strom-Potential Kurve erneut, da gleichzeitig die Dicke der Diffusionsschicht mit  $\sqrt{t}$  zunimmt. Der Konzentrationsgradient verringert sich auf Grund des Konzentrationsgefälles. Der Materialfluss  $J$  und der Strom nehmen ebenfalls ab. Die zwei gegensätzlichen Abläufe erklären den typischen Kurvenverlauf bei der Cyclovoltammetrie. Wird nun das Umkehrpotential erreicht hat der Stromfluss sein Minimum. Mit der Richtungsänderung der Vorschubgeschwindigkeit laufen nun die aufgezeigten Transportvorgänge in entgegengesetzter Richtung ab. Dies ist für den *reversiblen* Verlauf bei Redoxsystemen der Fall.

Manchmal treten jedoch nach der Elektronenübertragung bei der Hinreaktion chemische Folgereaktionen wie z. B. Protonierung oder Deprotonierung, Dimerisierung von Radikationen oder aber Umlagerungsreaktionen auf, die eine Rückreaktion verhindern. Dabei findet man keinen symmetrischen Kurvenrücklauf und es resultiert ein *irreversibler* Verlauf des Redoxsystems. Zusätzlich findet man aber auch noch einen als *quasireversiblen* Verlauf bezeichneten Fall bei Redoxsystemen, wenn der Kurvenverlauf der Rückreaktion kleiner ist als der der Hinreaktion. Dies ist der Fall, wenn die chemische Folgereaktion und die elektrochemische Rückreaktion ohne Beeinflussung nebeneinander auftreten.

### 3.5.2 Ergebnisse der Cyclovoltammetrie Messungen

Die Cyclovoltammetrie Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Jang-Joo Kim im OLED Center der Seoul National University, Seoul/Korea durchgeführt.

Die Messungen sind in Dichlormethan mit  $\sim 1.0$  mM Konzentration des jeweiligen Indolocarbazols und 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als unterstützendes Elektrolyt unter Argon Schutzgasatmosphäre mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durchgeführt worden. Die Arbeit- und Gegenelektrode bestehen aus Pt-Drähte, und die Referenzelektrode war aus einem Ag/Ag<sup>+</sup>-Redoxpaar.

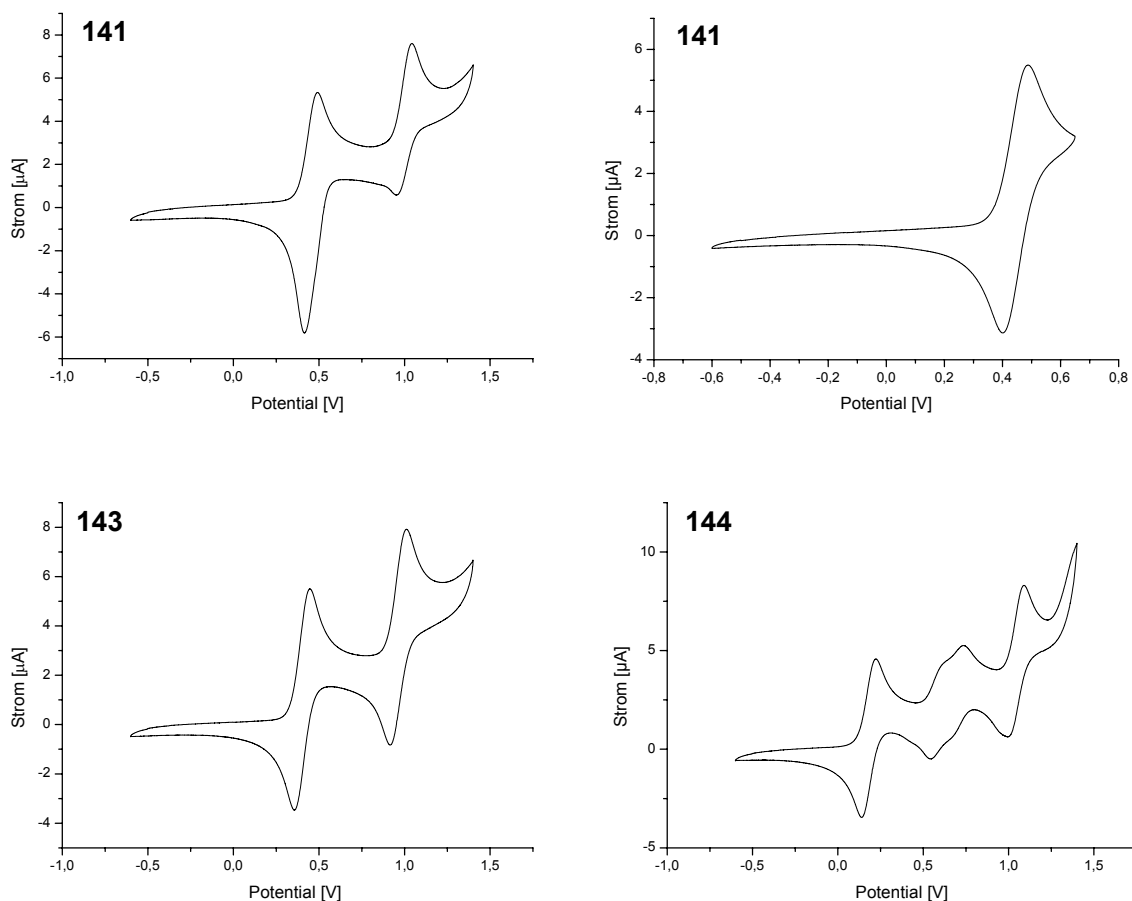


Abb. 3.48: Cyclovoltammogramme der Indolocarbazole **141** und **143** sowie von Diindolocarbazol **144**.

Aus den Cyclovoltammogrammen geht hervor, dass Indolocarbazol **141** nur einen *reversiblen* Oxidationspeak aufweist (Cyclovoltammogramm oben rechts) wohingegen der zweite Oxidationspeak nicht *reversibel* ist (Cyclovoltammogramm oben links). Dies lässt sich anhand der chemischen Struktur von **141** erklären. Alle Substituenten am Indolocarbazol-Grundgerüst sind Methylgruppen, die in Lösung keinen großen Raum einnehmen. Findet nun bei der Cyclovoltammetriemessung eine Elektronenabgabe statt, entsteht ein Radikal, welches über das ganze Indolocarbazol **141** delokalisiert ist. Als chemische Folgereaktion kann nun durch Annäherung der Moleküle eine Dimerisierung der Radikationen stattfinden. Da der Kurvenverlauf der Rückreaktion (Reduktionspeak) kleiner ist als der der Hinreaktion (Oxidationspeak), liegt bei diesem Redoxsystem ein *quasireversibler* Fall vor. Die chemische Folgereaktion und die elektrochemische Rückreaktion verlaufen ohne Beeinflussung nebeneinander. Dem hingegen lässt sich aus dem Cyclovoltammogramm für Indolocarbazol **143** ein vollständig *reversibler* Verlauf ablesen mit zwei reversiblen Oxidations- und Reduktionspeaks von gleicher Größe. Da **143** gegenüber **141** mit Hexylgruppen substituiert ist, und diese in Lösung einen deutlich größeren Raum einnehmen als die Methylgruppen, werden die Indolocarbazolmoleküle durch ihre raumnehmenden Alkylgruppen „auf Abstand“

gehalten, so dass die Abgabe von Elektronen nicht zu einer Dimerisierungsreaktion der entstehenden Radikationen führen kann. Ebenfalls kann man aus dem Cyclovoltammogramm von Diindolocarbazol **144** auf keine chemische Folgereaktion schließen. Es liegt ein exakt *reversiblen* Verlauf dieses Redoxsystems vor. Es sind deutlich sogar drei reversible Oxidations- und Reduktionspeaks zu erkennen, da ein um zwei kondensierte Ringe erweitertes  $\pi$ -System entgegen den vorherigen vorliegt. Die Cyclovoltammetrie kann zur Bestimmung der HOMO- und LUMO-Levels eingesetzt werden. Die HOMO- und LUMO-Levels sind wiederum übertragbar auf die Lagen der Valenz- und Leitungsbänder und somit wichtige charakteristische Größen beim Aufbau organischer Leuchtdioden (OLEDs). Die Energiebarriere für die Ladungsträgerinjektion lässt sich bei Kenntnis der Austrittsarbeit des jeweiligen Elektrodenmaterials berechnen, welche möglichst gering sein sollte.<sup>[137]</sup> Im Vorfeld lässt sich daraus dann quantitativ beurteilen, ob die untersuchten Materialien für die Loch- und/oder Elektronenleitung in OLEDs in Frage kommen (s. Abbildung 3.50). Dabei bestimmt die kleinste Barriere die Majoritätsladungsträger. In Abbildung 3.49 sind beispielhaft die Energieniveaus in einer Leuchtdiode aufgezeichnet mit den jeweiligen Energiebarrieren für die Ladungsträgerinjektion von Löchern bzw. Elektronen.

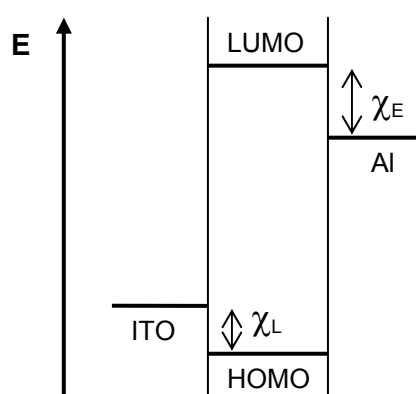


Abb. 3.49: Energieniveaus in einer OLED;  $\chi_L$  = Energiebarriere für Löcher,  $\chi_E$  = Energiebarriere für Elektronen.

Übertragen auf die vorliegenden Verbindungen können somit die Energiebarrieren ausgerechnet und dann die Majoritätsladungsträger bestimmt werden (siehe Abbildung 3.50). Die HOMO Levels ( $E_{\text{HOMO}}$ ) der Verbindungen wurden mit Hilfe des Potentials von -5.4 eV für NPB (4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]-biphenyl)<sup>[135]</sup> berechnet, der Wert 0.43 V (gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) für das Potential von NPB in Dichlormethan, und der Onset Wert des ersten Oxidations-Maximum des jeweiligen Substrats ( $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ ), das ist  $E_{\text{HOMO}} = -e(4.97 + E_{\text{ox}}^{\text{onset}})$ . Dementsprechend wurden die LUMO-Levels aus  $E_{\text{LUMO}} = -[E_{\text{HOMO}} + E_g]$  berechnet,

wobei  $E_g$ , die optische Bandlücke abgeschätzt aus der Onset-Position des UV-Vis Absorptions- spektrums in Lösung, ist.

Tabelle 3.16: Zusammenfassung der elektrochemischen Charakteristika mit Bestimmung der HOMO- und LUMO-Levels.

Verbindung	$\lambda_{\max 2}$ (nm)	$E_g$ (eV) <sup>a</sup>	$E_{\text{ox}}^{\text{peak}}$ (V)	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ (V) <sup>b</sup>	$E_{\text{HOMO}}$ (eV) <sup>c</sup>	$E_{\text{LUMO}}$ (eV) <sup>d</sup>
<b>141</b>	412.3	2.89	0.49	0.38	-5.35	-2.46
			1.04			
<b>143</b>	415.4	2.86	0.44	0.33	-5.30	-2.44
			1.01			
<b>144</b>	458.1	2.63	0.23	0.12	-5.09	-2.46
			0.74			
			1.09			

<sup>a</sup> Optical band gaps wurden abgeschätzt von der onset Position aus den UV – Vis Absorptions-Spektren in Lösung.  
<sup>b</sup> Die Onset Potentiale (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) der ersten Oxidations Maxima wurden ermittelt durch Cyclovoltammetrie: 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt als Arbeits- and Gegenelektrode, scan rate = 100 mV·s<sup>-1</sup>.  
<sup>c</sup> Berechnet nach  $E_{\text{HOMO}} = -e(4.97 + E_{\text{ox}}^{\text{onset}})$ .  
<sup>d</sup> Alle Werte wurden bestimmt aus den Optical band gaps und  $E_{\text{HOMO}}$ .

Die aus den cyclovoltammetrischen Messungen bestimmten HOMO- und LUMO-Levels liegen für die beiden Indolocarbazole **141** und **143** im Bereich von -5.35 – 5.30 eV für die HOMOs und von -2.46 – 2.44 eV für die LUMOs also sehr eng beieinander. Die daraus berechneten Energiebarrieren  $\chi_L$  für die Löcherinjektion mit 0.55 eV für **141** und 0.50 eV für **144** und  $\chi_E$  für die Elektroneninjektion mit 1.74 eV für **141** und 1.76 eV für **144** sind ebenfalls sehr ähnlich, so dass für beide Verbindungen Löcher als Majoritätsladungsträger angenommen werden können. Für das Diindolocarbazol **144** liegt das HOMO-Level bei -5.09 eV und das LUMO-Level bei -2.46 eV. Die Energiebarriere  $\chi_L$  für die Löcherinjektion liegt bei 0.29 eV und  $\chi_E$  für die Elektroneninjektion bei 1.76 eV. Somit wäre die Verbindung **144**, verglichen mit den beiden anderen Indolocarbazolen, mit fast um die Hälfte kleineren Energiebarriere für Löcher gut als Lochleitermaterial geeignet.

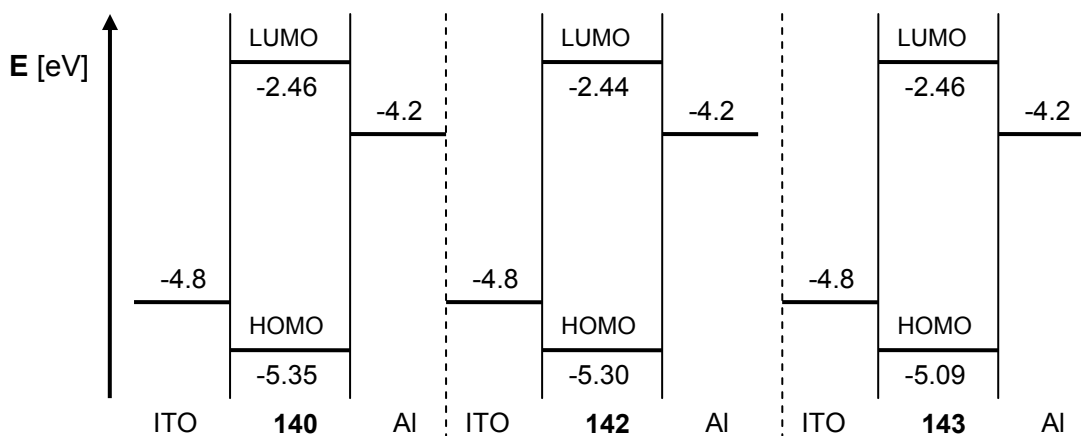


Abb. 3.50: Energieniveauschemata für die jeweiligen Verbindungen **141**, **143** und **144** zur Bestimmung der jeweiligen Majoritätsladungen.

## 3.6 Leitfähigkeitsuntersuchungen

### 3.6.1 Herstellung dünner Schichten

Ein unverzichtbares Kriterium für Materialien, die für eine Anwendung in organischen Elektronikbausteinen verwendet werden sollen, ist die Herstellung kristalliner oder amorpher dünner Schichten. Die Grundlage der Schichtherstellung und die damit in den meisten Fällen verbundene extreme Reinigung der Materialien stellt eine Kunst für sich dar, da es von Material zu Material anders verlaufen kann. Wie bereits einleitend erwähnt, gibt es eine Reihe von Methoden zur Herstellung von dünnen Schichten. Bei der Verwendung von Materialien basierend auf kleinen Molekülen ist die Sublimation und das damit verbundene Aufdampfen von diesen Verbindungen als dünne Schichten die erste Wahl, speziell weil sie noch einen zusätzlichen Reinigungsschritt darstellt.

Reinigung durch Sublimation basiert darauf, dass verschiedene molekulare Festkörper sich bei gegebener Temperatur im allgemeinen im Sublimationsdruck und ferner in ihrer Kondensationstemperatur unterscheiden. Im einfachsten Fall erhitzt man die zu reinigende Substanz in einem evakuierten oder mit inertem Schutzgas gefüllten Rohr, in dem man das sublimierende Material an einem kalten Finger oder in einem kälteren Bereich des Rohres auffängt.<sup>[138]</sup>

Die Herstellung von dünnen Schichten durch Aufdampfen bzw. ebenfalls die Reinigung durch Sublimation wurde mit den Indolocarbazolen **141** und **143** sowie mit dem Diindolocarbazol **144** im OLED Center an der SNU Seoul/Korea durchgeführt (s. Abb. 3.51).

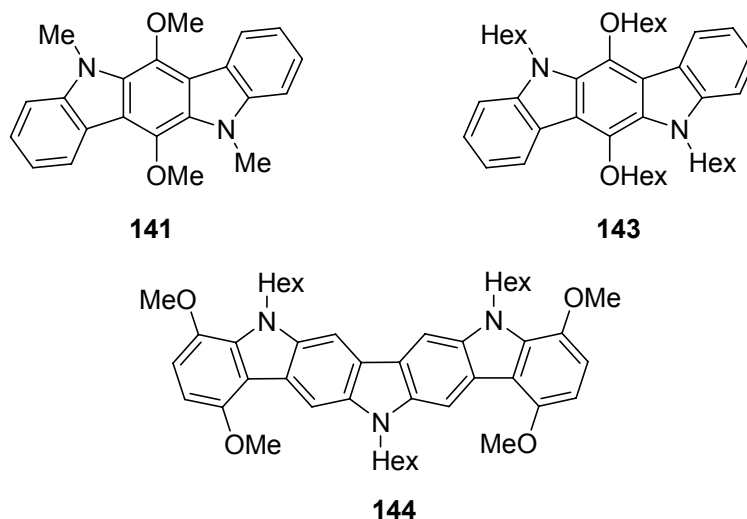


Abb. 3.51: Potentielle Materialien für die Anwendung in organischen Elektronikbausteinen.

Wie schon in Abschnitt 3.4 berichtet, wurden zunächst mit den genannten Verbindungen DSC Messungen durchgeführt, wobei sich herausstellte, dass Indolocarbazol **143** nicht geeignet ist, um durch Aufdampfen eine dünne Schicht herzustellen. Mit beiden anderen Verbindungen **141** und **144** war es aber möglich, zunächst eine Reinigung durch Sublimation und dann das Aufdampfen einer dünnen Schicht durchzuführen.

Um die Qualität der hergestellten Schichten zu überprüfen, wurden zunächst extrem ebene Silizium-Wafer mit den Verbindungen beschichtet. Die Schichtdicke betrug zwischen 3.5  $\mu\text{m}$  und 3.8  $\mu\text{m}$ . Für die genaue Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit wurde dann die Methode der Atomic Force Microscopy (AFM) angewendet. Die Atomic Force Microscopy ist eine Art von Mikroskopie, die eine drei-dimensionale topographische Aufnahme einer Oberfläche ermöglicht. Die zu untersuchende dünne Schicht wird dabei mit einer an einer mikroskopisch kleinen Hebelarm, dem Cantilever, befestigten Nadel, meist bestehend aus Siliziumnitrid, in einem definierten Raster abgetastet.<sup>[139]</sup> Die Aufnahmen der AFM Bilder der Verbindungen **141** und **144** sind in Abbildung 3.52 aufgezeigt.



Abb. 3.52: AFM-Bilder der Verbindungen **141** (oben) und **144** (unten).

Aus den Aufnahmen der AFM Messungen kann man die Topographie der hergestellten dünnen Schichten repräsentativ für einen kleinen Ausschnitt ablesen. Vergleicht man beide Materialien miteinander so lässt sich sagen, dass die Oberflächenbeschaffenheit von Diindolocarbazol **144** rauher, unebener und unregelmäßiger erscheint, als die Oberfläche von Indolocarbazol **141**, während sich diese in parallelen Strängen anordnet..

### 3.6.2 Leitfähigkeitsmessungen mit der Time of Flight-Methode<sup>[140]</sup>

Eine der grundlegenden experimentellen Methoden zur Untersuchung des Ladungstransportes in organischen Halbleitern ist die Messung der Photoleitfähigkeit mit der Flugzeitmethode (TOF, time of flight). Bei der TOF-Methode wird die Zeitabhängigkeit des transienten Stroms  $I(t)$  nach einer pulsförmigen Anregung der Überschuss-Ladungsträger durch den inneren Photoeffekt eines intensiven UV-Lichtpulses gemessen.<sup>[140]</sup>

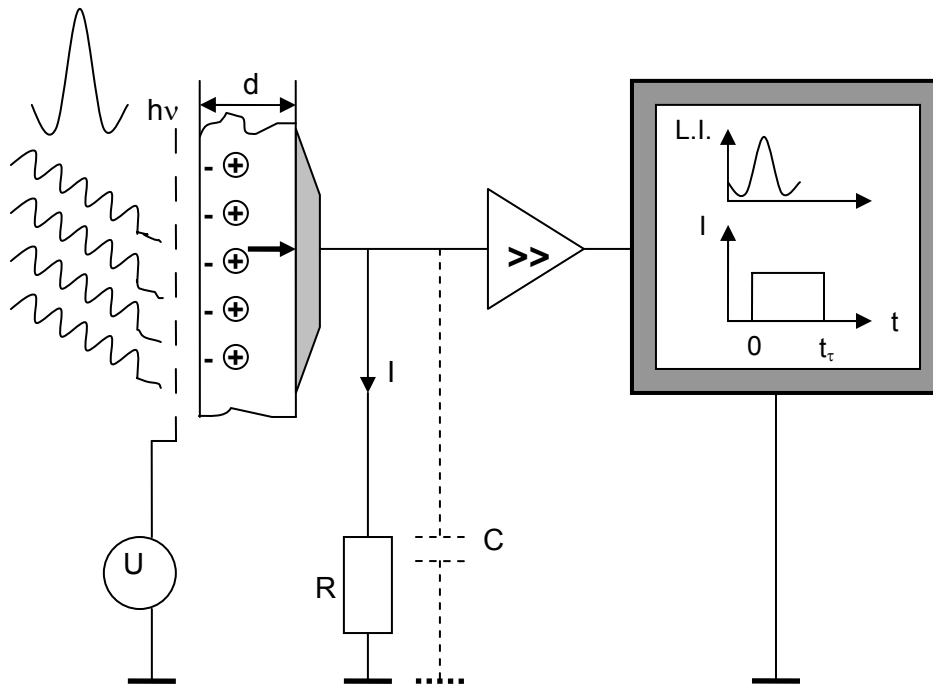


Abb. 3.53: Schematischer Aufbau eines TOF-Experimentes.<sup>[140]</sup>

Für die Messung muss die hergestellte dünne Schicht auf beiden Flächen mit je einer Metall-Kathode kontaktiert werden, von denen eine Elektrode für die Photoanregung durchlässig sein muss. Zwischen den beiden Elektroden wird dann eine Gleichspannung  $U$  angelegt und mit einem Laser-Impuls werden die Elektronen und Löcher (Ladungsträger) erzeugt. Dazu müssen die Quantenenergien der Photonen, das angelegte elektrische Feld und die Temperatur hoch genug sein. Für die optische Anregung sollte die Wellenlänge des Lasers so gewählt sein, dass Ladungsträger nur hinter der belichteten Oberfläche angeregt werden (vergl. Abbildung 3.53). Die Pulsdauer des Lichtimpulses beträgt hierbei 1 ns. Ist nun die Spannung an der transparenten Elektrode positiv, so werden augenblicklich angeregte Elektronen entladen, dadurch verbleiben die Löcher in dem zu vermessenden Material und wandern im elektrischen Feld durch die Schicht. Das elektrische Feld wird dabei nur durch die äußere angelegte Spannung  $U$  und die Schichtdicke  $d$  bestimmt, da die Gesamtladung  $q$  sehr klein ist. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist durch die Beziehung der

Stromdichte  $j$  ( $|j| = I / A$ ,  $I =$  Stromstärke und  $A =$  Fläche) und der elektrischen Feldstärke  $F$  definiert:

$$j = \sigma F \quad (\text{Gleichung 3.30})$$

Bei einem leitfähigen Festkörper wird der Strom im einfachsten Fall nur von einer Sorte von Ladungsträgern mit der Ladung  $q$  (Elektronen  $q = -e$ ) getragen, deren Dichte  $n_e$  sei. Bewegen sich nun die Ladungsträger mit einer Driftgeschwindigkeit  $v_D^e$ , so fließt ein elektrischer Strom mit der Stromdichte:

$$j = qn_e v_D^e \quad (\text{Gleichung 3.31})$$

$v_D = \langle v \rangle$  ist der Mittelwert der Geschwindigkeit aller Ladungsträger. Im elektrischen Feld ist

$$v_D^e = \frac{\sigma}{qn_e} F \quad (\text{Gleichung 3.32})$$

Die Beziehung zwischen  $v_D$  und  $F$  wird als Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  bezeichnet:

$$v_D = \mu F \quad (\text{Gleichung 3.33})$$

Die Beweglichkeit  $\mu$  ist also die Driftgeschwindigkeit  $v_D$  der Ladungsträger bei der Feldstärke  $F$  und wird üblicherweise in den Einheiten von  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  angegeben.

Solange nun die Driftgeschwindigkeit  $v_D$  konstant ist, wandern also die Löcher als Ladungsträgerpaket durch die Probenschicht und erreichen die Gegenelektrode nach der so genannten Transitzeit  $t_\tau = d / v_D$ . Während der Zeit  $t$  ( $0 < t < t_\tau$ ) fließt dann ein konstanter Verschiebungsstrom  $I$ , der auf Null abfällt sobald die Gegenelektrode erreicht ist und die Ladungsträger entladen werden. Mit Hilfe von Gleichung 3.32 erhält man schließlich aus der Messung der Transitzeit  $t_\tau$  die Beweglichkeit  $\mu_-$  der Elektronen oder  $\mu_+$  der Löcher:

$$\mu_\pm = d^2 / t_\tau U_\pm \quad (\text{Gleichung 3.34})$$

Dieser Formalismus gilt selbsterklärend auch für den umgekehrten Fall, da bei einer Umpolung die Löcher (Defektelektronen) an der transparenten Elektrode entladen werden und die Elektronen durch die Schicht wandern. Außerdem ist diese Schilderung für den Idealfall bestimmt. Um diesen Idealfall zu realisieren, müssen aber noch andere

Bedingungen erfüllt sein (s. Literaturstelle [138]), zum Verständnis soll das erwähnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch ausreichen.

Die Time of Flight Messungen wurden ebenfalls im OLED Center der SNU Seoul/Korea in der Arbeitsgruppe von J. J. Kim durchgeführt. Für die TOF-Messungen erfolgte die Präparation der dünnen Schichten auf ITO-Gläschen, wobei das ITO die transparente Elektrode darstellt. Nach dem Aufdampfen der 1  $\mu\text{m}$  dicken dünnen Schichten der Verbindungen **141** und **144** auf die ITO-Gläschen, erfolgte das Aufdampfen der aus Aluminium bestehenden Gegenelektrode gefolgt von einem Einkapseln der Gläschen unter Argonatmosphäre. Die Einkapselung diente zur besseren Handhabung der Proben und Schutz gegen Umwelteinflüsse sowie natürlich dem Ausschluss von Luftsauerstoff.

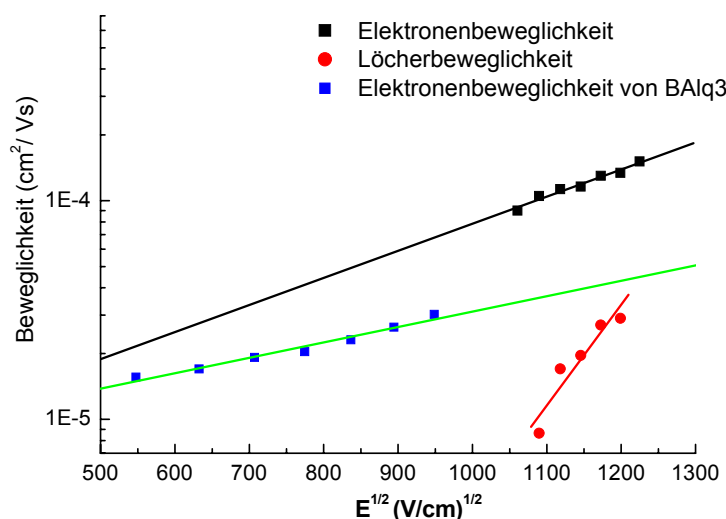


Abb. 3.54: Messung der Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen und Löcher für Indolocarbazol **141** mit der TOF-Methode. (Referenzmaterial BAQ3).

Abbildung 3.54 zeigt die Ergebnisse der Time of Flight Messung von Indolocarbazol **141**. Daraus geht hervor, dass dieses Material sowohl eine Elektronenleitfähigkeit sowie auch eine Lochleitfähigkeit besitzt. Die Elektronenbeweglichkeit ist aber weitaus besser ausgeprägt als die Löcherbeweglichkeit. Als Referenzmaterial und zum besseren Vergleich bei der Einordnung dieser Verbindung wurde die Elektronenbeweglichkeit von Aluminum (III) bis(2-methyl-8-chinolinato)-4-phenylphenolat (BAQ3)<sup>[141]</sup> mit abgebildet. Daraus kann man schließen das Indolocarbazol **141** eine bessere Elektronenleitfähigkeit aufweist als BAQ3, welches ein bewährtes Material für die Anwendung in organischen Elektronikbausteinen ist. Ebenfalls wurde versucht eine TOF-Messung mit Diindolocarbazol **144** durchzuführen. Mehrere durchgeführte Messungen schlugen allerdings fehl, da immer wieder Kurzschlüsse während der Messung produziert wurden. Ein Grund dafür liegt in der Präparation der dünnen aus Diindolocarbazol **144** bestehenden Schicht. Beim Aufdampfen dieser Schicht

sollte idealerweise diese organische Schicht aus einer gleichmäßigen und löcherfreien Oberfläche bestehen. Wenn also dabei keine geschlossene Schicht entstanden ist, so kontaktieren bei der TOF-Messung Aluminium- und ITO-Schicht direkt miteinander und verursachen einen Kurzschluss. Dies kann ebenfalls geschehen, wenn die Oberflächenbeschaffenheit so rau ist, dass man zu viele „Berge“ und „Täler“ hat, so dass sie Elektroden keinen planen Kontakt mit der organischen Schicht haben und somit Durchschläge durch Dielektrikum, da lokal sehr hohe Feldstärken möglich sind (s. Abbildung 3.52 (unten)). Bei der Messung ist dann der fließende Strom so groß, dass im Material keine Ladungsträger wandern können und somit auch keine Elektrolumineszenz beobachtet werden kann.

### **3.7 Synthese der auf Naphthalin basierenden Chromophore**

#### **3.7.1 Anwendungsmöglichkeiten**

Auf dem aktuellen Forschungsgebiet der organischen Elektronik, haben kürzlich als innovative neue Materialien lumineszierende Lanthanid(III)-Komplexe die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Sie bieten vielseitige Anwendungsmöglichkeiten wie z. B. in planaren lichtwellenleitenden optischen Verstärkern oder Kunststofffasern, in organischen Leuchtdioden oder Solarzellen.<sup>[142,143,144,145]</sup> In den meisten Fällen besteht der lumineszierende Lanthanid(III)-Komplex aus einem Lanthanid(III)-Ion und einem chelatisierenden und lumineszierenden Liganden, welcher als Sensibilisator fungiert, der die Anregungsenergie auf das Lanthanid(III)-Ion überträgt.<sup>[146,147]</sup> In diesen Komplexen beinhaltet der organische Ligand eine licht-absorbierende Hälfte als eine Art Antennen-Chromophor und eine fest chelatisierende organische Hälfte. Die Antennen-Chromophor Hälfte absorbiert und transferiert effizient Licht zum zentralen Lanthanid(III)-Ion durch einen Energietransfer-Prozess. Dadurch wird in dem zentralen Lanthanid(III)-Ion das Licht von dem organischen Chromophor angesammelt, welches dann in einer intensiven Lanthanid Emission resultiert. Es werden zwei mögliche Wege für den Energietransfer-Prozess vorgeschlagen (Abb. 3.55).

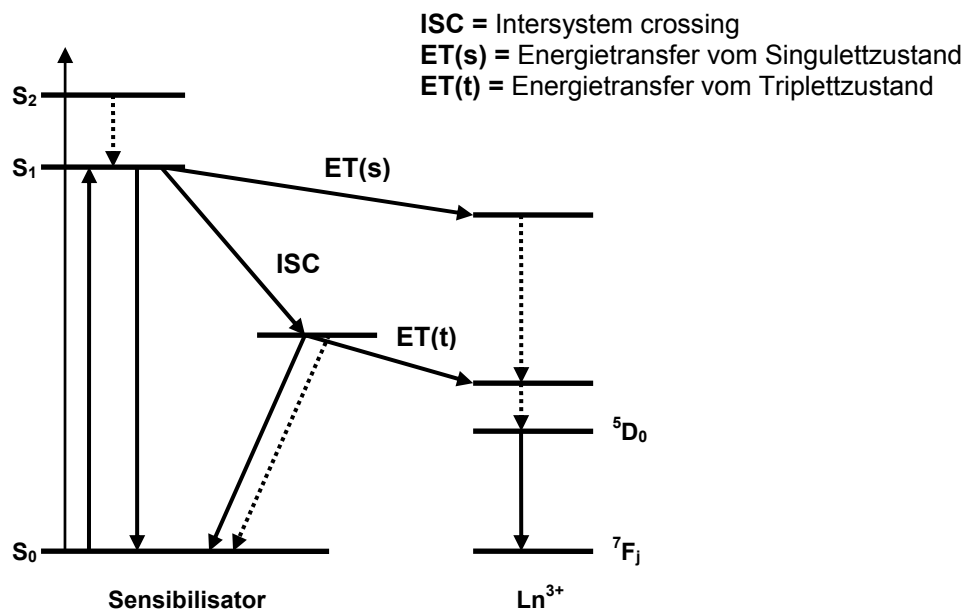


Abb. 3.55: Zwei mögliche Energietransferwege.<sup>[146]</sup>

Nur der Triplettzustand des lumineszierenden Liganden ist mit der Photosensibilisierung verknüpft. Der Sensibilisierungsprozess des lumineszierenden Lanthanid(III)-Komplexes ist stark beeinflusst durch die darauf folgende intersystem crossing Effizienz und der Energietransferwirksamkeit zum Lanthanid(III)-ion im angeregten Triplettzustand.<sup>[148,149]</sup> Die Möglichkeit eines Energietransfers vom Singulettzustand des lumineszierenden Liganden ist sehr gering, da dieser Prozess üblicherweise zu langsam ist, um mit den anderen Prozessen wie die Fluoreszenz des Liganden und des intersystem crossing (ISC) zu konkurrieren. Um eine möglichst hohe Lanthanoid Emission durch den Energietransfer zwischen dem lumineszierenden Liganden und dem Lanthanid(III)-ion zu erzielen, wurden von der Arbeitsgruppe um Hwan Kyu Kim auf Naphthalin basierende lumineszierende Liganden entwickelt.<sup>[147]</sup> Diese chelatisierenden Liganden und lumineszierenden Sensibilisatoren (siehe Abbildung 3.56) bieten ausreichende Koordinationsmöglichkeiten für die Ausbildung eines inerten, stabilen neunfach-kordinierten Lanthanid(III)-Komplexes.

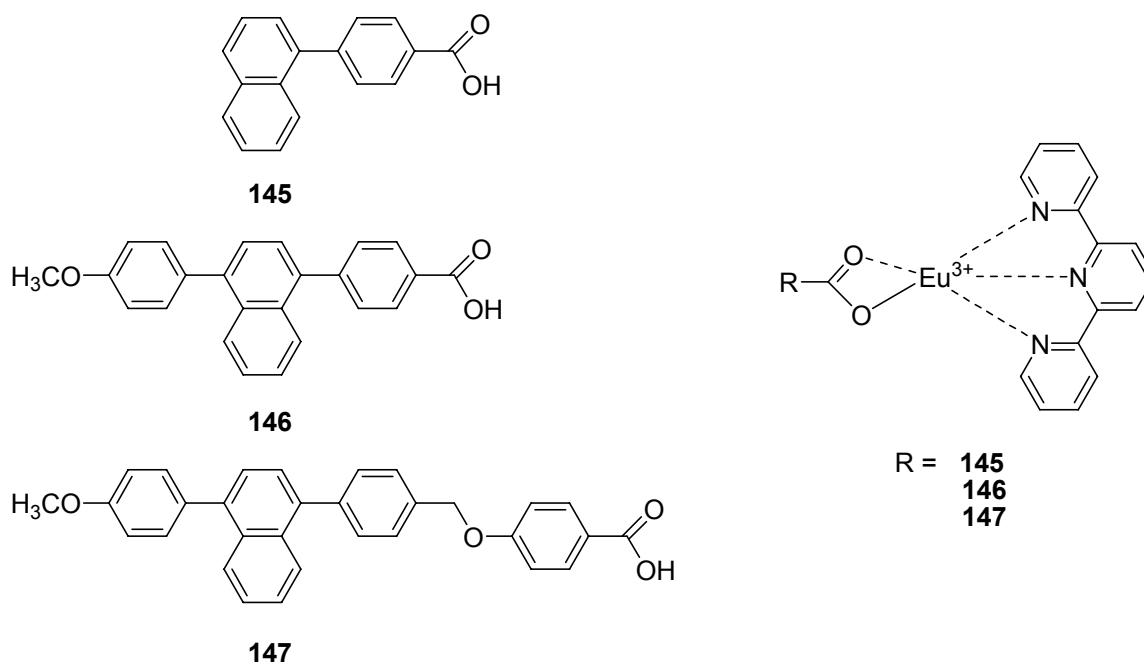


Abb.3.56: Chemische Struktur der Naphthalin-Liganden und ihre Komplexe mit einem Eu(III)-Kern.<sup>[147]</sup>

Die Bildung des inerten und stabilen neunfach-kordinierten Lanthanid(III)-Komplexes ist dabei der Schlüsselschritt für eine starke Emissionsintensität des Lanthanid(III)-kernigen Komplexes. Höher koordinierte Komplexe dieser Art erzielen eine wesentlich höhere Quantenausbeute als ungesättigte sechsfach-kordinierte Komplexe.<sup>[150]</sup>

In einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Hwan Kyu Kim an der Hannam University/Korea sollten unter den oben genannten Zielsetzungen auf 4-Naphthalin-1-yl-benzoesäure basierende lumineszierende Chromophore synthetisiert werden und deren photophysikalische Eigenschaften mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden. Daher kommen solche Verbindungen zur Einbindung in die oben genannten Lanthanoid(III)-Komplexe in Frage.

### 3.7.2 Synthese der auf 4-Naphthalin-1-yl-benzoesäure basierenden Chromophore

Die zu synthetisierenden auf 4-Naphthalin-1-yl-benzoesäure basierenden Chromophore sind zum einen der 4-(1-(Diphenylamino)naphthalin-4-yl)-benzoesäuremethylester **148** und zum anderen 4-(1-(Aziridin-1-yl)naphthalin-4-yl)-benzoesäuremethylester **149** (Abb. 3.57).

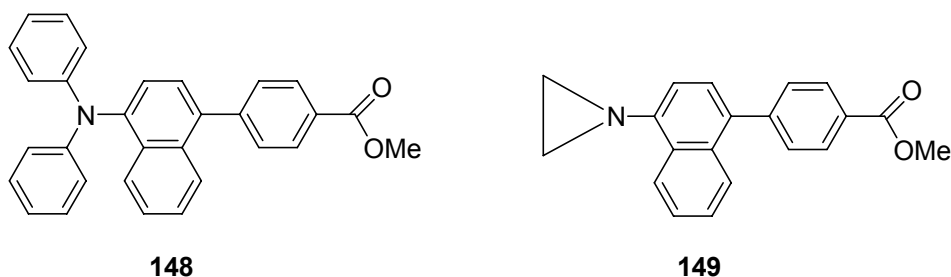
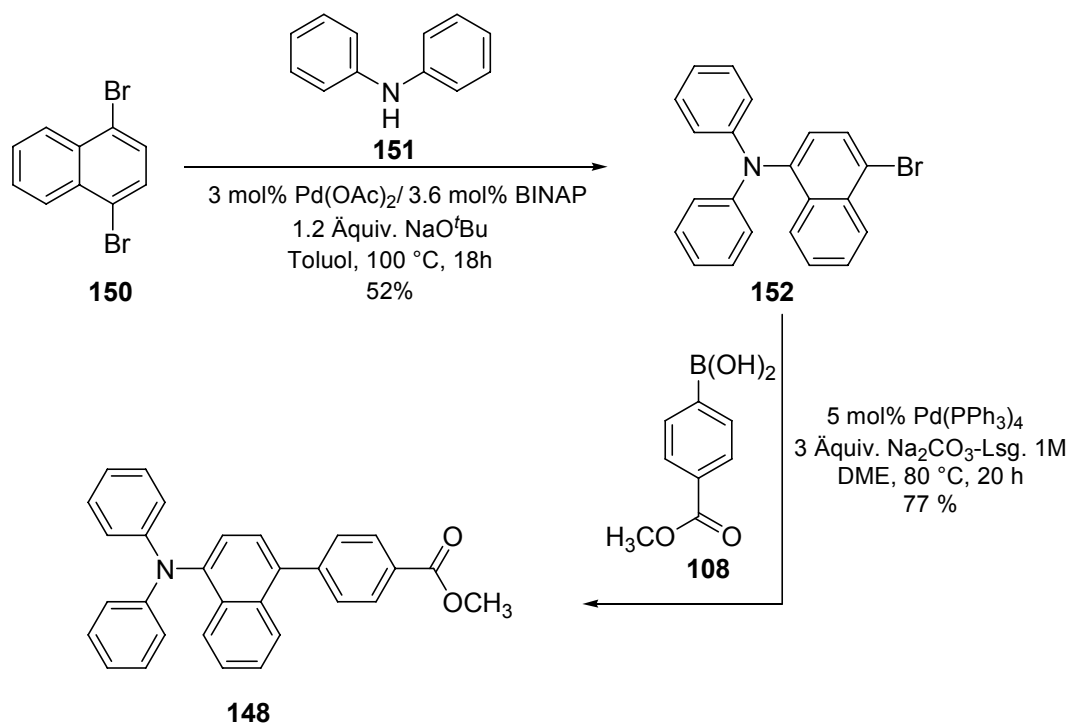


Abb. 3.57: Auf 4-Naphthalin-1-yl-benzoesäure basierende Chromophore.

Die gewählten Verbindungen bieten sich zum einen an, da die Naphthalin Gruppe auf der einen Seite direkt mit der Phenylgruppe des Benzoesäuremethylesters verbunden ist und somit eine  $\pi$ -Konjugation zwischen der Naphthalin-Einheit und der Benzoesäure-Einheit, die zugleich auch eine Akzeptor-Einheit darstellt, entsteht. Auf der anderen Seite hat man als Donor-Einheiten Diphenylamin (**148**) und Aziridin (**149**), welche zusätzlich noch die Geometrie der Moleküle verändern.

Abb. 3.58: Synthese von Chromophor **148**.

Die Synthese von Chromophor **148** (s. Abbildung 3.58) erfolgte ausgehend von 1,4-Dibromnaphthalin **150** über eine einfache Arylaminierung<sup>[151,152]</sup> mit Diphenylamin **151**. Als Katalysatorsystem wurde Palladium(II)-acetat mit BINAP als Ligand und als Base Natrium-tert-butoxid verwendet. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte das Produkt der

einfachen Arylaminierung **152** in einer Ausbeute von 52 % gewonnen werden. **152** wurde dann anschließend in einer Suzuki-Kupplung mit 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure **108** zum gewünschten Chromophor 4-(1-(Diphenylamino)naphthalin-4-yl)-benzoesäuremethylester **148** in 77 %iger Ausbeute umgesetzt. Der umgekehrte Weg der Darstellung von Chromophor **148** bei dem zunächst die einfache Suzuki-Kupplung und anschließend die Arylaminierung durchgeführt wird, verläuft in deutlich geringeren Ausbeuten.

Diese Route musste jedoch für die Synthese von Chromophor **149** beschriftet werden, da eine Mono-Arylaminierung von 1,4-Dibromnaphthalin **150** mit Aziridin **154** nicht erfolgreich war.

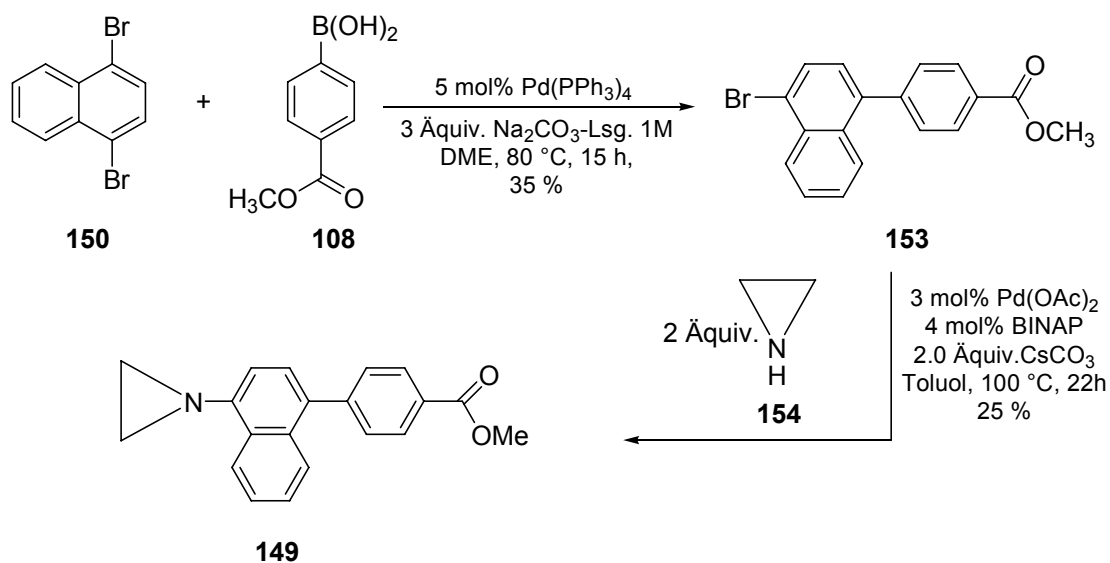


Abb. 3.59: Synthese von Chromophor **149**.

Bei der Synthese von **149** (s. Abb. 3.59) startet man wiederum ausgehend von 1,4-Dibromnaphthalin **150** über eine einfache Suzuki-Kupplungsreaktions mit 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure **108** zu dem Zwischenprodukt **153**. Daran schließt sich dann eine Arylaminierung mit Aziridin **154** zum gewünschten Chromophor **149** an. Bei dieser Arylaminierung wurde wieder das Katalysatorsystem Palladium(II)-acetat und BINAP verwendet, als Base diente hierbei das mildere Cäsiumcarbonat. Die Ausbeute an der gewünschten Verbindung belief sich auf nur mäßige 25 %.

### 3.7.3 Photophysikalische Eigenschaften der auf Naphthalin basierenden Chromophore

Ebenfalls sind zur Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten Chromophore **148** und **149** deren Absorptionsspektren und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgezeichnet worden.

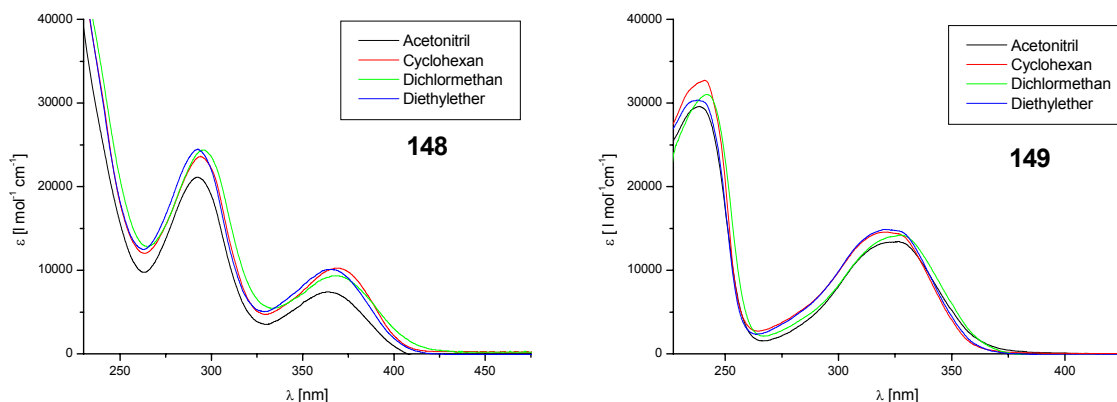


Abb. 3.60: UV/Vis Spektren und Solvatochromie der Verbindungen **148** und **149**.

Die Absorptionsbanden der Chromophore weisen nur sehr geringe Lösungsmittelabhängigkeiten, also solvatochrome Effekte auf, was auf ein schwaches permanentes Grundzustandsdipolmoment der Verbindungen zurückgeführt werden kann. Beide Chromophore zeigen eine ausgeprägte Charge-Transfer-Bande. Dieser intramolekulare Ladungstransfer beruht auf dem Charge-Transfer zwischen dem p-Orbital des Stickstoffs und dem  $\pi^*$ -Orbital der Carbonylgruppe. Im Chromophor **148** ist der Charge-Transfer stärker ausgeprägt als in **149**, was in einer bathochromen Verschiebung der Charge-Transfer-Bande resultiert. In Tabelle 3.17 sind die Lagen der Absorptionsbanden in Dichlormethan als Solvens wiedergegeben.

Tabelle 3.17: Lage der Absorptionsbanden von **148** und **149** in Dichlormethan.

Chromophor	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\lambda_{\max 2}$ [nm]
<b>148</b>	295.5	369.7
<b>149</b>	242.1	327.1

Ebenfalls konnten von diesen beiden Chromophoren Emissionsspektren und eine Fluoreszenzsolvatochromie aufgezeichnet werden.

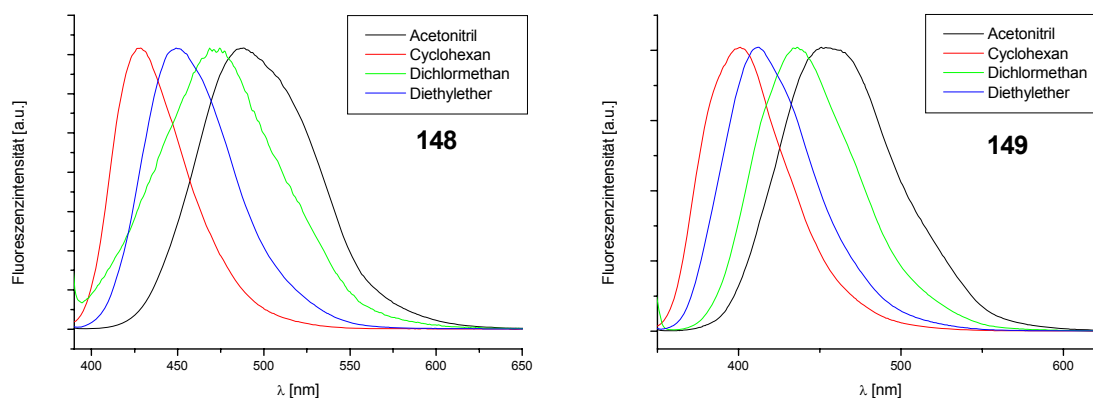


Abb. 3.61: Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzsolvatochromie der Verbindungen **148** und **149**.

Wie in Abbildung 3.61 dargestellt, zeigen die Fluoreszenzspektren eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. Die Solvatochromie in den Emissionsspektren ist stärker ausgeprägt als in den Absorptionsspektren. Die Emissionsbanden werden mit zunehmender Lösungsmittelpolarität bathochrom verschoben. Dies resultiert in einem höheren Stokes-Shift mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, was darauf schließen lässt, dass die Dipolmomente im angeregten Zustand deutlich größer sind als die Dipolmomente der Grundzustände.<sup>[107]</sup>

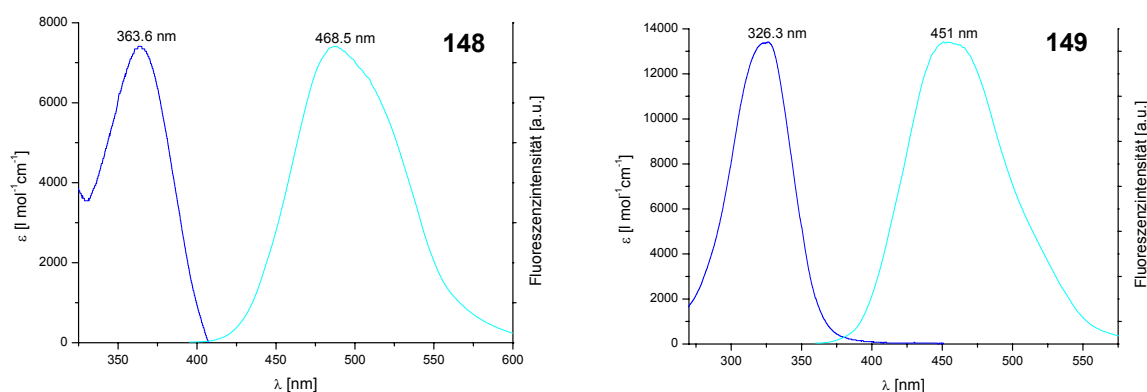


Abb. 3.62: UV/Vis Spektren und Fluoreszenzspektren von **148** und **149** in Dichlormethan.

Wie aus den Spektren (Abb. 3.62) ersichtlich wird, liegen die Fluoreszenzspektren jeweils bathochrom verschoben zu den UV/Vis Spektren. Die emittierten Photonen haben also eine niedrigere Energie als die absorbierten Photonen. Tabelle 3.18 gibt einen Überblick über die Stokes-Verschiebungen zwischen UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum der Verbindungen.

Tabelle 3.18: Lage der Absorptions- und Emissionsbanden in Acetonitril angegeben in Wellenzahlen.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{abs}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{em}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>148</b>	27502.75	20470.83	7031.92
<b>149</b>	30646.64	22172.95	8473.69

Der große Stokes-Shift in polaren Lösungsmitteln bei diesen Verbindungen resultiert aus dem intramolekularen Charge Transfer (ICT) zwischen der Diphenylamino- bzw. der Aziridin-Gruppe als Elektronen-Donor und der Benzoessäuremethylester-Gruppe als Elektronen-Akzeptor, weshalb, verglichen mit dem Grundzustand, ein deutlich größeres Dipolmoment im angeregten Zustand vorliegen muss. Dabei wird dieser Anregungszustand mit zunehmender Lösungsmittelpolarität immer besser stabilisiert.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Chromophore **148** und **149** in Cyclohexan sind mit Chininsulfat als Standard in 0.1 M Schwefelsäure bestimmt worden (Tabelle 3.19).<sup>[153,154]</sup> Dabei weist Chromophor **148** eine fast doppelt so hohe Quantenausbeute auf wie Chromophor **149**.

Tabelle 3.19: Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi_F$  verschiedenen Indolocarbazole. Die Messung erfolgte mit Chininsulfat in 0.1 M Schwefelsäure als Standard.<sup>[170]</sup>

Verbindung	$\phi_F$ in Cyclohexan
<b>147</b>	0.65
<b>148</b>	0.38

## IV. Zusammenfassung

### 4.1 Synthese der Indolocarbazole und Diindolocarbazole über die Cadogan-Reaktion

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand zum einen in der Entwicklung einer einfachen Synthesestrategie zur Darstellung substituierter symmetrischer Indolo[3,2-*b*]carbazole sowie in der Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystem, um höhere Analoga dieser Substanzklasse zu synthetisieren. Der Zugang sollte dabei durch eine doppelte Cadogan-Ringschlussreaktion als Schlüsselschritt erfolgen. Auf Grund der Tatsache, dass die Cadogan-Reaktion nicht regioselektiv verläuft, erfolgte über eine zweifache Suzuki-Kupplung die Darstellung von Aromaten **131** und **132**, bei denen die Frage der Regioselektivität umgangen wurde (s. Abbildung 4.1).

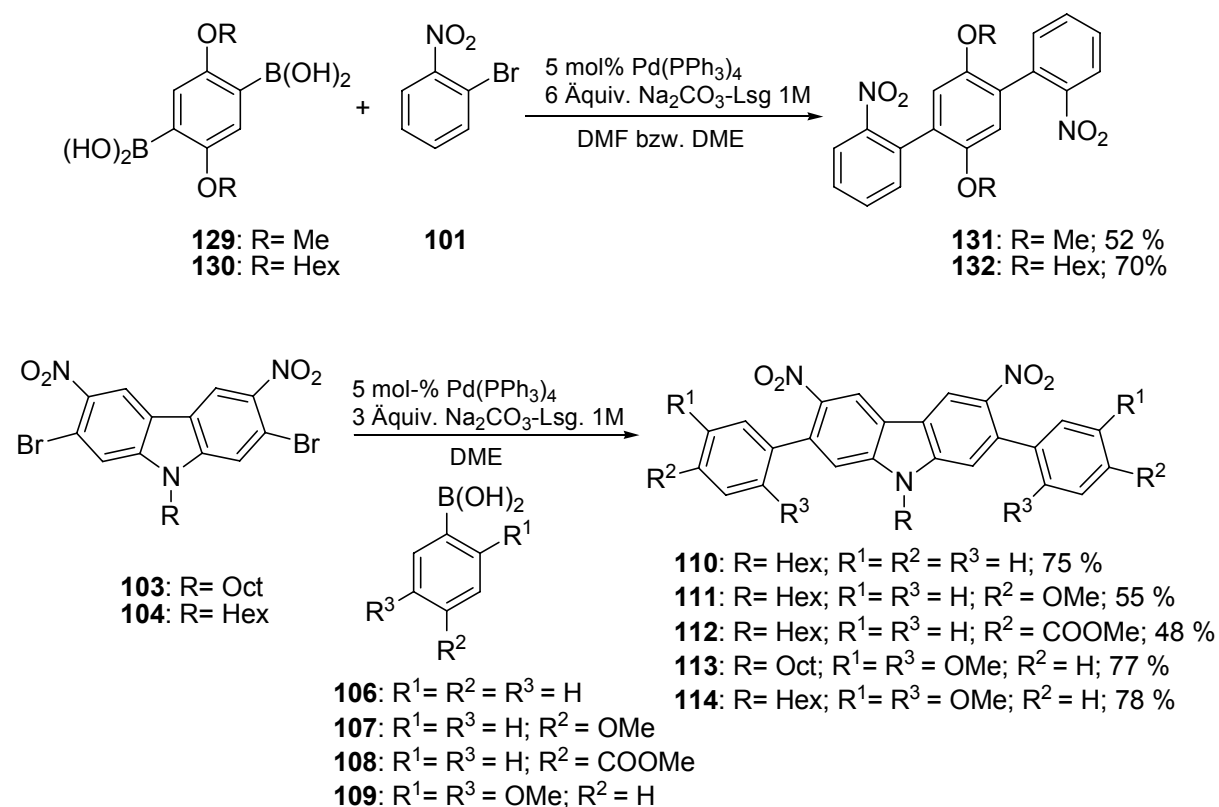


Abb. 4.1: Darstellung der Edukte für die doppelte Cadogan-Reaktion über zweifache Suzuki-Kupplungen.

Mit diesen Aromaten **131** und **132** ließen sich dann die doppelten Cadogan-Reaktionen zu den Indolo- bzw. Diindolocarbazolen realisieren. Als Methode der Wahl erwies sich die Durchführung in der Mikrowelle mit Triethylphosphit als Organophosporreagenz und

Lösungsmittel, welche gegenüber der konventionellen thermischen Methode eine enorme Zeitersparnis mit sich bringt. In einer Reaktionszeit von 15 Minuten unter Mikrowellenbedingungen konnten folgende Indolocarbazole und Diindolocarbazole synthetisiert werden (s. Abbildung 4.2).

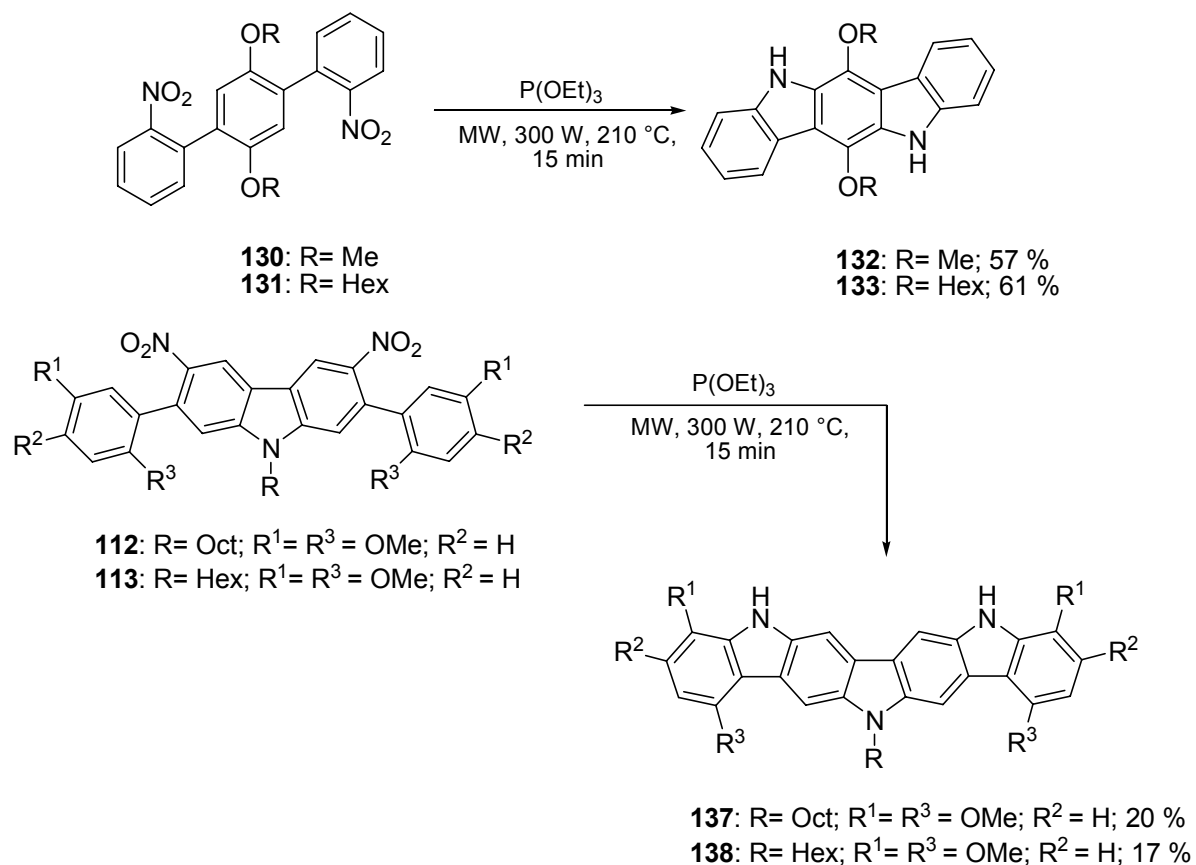


Abb. 4.2: Darstellung der Indolocarbazole und Diindolocarbazole über doppelte Cadogan-Ringschlussreaktion unter Mikrowellenbedingungen.

Auf Grund der unterschiedlichen Substituenteneffekte konnten mit den Suzuki-Kupplungsprodukten **110-112** keine Cadogan-Cyclisierungen durchgeführt und die entsprechen Diindolocarbazole erhalten werden. Ebenfalls kommt noch hinzu, dass die Nitren-Zwischenstufe während der Reaktion weniger elektrophil wirkt, da sie in para-Stellung zum Carbazol-Stickstoff steht. So muss die Position des Stickstoffangriffs wie bei den Verbindungen **113** und **114** eine hohe Elektronendichte aufweisen. Hierbei wird durch die Methoxygruppe diese Position aktiviert. Als Gesamtergebnis konnte somit ein einfacher Syntheseweg zur Darstellung von Indolocarbazolen und Diindolocarbazolen entwickelt werden. Durch doppelte Cadogan-Ringschlussreaktion erhält man mit quantitativer Regioselektivität und hoher Zeitausbeute unter Mikrowellenbedingungen die erwünschten Produkte.

Eine Alkylierung der entsprechenden NH-Einheiten verbesserte zusätzlich die Löslichkeit und Handhabung der erhaltenen Indolocarbazole und Diindolocarbazole im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als organische Elektronik-Komponenten (s. Abbildung 4.3).

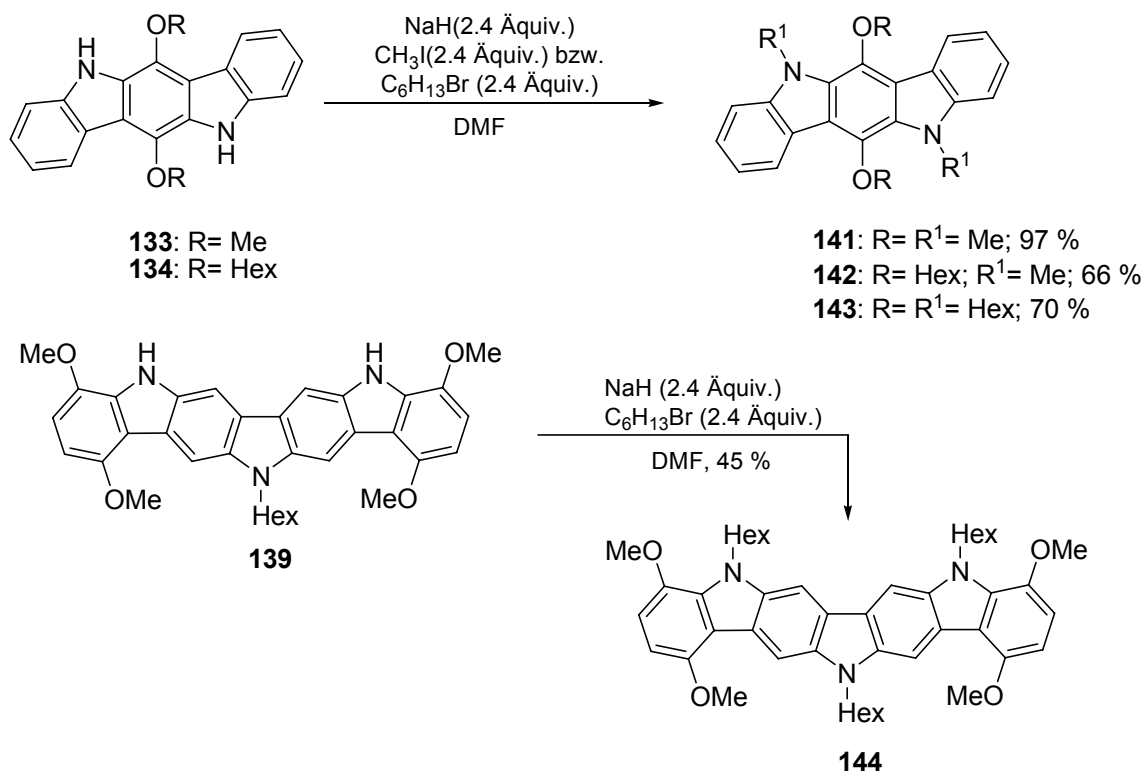


Abb. 4.3: Alkylierung der entsprechenden NH-Einheiten der Indolocarbazole und Diindolocarbazole.

## 4.2 Kristallstrukturanalysen

Um eine hohe Leistungsfähigkeit von organischen Materialien für Elektronikbausteine zu erzielen, spielt die intermolekulare Anordnung, die die jeweiligen Moleküle im festen Zustand zueinander einnehmen, eine entscheidende Rolle. Hierzu konnten von den Indolocarbazolen **133**, **141**, **142** und **143** sowie von Diindolocarbazol **138** geeignete Einkristalle erhalten werden, welche Kristallstrukturanalysen unterzogen wurden. Das besondere Augenmerk lag dabei auf der Gestaltung der Packungsgeometrie bei den einzelnen Verbindungen, ob eine Herringbone-Anordnung oder  $\pi$ -stacking-Anordnung (s. Abbildung 3.24) vorliegt, da sich bei diesen Anordnungen eine starke intermolekulare Überlappung der Wellenfunktionen erzielen lässt.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der Packungsgeometrien aus den erhalten Kristallstrukturanalysen.

Verbindung	Packungsgeometrie
<b>141</b>	Herringbone-Anordnung; intermolekularer edge-to-face Abstand 3.6 Å; interplanarer face-to-face Abstand 3.3 Å.
<b>133</b>	Herringbone-Anordnung; intermolekularer edge-to-face Abstand 3.6 Å; interplanarer face-to-face Abstand 3.1 Å.
<b>142</b>	Herringbone-Anordnung; intermolekularer edge-to-face Abstand 4.35 Å; interplanarer face-to-face Abstand 3.3 Å.
<b>143</b>	$\pi$ -stacking-Anordnung; interplanarer face-to-face Abstand 3.3 Å.
<b>138</b>	---

Die Indolocarbazole **133**, **141** und **142** bringen mit der Herringbone-Anordnung gute Voraussetzungen mit sich, um Verwendung in Organischen Dünnschichttransistoren zu finden. Aus den aromatischen edge-to-face Kontakten lassen sich dabei zweidimensionale elektronische Wechselwirkungen ableiten, welches gute Voraussetzungen sind, aus denen hohe Ladungsmobilitäten resultieren können. In Abbildung 4.4 links ist exemplarisch die Packungsgeometrie von Indolocarbazol **141** mit der Herringbone-Anordnung gezeigt. Indolocarbazol **143** zeichnet sich durch eine  $\pi$ -stacking-Anordnung aus, die Moleküle nehmen eine coplanare Ausrichtung ein und stapeln sich (s. Abbildung 4.4 rechts). Durch dieses face-to-face Arrangement können die Moleküle durch Stapelung starke Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -elektronenreichen Seiten der Moleküle ausüben. Somit bringen die Indolocarbazole **133**, **141**, **142** und **143** mit ihren Anordnungen im festen Zustand gute Eigenschaften mit für deren Verwendung als organische Halbleitermaterialien in Organischen Dünnschichttransistoren oder auch in Organischen Leuchtdioden.

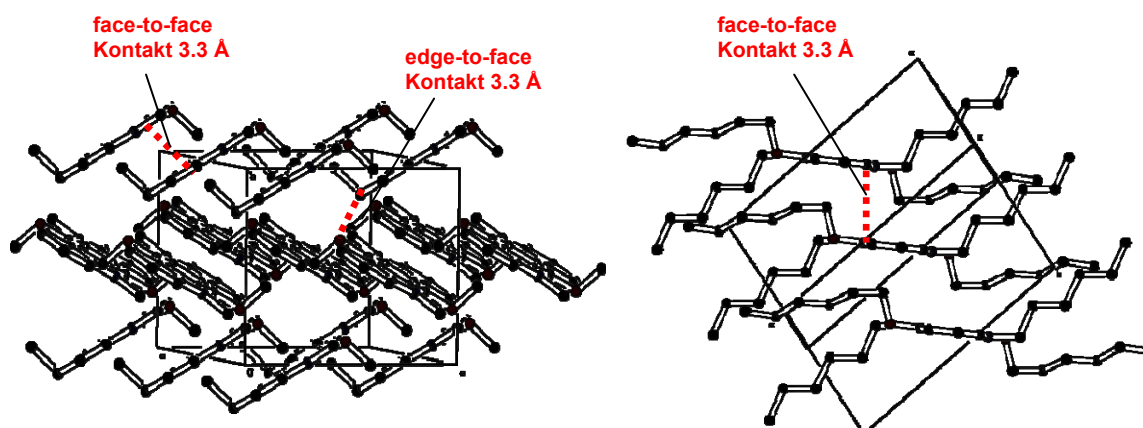


Abb. 4.4: Packungsgeometrie der Indolocarbazole **141** (links) und **143** (rechts). **141** zeigt die klassische Herringbone-Anordnung und **143** zeigt das  $\pi$ -stacking.

### 4.3 Photophysikalische Eigenschaften der Indolocarbazole

Mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sind die synthetisierten Indolocarbazole auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht worden. Dazu sind die Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen worden. Auf Grund der Symmetrieeigenschaften weisen die Absorptionsbanden der Indolocarbazole **133**, **134** und **139**, welche am Stickstoff nicht alkyliert sind, nur sehr geringe solvatochrome Effekte auf, was auf schwaches permanentes Grundzustandsdipolmoment dieser Verbindungen schließen lässt. Bei den *N*-alkylierten Indolocarbazolen **141**, **143** und **144** ist das gleiche solvatochrome Verhalten zu beobachten, welches ebenfalls auf die Symmetrieeigenschaften zurückgeführt werden kann. Die Geringfügigkeit des permanenten Grundzustandsdipolmoments kommt hierbei durch die Änderung der elektronischen Struktur in den verschiedenen Solvenskäfigen zustande.

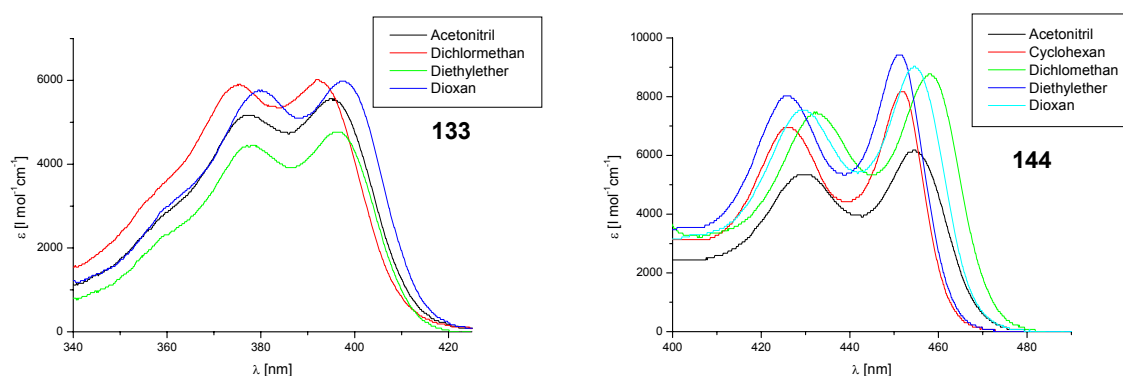


Abb. 4.5: UV/Vis-Spektren und Solvatochromie des *N*-unalkylierten Indolocarbazols **133** und des *N*-alkylierten Diindolocarbazols **144**.

In Abbildung 4.5 ist exemplarisch für die *N*-unalkylierten Indolocarbazole die Verbindung **133** und für die *N*-alkylierten Indolocarbazole **144** dargestellt. Sowohl die Stickstoff-Alkylierungen der Indolocarbazole als auch die Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystem zu den Diindolocarbazolen bewirken eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden (s. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Lage der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum in Dichlormethan vor und nach der Stickstoffalkylierung.

<i>N</i> -unalkyliert	$\lambda_{\text{max}2}$ [nm]	<i>N</i> -alkyliert mit	$\lambda_{\text{max}2}$ [nm]
<b>133</b>	392	-Me ( <b>141</b> )	412
<b>134</b>	394	-Hex ( <b>143</b> )	415
<b>139</b>	443	-Hex ( <b>144</b> )	458

Bei der Aufnahme der Emissionsspektren lassen sich analog zu den Absorptionsspektren nur geringe solvatochrome Effekte verzeichnen. Die Emissionsbanden zeigen eine bathochrome Verschiebung der Maxima mit zunehmender Lösungsmittelpolarität. Hierbei wird mit zunehmender Lösungsmittelpolarität der angeregte Zustand stärker stabilisiert. Dies deutet auf eine Erhöhung der Dipolmomente bei der optischen Anregung hin. In Abbildung 4.6 sind die Fluoreszenzspektren der Indolocarbazole **133** und **144** stellvertretend dargestellt. Analog zu den Absorptionsspektren sind wiederum bathochrome Verschiebungen auf Grund der Stickstoffalkylierungen und der Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems zu beobachten (Tabelle 4.3).

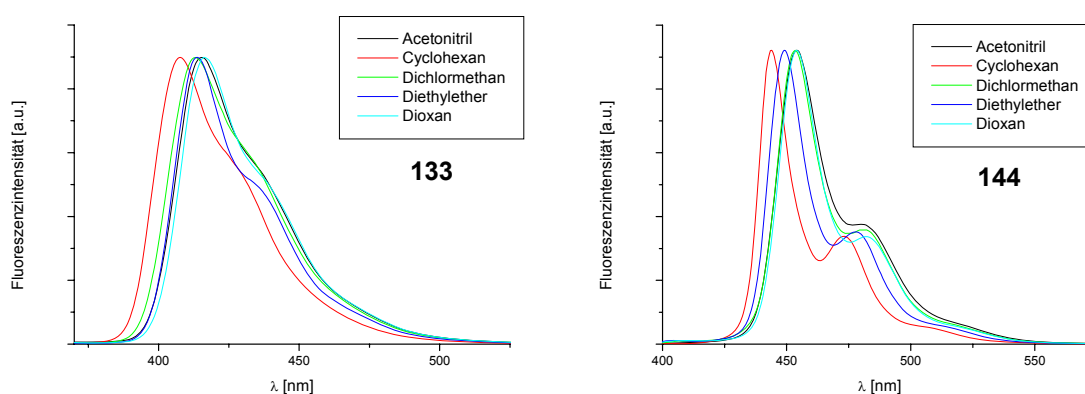


Abb. 4.6: Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzsolvatochromie des *N*-unalkylierten Indolocarbazols **133** und des *N*-alkylierten Diindolocarbazols **144**.

Tabelle 4.4: Lage der Emissionsbanden vor und nach der Stickstoffalkylierung.

<i>N</i> -unalkyliert	$\lambda_{\max}$ [nm]	<i>N</i> -alkyliert mit	$\lambda_{\max}$ [nm]
<b>133</b>	413	-Me ( <b>141</b> )	428
<b>134</b>	406.5	-Hex ( <b>143</b> )	432
<b>139</b>	453.5	-Hex ( <b>144</b> )	468

Beim Vergleich der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren miteinander liegen die Fluoreszenzspektren jeweils bathochrom verschoben zu den UV/Vis-Spektren. Die daraus resultierenden Stokes-Verschiebungen liegen bei den Indolocarbazolen **133**, **134**, **141** und **143** im Bereich von  $793$ - $1297$   $\text{cm}^{-1}$ . Bei den Diindolocarbazolen **139** und **144** liegen die Werte auf Grund des erweiterten  $\pi$ -System in geringeren Werten von  $527$  bzw.  $461$   $\text{cm}^{-1}$ .

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Diindolocarbazole **139** und **144** sind mit  $\phi_F \approx 0.2$  kleiner als die der Indolocarbazole **141** und **143** mit  $\phi_F \approx 0.3$ . Aus Messungen betreffend der Fluoreszenzlebensdauer von Indolocarbazol **133** geht hervor, dass die Lebensdauer des angeregten Zustandes in den Lösungsmitteln Ethanol und 1,4-Dioxan länger ist als in Cyclohexan und Acetonitril.

Durch elektrooptische Absorptionsmessungen der Indolocarbazole **141** und **143** konnten Informationen über die Größe der Dipolmomente in Grundzustand und angeregten Franck-Condon-Zustand gewonnen werden. Die elektrischen Dipolmomente der Verbindungen liegen im Grundzustand in 1,4-Dioxan im Bereich von  $3.1\text{-}3.6 \cdot 10^{-30}$  Cm und nach optischer Anregung im Bereich von  $4.8\text{-}5.6 \cdot 10^{-30}$  Cm. Diese Werte sind auf Grund der Punktsymmetrie und das hieraus resultierende Fehlen von Ladungszentren vernachlässigbar klein. Ebenfalls bieten die Indolocarbazole keine Möglichkeit eines Charge-Transfers von einer Donorgruppe zu einer in Konjugation stehenden Akzeptorgruppe.

#### 4.4 Weitere Charakterisierungen

Durch Cyclovoltammetrie-Messungen konnten weitere wichtige Information zur Charakterisierung der synthetisierten Indolocarbazole, welche für einen Einsatz in organischen Elektronikbausteinen in Frage kommen, gewonnen werden. Aus den cyclovoltammetrischen Messungen sind die Redoxpotentiale und damit die Lage der HOMO- und der LUMO-Levels bestimmt worden (s. Tabelle 4.5). Ebenfalls konnten daraus die Energiebarrieren  $\chi_L$  und  $\chi_E$ , für Löcher bzw. Elektronen ermittelt werden und daraus eine Aussage über die Majoritätsladungsträger der einzelnen Verbindungen gemacht werden.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der elektrochemischen Charakteristika mit Bestimmung der HOMO- und LUMO-Levels.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}2}$ (nm)	$E_g$ (eV) <sup>a</sup>	$E_{\text{ox}}^{\text{peak}}$ (V)	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ (V) <sup>b</sup>	$E_{\text{HOMO}}$ (eV) <sup>c</sup>	$E_{\text{LUMO}}$ (eV) <sup>d</sup>
<b>141</b>	412.3	2.89	0.49	0.38	-5.35	-2.46
			1.04			
<b>143</b>	415.4	2.86	0.44	0.33	-5.30	-2.44
			1.01			
<b>144</b>	458.1	2.63	0.23	0.12	-5.09	-2.46
			0.74			
			1.09			

<sup>a</sup> Optical band gaps wurden abgeschätzt von der onset Position aus den UV – Vis Absorptions-Spektren in Lösung.

<sup>b</sup> Die Onset Potentiale (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) der ersten Oxidations Maxima wurden ermittelt durch Cyclovoltammetrie: 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt als Arbeits- und Gegenelektrode, scan rate = 100 mV·s<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Berechnet nach  $E_{\text{HOMO}} = -e(4.97 + E_{\text{ox}}^{\text{onset}})$ .

<sup>d</sup> Alle Werte wurden bestimmt aus den Optical band gaps und  $E_{\text{HOMO}}$ .

Bei den Indolocarbazolen **141** und **143** sowie auch bei Diindolocarbazol **144** lässt sich aus den errechneten Energiebarrieren  $\chi_L$  und  $\chi_E$  schließen, dass die Majoritätsladungsträger Löcher sind und somit als Lochleitermaterial geeignet sind.

Zusätzlich konnten Untersuchungen zur Leitfähigkeit nach der Time-of-Flight Methode mit Indolocarbazol **141** durchgeführt werden. Daraus geht hervor, dass dieses Material sowohl eine Lochleitungsfähigkeit als auch eine Elektronenleitfähigkeit besitzt. In diesem bipolar elektrisch leitfähigem Material ist die Elektronenbeweglichkeit jedoch besser ausgeprägt als die Löcherbeweglichkeit.

Weitere nützliche Informationen wurden aus differentialkalorimetrischen Messungen über das thermodynamische Verhalten und aus AFM Messungen zur Oberflächenbeschaffenheit dünner Filme der Verbindungen gewonnen.

#### 4.5 Synthese der auf Naphthalin basierenden Chromophore

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit, in einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von H. K. Kim von Der Hannam University Deajon/Korea, war die Synthese von auf Naphthalin basierenden Chromophoren, die für den Einbau in lumineszierende Lanthanid(III)-Komplexe gedacht sind. Solche Komplexe finden ihre Anwendungsmöglichkeiten in planaren lichtwellenleitenden optischen Verstärkern oder Kunststofflasern, in organischen Leuchtdioden oder Solarzellen. Die Synthese der Chromophore **148** und **149** (s. Abbildung 4.7) erfolgte jeweils mittels einer Pd-katalysierten Arylaminierung nach Buchwald-Hartwig<sup>[151]</sup> gefolgt von einer Suzuki-Kupplung bzw. einer Suzuki-Kupplung gefolgt von einer Arylaminierung mit 1,4-Dibromnaphthalin als Startmaterial.

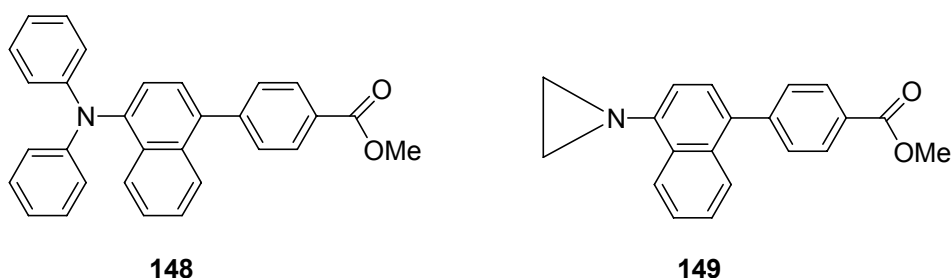


Abb. 4.7: Auf Naphthalin basierende Chromophore.

Die gewählten Verbindungen bieten sich zum einen an, da die Naphthalin Gruppe auf der einen Seite direkt mit der Phenylgruppe des Benzoessäuremethylesters verbunden ist und somit eine  $\pi$ -Konjugation zwischen der Naphthalin-Einheit und der Benzoessäure-Einheit, die

zugleich auch eine Akzeptor-Einheit darstellt, entsteht. Auf der anderen Seite hat man als Donor-Einheiten Diphenylamin (**148**) und Aziridin (**149**), welche zusätzlich noch die Geometrie der Moleküle verändern.

Eine Charakterisierung ist durch die Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt worden. Die Absorptionsbanden der Chromophore weisen nur sehr geringe solvatochrome Effekte auf, da sie nur ein geringes permanentes Grundzustandsdipolmoment haben. Auf Grund des Charge-Transfer zwischen dem p-Orbital des Stickstoffs und dem  $\pi^*$ -Orbital der Carbonylgruppe zeigen beide Chromophore ausgeprägte Charge-Transfer-Banden. In Tabelle 4.6 sind nochmals die Lagen der Absorptionsbanden dargestellt.

Tabelle 4.6: Lage der Absorptionsbanden von **148** und **149** in Dichlormethan.

Chromophor	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\lambda_{\max 2}$ [nm]
<b>148</b>	295.5	369.7
<b>149</b>	242.1	327.1

Die Emissionsspektren zeigen dagegen eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. Die Emissionsbanden werden mit zunehmender Lösungsmittelpolarität um fast 100 nm bathochrom verschoben. Durch den daraus resultierenden höheren Stokes-Shift, kann man für diese Chromophore darauf schließen, dass die Dipolmomente im angeregten Zustand deutlich größer sind als die Dipolmomente der Grundzustände. In Abbildung 4.8 ist exemplarisch für Verbindung **148** die Fluoreszenzspektren (links) und das UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in Dichlormethan zur Verdeutlichung der Stokes-Verschiebung (rechts) abgebildet. Bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute weist Chromophor **148** mit  $\phi_F \approx 0.65$  eine fast doppelt so hohe Quantenausbeute auf wie Chromophore **149**  $\phi_F \approx 0.38$ .

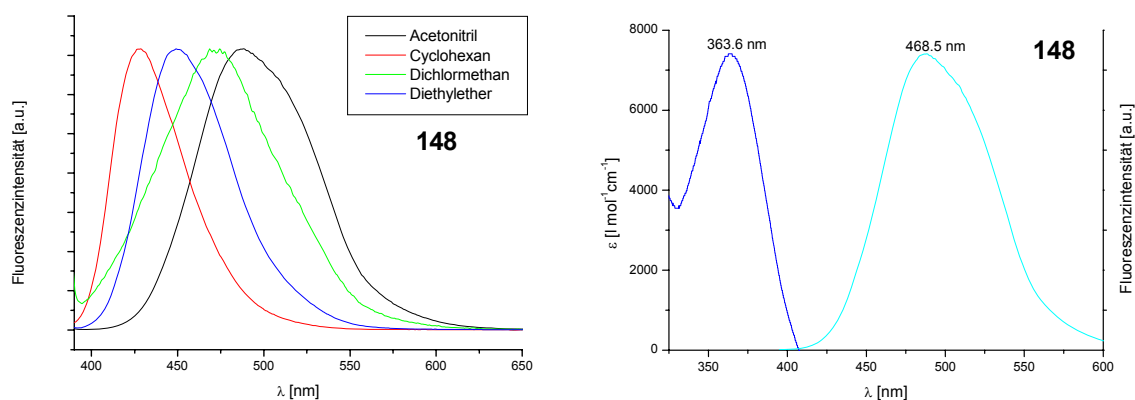


Abb. 4.8: Fluoreszenz- bzw. UV/Vis-Spektren von Chromophor **148**.

## V. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

Alle Reaktionen mit sauerstoffempfindlichen, hydrolyseempfindlichen oder hygroskopischen Substanzen erfolgten unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) mit getrockneten und destillierten Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Folgende Trockenmittel kamen im Einzelnen zur Anwendung:

<b>Dichlormethan</b>	CaH <sub>2</sub>
<b>Diethylether</b>	Na/K-Legierung
<b>N,N-Dimethylformamid</b>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Tetrahydrofuran</b>	Na/K-Legierung
<b>Toluol</b>	Na

### 5.2 Analytische Methoden und Messgeräte

#### Dünnschichtchromatographie:

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden mit DC-Plastikfolien „Polygram SIL G/UV254“ der Firma Macherey-Nagel (Düren). Die Detektion erfolgte optisch mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm bzw. 366 nm oder durch Anfärben mit Anisaldehyd- oder Kaliumpermanganatlösung.

Kaliumpermanganat-Lösung: 3 g KMnO<sub>4</sub>, 20 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 250 mg NaOH, 300 mL H<sub>2</sub>O.

Anisaldehyd-Lösung: 6 g Anisaldehyd, 250 mL Ethanol, 2.5 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Säulenchromatographie:

Als stationäre Phase für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (230 – 400 mesh) der Firma Merck benutzt. Die Trennwirkung des Absorptionsmittels wurde vorher mittels Dünnschichtchromatographie überprüft.

#### NMR-Spektren:

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

„Bruker AC300“	$^1\text{H}$ NMR (300 MHz); $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz).
„Bruker ARX400“	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz); $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz).
„Bruker AMX400“	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz); $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz).

Als Lösungsmittel wurden Chloroform- $d_1$  und DMSO- $d_6$  verwendet. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf den internen Standard Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.0$ ), DMSO- $d_6$  ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 2.49$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 39.7$ ) bzw. Chloroform- $d_1$  ( $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 77.0$ ) und sind in der  $\delta$ -Skala in ppm angegeben.

Die Kopplungskonstanten  $J$  sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplet) und bs (breites Singulett), wobei diese auch sinngemäß kombiniert wurden. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt, bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Kopplungskonstanten in  $^1\text{H}$  NMR-Spektren sind jeweils über alle auftretenden Werte in dem Signal des betreffenden H-Atoms gemittelt. Die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mittels DEPT-135 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) bestimmt.

Die Nummerierung wurde sinngemäß vorgenommen und muss nicht den IUPAC-Empfehlungen entsprechen.

### **IR-Spektren:**

Zur Messung der IR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

FT/IR-4100 Fourier Transform Infrared Spectrometer (Firma Jasco).

Die Messung der Substanzen erfolgte als Kaliumbromid-Pressling, als Film auf Natriumchlorid-Platten oder mittel ATR-Einheit (Zn-Se-Kristall). Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt abgekürzt:

s = strong, m = medium, w = weak.

### **UV/Vis-Spektren:**

Die Messungen der UV/Vis-Spektren erfolgten auf einem UV-2501 PC UV/VIS RECORDING SPECTROPHOTOMETER (Firma Shimadzu).

Zur Messung sind ausschließlich spektroskopisch reine Lösungsmittel der gängigen Hersteller (Merck, Sigma-Aldrich, Acros) verwendet worden.

**Lumineszenz-Spektren:**

Die Messungen der Lumineszenz-Spektren erfolgten auf einem LUMINESCENCE SPECTROMETER LS50B (Firma Perkin-Elmer). Die Bestimmung der absoluten Photolumineszenz-Quantenausbeute erfolgte mit einem He/Cd CW Laser System (325nm).

**Massenspektren:**

Zur Aufnahme von EI-Massenspektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

MAT 311 (Firma Finnigan).

Zur Aufnahme von ES-Massenspektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

QUATTRO LCZ mit Nanosprayeinlass (Firma Waters-Micromass).

ES-Exakte Massenbestimmungen wurden auf dem QUATTRO LCZ vorgenommen, wobei die Massenkalibrierung unmittelbar vor der Probenmessung an Polyethylenglykol (Na-Addukt, QUATTRO LCZ) erfolgte.

Zur Aufnahme von FD-Massenspektren stand folgendes Gerät zur Verfügung:

MAT 90 (Firma Finnigan).

**Elementaranalysen:**

Die Messung der Elementaranalysen wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

Vario Micro Cube (Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME).

**Schmelzpunkte:**

Alle Schmelzpunkte wurden mit einer HWS SG 2000 Schmelzpunktapparatur bzw. einer Stuart Scientific SMP3 Schmelzpunktapparatur bestimmt und sind nicht korrigiert.

**Differential Scanning Calorimetrie:**

Die Messungen der DSC-Spektren erfolgte mit einer DSC 2980 (Firma TA Instruments).

**AFM (Atomic Force Microscopy):**

Die Aufnahme der AFM-Bilder erfolgte mit einem AFM:XE-100 (Firma PSIA).

**Time of Flight Messungen (Ladungstransport):**

Die Messungen zur Bestimmung der Ladungstransport-Fähigkeit erfolgte mit einem TOF-401 (Laser:337 nm/Dye-Laser:357-710 nm/Light Pulse:1 ns) (Firma SHI Group Optel Corp.).

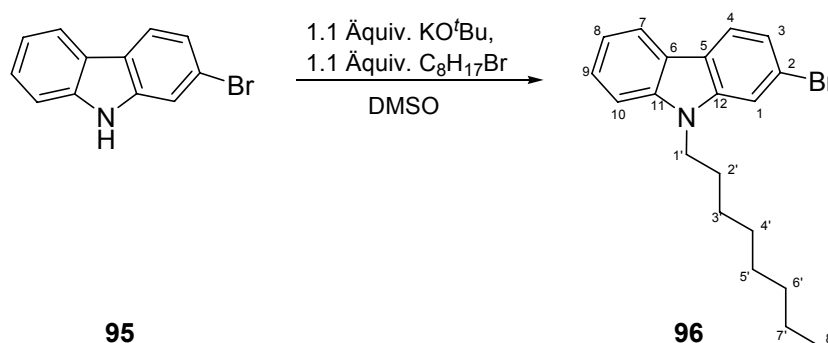
## 5.3 Synthese

### 5.3.1 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Nr.	Verbindung	Literatur
<b>108</b>	2,5-Dimethoxyphenylboronsäure	155
<b>128</b>	2,5-Dimethoxy-1,4-phenyldiboronsäure	156
<b>129</b>	2,5-Dihexyloxy-1,4-phenyldiboronsäure	157
<b>149</b>	1,4-Dibromnaphthalin	158

#### 5.3.1.1 2-Brom-*N*-octyl-carbazol **96**



#### Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden das 2-Bromcarbazol **95** (7.2 g, 29 mmol) und Kalium-*tert*-butoxid (3.9 g, 32 mmol) in 80 mL DMSO gelöst, auf 40 °C erhitzt und lässt langsam Bromoctan (5.6 mL, 32 mmol) hinzutropfen. Nach einer Stunde lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und fügt 100 mL Wasser hinzu. Man extrahiert mit Dichlormethan, trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**Ausbeute:** 8.7 g (24 mmol, 83 %), weißlicher Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 47-48 °C

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.75 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H), 7.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1H), 7.53 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 1H, 1-CH), 7.48 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H), 7.24 (m, 1H), 4.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, 1'-CH<sub>2</sub>), 1.88-1.79 (m, 2H), 1.41-1.19 (m, 10 H), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 3H, 8'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

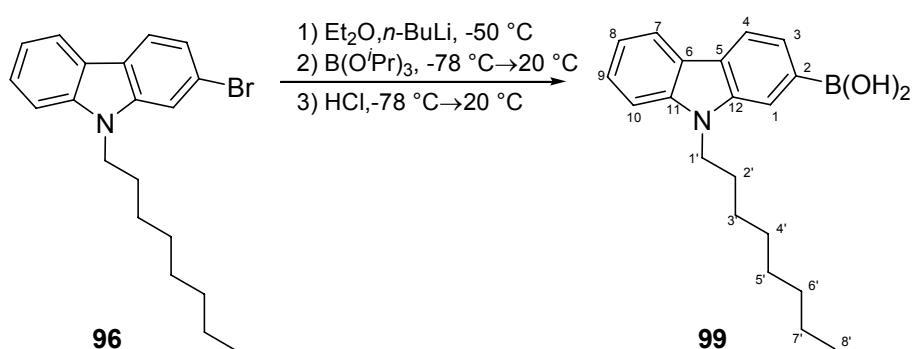
$\delta$  = 140.4 (s, 2-C), 126.0 (d), 122.3 (s), 121.8 (d), 121.7 (s), 121.4 (d), 120.3 (d), 119.3 (d), 119.2 (s), 118.7 (s), 111.7 (d), 108.9 (d), 43.2 (t, 1'-CH<sub>2</sub>), 31.8 (t), 29.3 (t), 29.2 (t), 28.8 (t), 27.2 (t), 22.6 (t), 14.1 (q, 8'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3214 (w), 3048 (w), 2947 (m), 2921 (s), 2867 (m), 2849 (s), 1916 (w), 1845 (w), 1765 (w), 1683 (w), 1624 (w), 1590 (m), 1524 (w), 1490 (m), 1464 (m), 1448 (s), 1435 (m), 1417 (w), 1346 (m), 1323 (s), 1265 (w), 1242 (m), 1220 (m), 1129 (m), 1053 (m), 998 (m).

**MS (FD):**

m/z = 358 [M]<sup>+</sup>.

**5.3.1.2 N-Octyl-carbazol-2-boronsäure 99****Arbeitsvorschrift:**

Das Carbazol **96** (1 g, 2.8 mmol) wird in Diethylether gelöst und die Mischung auf -50 °C heruntergekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man dann das n-BuLi (1.6 M Lsg. in Hexan) (2.1 mL, 3.36 mmol) hinzu und rührt für weitere 4 Stunden. Danach wird die Reaktionsmischung auf -78 °C gekühlt, das Triisopropylborat (1.42 mL, 6.14 mmol) hinzugegeben und man lässt die Reaktionsmischung innerhalb von 30 Minuten auf

Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur kühlt man erneut auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , versetzt die Reaktionsmischung mit 2 M HCl-Lsg. und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und man erhält einen weißen Feststoff, der aus Petrolether/Essigester (95/5 (v/v)) umkristallisiert wird.

**Ausbeute:** 330 mg (1.0 mmol, 37 %), weißer Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 178-181  $^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$  NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 8.38$  (s, 1H, 1-CH), 8.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 8.20 (m, 2H), 7.56-7.42 (m, 2H), 7.29-7.22 (m, 2H), 4.47 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H, 1'-CH), 2.05-1.95 (m, 2H), 1.53-1.21 (m, 10H), 0.82 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 3H, 8'- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 141.3$  (s), 140.1 (s), 126.6 (s), 123.1 (d), 122.6 (d), 122.5 (d), 120.9 (s), 119.7 (d), 118.8 (d), 116.1 (d), 114.1 (d), 108.9 (s), 43.1 (t, 1'- $\text{CH}_2$ ), 31.7 (t), 29.4 (t), 29.3 (t), 29.2 (t), 27.4 (t), 22.6 (t), 13.9 (q, 8'- $\text{CH}_3$ ).

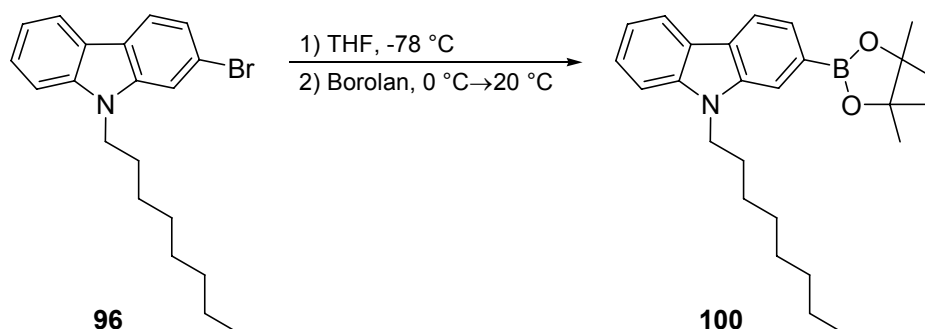
**IR (ATR):**

$\tilde{\nu} = 3747$  (w), 3396 (s), 3046 (w), 2953 (m), 2921 (m), 2871 (w), 2851 (m), 1624 (m), 1562 (w), 1495 (w), 1477 (m), 1462 (m), 1435 (m), 1363 (s), 1321 (s), 1249 (m), 1228 (w), 1151 (w), 1072 (w), 998 (w).

**MS (FD):**

$m/z = 323$   $[\text{M}]^+$ .

**5.3.1.3 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-octyl-carbazole 100**

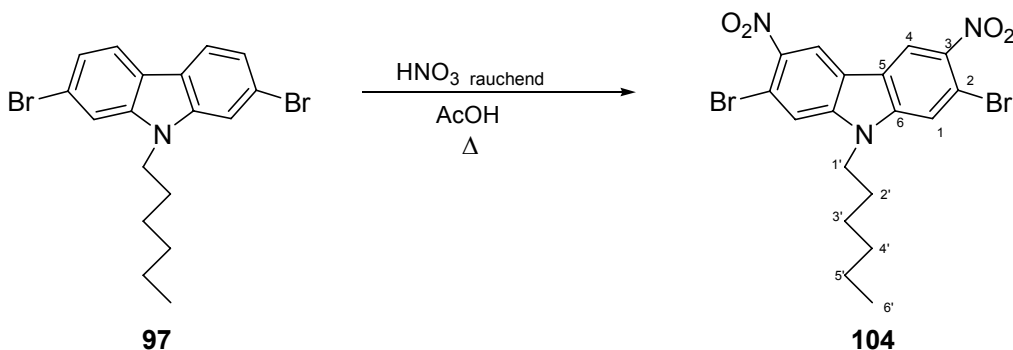


*Arbeitsvorschrift:*

Das Carbazol **96** (2 g, 5.59 mmol) wird in THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann fügt man langsam BuLi (1.6 M Lsg. in Hexan) (4.9 mL, 7.83 mmol) hinzu und rührt bei dieser Temperatur für weitere 2 Stunden. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf 0 °C auftauen, rührt 15 Minuten lang bei dieser Temperatur und fügt dann das 2-Isopropyl-4,4,6,6-tetramethyldioxaborolan (1.46 g, 7.83 mmol) hinzu. Man lässt die Mischung auf Raumtemperatur auftauen und schließlich noch mal über Nacht rühren. Zur Aufarbeitung fügt man Wasser hinzu, extrahiert mit Ether, wäscht mit ges. NaCl-Lsg., trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester 9/1(v/v)).

**Ausbeute:** 430 mg (0.11 mmol, 20 %), gelblich-öliger Feststoff.

Für analytische Daten siehe Lit.<sup>[157]</sup>

**5.3.1.4 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-*N*-hexyl-carbazol **104*****Arbeitsvorschrift:*

2,7-Dibrom-*N*-hexyl-carbazol **97** (3.8 g, 9.35 mmol) wird mit 20 mL Eisessig versetzt und auf 100 °C erhitzt, wobei die Verbindung in Lösung geht. Dann fügt man 3.4 mL rauchende Salpetersäure hinzu und lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei dieser Temperatur rühren. Zur Aufarbeitung versetzt man mit Wasser und extrahiert viermal mit Chloroform, wäscht die organischen Phasen nochmals mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknet mit MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen gelben Feststoff, der aus Chloroform und *n*-Pentan umkristallisiert wird.

**Ausbeute:** 3.68 g (7.37 mmol, 79 %), gelber Feststoff.  
**Schmelzpunkt:** 195-197 °C (CHCl<sub>3</sub>/n-Pentan).  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.22 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.76 (s, 2H, 1-CH), 7.78 (s, 2H, 4-CH), 4.33 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, 1'-CH<sub>2</sub>), 1.91-1.83 (m, 2H), 1.39-1.22 (m, 6H), 0.87-0.82 (m, 3H, 6'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 143.3 (s), 143.1 (s), 120.9 (s), 119.5 (d), 115.6 (d), 119.9 (s), 44.3 (t, 1'-CH<sub>2</sub>), 31.3 (t), 28.7 (t), 26.7 (t), 22.4 (t), 13.9 (q, 6'-CH<sub>3</sub>).

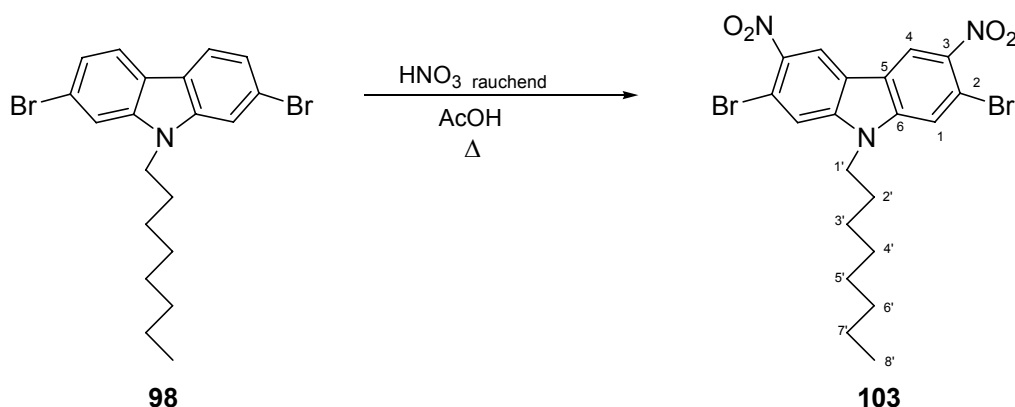
**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3080 (m), 2949 (m), 2928 (m), 2859 (m), 2371 (w), 2358 (w), 1630 (m), 1588 (s), 1568 (m), 1513 (s), 1485 (m), 1456 (s), 1311 (s), 1271 (m), 1241 (m), 1184 (m), 1144 (w), 1108 (w), 1073 (w), 1041 (m), 938 (m), 890 (m), 857 (m), 800 (m).

**MS (FD):**

m/z = 499 [M]<sup>+</sup>.

**5.3.1.5 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-N-octyl-carbazol 103**



**Arbeitsvorschrift:**

2,7-Dibrom-N-octyl-carbazol **98** (7.0 g, 16 mmol) wird mit 35 mL Eisessig versetzt und auf 100 °C erhitzt, wobei die Verbindung in Lösung geht. Dann fügt man 6.4 mL rauchende Salpetersäure hinzu und lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei dieser Temperatur

rühren. Danach Zur Aufarbeitung versetzt man mit Wasser und extrahiert viermal mit Chloroform, wäscht die organischen Phasen nochmals mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknet mit  $MgSO_4$ . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen gelben Feststoff, der aus Chloroform und n-Pentan umkristallisiert wird.

**Ausbeute:** 6.24 g (11.8 mmol, 74 %), gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 116-118 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.37 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.72 (s, 2H, 1-CH), 7.74 (s, 2H, 4-CH), 4.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, 1'-CH<sub>2</sub>), 1.91-1.83 (m, 2H), 1.35-1.22 (m, 10H), 0.87-0.82 (m, 3H, 8'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 143.3 (s), 143.1 (s), 120.9 (s), 119.5 (d), 115.6 (d), 113.9 (s), 44.2 (t, 1'-CH<sub>2</sub>), 31.7 (t), 29.1 (t), 29.0 (t), 28.7 (t), 27.0 (t), 22.5 (t), 13.9 (q, 6'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3078 (m), 3032 (w), 2956 (m), 2915 (s), 2852 (s), 2664 (w), 1719 (w), 1629 (m), 1588 (s), 1513 (s), 1486 (m), 1326 (s), 1314 (s), 1278 (w), 1252 (m), 1221 (m), 1150 (w), 1041 (m), 956 (w), 922 (m), 856 (m), 800 (m).

**MS (FD):**

m/z = 527 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:**

ber. für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C = 45.56; H = 4.01; N = 7.97; gef.: C = 45.52; H = 3.97; N = 7.80.

### 5.3.2 Synthese der Suzuki-Kupplungsprodukte

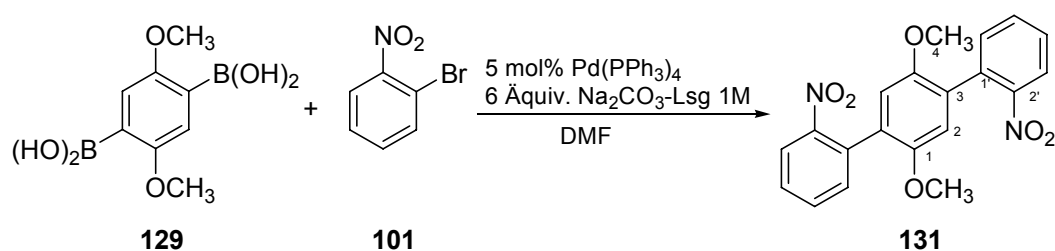
#### 5.3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Suzuki-Kupplungen (AAV 1)

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler fügt man unter Rühren dem Lösungsmittel Dimethoxyethan (DME) zuerst die Boronsäure, danach die Bromaromaten und dann den Katalysator  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0)) (5 mol-%) hinzu. Diese Reaktionsmischung wird für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach fügt man eine 1M wässrige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (6 Äquiv.) hinzu und erhitzt direkt im Anschluss auf 80 °C. Bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung für 16-22 Stunden gerührt.

Aufarbeitung: Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) gießt man die Reaktionsmischung in Wasser und extrahiert dreimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und dann über eine Schicht Kieselgel filtriert. Man trocknet mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester) oder durch Kristallisation gereinigt.

#### 5.3.2.2 1,4-Dimethoxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol **131**



##### Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung aus 2,5-Dimethoxy-1,4-phenyldiboronsäure (500 mg, 2.22 mmol), 1-Brom-2-nitrobenzol **101** (895 mg, 4.45 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (128 mg, 0.11 mmol) für 45 Minuten in *N,N*-Dimethylformamid bei Raumtemperatur gerührt und danach  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung 1M (13.3 mL) hinzugefügt. Anschließend wird auf 80 °C erhitzt (22 h).

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, dann in viel Chloroform gelöst, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert.

**Ausbeute:** 427 mg (1.13 mmol, 52 %) gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 236-237 °C (CHCl<sub>3</sub>).

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.36 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 7.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>=1.4 Hz, 2H, 3'-CH), 7.70 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>= 1.2 Hz, 2H, 4'-CH), 7.56-7.51 (m, 4H), 6.89 (s, 2H, 2-CH), 3.73 (s, 6H, 4-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 149.8 (s, 2'-C), 149.3 (s), 133.4 (d), 132.7 (d), 131.6 (s), 128.9 (d), 126.9 (s), 123.9 (d), 112.9 (d), 55.8 (q, 4-CH<sub>3</sub>).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  = 3068 (w), 3012 (w), 2964 (m), 2935 (m), 2852 (w), 1610 (m), 1575 (m), 1532 (s), 1514 (s), 1480 (s), 1458 (s), 1442 (m), 1393 (s), 1362 (s), 1297 (m), 1260 (m), 1230 (m), 1212 (s), 1181 (m), 1161 (w), 1147 (w), 1097 (w), 1053 (m), 1040 (m), 1020 (m), 956 (w), 873 (m).

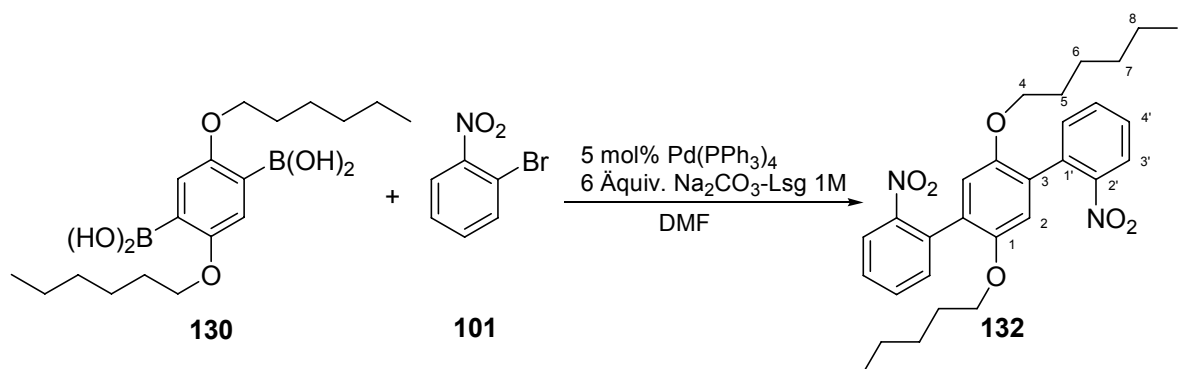
**MS (EI):**

m/z (%) = 380 (100) [M]<sup>+</sup>, 134 (10), 104 (12), 85 (11).

**Elementaranalyse:**

ber. für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C = 63.16; H = 4.24; N = 7.37. gef.: C = 62.98; H = 4.24; N = 7.27.

### 5.3.2.3 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol 132



**Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung aus 2,5-Dihexyloxy-1,4-phenyldiboronsäure **130** (500 mg, 1.37 mmol), 1-Brom-2-nitrobenzol **101** (553 mg, 2.74 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (79 mg, 0.067 mmol) in Dimethoxyethan für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1M (8.2 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (18 h).

Nach der Aufarbeitung wird das Produkt aus Chloroform/Pentan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 495 mg (0.95 mmol, 70 %) gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 165-167 °C (CHCl<sub>3</sub>/n-Pentan).

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.41 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 7.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, 3'-CH), 7.64 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2H, 4'-CH), 7.49 – 7.45 (m, 4H), 6.83 (s, 2H, 2-CH), 3.81 (bs (t), 4H, 4-CH<sub>2</sub>), 1.59 – 1.54 (m, 4H), 1.25 – 1.18 (m, 12H), 0.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6H, 9-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 149.7 (s, 2'-C), 149.5 (s), 132.9 (s), 132.6 (d), 132.5 (d), 128.1 (d), 127.8 (s), 123.9 (d), 113.4 (d), 69.1 (t, 4-CH<sub>2</sub>), 31.3 (t), 28.8 (t), 25.4 (t), 22.5 (t), 13.9 (q, 9-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

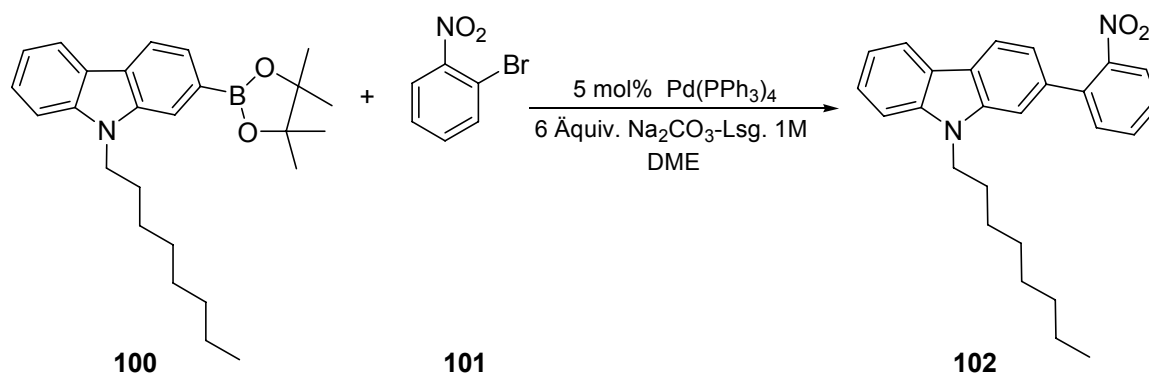
$\tilde{\nu}$  = 3734 (w), 3585 (w), 3070 (w), 2944 (s), 2869 (m), 2855 (m), 2363 (w), 2334 (w), 1608 (m), 1573 (m), 1530 (s), 1510 (m), 1469 (m), 1441 (w), 1387 (m), 1358 (s), 1290 (w), 1255 (w), 1209 (s), 1165 (w), 1144 (w), 1025 (s), 997 (s), 870 (m), 860 (m).

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 520 (100) [M]<sup>+</sup>, 399 (23), 351 (22), 62 (26), 231(22).

**Elementaranalyse:**

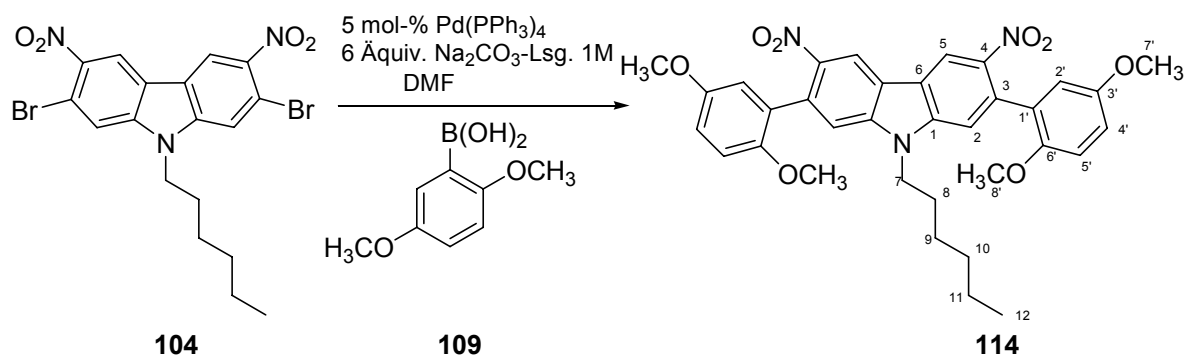
ber. für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C = 69.21; H = 6.92; N = 5.38. gef.: C = 68.77; H = 6.97; N = 5.20.

5.3.2.4 2-(2-nitrophenyl)-*N*-octyl-carbazol 102*Arbeitsvorschrift:*

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung aus 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-octyl-carbazol **100** (400mg, 0.99 mmol), 1-Brom-2-nitrobenzol **101** (220 mg, 1.09 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (57 mg, 0.049 mmol) in Dimethoxyethan für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1M (5.9 mL) versetzt. Die Mischung wird auf 80 °C erhitzt (16 h). Nach der Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)) und man erhält Verbindung **102**.

**Ausbeute:** 369 mg (0.92 mmol, 93 %), gelbes Öl.

Für analytische Daten siehe Lit.<sup>[95c]</sup>

5.3.2.5 2,7-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-3,6-dinitro-*N*-hexyl-carbazol 114

**Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung von 2,7-Dibromo-3,6-dinitro-*N*-hexyl-carbazol **104** (300 mg, 0.6 mmol), 2,5-Dimethoxyphenylboronsäure **104** (218 mg, 1.2 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (35 mg, 0.03 mmol) in Dimethoxyethan für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1M (8.2 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (20 h).

Nach der Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktion (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester = 3:1 (v/v)) Verbindung **114**.

**Ausbeute:** 245 mg (0.46 mmol, 77 %) gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 109-111 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.83 (s, 2H, 5-CH), 7.38 (s, 2H, 2-CH), 7.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 2H, 2'-CH), 6.96 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, 2H, 4'-CH), 6.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2H, 5'-CH), 4.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, 7-CH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 6H, 8'-CH<sub>3</sub>), 3.71 (s, 6H, 7'-CH<sub>3</sub>), 1.93-1.85 (m, 2H), 1.41-1.24 (m, 6H), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 3H, 12-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 153.9 (s, 4-C), 150.2 (s), 143.5 (s), 143.3 (s), 132.7 (s), 129.2 (s), 121.2 (s), 118.0 (d), 116.4 (d), 113.2 (d), 112.4 (d), 111.5 (d), 55.8 (q, 2 Signale, 7'-CH<sub>3</sub> und 8'-CH<sub>3</sub>), 43.9 (t), 31.4 (t), 28.9 (t), 26.8 (t), 22.4 (t), 13.9 (q, 12-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

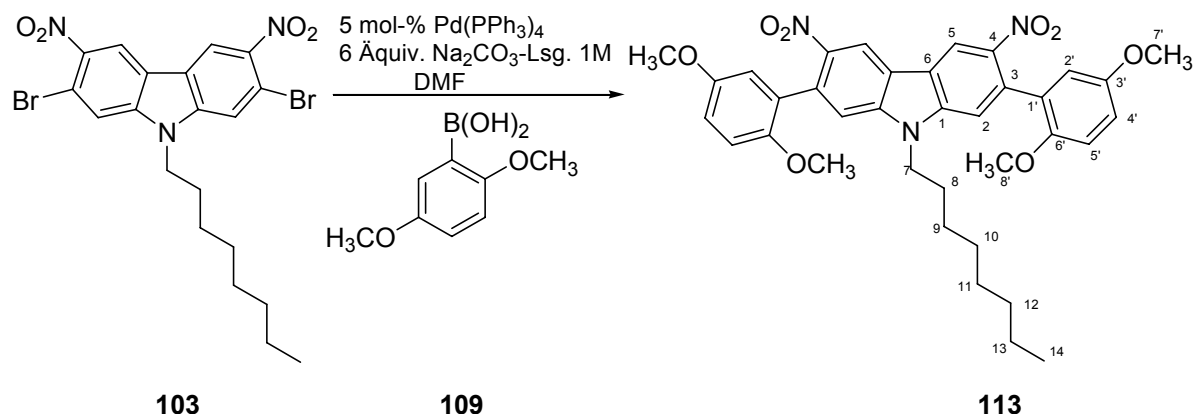
$\tilde{\nu}$  = 2929 (m), 2832 (m), 2372 (w), 2357 (w), 2333 (w), 1731 (w), 1604 (m), 1571 (m), 1518 (m), 1502 (s), 1461 (s), 1421 (m), 1337 (s), 1281 (w), 1216 (m), 1176 (m), 1141 (w), 1043 (m), 1021 (m), 956 (w), 850 (m), 799 (m).

**MS (FD):**

$m/z$  = 613 [M]<sup>+</sup>.

**EM (ES+):**

ber. für C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>: 613.2424; gef.: 613.2432 [M+H]<sup>+</sup>

5.3.2.6 2,7-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-3,6-dinitro-*N*-octyl-carbazol 113*Arbeitsvorschrift:*

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung von 2,7-Dibromo-3,6-dinitro-*N*-octyl-carbazol **103** (300 mg, 0.6 mmol), 2,5-Dimethoxyphenylboronsäure **109** (218 mg, 1.2 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (35 mg, 0.03 mmol) in Dimethoxyethan für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1M (8.2 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (20 h).

Nach der Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester = 3/1 (v/v)) und man erhält Verbindung **113**.

**Ausbeute:** 283 mg (0.44 mmol, 78 %) orange-gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 169-170 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

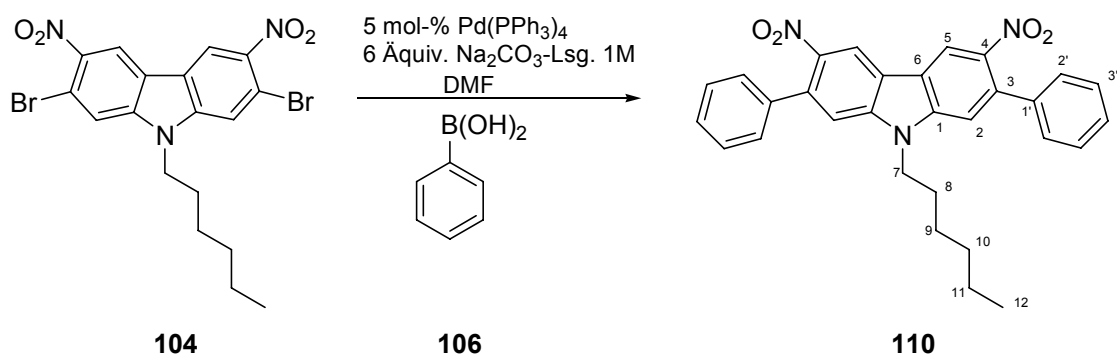
$\delta$  = 8.81 (s, 2H, 5-CH), 7.36 (s, 2H, 2-CH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 2H, 2'-CH), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, 2H, 4'-CH), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2H, 5'-CH), 4.32 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, 7-CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6H, 8'-CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 6H, 7'-CH<sub>3</sub>), 1.91-1.84 (m, 2H), 1.40-1.22 (m, 10H), 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 3H, 14-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 153.9 (s, 4-C), 150.2 (s), 143.5 (s), 143.3 (s), 132.7 (s), 129.2 (s), 121.2 (s), 118.0 (d), 116.4 (d), 113.2 (d), 112.4 (d), 111.5 (d), 55.8 (q, 2 Signale, 7'-CH<sub>3</sub> und 8'-CH<sub>3</sub>), 43.9 (t), 31.7 (t), 29.2 (t), 29.1 (t), 28.9 (t), 27.2 (t), 22.5 (t), 13.9 (q, 14-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2925 (s), 2851 (m), 2364 (m), 2343 (m), 1604 (m), 1519 (s), 1503 (s), 1461 (s), 1421 (m), 1341 (s), 1278 (w), 1214 (s), 1174 (m), 1143 (m), 1022 (s).

**MS (FD):** $m/z = 642 [M]^+$ .**Elementaranalyse:**ber. für  $C_{36}H_{39}N_3O_8$ : C = 67.38; H = 6.13; N = 6.47; gef.: C = 67.37; H = 6.13; N = 6.47.**5.3.2.7 2,7-Bis(phenyl)-3,6-dinitro-*N*-hexyl-carbazol 110****Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung von 2,7-Dibromo-3,6-dinitro-*N*-hexyl-carbazol **104** (250 mg, 0.5 mmol), Phenylboronsäure **106** (134 mg, 1.1 mmol) und  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (29 mg, 0.025 mmol) in Dimethoxyethan für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung 1M (3 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (14 h).

Nach der Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktion (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 4/1 (v/v)) Verbindung **110**.

**Ausbeute:** 185 mg (0.38 mmol, 75 %)**Schmelzpunkt:** 98-99 °C.**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 4/1 (v/v)).**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 8.78$  (s, 2H, 5-CH), 7.50-7.39 (m, 10H), 7.37 (s, 2H, 2-CH), 4.34 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, 7-CH<sub>2</sub>), 1.91-1.84 (m, 2H), 1.39-1.23 (m, 6H), 0.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H, 12-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 143.2$  (s, 4-C), 143.0 (s), 138.8 (s), 136.7 (s), 128.7 (d), 128.2 (d), 128.1 (d), 121.1 (s), 118.6 (d), 112.2 (d), 44.0 (t, 7-CH<sub>2</sub>), 31.4 (t), 28.9 (t), 26.8 (t), 22.5 (t), 13.9 (q, 12-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

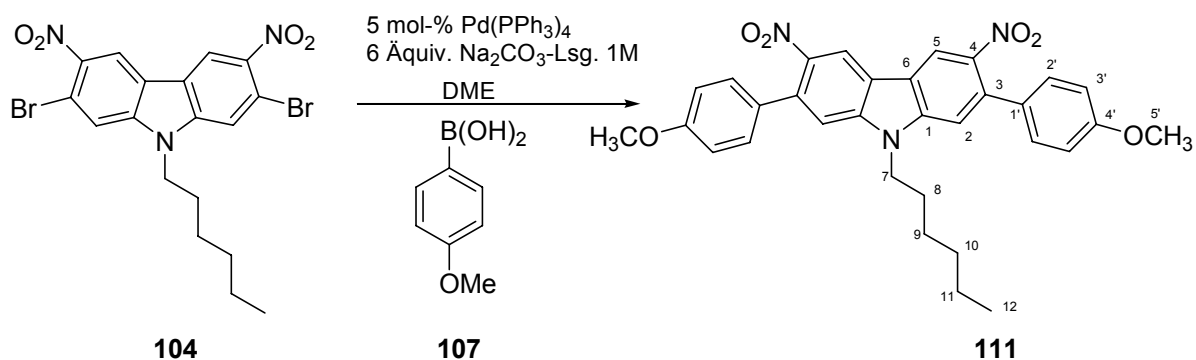
$\tilde{\nu}$  = 3056 (m), 2925 (s), 2854 (m), 1635 (w), 1599 (s), 1567 (m), 1515 (s), 1498 (s), 1459 (s), 1332 (s), 1270 (m), 1242 (m), 1181 (m), 1103 (w), 1073 (w), 999 (w), 937 (w), 886 (w).

**MS (FD):**

$m/z$  = 493  $[M]^+$ .

**EM (ES+):**

ber. für  $C_{30}H_{28}N_3O_4^+$ : 494.2080; gef.: 494.2093  $[M+H]^+$ .

**5.3.2.8 2,7-Bis(4-methoxy-phenyl)-3,6-dinitro-N-hexyl-carbazol 111****Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung von 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-N-hexyl-carbazol **104** (250 mg, 0.5 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure **107** (167 mg, 1.1 mmol) und  $Pd(PPh_3)_4$  (29 mg, 0.025 mmol) in Dimethoxyethan für 45 min. bei RT bei Raumtemperatur gerührt und dann mit  $Na_2CO_3$ -Lösung 1M (3 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (18 h).

Nach der Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 4/1 (v/v)) und man erhält Verbindung **111**.

**Ausbeute:** 150 mg (0.27 mmol, 55 %)

**Schmelzpunkt:** 172-173 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.21 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 4/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.71 (s, 2H, 4-CH), 7.34 (s, 2H, 2-CH), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 4H), 7.00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 4H), 4.32 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, 7-CH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 6H, 5'-CH<sub>3</sub>), 1.90-1.83 (m, 2H), 1.39-1.22 (m, 6H), 0.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H, 12-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

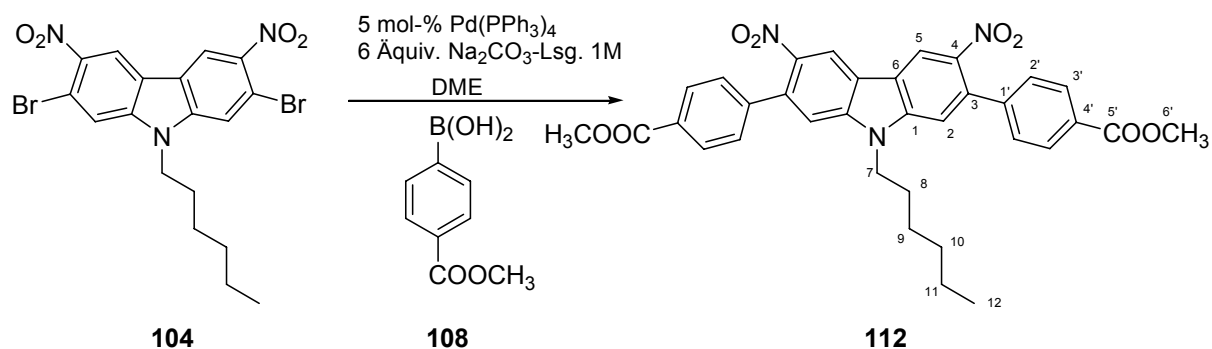
$\delta$  = 159.6 (s), 143.1(s), 143.0 (s), 136.2 (s), 130.9 (s), 129.3 (d), 120.8 (s), 118.4 (d), 114.2 (d), 112.0 (d), 55.3 (q, 5'-CH<sub>3</sub>), 43.9 (t), 31.3 (t), 28.8 (t), 26.7 (t), 22.4 (t), 13.9 (q, 12-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2963 (m), 2935 (m), 2858 (m), 1721 (s), 1514 (s), 1467 (m), 1425 (m), 141 (w), 1334 (s), 1281 (s), 1132 (m), 1113 (s), 1022 (m), 936 (w), 869 (m), 818 (m), 786 (m).

**MS (FD):**

m/z = 553 [M]<sup>+</sup>.

**5.3.2.9 2,7-Bis(4-methoxycarbonyl-phenyl)-3,6-dinitro-N-hexyl-carbazol 112****Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung von 2,7-Dibrom-3,6-dinitro-N-hexyl-carbazol **104** (250 mg, 0.5 mmol), 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure **108** (198 mg, 1.1 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (29 mg, 0.025 mmol) in Dimethoxyethan für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1M (3 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (13 h).

Nach der Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktion (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 (v/v)) Verbindung **112**.

**Ausbeute:** 148 mg (0.24 mmol, 48 %)  
**Schmelzpunkt:** 235-237 °C.  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.24 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.86 (s, 2H, 5-CH), 8.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 4H, 3'-CH), 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 4H, 2'-CH), 7.37 (s, 2H, 2-CH), 4.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, 7-CH<sub>2</sub>), 3.95 (s, 6H, 6'-CH<sub>3</sub>), 1.92-1.84 (m, 2H), 1.37-1.21 (m, 6H), 0.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H, 12-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 166.6 (s, 4-C), 143.5 (s), 143.2 (s), 142.6 (s), 136.0 (s), 129.9 (d), 129.8 (s), 128.2 (d), 121.5 (s), 119.0 (d), 112.1 (d), 52.3 (q, 6'-CH<sub>3</sub>), 44.1 (t), 31.3 (t), 28.9 (t), 26.8 (t), 22.5 (t), 13.9 (q, 12-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2952 (m), 2925 (m), 2857 (m), 1714 (s), 1605 (s), 1514 (s), 1460 (m), 1434 (m), 1406 (w), 1343 (s), 1271 (s), 1183 (m), 1103 (s), 1017 (m), 935 (w), 860 (m), 808 (m), 776 (m), 709 (m), 679 (w).

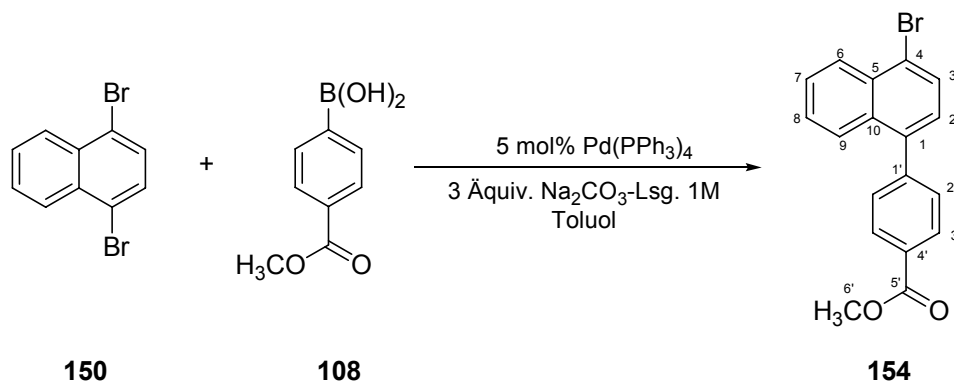
**MS (FD):**

m/z = 609 [M]<sup>+</sup>.

**EM (ES+):**

ber. für C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>: 610.2189; gef.: 610.2163.

**5.3.2.10 1-(4-Methoxycarbonyl-phenyl)-4-brom-naphthalin 154**



**Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung von Dibromnaphthalin **150** (200 mg, 0.7 mmol), 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure **108** (125 mg, 0.7 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (40 mg, 0.035 mmol) in Toluol für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1M (2.1 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (22 h).

Nach der Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktion (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 20/1 (v/v)) Verbindung **154**.

**Ausbeute:** 88 mg (0.26 mmol, 37 %), weißer Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 121-123 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.21 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 20/1 (v/v))

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, 1H, 3-CH), 8.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2H, 2-CH), 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H), 7.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1H), 7.63-7.58 (m, 1H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H), 7.49-7.45 (m, 1H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H, 6'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

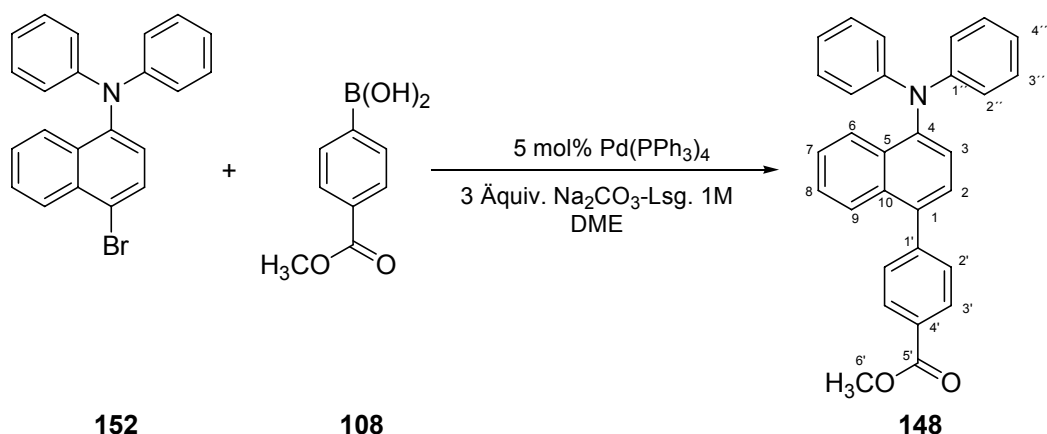
$\delta$  = 166.9 (s), 144.7 (s), 139.2 (s), 132.5 (s), 132.1 (8s), 130.0 (d), 129.6 (d), 129.4 (d), 129.3 (s), 127.6 (d), 127.4 (d), 127.1 (d), 127.1 (d), 126.2 (d), 123.0 (s), 52.2 (q, 6'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3422 (w), 3070 (w), 3043 (w), 3010 (w), 2955 (m), 2843 (w), 2369 (w), 2358 (w), 2328 (w), 1936 (w), 1871 (w), 1798 (w), 1725 (s), 1607 (m), 1581 (w), 1563 (m), 1500 (m), 1461 (w), 1434 (m), 1402 (w), 1378 (m), 1312 (m), 1271 (s), 1192 (m), 1181 (m), 1169 (w), 1116 (m), 1031 (w), 1018 (m), 966 (m).

**MS (FD):**

$m/z$  = 340 [M]<sup>+</sup>.

5.3.2.11 1-(4-Methoxycarbonyl-phenyl)-4-(*N,N*-diphenylamino)-naphthalin **148***Arbeitsvorschrift:*

Gemäß AAV 1 wird eine Mischung von 1-(*N,N*-Diphenylamino)-4-brom-naphthalin **152** (200 mg, 0.54 mmol), 4-Methoxycarbonylphenylboronsäure **108** (97 mg, 0.54 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (32 mg, 0.027 mmol) in Dimethoxyethan für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1M (1.6 mL) versetzt und auf 80 °C erhitzt (20 h).

Nach der Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktion (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 20/1 (v/v)) Verbindung **148**.

**Ausbeute:** 177 mg (0.41 mmol, 77 %), hellgelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 150-152 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 20/1 (v/v))

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 8.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H), 8.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1H), 7.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2H), 7.41-7.34 (m, 4H), 7.22-7.18 (m, 4H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4H), 6.95-6.92 (m, 2H), 3.96 (s, 3H, 6'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 167.0 (s), 148.4 (s), 145.4 (s), 143.7 (s), 137.4 (s), 132.9 (s), 131.3 (s), 130.2 (d), 129.6 (d), 129.1 (d), 129.0 (s), 127.5 (d), 126.6 (d), 126.5 (d), 126.4 (d), 126.2 (d), 124.7 (d), 122.0 (d), 121.8 (d), 52.2 (q, 6'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3423 (w), 3035 (m), 2947 (m), 2838 (w), 2858 (w), 2316 (w), 1932 (w), 1721 (s), 1585 (s), 1512 (w), 1489 (s), 1433 (m), 1386 (m), 1271 (s), 1177 (m), 1155 (w), 1112 (m), 1102 (m), 1075 (w), 1018 (m), 948 (w), 920 (w), 862 (w), 835 (m).

**MS (FD):**

$m/z$  = 429  $[M]^+$ .

**EM (ES+):**

ber. für  $C_{30}H_{24}NO_2^+$ : 430.1807; gef.: 430.1820  $[M+H]^+$ .

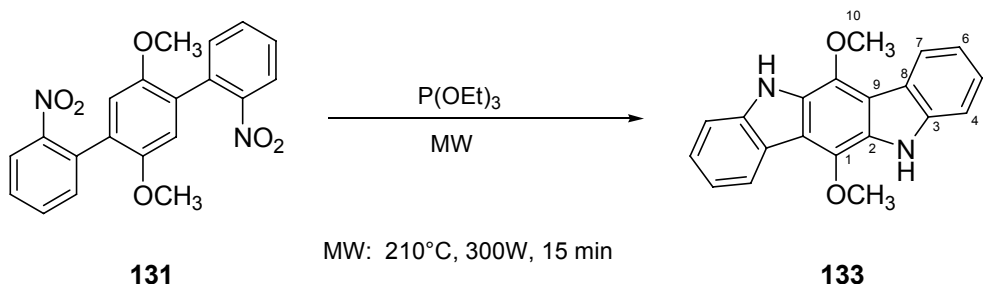
### 5.3.3 Synthese der Cadogan-Kupplungsprodukte

#### 5.3.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Cadogan-Kupplungen (AAV 2)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

Die Suzuki-Kupplungsprodukte werden in ein Mikrowellenreaktionsröhrchen eingewogen, in Triethylphosphit suspendiert (100 mg/1mL (m/v)) und dann dicht verschlossen. Zur Reaktion wird das Röhrchen in die Mikrowelle eingesetzt (CEM<sup>®</sup>-Discover) und bei 300 W für 15 min bei einer Temperatur von 210 °C bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wird es mittels Druckluft-Kühlung auf 50 °C abgekühlt.

Aufarbeitung: Der Inhalt des Mikrowellenreaktionsröhrchens wird mit Ethylacetat in einen 50 mL Kolben überführt. Diese Mischung wird nun mit 6N HCl (EtOAc/HCl (v/v)) versetzt und für 2-3 h auf 80 °C erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, auf Wasser gegossen und dann dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und schließlich mit  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie gereinigt.

5.3.3.2 6,12-Dimethoxyindolo[3,2-*b*]carbazol 133**Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 2 wird 1,4-Dimethoxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol **131** (300 mg, 0.79 mmol) in ein Mikrowellenreaktionsröhrchen eingewogen, mit Triethylphosphit (3 mL) versetzt und zur Reaktion ins Mikrowellengerät eingesetzt.

Nach wässriger Aufarbeitung wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester = 5/1 (v/v)), um Verbindung **133** zu erhalten.

**Ausbeute:** 142 mg (0.45 mmol, 57 %) hell-brauner Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 265-266 °C (Zersetzung).

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.26 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 5/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 11.16 (s, 2H, N-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H, 7-CH), 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H, 4-CH), 7.39 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, 5-CH), 7.16 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2H, 6-CH), 4.10 (s, 6H, 11-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 140.9 (s, 3-C), 134.9 (s, 1-C), 127.6 (s, 2-C), 125.6 (d, 5-CH), 122.2 (d, 7-CH), 121.6 (s, 8-CH), 118.4 (d, 6-CH), 116.4 (s, 9-CH), 110.9 (d, 4-CH), 60.4 (q, 11-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

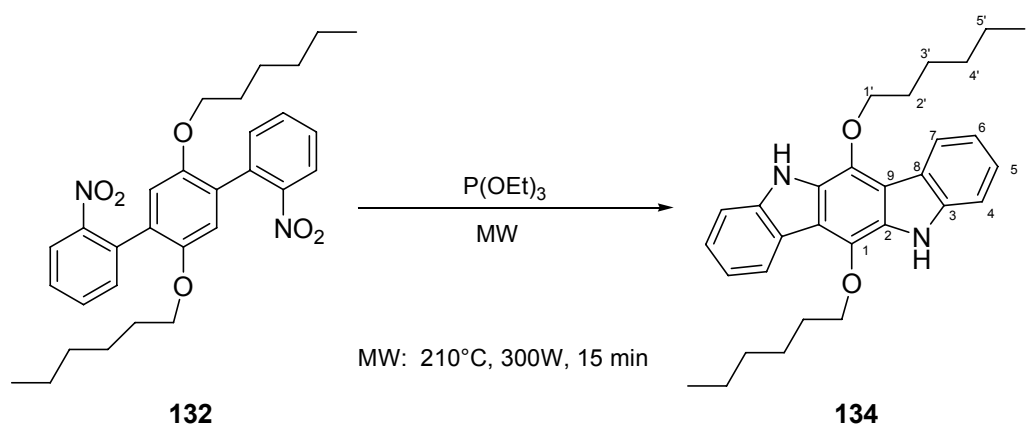
$\tilde{\nu}$  = 3344 (s), 3054 (w), 2993 (w), 2069 (w), 2836 (w), 2357 (w), 2333 (w), 1614 (m), 1544 (s), 1455 (s), 1439 (m), 1391 (m), 1334 (s), 1301(s), 1253 (s), 1229 (m), 1093 (m), 1045 (s), 1010 (m), 943 (m), 886 (m), 742 (s).

**MS (EI):**

*m/z* (%) = 316 (73) [M]<sup>+</sup>, 301 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 286 (66) [M-2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 144 (13), 115 (11), 42 (26).

**Elementaranalyse:**

ber. für  $C_{20}H_{16}N_2O_2$ : C = 75.93; H = 5.10; N = 8.86; gef.: C = 75.88; H = 5.26; N = 8.74.

**5.3.3.3 6,12-Dihexyloxyindolo[3,2-b]carbazol 134****Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 2 wird 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis(2-nitrophenyl)-benzol **132** (400 mg, 0.77 mmol) in ein Mikrowellenreaktionsröhrchen eingewogen, mit Triethylphosphit (4 mL) suspendiert und zur Reaktion in die Mikrowelle eingesetzt.

Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)) erhält man die Verbindung **134**.

**Ausbeute:** 213 mg (0.47 mmol, 61 %) beige-farbener kristalliner Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 149-151 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 10.94 (s, 2H, N-H), 8.20 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.7 Hz, 2H), 7.49 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz, 2H), 7.38 (dt,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.2 Hz, 2H), 7.12 (dt,  $^3J_{HH}$  = 7.4 Hz,  $^4J_{HH}$  = 0.9 Hz, 2H), 4.25 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz, 4H, 1'-CH<sub>2</sub>), 2.02-1.95 (m, 4H), 1.56-1.31 (m, 12H), 0.89-0.86 (m, 6H, 6'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 140.9 (s, 3-C), 133.7 (s), 127.7 (s), 125.4 (d), 122.0 (d), 121.7 (s), 118.1 (d), 116.4 (s), 110.8 (d), 72.7 (t, 1'-CH<sub>2</sub>), 31.3 (t), 30.0 (t), 25.3 (t), 22.2 (t), 14.0 (q, 6'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3435 (s), 3292 (w), 2954 (s), 2924 (s), 2909 (s), 2863 (s), 2357 (w), 1916 (w), 1886 (w), 1776 (w), 1615 (m), 1539 (s), 1455 (s), 1403 (m), 1383 (s), 1334 (s), 1298 (s), 1251 (m), 1215 (m), 1149 (m), 1123 (m), 1074 (s), 1049 (s), 1028 (s), 1006 (m), 983 (w), 916 (m).

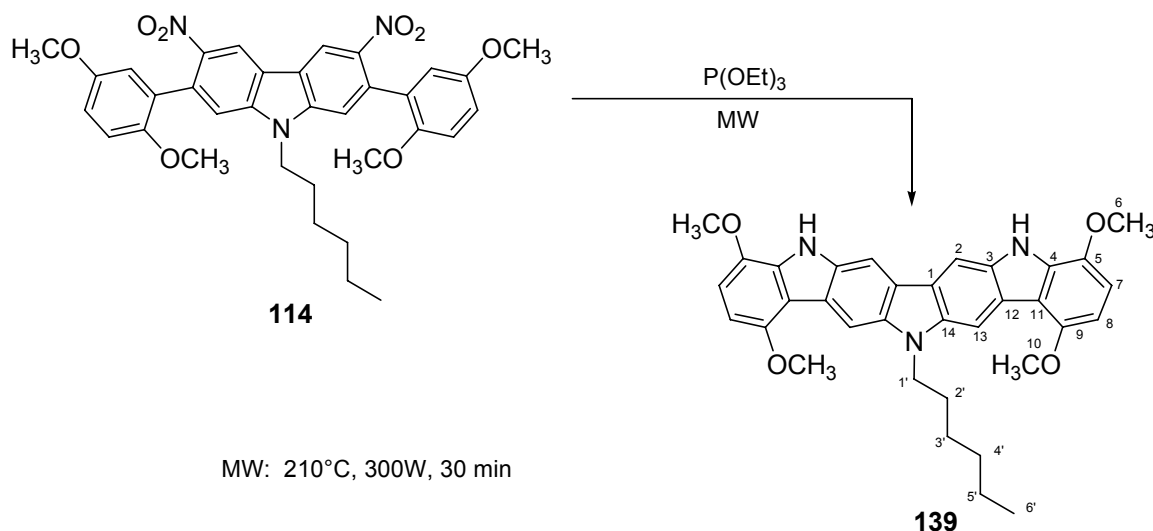
**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 456 (59)  $[M]^+$ , 287 (100)  $[M - 2x C_6H_{12}]^+$ , 148 (80), 56 (23).

**Elementaranalyse:**

ber. für  $C_{30}H_{36}N_2O_2$ : C = 78.91; H = 7.95; N = 6.13; gef.: C = 78.56; H = 8.04; N = 6.09.

### 5.3.3.4 5,8-Dihydro-1,4,9,12-tetramethoxy-14-hexyl-diindol[3,2-*b*; 2',3'-*h*]carbazol **139**

**Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 2 wird 9-Hexyl-2,7-bis(2,5-dimethoxyphenyl)-3,6-dinitro-9H-carbazol **114** (600 mg, 0.98 mmol) in ein Mikrowellenreaktionsröhrchen eingewogen, mit Triethylphosphit (12 mL) versetzt und zur Reaktion ins Mikrowellengerät einsetzt.

Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung sofort wässrig aufgearbeitet. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 2/1 (v/v)) gereinigt.

**Ausbeute:** 91 mg (0.17 mmol, 17 %) grün-gelber Feststoff.  
**Schmelzpunkt:** 152-153 °C.  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 2/1 (v/v))

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 11,15 (s, 2H, N-H), 8.13 (s, 2H), 8.10 (s, 2H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2H), 6.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2H), 4.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, 1'-CH<sub>2</sub>), 4.03 (s, 6H, 6-CH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 6H, 10-CH<sub>3</sub>), 1.94-1.87 (m, 2H), 1.41-1.20 (m, 6H), 0.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, 6'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 150.0 (s), 139.9 (s), 137.0 (s), 134.0 (s), 131.9 (s), 122.0 (s), 121.6 (s), 112.8 (s), 106.5 (d), 100.8 (d), 100.0 (d), 98.0 (d), 55.9 (q, 6-CH<sub>3</sub>), 55.6 (q, 10-CH<sub>3</sub>), 55.0 (t), 30.9 (t), 27.8 (t), 26.3 (t), 22.1 (t), 13.9 (q, 6'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3412 (m), 2929 (m), 2832 (m), 2360 (w), 2349 (w), 1598 (m), 1515 (s), 1461 (s), 1346 (m), 1304 (m), 1251 (s), 1161 (m), 1107 (m), 1089 (m), 1051 (m), 1016 (m), 962 (m), 778 (m).

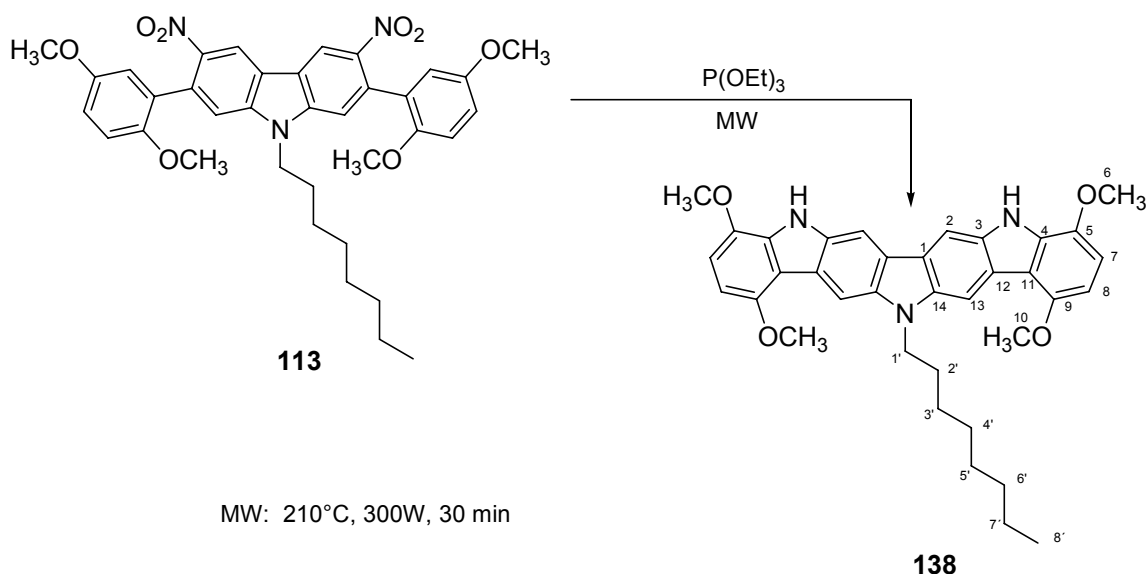
**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 549 [M]<sup>+</sup>.

**EM (ES+):**

ber. für C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: 550.2706; gef.: 550.2686 [M+H]<sup>+</sup>.

### 5.3.3.5 5,8-Dihydro-1,4,9,12-tetramethoxy-14-octyl-diindolo[3,2-b2',3'-h]carbazol **138**



#### Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 wird 9-Octyl-2,7-bis(2,5-dimethoxyphenyl)-3,6-dinitro-9H-carbazol **113** (200 mg, 0.31 mmol) in ein Mikrowellenreaktionsröhrchen eingewogen, mit Triethylphosphit (4 mL) versetzt und zur Reaktion ins Mikrowellengerät einsetzt.

Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung sofort wässrig aufgearbeitet. Man erhält die Verbindung **138** nach säulenchromatographischer Reinigung Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 2/1 (v/v)).

**Ausbeute:** 37 mg (0.063 mmol, 20 %) braun-gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 119-121 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 2/1 (v/v)).

#### <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta$  = 11.16 (s, 2H, N-H), 8.13 (s, 2H, 2-CH), 8.10 (s, 2H, 13-CH), 6.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2H, 7-CH), 6.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2H, 8-CH), 4.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, 1'-CH<sub>2</sub>), 4.03 (s, 6H, 10-CH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 6H, 6-CH<sub>3</sub>), 1.93-1.89 (m, 2H), 1.39-1.22 (m, 10H), 0.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H, 8'-CH<sub>3</sub>).

#### <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta$  = 149.9 (s, 9-C), 139.9 (s, 5-C), 136.9 (s, 14-C), 133.9 (s, 3-C), 131.8 (s, 4-C), 121.9 (s, 12-C), 121.5 (s, 1-C), 112.7 (s, 11-C), 106.4 (d, 7-C), 100.7 (d, 2-C), 97.9 (d, 8-C), 55.7 (q, 6-

CH<sub>3</sub>), 55.5 (q, 10-CH<sub>3</sub>), 42.4 (t, 1'-CH<sub>2</sub>), 31.2 (t, 6'-CH<sub>2</sub>), 28.6 (t, 2-Signale, 4'-CH<sub>2</sub> und 5'-CH<sub>2</sub>), 27.8 (t, 2'-CH<sub>2</sub>), 26.5 (t, 3'-CH<sub>2</sub>), 22.0 (t, 7'-CH<sub>2</sub>), 13.9 (q, 8'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3424 (m), 3064 (w), 2992 (w), 2925 (s), 2850 (m), 1624 (w), 1597 (m), 1515 (s), 1460 (s), 1420 (w), 1378 (w), 1346 (m), 1305 (m), 1280 (w), 1252 (s), 1223 (w), 1161 (s), 1161 (s), 1108 (s), 1089 (s), 1051 (w), 1016 (s), 970 (m), 844 (m).

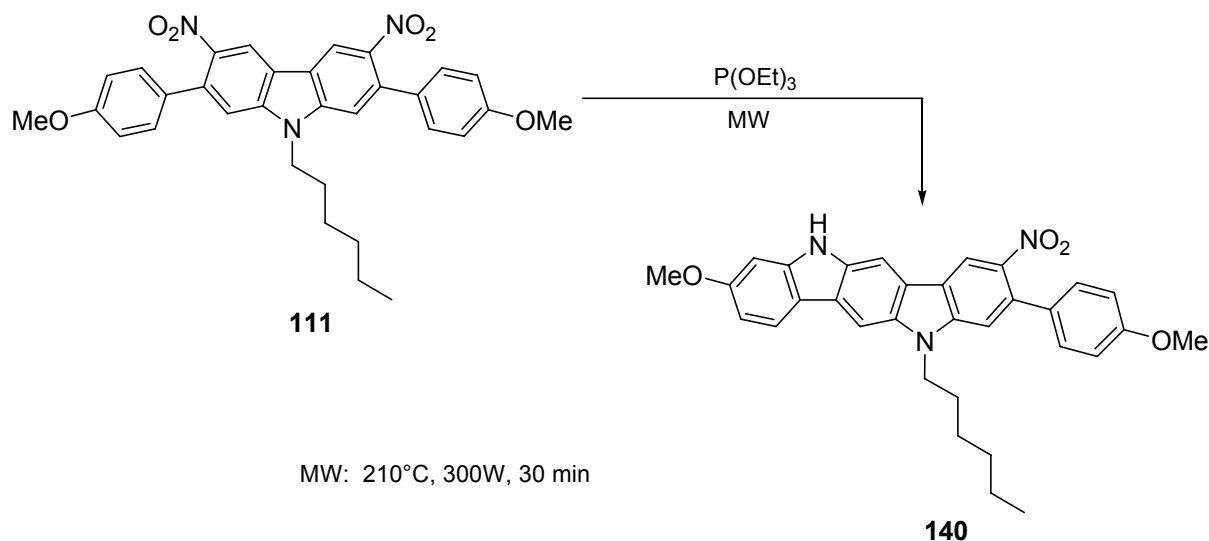
**MS (FD):**

$m/z$  = 578 [M]<sup>+</sup>.

**EM (ES+):**

ber. für C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: 578.3019; gef.: 578.3011 [M+H]<sup>+</sup>.

### 5.3.3.6 3-Methoxy-8-nitro-9-(4-methoxyphenyl)-11-hexyl-indolo[3,2-*b*]carbazol 140

**Arbeitsvorschrift:**

Gemäß AAV 2 wird 2,7-Bis(3-methoxyphenyl)-3,6-dinitro-*N*-hexyl-carbazol **111** (116 mg, 0.21 mmol) in ein Mikrowellenreaktionsröhrchen eingewogen, mit Triethylphosphit (4 mL) versetzt und zur Reaktion in die Mikrowelle eingesetzt.

Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung sofort wässrig aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester = 2/1 (v/v)) erhält man die Verbindung **140**.

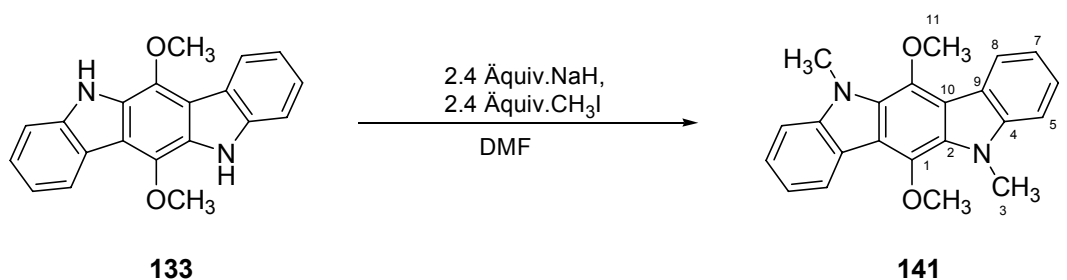
**Ausbeute:** 7.7 mg ( 0.014 mmol, 7 %) gelber Feststoff.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 10.83 (s, 1H, NH), 8.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2H), 7.14 (s, 1H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2H), 6.93 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H), 6.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H), 4.34-4.31 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 1.81-1.74 (m, 2H), 1.37-1.17 (m, 6H), 0.81-0.78 (m, 3H).

### 5.3.4 Alkylierungsreaktionen

#### 5.3.4.1 5,11-Dimethyl-6,12-dimethoxyindolo[3,2-*b*]carbazol 141



**Arbeitsvorschrift:**

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (60 %-ige Dispersion in Mineralöl) (178 mg, 4.4 mmol) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid fügt man in kleinen Portionen das 6,12-Dimethoxyindolo[3,2-*b*]carbazol **133** (639 mg, 2.0 mmol) hinzu und lässt diese Reaktionsmischung für einige Minuten bei Raumtemperatur rühren. Danach fügt man Methyljodid (624 mg, 4.4 mmol) in trockenem DMF tropfenweise über eine Spritze hinzu. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser und extrahiert dreimal mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden dann mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 (v/v)) gereinigt und man erhält Verbindung **141**.

**Ausbeute:** 664 mg (1.93 mmol, 97 %) braun-roter Feststoff.  
**Schmelzpunkt:** 257-258 °C.  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.69 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 8.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H), 7.58 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H), 7.50 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H), 7.26-7.22 (m, 2H), 4.17 (s, 6H, 11-CH<sub>3</sub>), 4.15 (s, 6H, 3-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**

$\delta$  = 142.5 (s), 136.4 (s), 128.5 (s), 125.6 (d), 122.7 (d), 121.5 (s), 118.7 (d), 117.8 (s), 108.0 (d), 61.8 (q, 3-CH<sub>3</sub>), 31.2 (q, 11-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

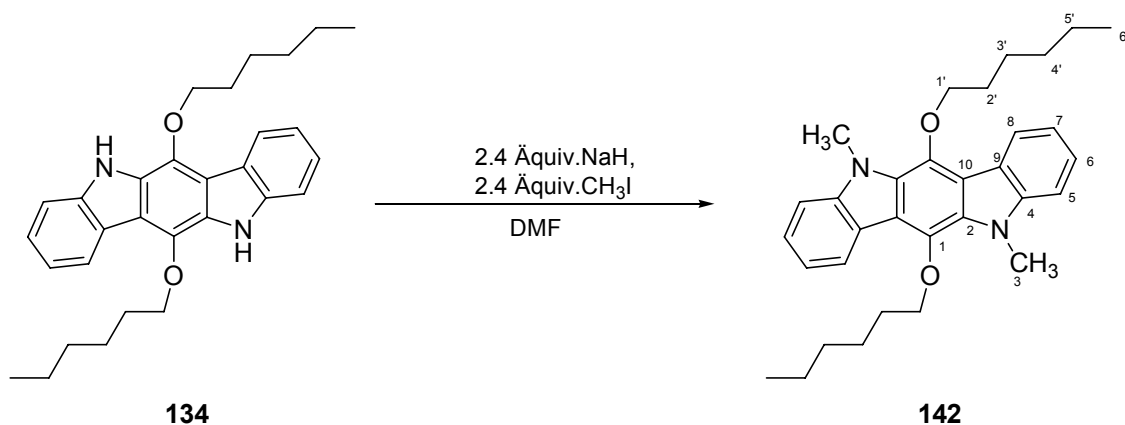
$\tilde{\nu}$  = 3043 (m), 2926 (s), 2850 (m), 2828 (m), 2361 (w), 2329 (w), 1894 (w), 1733 (w), 1608 (m), 1530 (s), 1465 (s), 1438 (s), 1390 (m), 1324 (m), 1289 (m), 1247 (m), 1200 (m), 1154 (m), 1117 (m), 1078 (m), 1006 (s), 933 (w).

**MS (FD):**

$m/z = 344$  [M]<sup>+</sup>.

**EM (ES<sup>+</sup>):**

ber. für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 345.1603; gef.: 345.1580 [M+H]<sup>+</sup>.

**5.3.4.2 5,11-Dimethyl-6,12-dihexyloxyindolo[3,2-b]carbazol 142**

**Arbeitsvorschrift:**

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (60 %-ige Dispersion in Mineralöl) (17 mg, 0.43 mmol) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid fügt man in kleinen Portionen das 6,12-Dihexyloxyindolo[3,2-*b*]carbazol **134** (97 mg, 0.21 mmol) hinzu und lässt diese Reaktionsmischung für einige Minuten bei Raumtemperatur rühren. Danach fügt man Methyljodid (61 mg, 0.43 mmol) in trockenem DMF tropfenweise über eine Spritze hinzu. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung noch für eine Stunde bei Raumtemperatur rühren.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser und extrahiert dreimal mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden dann mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält Verbindung **142** mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**Ausbeute:** 68 mg (0.14 mmol, 66 %) gelb-brauner Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 118-120 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.75 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H), 7.50 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H), 7.26-7.22 (m, 2H), 4.19-4.15 (m, 10H, 3-CH<sub>3</sub> und 1'-CH<sub>2</sub>), 2.12-2.03 (m, 4H), 1.62-1.53 (m, 4H), 1.45-1.34 (m, 8H), 0.94-0.91 (m, 6H, 6'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 142.6 (s), 135.3 (s), 128.8 (s), 128.2 (s), 125.5 (d), 122.5 (d), 121.7 (s), 118.5 (d), 107.9 (d), 77.2 (q, 3-CH<sub>3</sub>), 74.5 (t), 31.4 (t), 30.2 (t), 25.8 (t), 22.6 (t), 14.1 (q, 6'-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**

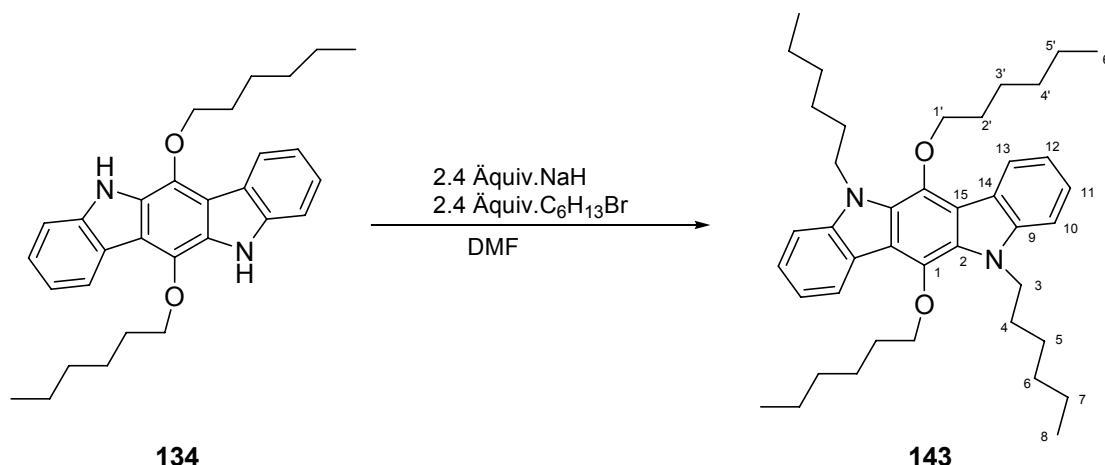
$\tilde{\nu}$  = 3209 (m), 3050 (m), 2948 (s), 2925 (s), 2867 (s), 2856 (s), 2358 (w), 2332 (w), 1907 (w), 1842 (w), 1740 (w), 1632 (w), 1610 (m), 1573 (m), 1526 (m), 1466 (s), 1430 (m), 1386 (m), 1339 (m), 1323 (w), 1295 (s), 1244 (m), 1196 (m), 1155 (m), 1121 (m), 1075 (m), 990 (m).

**MS (FD):**

$m/z$  = 484 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:**

ber. für C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C = 79.30; H = 8.32; N = 5.78; gef. C = 79.21; H = 8.41; N = 5.70.

5.3.4.3 5,11-Dihexyl-6,12-dihexyloxyindolo[3,2-*b*]carbazol 143**Arbeitsvorschrift:**

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 6,12-Dihexyloxyindolo[3,2-*b*]carbazol **134** (180 mg, 0.39 mmol), 1-Bromhexan (155 mg, 0.94 mmol) und Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) (38 mg, 0.94 mmol) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und unter Rückfluss für 18-20 h erhitzt.

Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und dann dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nochmals mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und dann mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 20/1 (v/v)) ergibt Verbindung **143**.

**Ausbeute:** 170 mg (0.27 mmol, 70 %) gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 88 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.75 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 20/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H), 7.48 -7.44 (m, 2H), 7.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H), 7.23 (m, 2H), 4.58 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 4H, 1'-CH<sub>2</sub>), 4.15 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H, 3-CH<sub>2</sub>), 2.11-2.03 (m, 4H), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.61-1.24 (m, 24H), 0.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H, 8-CH<sub>3</sub>), 0.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H, 6'-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 141.8 (s), 135.3 (s), 128.0 (s), 125.2 (d), 122.7 (d), 122.0 (s), 118.3 (d), 118.2 (s), 108.4 (d), 73.9 (t, 1'- $\text{CH}_2$ ), 44.7 (t, 3- $\text{CH}_2$ ), 31.8 (t), 31.6 (t), 30.2 (t), 29.5 (t), 26.8 (t), 25.8 (t), 22.7 (t), 22.6 (t), 14.0 (q, 8- $\text{CH}_3$ ), 13.9 (q, 6'- $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**

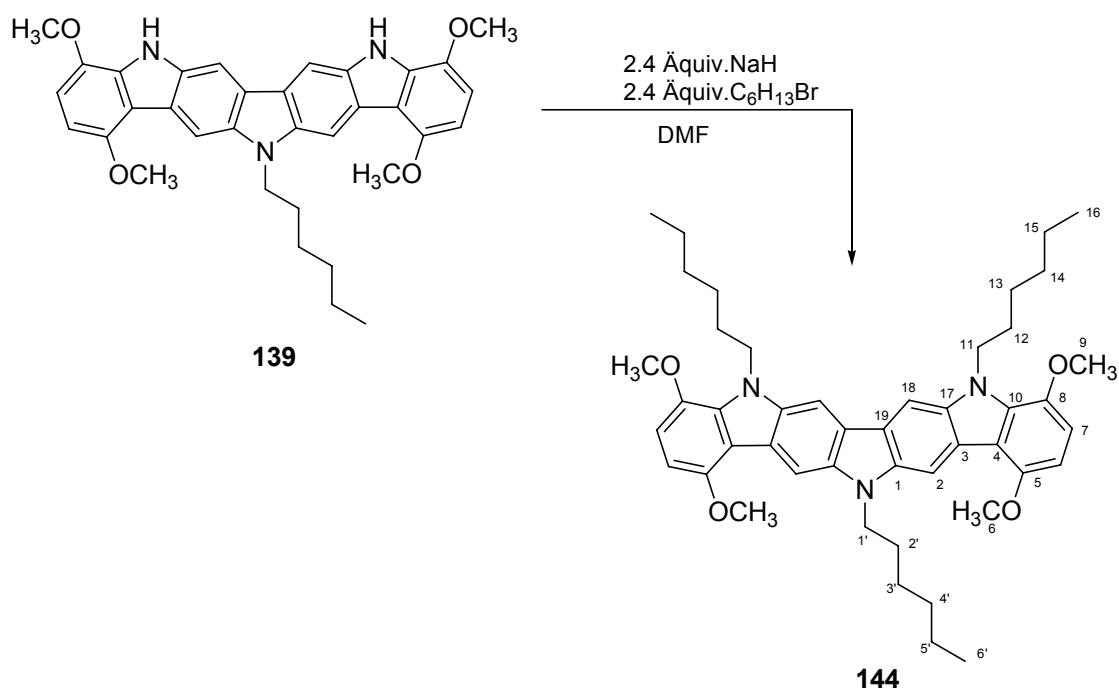
$\tilde{\nu}$  = 3047 (m), 2955 (s), 2916 (s), 2853 (s), 1910 (w), 1876 (w), 1791 (w), 1607 (m), 1523 (m), 1456 (s), 1396 (m), 1369 (m), 1336 (m), 1326 (m), 1299 (m), 1279 (s), 1253 (m), 1204 (w), 1172 (w), 1155 (m), 1121 (m), 1090 (m), 1067 (m), 1036 (m), 1019 (m), 990 (m).

**MS (FD):**

$m/z$  = 624  $[\text{M}]^+$ .

**EM (ES+):**

ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_2^+$ : 625.4733; gef.: 625.4735  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**5.3.4.4 5,8,14-Trihexyl-1,4,9,12-tetramethoxy-diindolo[3,2-*b*;2',3'-*h*]carbazol 144**

**Arbeitsvorschrift:**

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 5,8-Dihydro-1,4,9,12-tetramethoxy-14-hexyl-diindolo[3,2-*b*;2'3'-*h*]carbazol **139** (100 mg, 0.18 mmol), 1-Bromhexan (73 mg, 0.44 mmol) und Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) (18 mg, 0.44 mmol) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und unter Rückfluss für 18-20 h erhitzt.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und dann dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und dann mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)) gereinigt.

**Ausbeute:** 59 mg (0.08 mmol, 45 %) gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 157 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.36 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 9/1 (v/v)).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.27 (s, 2H), 8.08 (s, 2H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2H), 6.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2H), 4.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 4H, -NCH<sub>2</sub>), 4.50 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, -NCH<sub>2</sub>), 4.11 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 2.06-1.99 (m, 2H), 1.97-1.89 (m, 4H), 1.53-1.24 (m, 18H), 0.91-0.86 (m, 9H).

**<sup>13</sup>C NMR:**

<sup>13</sup>C NMR Daten für diese Verbindung konnten auf Grund von Zersetzung durch Oxidation bei benötigter längerer Messzeit nicht erhalten werden.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 2923 (s), 2852 (s), 2362 (w), 2349 (w), 2336 (w), 2324 (w), 1728 (m), 1593 (m), 1512 (s), 1499 (s), 1465 (s), 1424 (m), 1369 (m), 1340 (w), 1317 (m), 1261 (s), 1250 (m), 1222 (s), 1188 (w), 1169 (m), 1142 (m), 1107 (s), 1065 (w), 1053 (w), 1024 (s), 928 (m).

**MS (FD):**

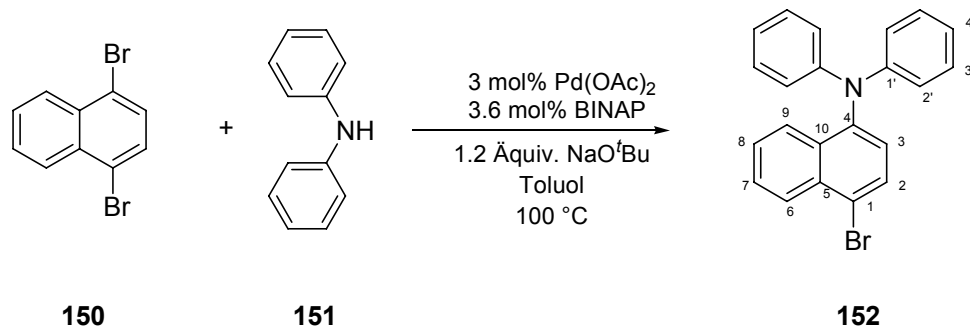
$m/z$  = 717 [M]<sup>+</sup>.

**EM (ES+):**

ber. für C<sub>46</sub>H<sub>69</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: 718.4584; gef.: 718.4501 [M+H]<sup>+</sup>.

### 5.3.5 Arylaminierungen

#### 5.3.5.1 1-(*N,N*-Diphenylamino)-4-brom-naphthalin **152**



#### Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgende Reaktion wird bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgasatmosphäre in trockenem Toluol durchgeführt.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss löst man das Dibromnaphthalin **150** (2 g, 7 mmol), Diphenylamin **151** (1.18 g, 7 mmol) und Natrium-*tert*-butoxid (807 mg, 8.4 mmol) in trockenem Toluol, fügt Palladiumacetat (47 mg, 0.21 mmol) und BINAP (157 mg, 0.25 mmol) hinzu und erhitzt die Reaktionsmischung auf 100 °C.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle, 18 h) wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über eine Schicht Kieselgel filtriert, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Petrolether).

**Ausbeute:** 1.35 g (3.6 mmol, 52 %), weißlicher Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 97-99 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.6 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 20/1 (v/v))

#### <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 8.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H), 7.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H), 7.57-7.53 (m, 1H), 7.40-1.36 (m, 1H), 7.19-1.14 (m, 5H), 7.00-6.97 (m, 4H), 6.95-6.91 (m, 2H).

#### <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 148.2 (s), 143.7 (s), 133.4 (s), 132.4 (s), 130.4 (d), 129.2 (d), 127.7 (d), 127.6 (d), 127.2 (d), 124.8 (d), 122.0 (d, 3 Signale), 120.3 (s).

**IR (ATR):**

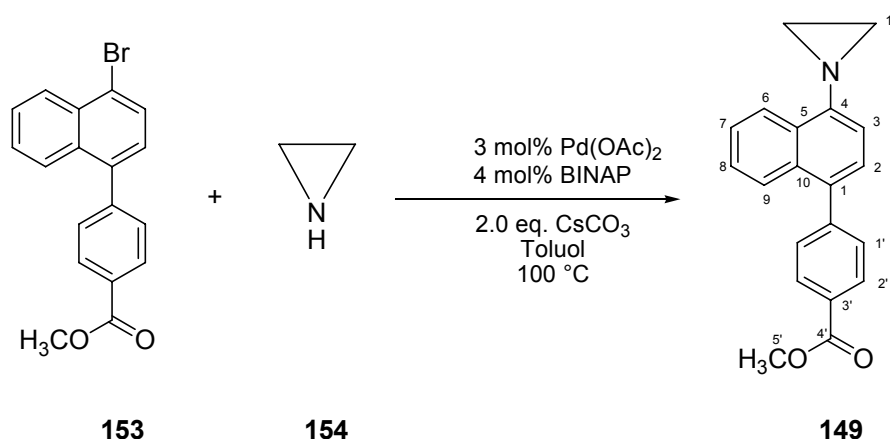
$\tilde{\nu}$  = 3054 (m), 2354 (w), 1935 (w), 1742 (w), 1692 (w), 1585 (s), 1487 (s), 1449 (m), 1417 (m), 1375 (s), 1331 (m), 1270 (s), 1202 (m), 1153 (m), 1117 (m), 1075 (m), 1054 (m), 1024 (m), 935 (m), 858 (w), 835 (m).

**MS (FD):**

$m/z$  = 373  $[M]^+$ .

**EM (ES+):**

ber. für  $C_{22}H_{17}BrN$ : 374.0544; gef.: 374.0561  $[M+H]^+$ .

**5.3.5.2 4-(1-(Aziridin-1-yl)naphthalin-4-yl)-benzoesäuremethylester 149****Arbeitsvorschrift:**

Die nachfolgende Reaktion wird bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgasatmosphäre in trockenem Toluol durchgeführt.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss löst man Verbindung **153** (200 mg, 0.59 mmol), Palladiumacetat (4 mg, 0.018 mmol), BINAP (15 mg, 0.024 mmol) und Cäsiumcarbonat (385 mg, 1.18 mmol) in trockenem Toluol und versetzt diese Reaktionsmischung mit Aziridin **154** (51 mg, 1.18 mmol). Dann erhitzt man auf 100 °C.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle, 22 h) gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser und extrahiert dreimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden dann über eine Schicht Kieselgel filtriert, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der

Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 1/1 (v/v)) gereinigt.

**Ausbeute:** 44 mg (0.15 mmol, 25 %), beiger Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 131-133 °C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (Kieselgel; Petrolether/Essigsäureethylester 1/1 (v/v))

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 8.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H), 8.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H), 7.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H), 7.57-7.53 (m, 1H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H), 7.47-7.43 (m, 1H), 7.28 (d, 7.6 Hz, 1H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H, 5'-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 167.1 (s), 150.3 (s), 145.7 (s), 133.9 (s), 131.8 (s), 130.2 (d), 129.5 (d), 128.7 (s), 128.4 (s), 126.9 (d), 126.5 (d), 126.1 (d), 125.5 (d), 123.1 (d), 114.2 (d), 52.1 (d), 28.5 (t).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 2995 (w), 2952 (w), 2885 (w), 1945 (w), 1738 (m), 1705 (s), 1604 (m), 1577 (m), 1511 (m), 1456 (m), 1436 (m), 1424 (w), 1401 (w), 1388 (m), 1364 (w), 1327 (w), 1303 (w), 1277 (m), 1189 (w), 1173 (w), 1111 (w), 1099 (m), 1048 (w), 1012 (w), 958 (w).

**MS (FD):**

$m/z$  = 303 [M]<sup>+</sup>.

**EM (ES+):**

ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 304.1338; gef.: 304.1346 [M+H]<sup>+</sup>.

## 5.4 Photophysikalische Untersuchungen

### 5.4.1 UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen

#### 5.4.1.1 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung 133

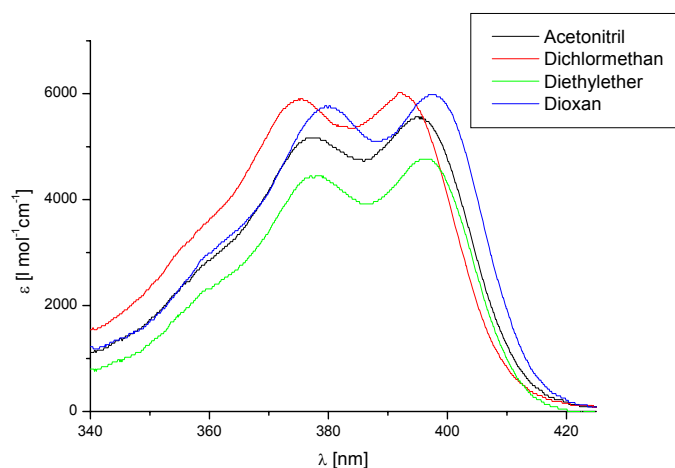


Abb. 5.1: UV/Vis-Spektren von Verbindung **133** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **133**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max1}}$ [nm]	$\epsilon_1$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{max2}}$ [nm]	$\epsilon_2$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
Acetonitril	377.2	5165	395.1	5565
Dichlormethan	375.4	5909	392.0	6022
Diethylether	378.5	4452	396.1	4363
1,4-Dioxan	380.3	5773	397.8	5984

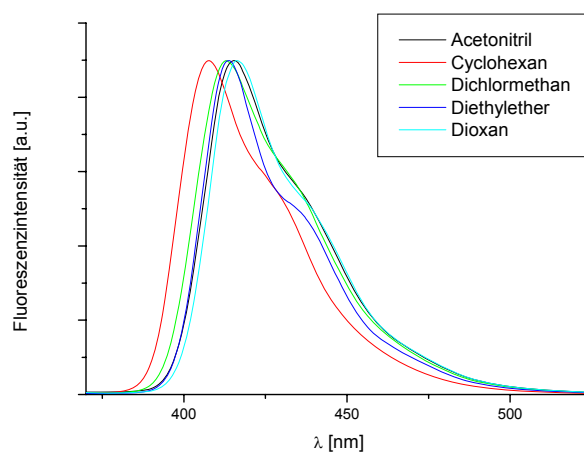
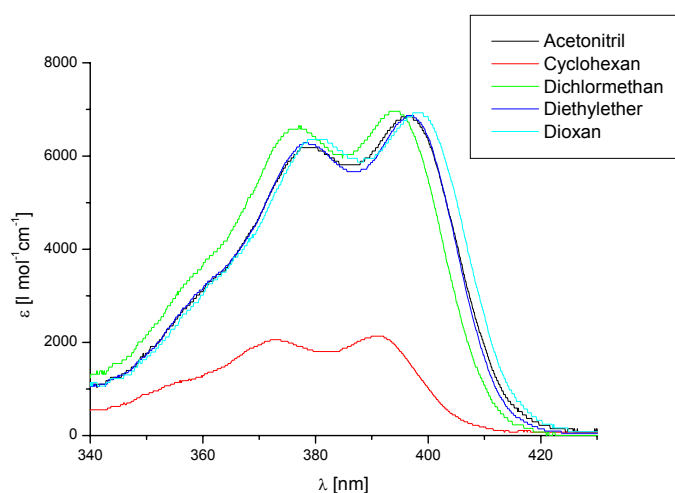


Abb. 5.2: Fluoreszenzspektren von Verbindung **133** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{\text{EX}} = 326$  nm.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **133**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]
Acetonitril	415
Cyclohexan	407.5
Dichlormethan	413
Diethylether	414
1,4-Dioxan	416

#### 5.4.1.2 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung **134**

Abb. 5.3: UV/Vis-Spektren von Verbindung **134** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.Tabelle 5.3: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **134**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\varepsilon_1$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max 21}$ [nm]	$\varepsilon_2$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Acetonitril	378.4	6181	396.3	6843
Cyclohexan	373.4	2060	390.7	2134
Dichlormethan	377.1	6651	393.8	6961
Diethylether	378.2	6292	396.7	6532
1,4-Dioxan	380.5	6357	397.9	6927

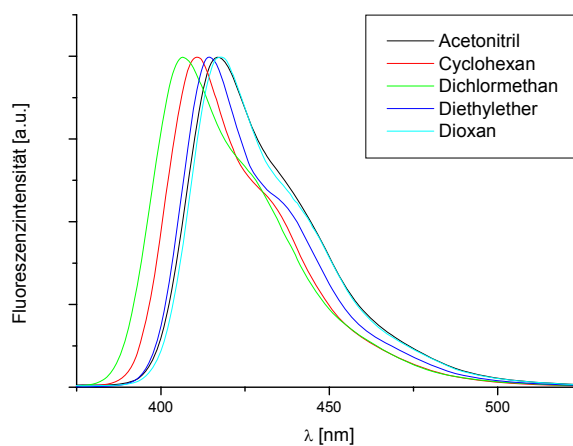


Abb. 5.4: Fluoreszenzspektren von Verbindung **134** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{\text{EX}} = 326$  nm.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **134**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]
Acetonitril	417
Cyclohexan	410.5
Dichlormethan	406.5
Diethylether	414.5
1,4-Dioxan	418.5

### 5.4.1.3 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung 139

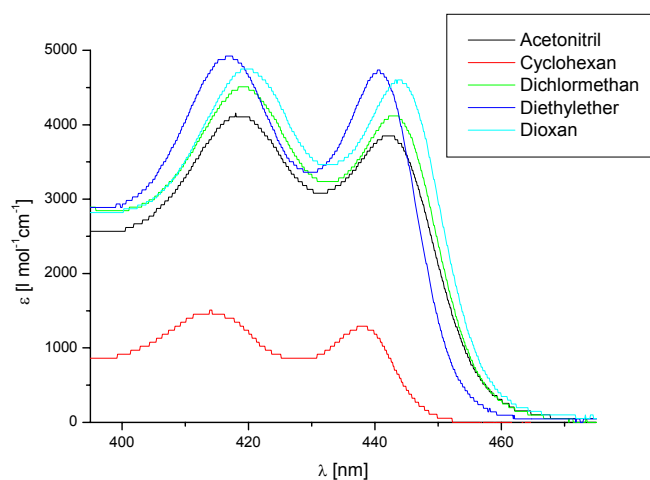
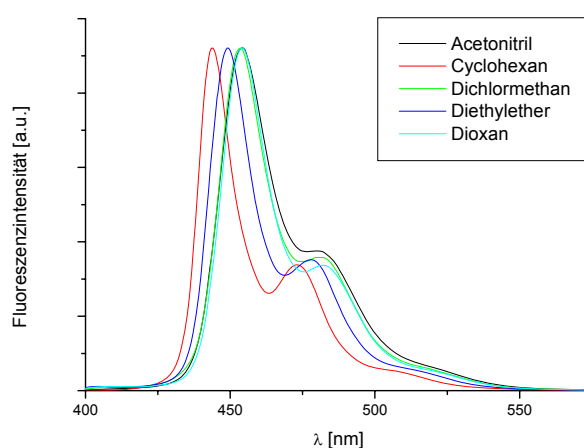


Abb. 5.5: UV/Vis-Spektren von Verbindung **139** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.

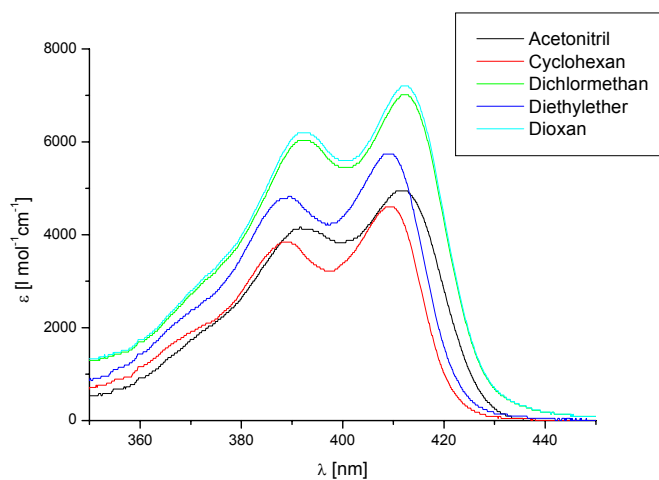
Tabelle 5.5: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **139**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\varepsilon_1$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max 21}$ [nm]	$\varepsilon_2$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Acetonitril	418.3	4107	442.3	3850
Cyclohexan	413.9	1508	438.0	1292
Dichlormethan	418.6	4512	442.9	4119
Diethylether	417.3	4924	440.7	4735
1,4-Dioxan	420.1	4750	443.9	4602

Abb. 5.6: Fluoreszenzspektren von Verbindung **139** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{EX} = 377$  nm.Tabelle 5.6: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **139**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]
Acetonitril	454
Cyclohexan	444
Dichlormethan	453.5
Diethylether	449
1,4-Dioxan	454

## 5.4.1.4 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung 141

Abb. 5.7: UV/Vis-Spektren von Verbindung **141** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.Tabelle 5.7: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **141**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\varepsilon_1$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\max 2}$ [nm]	$\varepsilon_2$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
Acetonitril	391.5	4169	411.3	4944
Cyclohexan	388.8	3843	409.6	4602
Dichlormethan	392.8	6032	412.3	7015
Diethylether	389.7	4828	408.9	5736
1,4-Dioxan	393.0	6196	412.2	7205

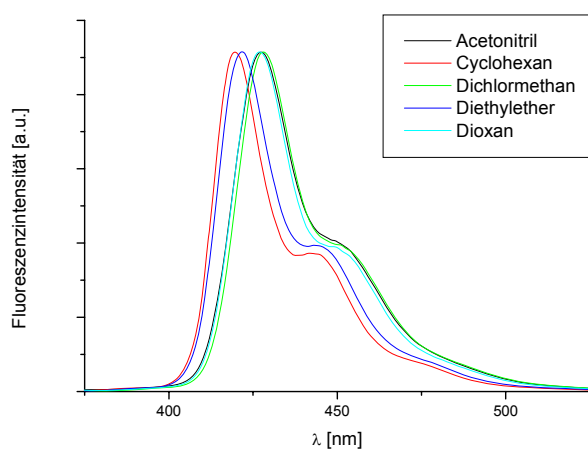
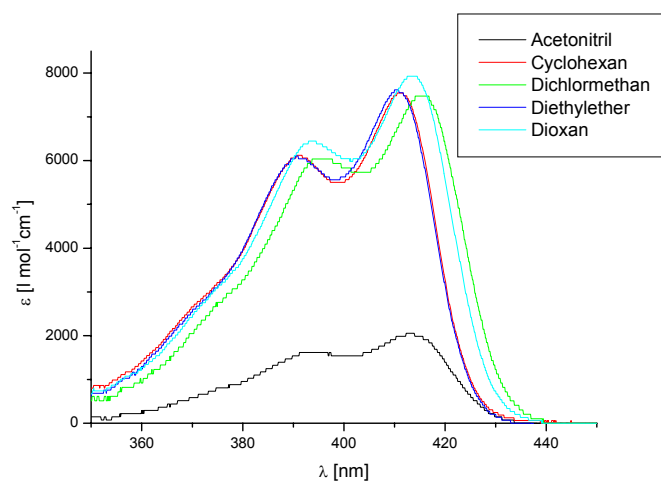
Abb. 5.8: Fluoreszenzspektren von Verbindung **141** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{\text{EX}} = 331$  nm.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **141**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]
Acetonitril	428
Cyclohexan	419.5
Dichlormethan	428
Diethylether	421.5
1,4-Dioxan	427

5.4.1.5 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung **143**Abb. 5.9: UV/Vis-Spektren von Verbindung **143** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.Tabelle 5.9: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **143**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\varepsilon_1$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\max 21}$ [nm]	$\varepsilon_2$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
Acetonitril	392.7	1616	412.8	2057
Cyclohexan	390.8	6122	411.2	7545
Dichlormethan	395.1	6039	415.4	7472
Diethylether	390.6	6108	410.3	7618
1,4-Dioxan	393.7	6447	413.6	7925

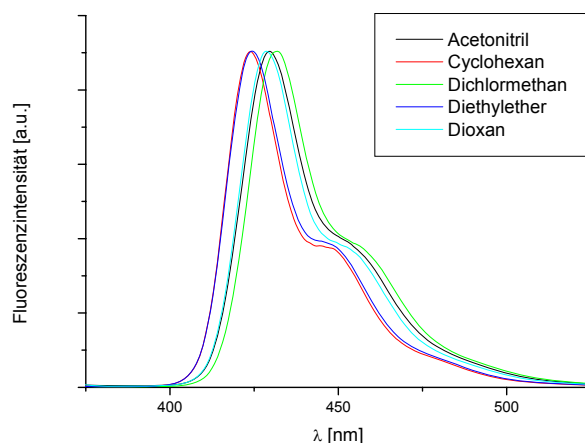


Abb. 5.10: Fluoreszenzspektren von Verbindung **143** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{EX} = 332$  nm.

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **143**.

Lösungsmittel	$\lambda_{max}$ [nm]
Acetonitril	429.5
Cyclohexan	424
Dichlormethan	432
Diethylether	424.5
1,4-Dioxan	428.5

#### 5.4.1.6 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung 144

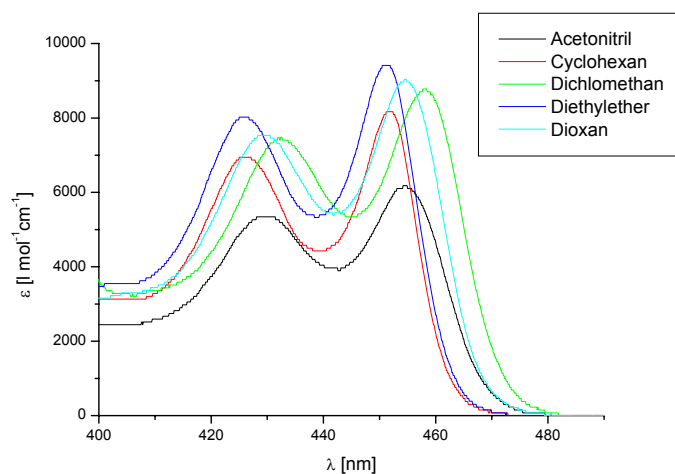
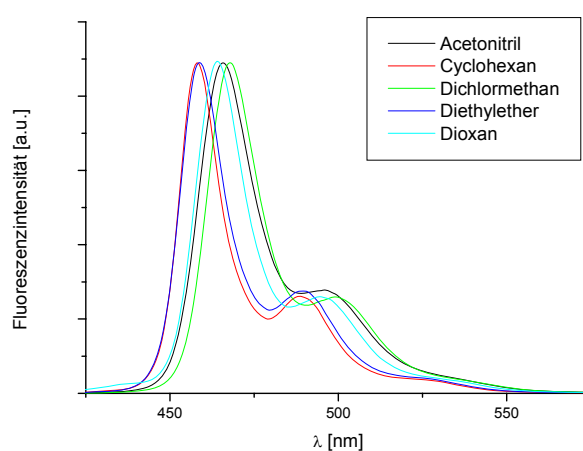


Abb. 5.11: UV/Vis-Spektren von Verbindung **144** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.

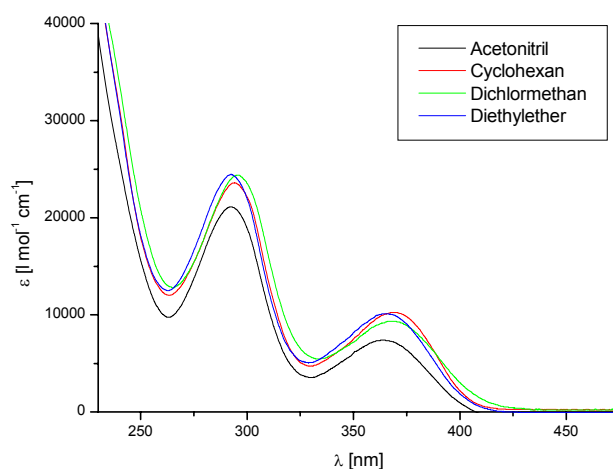
Tabelle 5.11: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **144**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\varepsilon_1$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max 21}$ [nm]	$\varepsilon_2$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Acetonitril	429.4	5344	454.5	6183
Cyclohexan	426.5	6947	451.7	8168
Dichlormethan	432.0	7481	458.1	8779
Diethylether	426.0	8025	451.4	9416
1,4-Dioxan	429.7	7532	454.6	9039

Abb. 5.12: Fluoreszenzspektren von Verbindung **144** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{\text{EX}} = 386$  nm.Tabelle 5.12: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **144**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]
Acetonitril	466
Cyclohexan	458
Dichlormethan	468
Diethylether	459
1,4-Dioxan	463.5

## 5.4.1.7 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung 148

Abb. 5.13: UV/Vis-Spektren von Verbindung **148** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.Tabelle 5.13: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **148**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\varepsilon_1$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\max 2}$ [nm]	$\varepsilon_2$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
Acetonitril	292.4	21108	363.6	7409
Cyclohexan	294.1	23619	370.3	10225
Dichlormethan	295.5	24381	369.7	9316
Diethylether	292.4	24463	365.6	10085

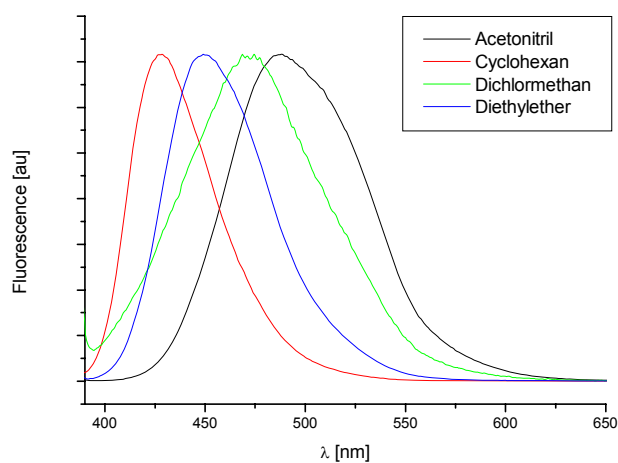
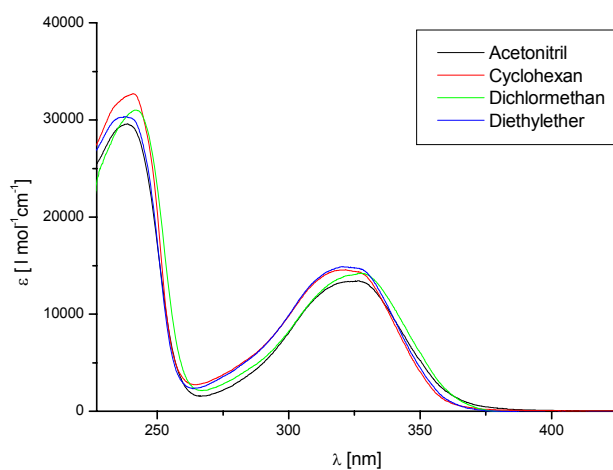
Abb. 5.14: Fluoreszenzspektren von Verbindung **148** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{\text{EX}} = 247$  nm.

Tabelle 5.14: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **148**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]
Acetonitril	488.5
Cyclohexan	428.5
Dichlormethan	468.5
Diethylether	449

### 5.4.1.8 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung **149**

Abb. 5.15: UV/Vis-Spektren von Verbindung **149** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln.Tabelle 5.15: Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie von Verbindung **149**.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\epsilon_1$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max 2}$ [nm]	$\epsilon_2$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Acetonitril	238.6	29584	326.3	13418
Cyclohexan	240.8	32737	321.6	14582
Dichlormethan	242.1	31017	327.1	14199
Diethylether	238.1	30326	320.4	14877

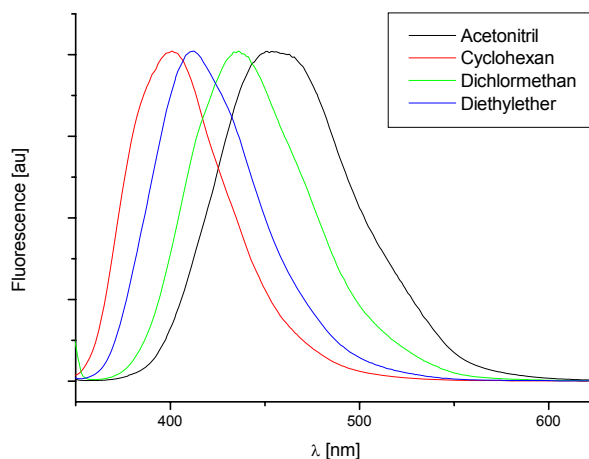


Abb. 5.16: Fluoreszenzspektrn von Verbindung **149** bei  $T = 298$  K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge:  $\lambda_{EX} = 305$  nm.

Tabelle 4.16: Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung **149**.

Lösungsmittel	$\lambda_{max}$ [nm]
Acetonitril	451
Cyclohexan	401
Dichlormethan	436
Diethylether	412

#### 5.4.2 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten

Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde die Vergleichsmethode nach *Williams* herangezogen.<sup>[109]</sup> Als Fluoreszenzstandard ist Chininsulfat in 0.1 M Schwefelsäure verwendet worden.<sup>[110]</sup>

Die Messungen der verschiedenen Verbindungen ergaben die in den folgenden Abbildungen gezeigten Ausgleichsgraden:

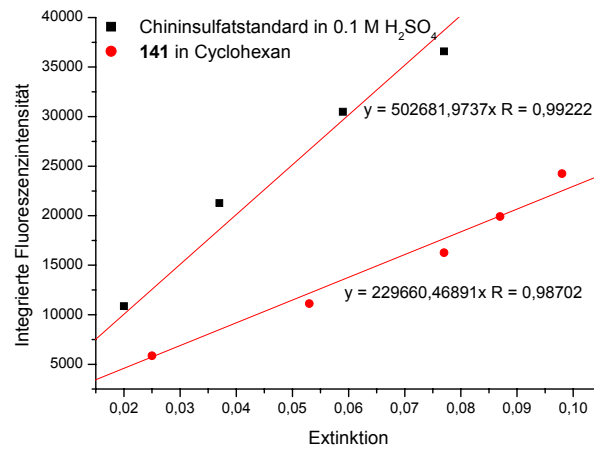


Abb. 5.17: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Indolocarbazol **141** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **141** bestimmt werden.

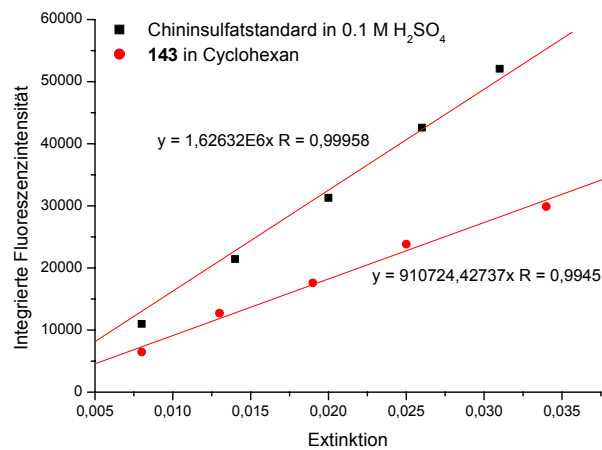


Abb. 5.18: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Indolocarbazol **143** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **143** bestimmt werden.

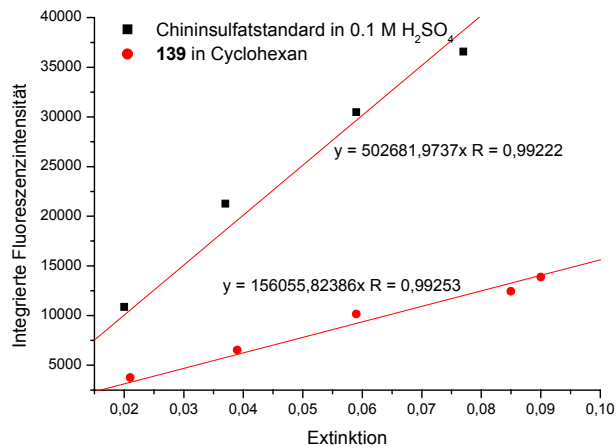


Abb. 5.19: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Indolocarbazol **139** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **139** bestimmt werden.

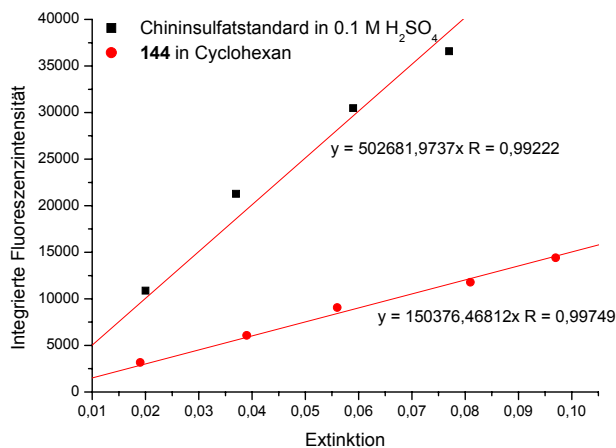


Abb. 5.20: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Indolocarbazol **144** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **144** bestimmt werden.

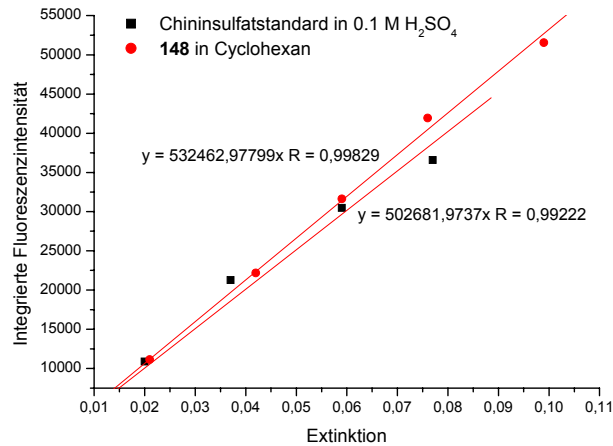


Abb. 5.21: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Indolocarbazol **148** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **148** bestimmt werden.

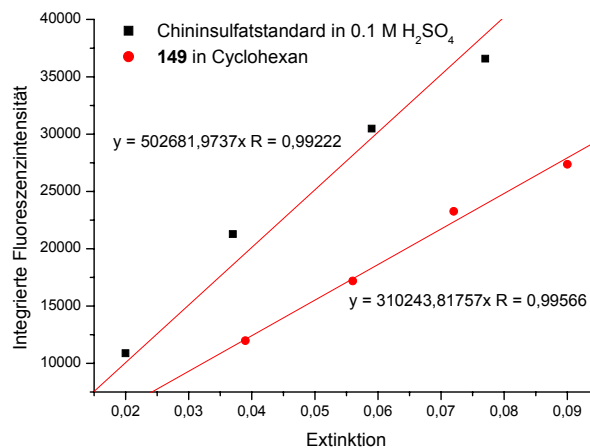


Abb. 5.22: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Indolocarbazol **149** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **149** bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten der verschiedenen Verbindungen wird die folgende Gleichung herangezogen:

$$\phi_x = \phi_{CS} \left( \frac{m_x}{m_{CS}} \right) \left( \frac{n_{C_6H_{12}}^2}{n_{0,1MH_2SO_4}^2} \right) \quad (\text{Gleichung 5.1})$$

Hierbei ist  $\phi_{CS}$  die Quantenausbeute des Chininsulfatstandards in 0.1 M Schwefelsäure,  $m_x$  die Geradensteigung der gemessenen Verbindung,  $m_{CS}$  die Geradensteigung des Chininsulfatstandards und  $n$  die Brechungsindices der jeweiligen Lösungsmittel. Damit ergaben sich für die gemessenen Verbindungen die in Tabelle 4.17 aufgetragenen Quantenausbeuten.

Tabelle 5.17: Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi_F$  der oben genannten Verbindungen. Die Messung erfolgte mit Chininsulfat in 0.1 M Schwefelsäure als Standard.<sup>[110]</sup>

Verbindung	$\phi_F$ in Cyclohexan
<b>141</b>	0.282
<b>143</b>	0.346
<b>139</b>	0.192
<b>144</b>	0.185
<b>148</b>	0.654
<b>149</b>	0.381

### 5.4.3 Elektrooptische Absorptionsmessungen<sup>[111]</sup>

#### 5.4.3.1 Durchführung der elektrooptische Absorptionsmessungen

Zur Durchführung der elektrooptischen Absorptionsmessungen wird eine von Baumann entwickelte Apparatur verwendet.<sup>[114,126,127]</sup> Der schematische Aufbau dieser Apparatur ist in Abbildung 5.23 gezeigt.

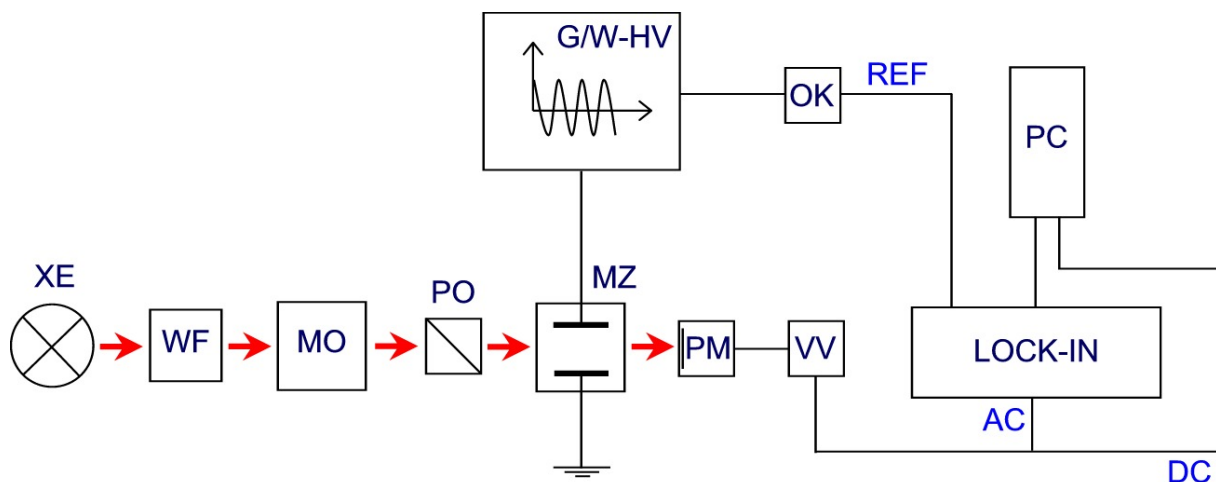


Abb. 5.23: Schematischer Aufbau der Apparatur für elektrooptische Absorptionsmessungen.

Im Prinzip entspricht die EOAM-Apparatur einem Spektrometer, bei dem an die Messzelle eine definierte Hochspannung angelegt werden kann. Als Lichtquelle kommt eine 450 W Xenon-Hochdruck-Entladungslampe (XE) zum Einsatz. Das Licht fällt durch einen Wärmefilter (WF) und anschließend durch einen Monochromator (MO). Der Wärmefilter dient zum Schutz des Monochromators. Mit dem Monochromator kann während der Messung die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes eingestellt werden. Der Polarisator (PO) dient anschließend zur Erzeugung von linear polarisiertem Licht, welches in einem Winkel von  $0^\circ$  beziehungsweise  $90^\circ$  zum angelegten elektrischen Feld polarisiert werden kann. Das so eingestrahltete Licht tritt durch die Messzelle (MZ) mit den beiden Elektroden und wird schließlich von der Photokathode eines Photomultipliers (PM) registriert. Das elektrische Feld wird durch eine Gleich-/Wechsel-Hochspannungsquelle (G/W-HV) erzeugt. Der Photomultiplier wandelt das detektierte Licht in ein Spannungssignal um, welches durch einen Vorverstärker (VV) in ein moduliertes und ein unmoduliertes Spannungssignal aufgeteilt wird. Während das Gleichspannungssignal (DC) ein dem Eingangssignal proportionales Ausgangssignal  $P_0$  liefert, wird das Wechselspannungssignal (AC) als Eingangssignal für den Lock-In-Verstärker (Lock-In) verwendet. Der Lock-In-Verstärker kann dann durch Vorgabe eines Referenzsignals (REF) aus einem Hintergrundrauschen ein Signal herausfiltern und dieses dann verstärken. Dieses modulierte Ausgangssignal  $P_\omega$  des Lock-In-Verstärkers wird dann ebenso wie das Signal  $P_0$  dem Computer (PC) zugeführt. Hier wird schließlich der Quotient aus moduliertem Signal  $P_\omega$  und Gleichspannungssignal  $P_0$  ermittelt und graphisch ausgegeben (Gleichung 5.2).

$$S(\chi, \tilde{\nu}) = \frac{P_\omega(\chi, \tilde{\nu})}{P_0(\chi, \tilde{\nu})} \quad (\text{Gleichung 5.2})$$

Um daraus die Messwerte  $L(\chi, \tilde{\nu})$  zu erhalten, ist weiterhin die Kalibrierkonstante  $C$  der verwendeten Messzelle zu bestimmen. Diese erhält man durch eine Kalibriermessung mit der Eichsubstanz *p*-Amino-*p'*-nitrobiphenyl, für die die  $L$ -Werte bei verschiedenen Wellenlängen bekannt sind. Für die elektrooptische Messgröße  $L(\chi, \tilde{\nu})$  gilt dann die folgende Bestimmungsgleichung (Gleichung 4.3):

$$L(\chi, \tilde{\nu}) = \frac{CP_\omega(\chi, \tilde{\nu})}{E(\tilde{\nu})P_0U_{DC}U_{AC}} \quad (\text{Gleichung 5.3})$$

$E(\tilde{\nu})$  ist die Extinktion der Lösung,  $U_{DC}$  und  $U_{AC}$  sind die angelegte Gleichspannung beziehungsweise die Amplitude der angelegten Wechselspannung.

Bei der elektrooptischen Absorptionsmessung sind Cyclohexan und 1,4-Dioxan von Acros Organics verwendet worden, deren Wassergehalt unter 50 ppm lag. Die Messungen sind bei 298 K durchgeführt worden, wobei ein Thermostat die entsprechende Temperatur der Messzelle gewährleistete. Die angelegte Gleich- und Wechselspannung wird bei Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel auf  $U_{DC} = U_{AC} = 16000$  V und bei Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel auf  $U_{DC} = U_{AC} = 18000$  V eingestellt.

Die Messgröße  $L(\chi, \tilde{\nu})$  wird für zwei Werte des Polarisationswinkels  $\chi$  ( $\chi = 0^\circ$  und  $\chi = 90^\circ$ ) ermittelt. Die Messung erstreckt sich hierbei auf einen Wellenlängenbereich über der ersten Absorptionsbande des Absorptionsspektrums. Die elektrooptischen Koeffizienten und deren Standardabweichungen werden dann aus den experimentell ermittelten  $L$ -Werten durch multilineare Regression mit dem Programm SYSTAT V7.0 gemäß Gleichung 3.7 ermittelt.

#### 5.4.3.2 Messdaten von Indolocarbazol 141

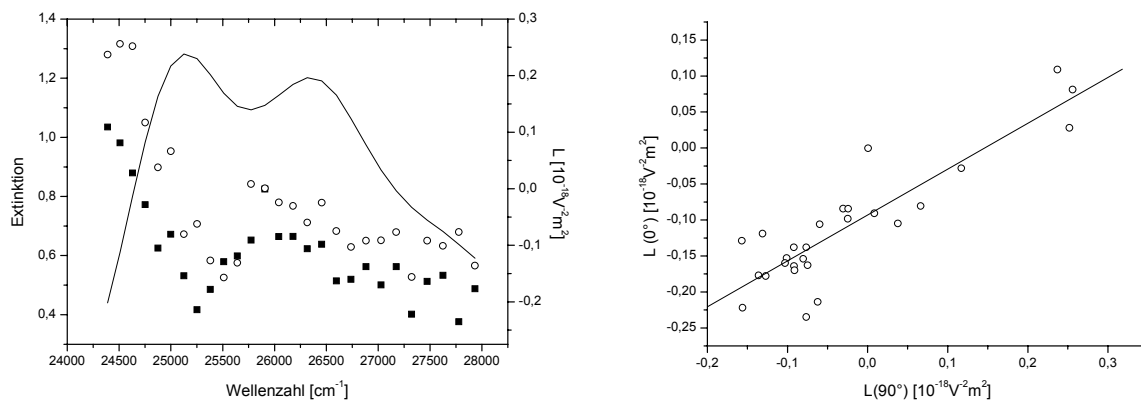


Abb. 5.24: Links: Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (■-  $\chi = 0^\circ$ , ○-  $\chi = 90^\circ$ ) von **141** in 1,4-Dioxan bei  $T = 298$  K. Rechts: Auftragung der Werte  $L(\tilde{\nu}, \chi = 0^\circ)$  gegen  $L(\tilde{\nu}, \chi = 90^\circ)$  von **141** in 1,4-Dioxan bei  $T = 298$  K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.18: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **141** bei  $T = 298$  K.

Größe	in 1,4-Dioxan <sup>a</sup>
$D [10^{-20} \text{ V}^2\text{m}^2]$	- 5.85
$E [10^{-20} \text{ V}^2\text{m}^2]$	- 55.53
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2]$	80.18
$G [10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2]$	32.21
$\mu_g [10^{-30} \text{ Cm}]$	$3.1 \pm 0.3$
$\Delta^a \mu [10^{-30} \text{ Cm}]$	$5.6 \pm 1.3$
$\mu_a^{\text{FC}} [10^{-30} \text{ Cm}]$	$8.8 \pm 1.0$

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen  $L$ -Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

<sup>a</sup> Messbereich 358 – 410 nm

### 5.4.3.3 Messdaten von Indolocarbazol 143

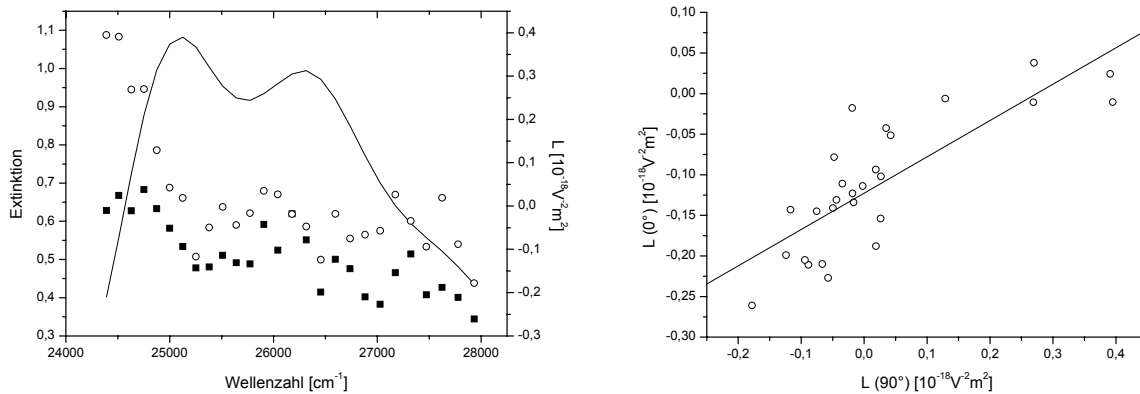


Abb. 5.25: Links: Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ( $\blacksquare$ -  $\chi = 0^\circ$ ,  $\circ$ -  $\chi = 90^\circ$ ) von **143** in 1,4-Dioxan bei  $T = 298$  K. Rechts: Auftragung der Werte  $L(\tilde{\nu}, \chi = 0^\circ)$  gegen  $L(\tilde{\nu}, \chi = 90^\circ)$  von **143** in 1,4-Dioxan bei  $T = 298$  K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.19: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **143** bei  $T = 298$  K.

Größe	in 1,4-Dioxan <sup>a</sup>
$D [10^{-20} \text{ V}^2\text{m}^2]$	- 2.96
$E [10^{-20} \text{ V}^2\text{m}^2]$	- 89.58
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2]$	77.64
$G [10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2]$	40.04
$\mu_g [10^{-30} \text{ Cm}]$	$3.6 \pm 0.3$
$\Delta^a \mu [10^{-30} \text{ Cm}]$	$4.8 \pm 0.7$
$\mu_a^{\text{FC}} [10^{-30} \text{ Cm}]$	$8.4 \pm 0.7$

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen  $L$ -Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

<sup>a</sup> Messbereich 358 – 410 nm

## 5.5 Elektrochemische Untersuchungen

### 5.5.1 Cyclovoltammetrische Messungen

#### 5.5.1.1 Cyclovoltammogramme von Verbindung **141**

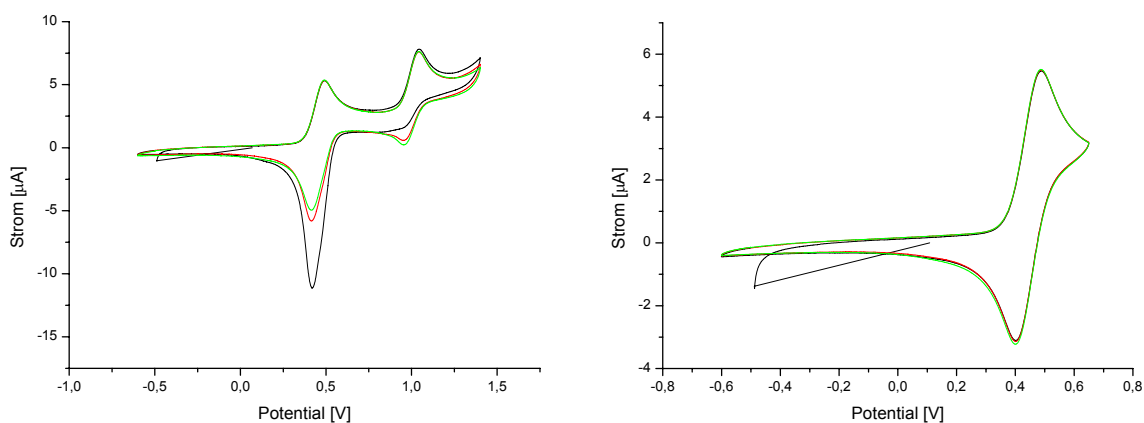


Abb. 5.26: Cyclovoltammogramme von Indolocarbazol **141** in Dichlormethan, Leitelektrolyt  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; gemessen wurden jeweils drei Cyclen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Reversibles Oxidationspotential bei  $0.49 \text{ V}$ , quasireversibles Oxidationspotential bei  $1.04 \text{ V}$ .

### 5.5.1.2 Cyclovoltammogramm von Verbindung 143

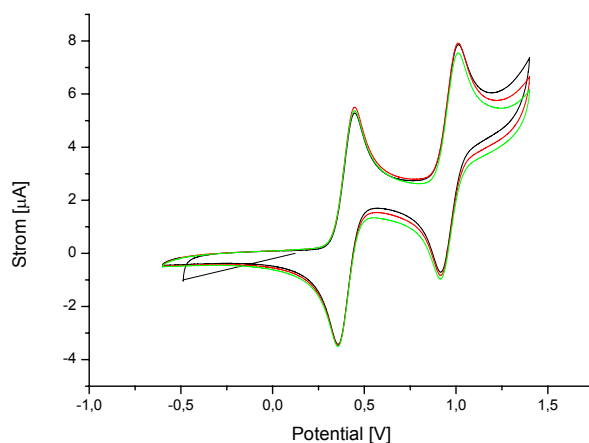


Abb. 5.27: Cyclovoltammogramme von Indolocarbazol **143** in Dichlormethan, Leitelektrolyt  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; gemessen wurden jeweils drei Cyclen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Reversible Oxidationspotentiale bei 0.44 V und 1.01 V.

### 5.5.1.3 Cyclovoltammogramm von Verbindung 144

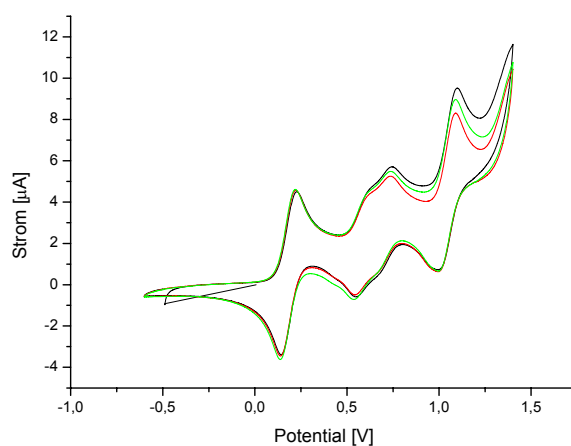


Abb. 5.28: Cyclovoltammogramme von Indolocarbazol **144** in Dichlormethan, Leitelektrolyt  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; gemessen wurden jeweils drei Cyclen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Reversible Oxidationspotentiale bei 0.23 V, 0.74 V und 1.09V.

## 5.6 Differentialkalorimetrie (DSC)

### 5.6.1 DSC Spektrum von Indolocarbazol 141

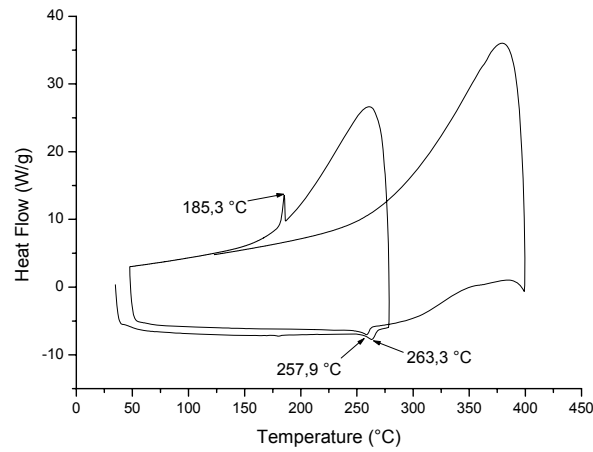


Abb. 5.29: DSC Spektrum von **140** gemessen mit einer Heizrate von 10 °C/min.

### 5.6.2 DSC Spektrum von Indolocarbazol 143

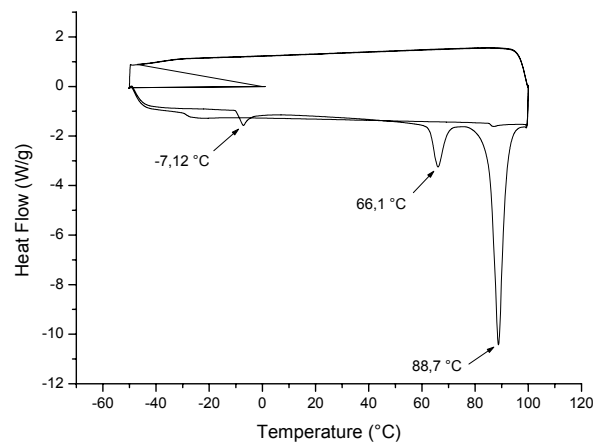


Abb. 5.30: DSC Spektrum von **143** gemessen mit einer Heizrate von 5 °C/min.

### 5.6.3 DSC Spektrum von Indolcarbazol 144

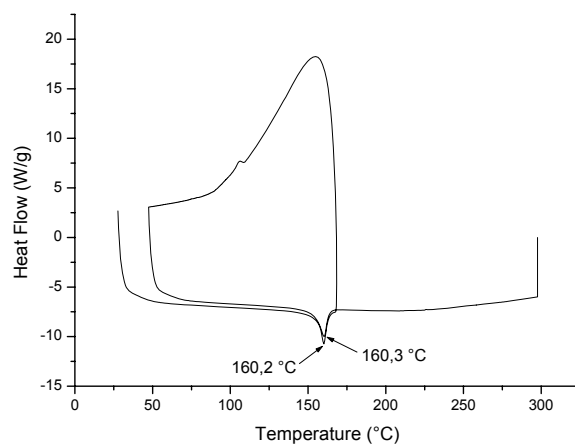


Abb. 5.31: DSC Spektrum von **144** gemessen mit einer Heizrate von 5 °C/min.

## Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [3] D. Z. Garbuzov, V. Bulović, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 433-437.
- [4] Y. Tian, Z. Gan, Z. Zhou, D. W. Lynch, J. Shinar, J. Kang, Q.-H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 143504/1-143504/3.
- [5] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416-443.
- [6] H. Tetsuka, T. Ebina, T. Tsunoda, H. Nanjo, F. Mizukami, *Nanotechnologie* **2007**, *18*, 355701-355701.
- [7] J. Greener, K. C. Ng, K. M. Vaeth, T. M. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3534-3542.
- [8] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210-1212.
- [9] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- [10] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4543-4556.
- [11] M. M. Ling, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4824-4840.
- [12] J. E. Anthony, *Chem. Reviews* **2006**, *106*, 5028-5048.
- [13] H. E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 671-678.
- [14] A. R. Brown, C. P. Jarret, D. M. Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37-55.
- [15] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *5*, 365-377.
- [16] J. Morgado, L. Alcácer, M. A. Esteves, N. Pires, B. Gigante, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7697-7700.
- [17] J.-H. Pan, Y.-M. Chou, H.-L. Chiu, B.-C. Wang, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 743-753.
- [18] H. Monobe, Y. Shimizu, S. Okamoto, H. Enomoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, *476*, 31[277]-41[287].
- [19] T. Tsutsui, E.-I. Aminaka, Y. Fujita, Y. Hamada, S. Saito, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4157-4162.
- [20] S. S. Oh, J. H. Park, S. W. Kim, B. Park, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 074503/1-074503/5.
- [21] M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, *2*, 76-86.
- [22] H. Tang, R. S. Donnan, T. Kreouzis, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 202101/1-202101/3.
- [23] K.-M. Yeh, Y. Chen, *Organic Electronics* **2008**, *9*, 45-50.
- [24] Y.-Z. Lee, X. Chen, S.-A. Chen, P.-K. Wei, W.-S. Fann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296-2307.

- 
- [25] S.-H. Chen, A.-C. Su, Y.-F. Huang, C.-H. Su, G.-Y. Peng, S.-A. Chen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4229-4232.
- [26] R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 1302-1331.
- [27] D. A. Da Silva Filho, E.-G. Kim, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1072-1076.
- [28] V. Podzorov, E. Menard, A. Borrisov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 086602/1-086602/4.
- [29] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4497-4508.
- [30] J. Locklin, M. E. Roberts, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *J. Macromol. Sci.: Polym. Rev.* **2006**, *46*, 79-101.
- [31] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325.
- [32] Y.-L. Wu, J.-J. Lin, C.-M. Ma, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 730-733.
- [33] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 664-672.
- [34] P. de la Cruz, N. Martin, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F. H. Cano, A. Gonzáles, J. M. Pingarron, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6192-6198.
- [35] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, *11*, 1310-
- [36] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917-923.
- [37] B. Wex, B. R. Kaafarani, R. Schroeder, L. A. Majewski, P. Burckel, M. Grell, D. C. Neckers, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1121-1124.
- [38] W. J. Bailey, C.-W. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 992-993.
- [39] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612-9613.
- [40] H. Sirringhaus, R. H. Friend, C. Wang, J. Leuninger, K. Müllen, *J. Chem. Mater.* **1999**, *9*, 2095-2101.
- [41] X. Zhang, A. P. Côté, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502-10503.
- [42] M. M. Payne, S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3325-3328.
- [43] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.
- [44] K. Y. Lwa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-486.
- [45] G. Casalbore-Miceli, A. Degli Eposti, V. Fattori, G. Marconi, C. Sabatini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3092-3096.
- [46] Y. Wu, Y. Li, S. Gardner, B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 614-618.
- [47] Y. Li, Y. Wu, S. Gardner, B. S. Ong, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 849-853.

- [48] N.-X. Hu, S. Xie, Z. Popovic, B. Ong, A.-M. Hor, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5097-5098.
- [49] S. Wakim, J. Bouchard, M. Simard, N. Drolet, Y. Tao, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4386-4388.
- [50] (a) N. Blouin, A. Michaud, S. Wakim, P. T. Boudreault, M. Leclerc, B. Vercelli, S. Zecchin, G. Zotti, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 166-174  
(b) N. Blouin, M. Leclerc, B. Vercelli, S. Zecchin, G. Zotti, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 175-182.  
(c) Y. Li, Y. L. Wu, B. S. Ong, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6521-6527.
- [51] H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303-4427.
- [52] H. M. Grotta, C. J. Riggle, A. E. Bearse, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1509-1511.
- [53] B. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3097-3099.
- [54] A. R. Katritzky, J. Li, C. V. Stevens, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3401-3404.
- [55] G. Wille, P. Mayser, W. Thoma, T. Monsees, A. Baumgart, H.-J. Schmitz, D. Schrenk, K. Polborn, W. Steglich, *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, *9*, 955-960.
- [56] J. Tholander, J. Bergmann, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12577-12594.
- [57] N. Wahlstrom, B. Stensland, J. Bergmann, **2004**, *8*, 1187-1194.
- [58] R. Gu, A. Hameurlaine, W. Dehaen, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7207-7213.
- [59] K. Kawaguchi, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5119-5128.
- [60] C. Sánchez, C. Méndez, J. A. Salas, *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 1007-1045.
- [61] A. R. Howard-Jones, C. T. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11016-11017.
- [62] R. W. Robey, S. Shukla, K. Steadman, T. Obrzut, E. M. Finley, S. V. Ambudkar, S. E. Bates, *Mol. Cancer Ther.* **2007**, *6*, 1877-1885.
- [63] M. Ciomei, V. Croci, F. Stellari, N. Amboldi, R. Giavarini, E. Pesenti *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2007**, *60*, 229-235.
- [64] S.-M. Yang, R. Malaviya, L. J. Wilson, R. Argentieri, X. Chen, C. Yang, B. Wang, D. Cavender, W. V. Murray, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 326-331.
- [65] S. Omura, Y. Iwai, A. Hirano, A. Nakagawa, J. Awaya, H. Tsuchya, Y. Takahashi, R. Masuma, *Antibiot.* **1977**, *30*, 275-282.
- [66] A. Furusaki, N. Hashiba, T. Matsumoto, A. Hirano, Y. Iwai, S. Omura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 800-801.
- [67] D. E. Nettleton, T. W. Doyle, B. Krishnan, G. K. Matsumoto, J. Clardy, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4011-4014.
- [68] B. H. Long, W. C. Rose, D. M. Vyas, J. A. Matson, S. Forenza, *Curr. Med. Chem.: Anti-Cancer Agents* **2002**, *6*, 255-266.
- [69] J. A. Bush, B. H. Long, J. J. Catino, W. T. Bradner, K. Tomita, *J. Antibiot.* **1987**, *40*, 668-678.

- [70] K. S. Lam, D. R. Schroeder, J. M. Veitch, K. L. Colson, W. C. Rose, T. W. Doyle, S. Forenza, *J. Antibiot.* **2001**, *54*, 1-9.
- [71] B. Witulski, T. Schweikert, *Synthesis* **2005**, 1959-1966.
- [72] H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4308-4427.
- [73] P. Bernal, A. Benavides, R. Bautista, J. Tamariz, *Synthesis* **2007**, *13*, 1943-1948.
- [74] M. R. Naffziger, B. O. Ashburn, J. R. Perkins, J. G. Carter, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9857-9865.
- [75] J. L. Díaz, A. Dobarro, B. Villacampa, D. Velasco, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2528-2536.
- [76] S. S. Palayangoda, X. Cai, R. M. Adhikari, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 281-284.
- [77] J. V. Grazulevicius, P. Strohrigel, J. Pielichowski, K. Pielichowski, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1297-1353.
- [78] T. Watanabe, S. Ueda, S. Inuki, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2007**, 4516-4518.
- [79] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2097-2099.
- [80] A. Kuwahara, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 413-419.
- [81] M. Sonntag, P. Strohrigel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4736-4742.
- [82] B. Witulski, C. Alayrac, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3415-3418; *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 3281-3284.
- [83] K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P.J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [84] B. Witulski, C. Alayrac, *Science of Synthesis, Compounds with Four and Three Carbon-Heteroatom Bonds* (Hrsg.: A. De Meijere), Georg Thieme, Stuttgart, **2005**, pp. 1007.
- [85] B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085-1094.
- [86] C. V. Ramana, S. B. Suryawanshi, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 445-448.
- [87] J. Letessier, B. Witulski, unveröffentliche Ergebnisse
- [88] (a) J. I. G. Cadogan, *Quart. Rev.* **1962**, *16*, 208.  
(b) J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 361.  
(c) J. I. G. Cadogan, *Synthesis* **1969**, 11.  
(d) J. I. G. Cadogan in *Organophosphorous Reagents in Organic Synthesis*; J. I. G. Cadogan, Ed.; Academic: London, 1979; Chapter 6.
- [89] P. J. Bunyan, J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* **1963**, 42-49.
- [90] J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831-4837.

- 
- [<sup>91</sup>] A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014-5019.
- [<sup>92</sup>] (a) G. Smolinsky, B. I. Feuer, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3882-3884.  
(b) P. K. Brooke, R. B. Herbert, F. G. Holliman, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *10*, 761-764.
- [<sup>93</sup>] J. Moritz, *Diplomarbeit*, Universität Mainz, **2007**.
- [<sup>94</sup>] A. E. Thompson, G. Hughes, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, P. R. Parry, B. Tarbit, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 388-390.
- [<sup>95</sup>] (a) S. Wakim, M. Leclerc, *Synthesis* **2005**, *8*, 1223-1234.  
(b) P.-L. T. Boudreault, S. Wakim, N. Blouin, M. Simard, C. Tessier, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9125-9136.  
(c) J. Bouchard, S. Wakim, M. Leclerc, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5705-5711.  
(d) S. Wakim, J. Blouchard, N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, **2004**, *6*, 3413-3416.
- [<sup>96</sup>] (a) J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680-4682.  
(b) J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8413-8417.
- [<sup>97</sup>] M. D. Curtis, J. Cao, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4318-4328.
- [<sup>98</sup>] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 13. Aufl., München, Oldenbourg, **2002**.
- [<sup>99</sup>] J. Cornil, D. Beljonne, J. P. Calbert, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-1067.
- [<sup>100</sup>] X. C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A. B. Holmes, S. C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S. J. Teat, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206-2207.
- [<sup>101</sup>] (a) R. B. Campbell, J. Monteath Robertson, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 705-711.  
(b) T. Siegrist, C. Besnard, S. Haas, M. Schiltz, P. Pattison, D. Chernyshov, B. Batlogg, C. Kloc, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2079-2082.  
(c) D. Nabok, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, O. Werzer, R. Resel, D.-M. Smilgie, *Phys. Rev. B.* **2007**, *76*, 235322-1-235322-6.  
(d) H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15322-15323.  
(e) C. C. Mattheus, G. A. de Wuijs, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323-6330.
- [<sup>102</sup>] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **1999**, *401*, 685-688.
- [<sup>103</sup>] K. Lee, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **2002**, *128*, 279-283.
- [<sup>104</sup>] N. Reitzel, D. R. Greve, K. Kjaer, P. B. Hows, M. Jayaraman, S. Savoy, R. D. McCullough, J. T. Devitt, T. Bjørnholm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5788-5800.
- [<sup>105</sup>] A. B. Koren, M. D. Curtis, A. H. Francis, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5040-5050.

- [106] T. Yamamoto, T. Komarudin, M. Arai, B. L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2047-2058.
- [107] C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, **2004**, pp. 329-359.
- [108] M. Belletête, G. Durocher, S. Hamel, M. Cotê, S. Wakim, M. Leclerc, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104303-1-104303-9.
- [109] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067-1071.
- [110] W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229-235.
- [111] T. Schweikert, *Dissertation*, Universität Mainz, **2007**.
- [112] W. Liptay, *Excited States, Vol. 1. Dipole Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States* (Hrsg.: E.C. Lim), Academic Press, New York, **1974**, pp. 129.
- [113] W. Liptay, D. Wehning, J. Becker, T. Rehm, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37a*, 1369-1408.
- [114] W. Baumann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1976**, *80*, 231-240.
- [115] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 195-232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 177-188.
- [116] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, 3th Edition*, Oxford University Press, Oxford, **1997**, pp. 320.
- [117] W. Liptay, J. Czekalla, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15a*, 1072-1079.
- [118] W. Liptay, J. Czekalla, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1961**, *65*, 721-729.
- [119] W. Liptay, *Z. Naturforsch.* **1965**, *20a*, 272-289.
- [120] W. Liptay, H. Weisenberger, F. Tiemann, W. Eberlein, G. Konopka, *Z. Naturforsch.* **1968**, *23a*, 377-393.
- [121] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9724-9730.
- [122] N. A. Nemkovich, W. Baumann, H. Reis, N. Detzer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *89*, 127-133.
- [123] N. A. Nemkovich, H. Reis, W. Baumann, *J. Luminescence* **1997**, *71*, 255-263.
- [124] N. A. Nemkovich, W. Baumann, V. G. Pivovarenko, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *153*, 19-24.
- [125] N. A. Nemkovich, V. G. Pivovarenko, W. Baumann, A. N. Rubinov, A. N. Sobchuk, *J. Fluorescence* **2005**, *15*, 29-36.
- [126] W. Baumann, *Physical Methods of Chemistry, Vol. 3B* (Hrsg.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), Wiley, New York, **1989**, pp.45.
- [127] W. Rettig, W. Baumann, *Progress in Photochemistry and Photophysics, VI* (Hrsg.: J. F. Ralek, CRC Press, Inc., Boca Raton, **1992**, pp.79.

- 
- [128] D. A. Parul, S. B. Bokut, A. A. Milyutin, E. P. Petrov, N. A. Nemkovich, A. N. Sobchuk, B. M. Dzhagarov, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **2000**, *58*, 156-162.
- [129] N. A. Nemkovich, A. S. Koslovsky, A. N. Rubinov, Y. V. Zvinevich, *Automated spectrofluorimeter for biology and medicine, Proc. SPIE* **1995**, *2388*, 347-355.
- [130] G. W. H. Höhne, G. Höhne, W. Hemmiger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Verlag, **2003**.
- [131] M. Hoffman, H. Krömer, *Polymeranalytik*, Band 2, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**.
- [132] (a) A. J. Bard, R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- (b) D.K. Gosser, *Cyclic Voltammetry – Simulations and Analysis*, VCH, New York, **1993**.
- [133] D. H. Evans, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 313-319.
- [134] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [135] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1682-1684.
- [136] P. T. Kissinger, W. R. Heinemann, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702-706.
- [137] A. P. Kulkarni, C. T. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
- [138] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper – Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 45 ff.
- [139] M. P. Stevens, *Polymer Chemistry – An Introduction*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [140] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper – Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 213 ff.
- [141] T.-Y. Chu, Y.-S. Wu, J.-F. Chen, C. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 121-125.
- [142] (a) H. K. Kim, S.-G. Roh, K.-S. Hong, J.-W. Ka, N. S. Baek, J. B. Oh, M. K. Nah, Y. H. Cha, J. Ko, *Makromol. Res.* **2003**, *11*, 133-145.
- (b) H. K. Kim, J. B. Oh, N. S. Baek, S.-G. Roh, M. K. Nah, Y. H. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *26*, 201-214.
- [143] K. Kuriki, Y. Koike, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347-2356.
- [144] L. H. Sloff, A. Polman, F. Cacialli, R. H. Friend, G. A. Hebbink, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2122-2124.
- [145] T.-S. Kang, B. S. Harrison, T. J. Foley, A. S. Knefely, J. M. Boncella, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1093-1097.
- [146] N. S. Baek, M.-K. Nah, Y. H. Kim, S.-G. Roh, H. K. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2004**, *25*, 443-444.
- [147] Y. H. Kim, N. S. Baek, H. K. Kim, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 213-221.

- 
- [148] M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, B. H. M. Snellink-Ruel, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 138-144.
- [149] S. I. Klink, L. Grave, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. van Veggel, M. H. V. Werts, F. A. J. Geurts, J. W. Hofstraat, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5457-5468.
- [150] N. S. Baek, S.-G. Roh, Y. H. Kim, M.K. Nah, H. K. Kim, *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* **2004**, *13*, 627-632.
- [151] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125-146.
- [152] B. Witulski, S. Senft, J. Bonet, O. Jost, *Synthesis* **2007**, *2*, 243-249.
- [153] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067-1071.
- [154] W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229-235.
- [155] Z. He, D. C. Craig, S. B. Colbran, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4224-4235.
- [156] C. Wang, M. Kalitziraki, J. A. H. MacBride, M. R. Bryce, L. E. Lockhart, A. K. Sheridan, A. P. Monkman, I. D. F. Samuel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 217-222.
- [157] Q.-S. Hu, W.-S. Huang, D. Vittharana, X.-F. Zheng, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12454-12464.
- [158] A. Dastan, M. N. Tahir, D. Ülkü, M. Balci, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12853-12864.

## VII. Anhang

### 7.1 Verwendete Abkürzungen

AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Äquiv.	Äquivalente
ADT	Anthradithiophen
AFM	Atomic Force Microscopy
Alq3	Tris-8-hydroxychinolin-aluminium(III)
ANS	Anilinonaphthalinsulfonat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BAIq3	Aluminium(III)bis(2-methyl-8-chinolinato)-4-phenylphenolat
BINAP	4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>c</i>	Konzentration
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
D	Diffusionskoeffizient
<i>D, E, F, G, H, I</i>	elektrooptische Koeffizienten
DC	Dünnschichtchromatographie
<i>o</i> -DCB	1,2-Dichlorbenzol
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPVBi	4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
DTD	decay time distribution
<i>E</i>	Energie, Extinktion oder Potential
EI	Electron Impact
EL	Elektrolumineszenz

EM	Exakte Masse
EOAM	elektrooptische Absorptionsmessung
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
ES	Elektrospray
ET	Energie Transfer
Et	Ethyl
et al.	et alii (lat.: und andere)
$F$	elektrische Feldstärke
$f_e$	Hohlraumfeldfaktor
FD	Felddesorption
FOC	Ferrocen
FT	Fourier Transformation
Hex	Hexyl
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HOMO	highest occupied molecular orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlated
$I$	Intensität
ICT	intramolekularer Charge Transfer
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
ITO	Indium-Tin-Oxide
$J$	Kopplungskonstante oder Materialfluss
$L$	elektrooptische Messgröße
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
$\lambda$	Wellenlänge
$m$	Einheitsvektor
Me	Methyl
MEH-PPV	Poly((2-methoxy-5,2'-ethylehoxy)- <i>p</i> -phenylvinylen
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
$\mu$	elektrisches Dipolmoment
$\mu_{ag}$	Übergangsmoment
$n$	Anzahl
NLO	nichtlineare Optik
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NPB	4,4'-Bis[ <i>N</i> -(1-naphthyl)- <i>N</i> -phenylamino]-biphenyl
$\nu$	Frequenz

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Oct	Octyl
OLED	organic light emitting diode
OTFT	organic thin film transistor
$\omega$	Kreisfrequenz
PBD	2-Biphenyl-4-yl-5-(4- <sup>t</sup> butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylen-vinylen)
PVT	Physical Vapour Transport
$\phi$	Fluoreszenzquantenausbeute
$\psi$	Wellenfunktion
$q$	Ladung
$r, s, t, u$	elektrooptische Parameter
$R_f$	ratio-of-fronts
S	Singulettzustand
SCE	Standard-Calomel-Elektrode
T	Tripletzustand
$T$	thermodynamische Temperatur
Tf	Trifluormethansulfonyl
$\varrho, \chi, \gamma, \theta$	Winkelfunktionen
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Time of Flight
<i>m</i> -TPD	<i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>N,N'</i> -di( <i>m</i> -tolyl)benzidin
$\tau_e$	Lebensdauer
$\tau_i$	Fluoreszenzlebensdauer
$\tau_R$	Relaxationszeit
UV/Vis	Ultraviolett/Visuell

## 7.2 Verwendete Konstanten

Symbol	Naturkonstante	Wert <sup>a</sup>
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2.99792458 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$\hbar$	$h / 2\pi$	$1.05457266 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$k$	Boltzmannkonstante	$1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
$N_A$	Avogadrokonstante	$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums	$8.854187816 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$

<sup>a</sup> aus P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, 3th Edition*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

## 7.3 Ausgewählte NMR-Spektren

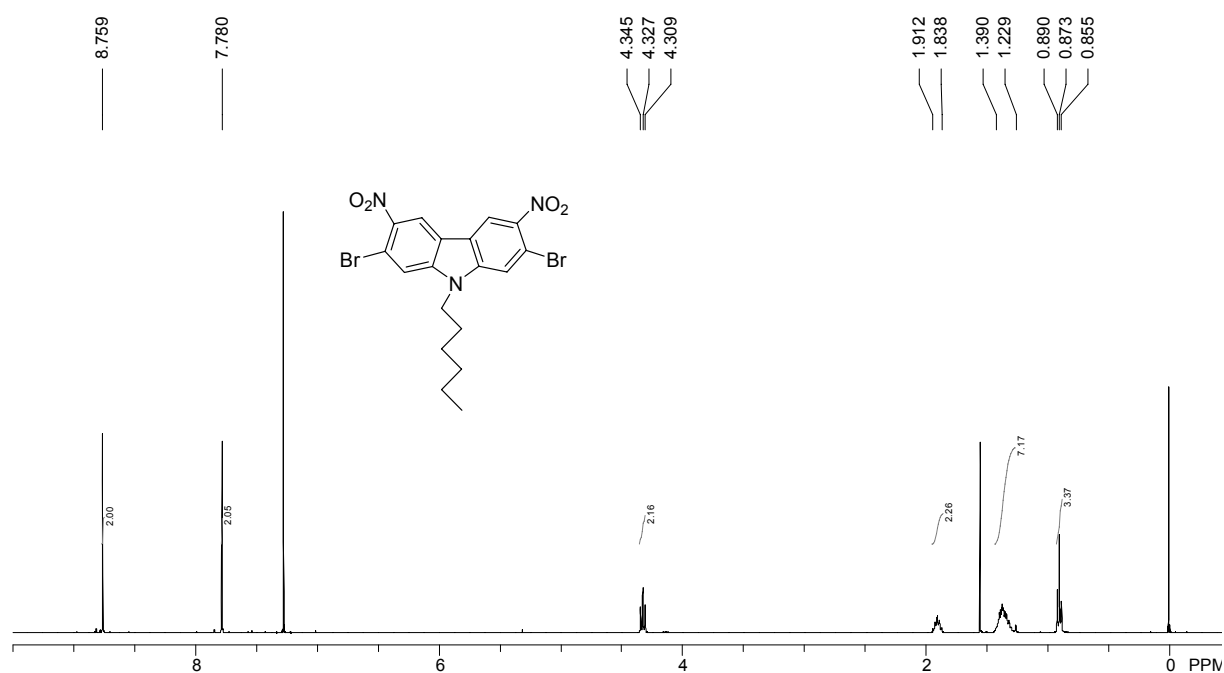
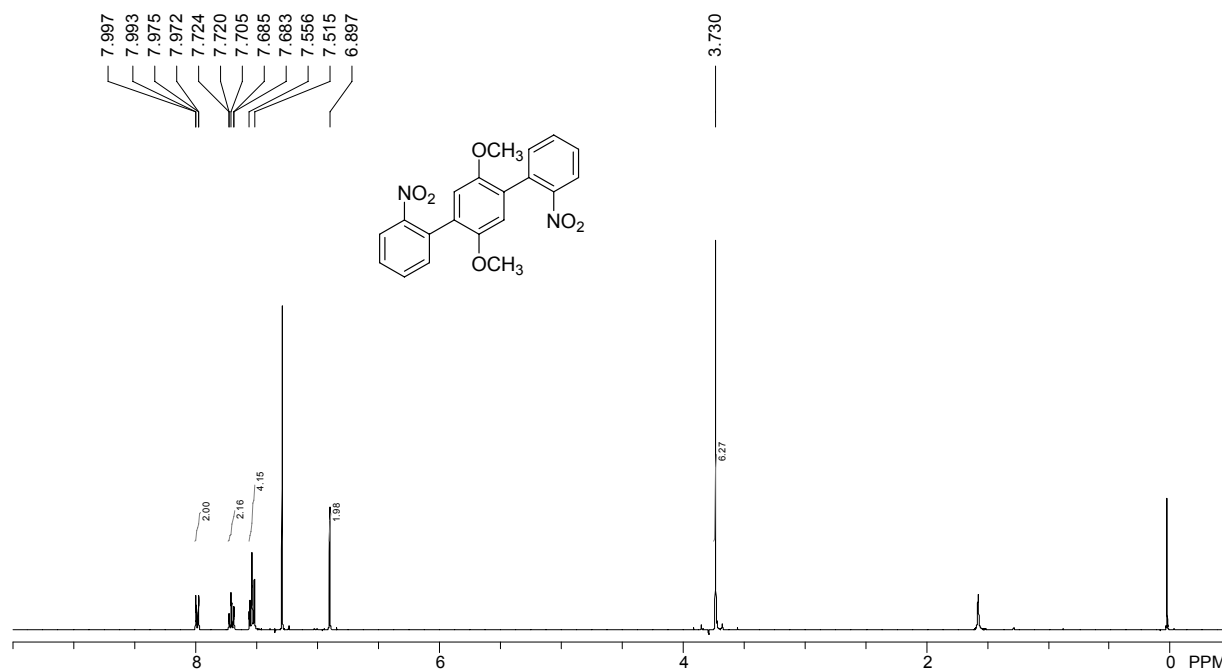
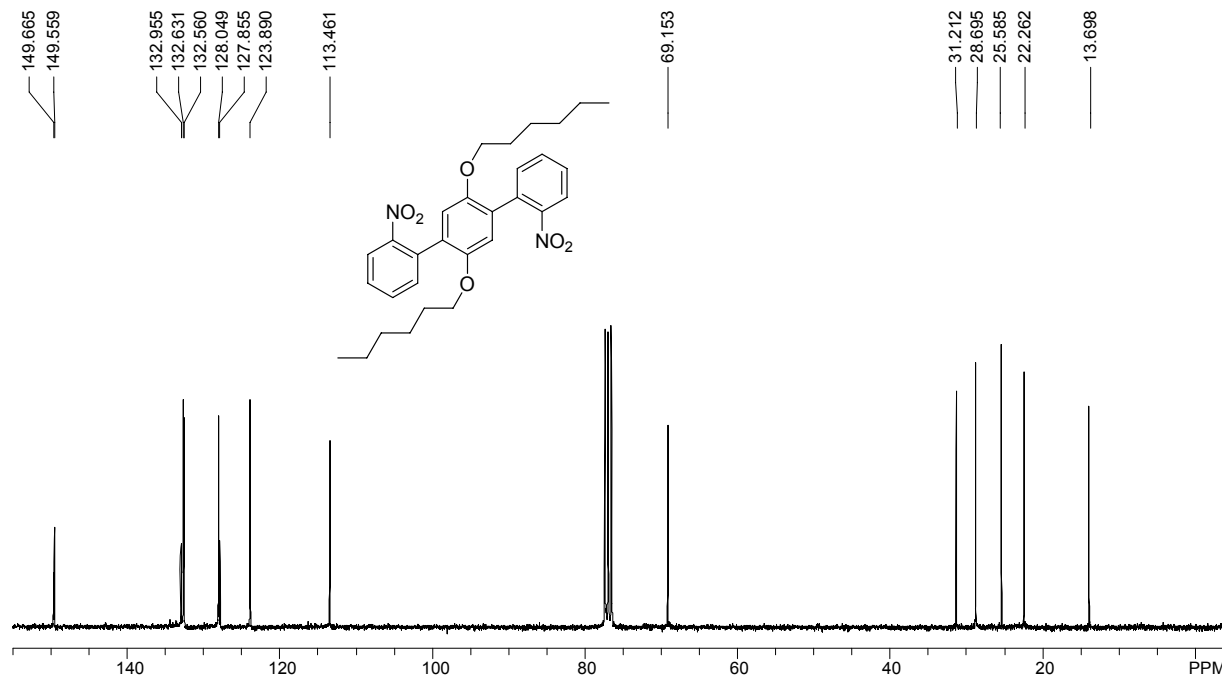
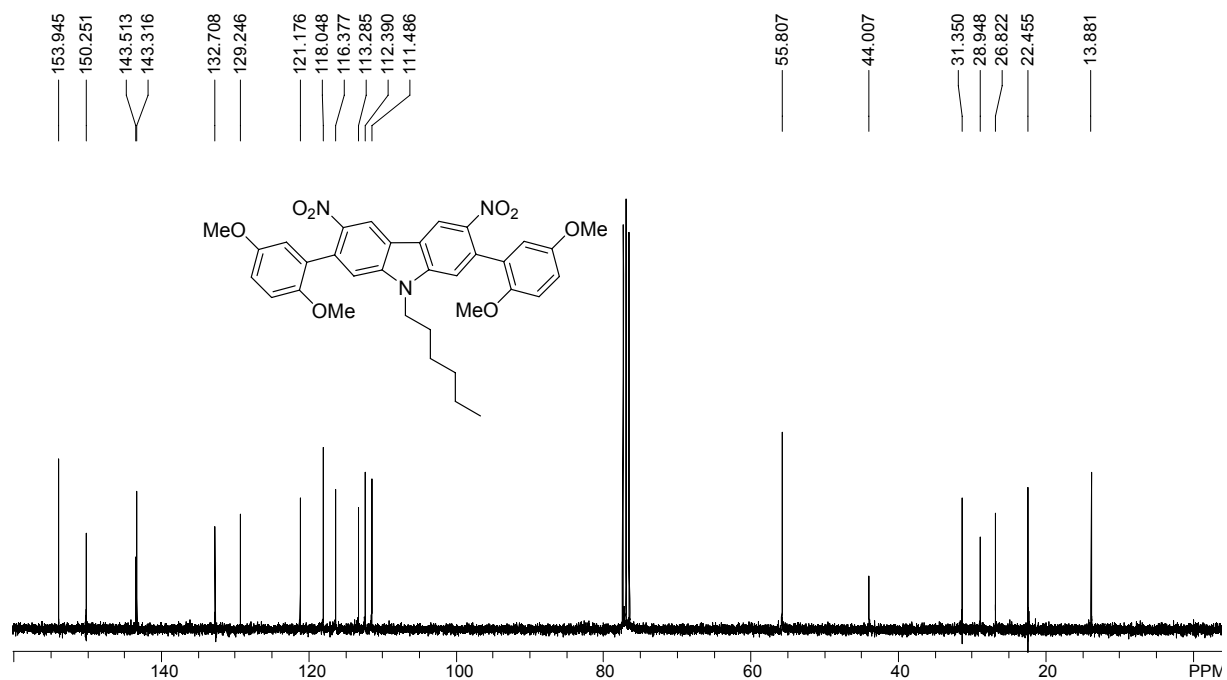
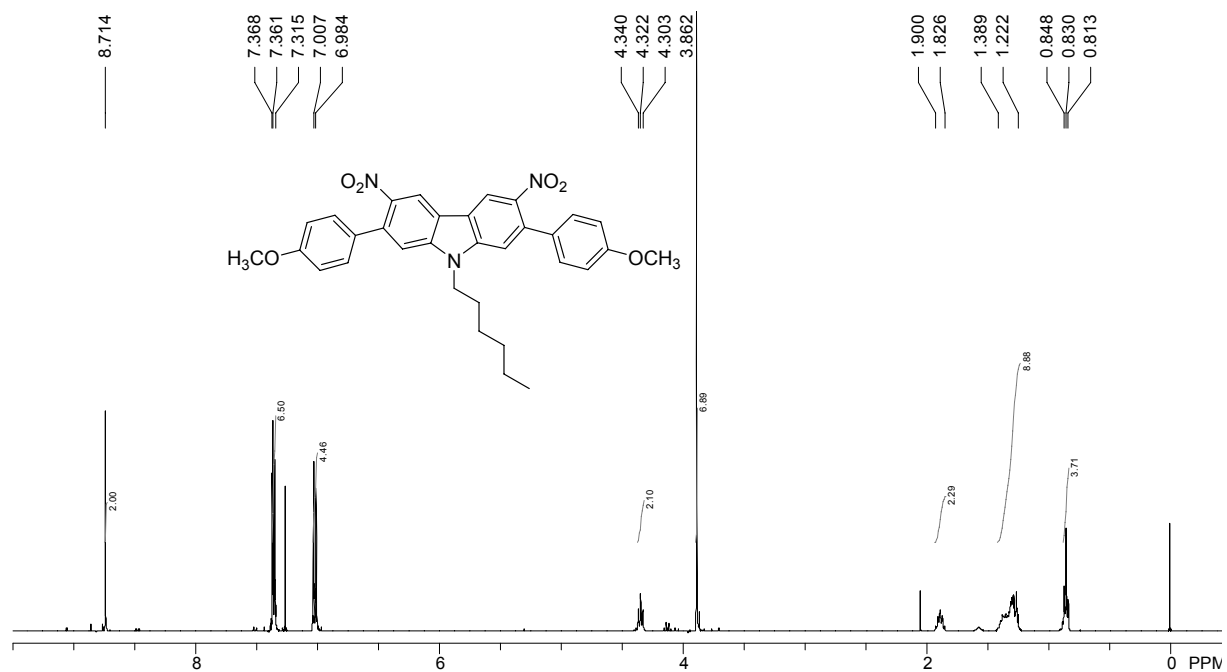
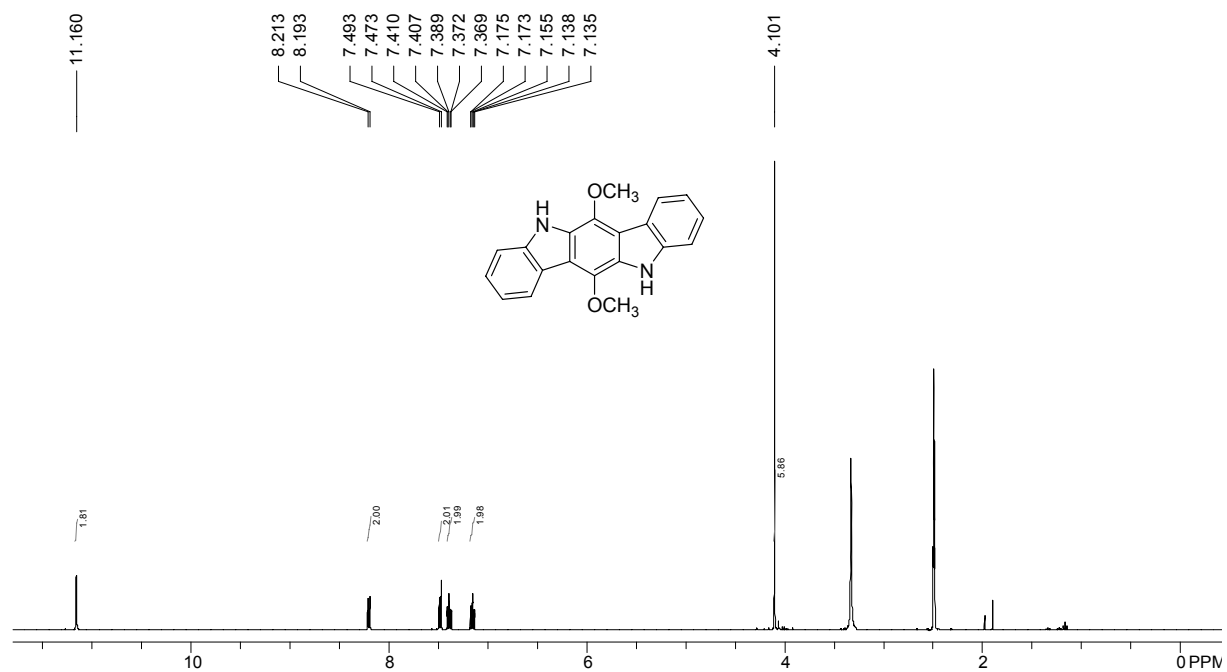
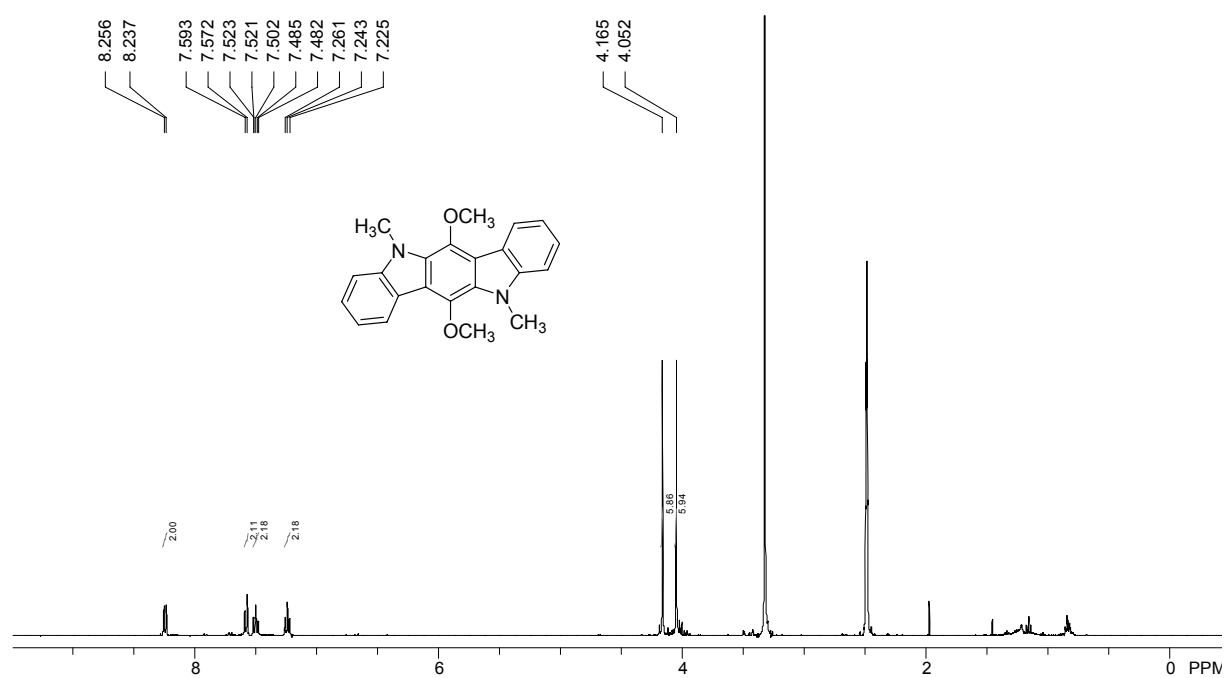
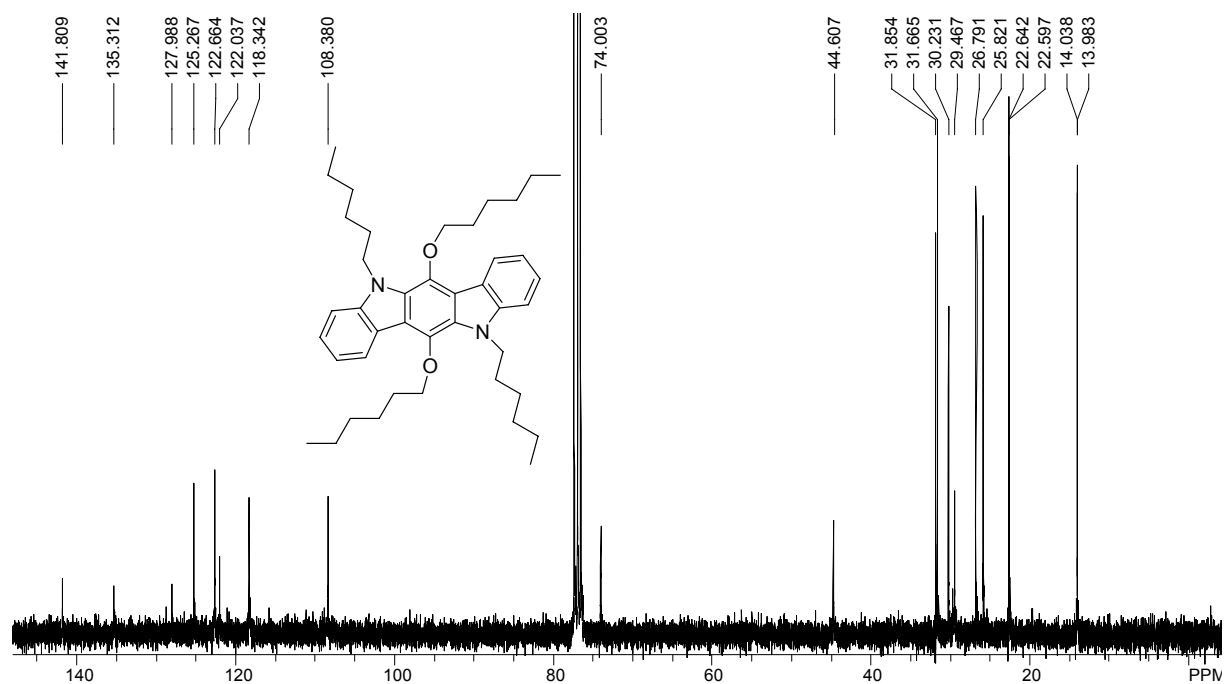
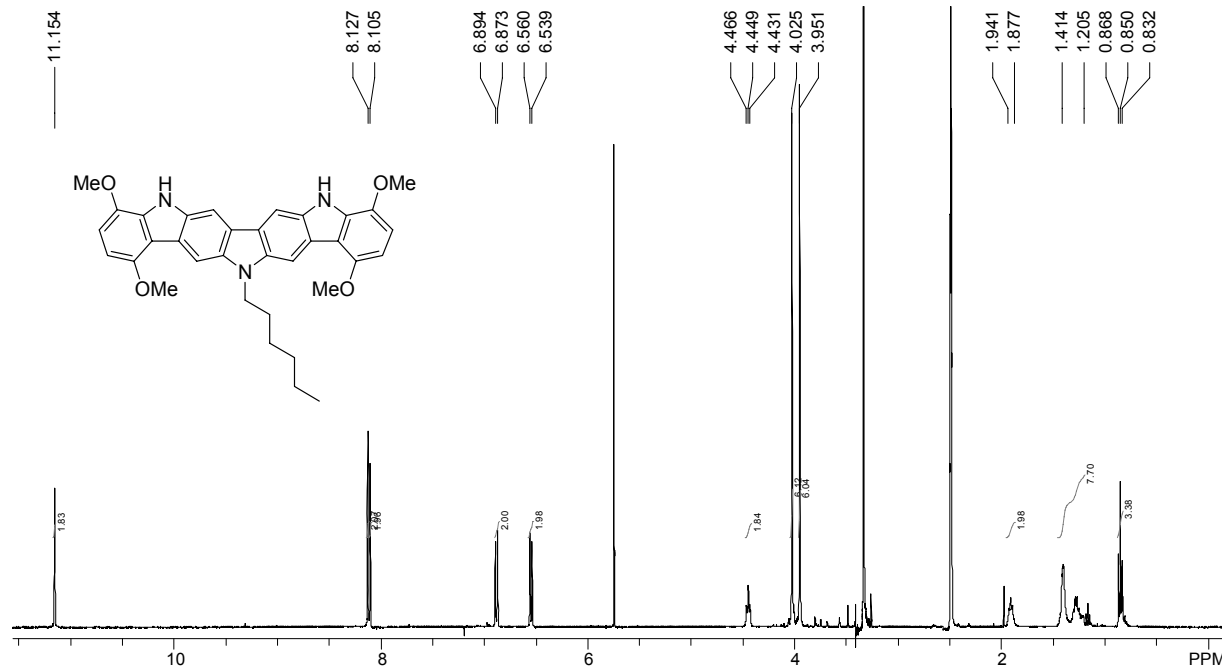


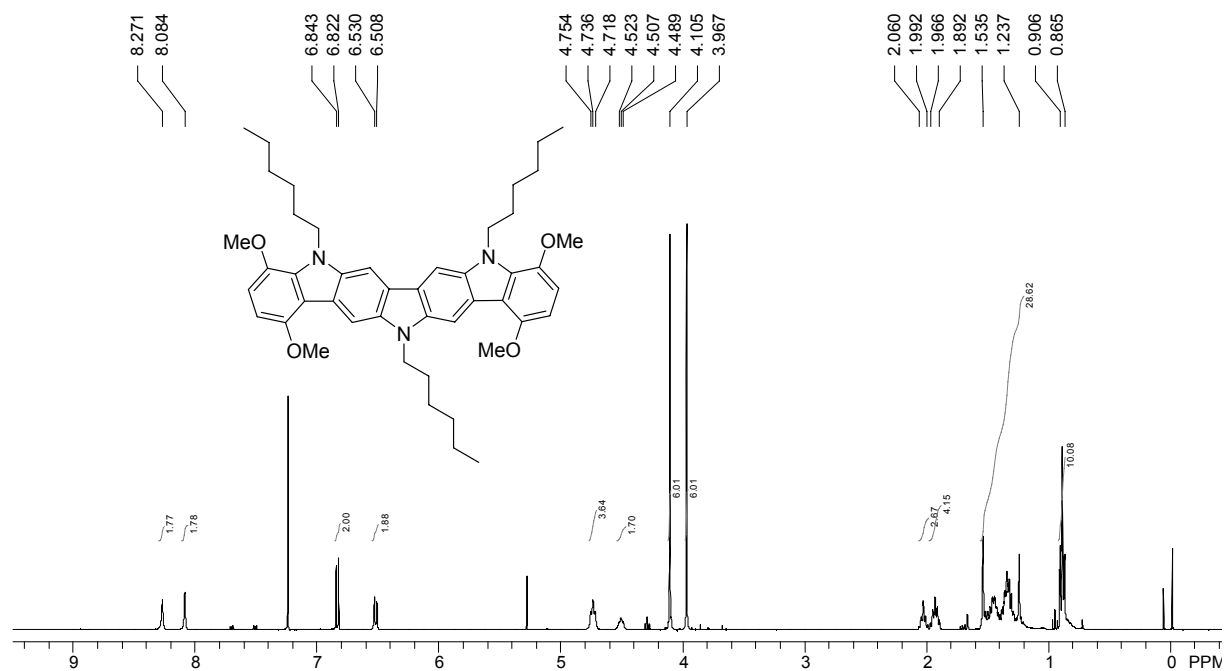
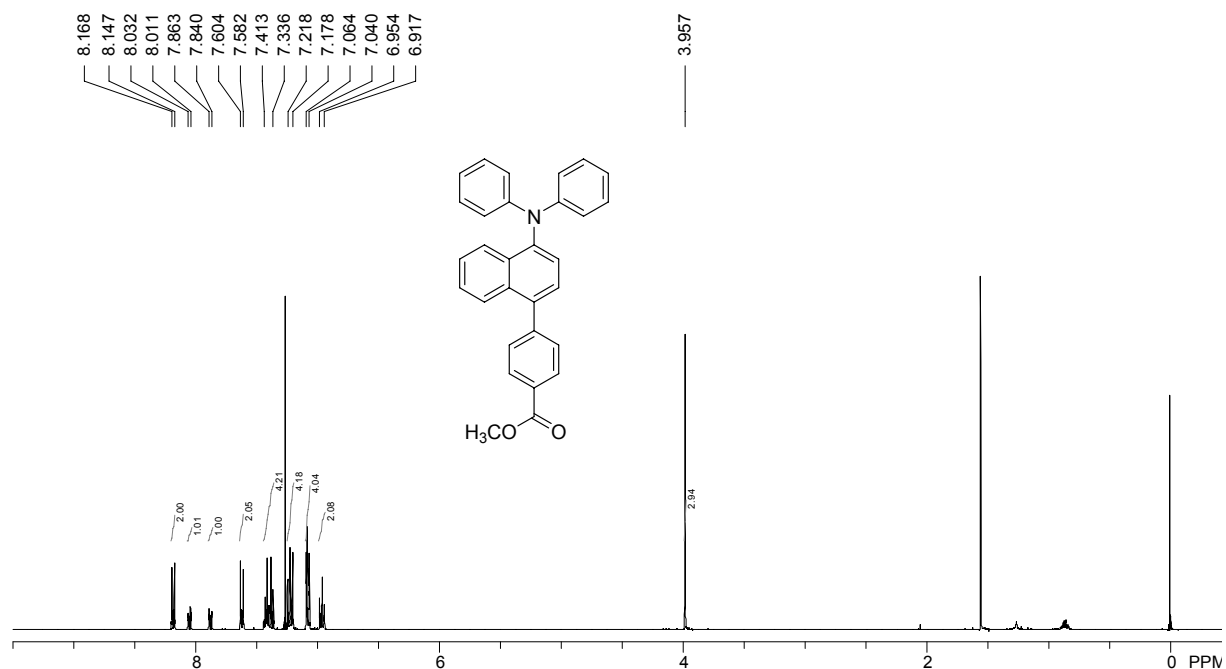
Abb. 7.1: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **104** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

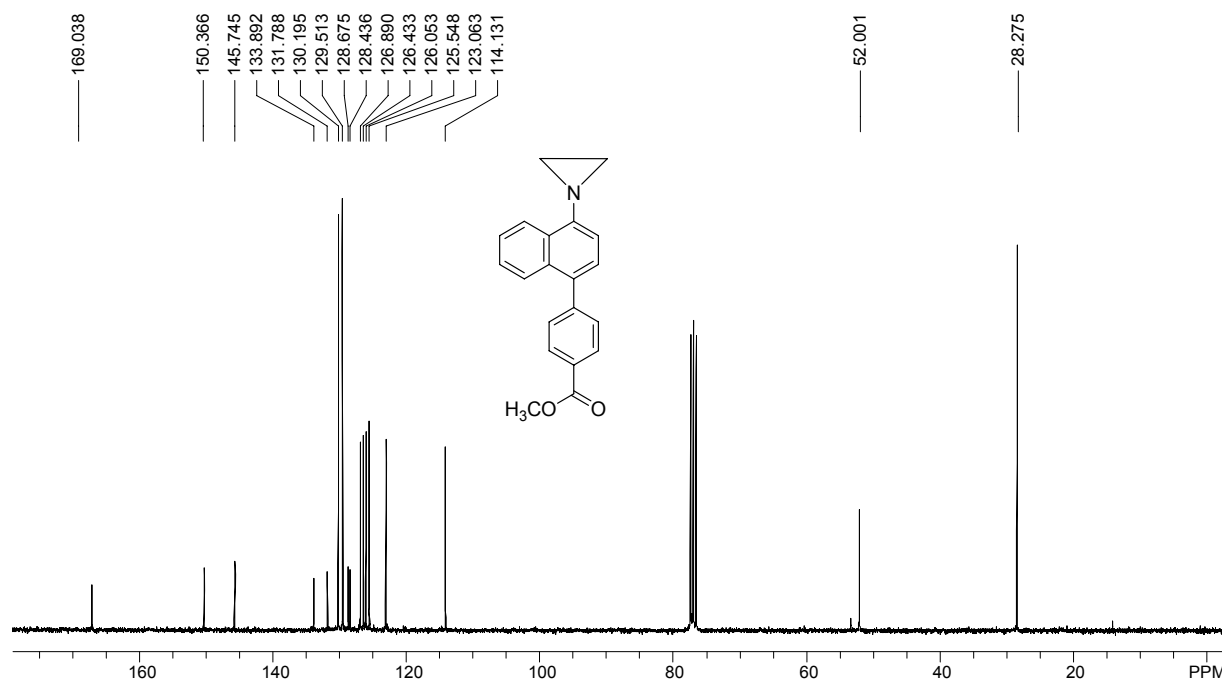
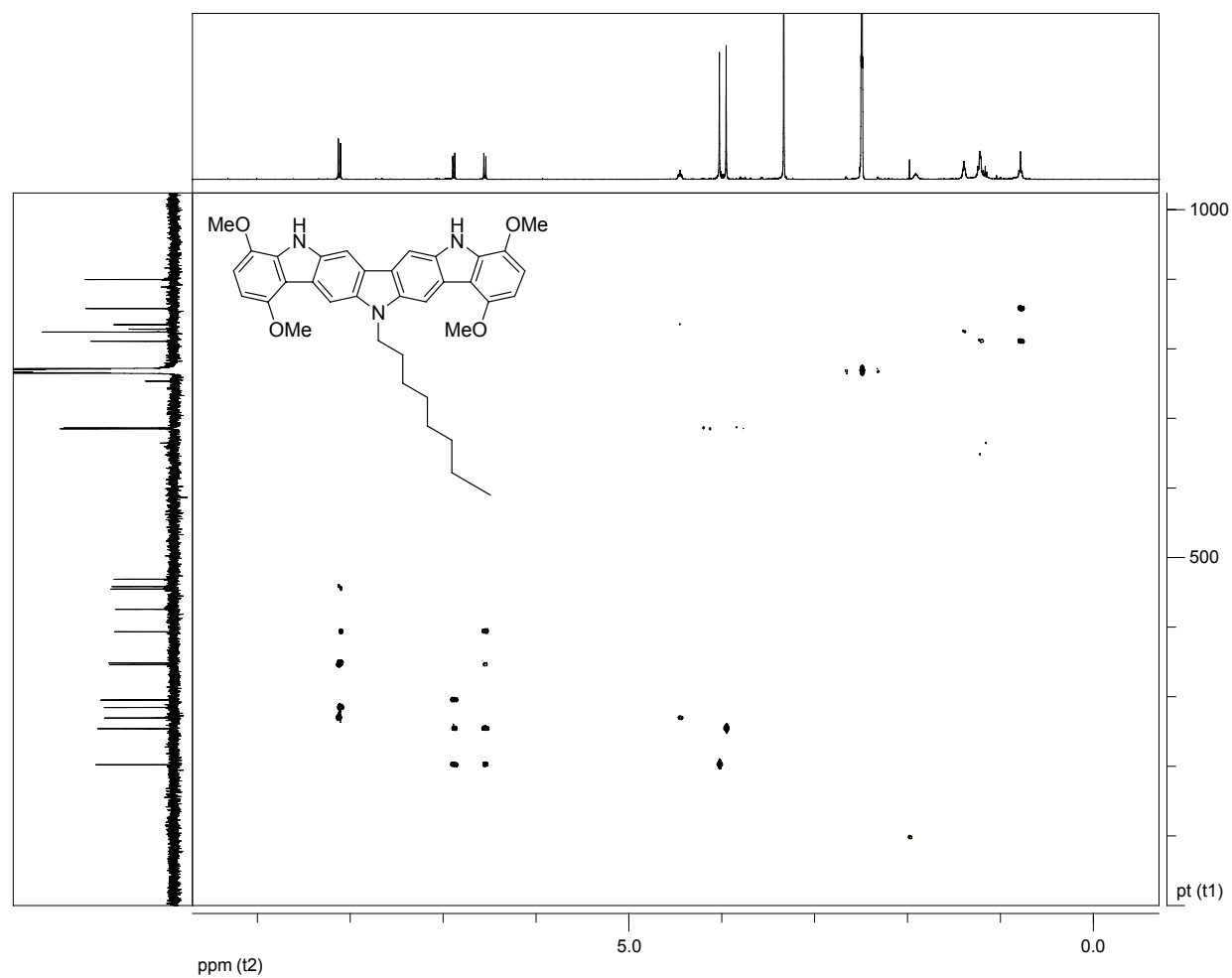
Abb. 7.2:  $^1\text{H NMR}$ -Spektrum von **131** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).Abb. 7.3:  $^{13}\text{C NMR}$ -Spektrum von **132** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Abb. 7.4: <sup>13</sup>C NMR Spektrum der Verbindung 114 (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).Abb. 7.5: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von 111 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Abb. 7.6:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **133** (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).Abb. 7.7:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **141** (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

Abb. 7.8:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Verbindung **143** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).Abb. 7.9:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **139** (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

Abb. 7.10: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **144** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).Abb. 7.11: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **148** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Abb. 7.12:  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von **149** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).Abb. 7.13: 2D-HMBC-NMR-Spektrum von **138** ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ / $^{13}\text{C}$ : 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

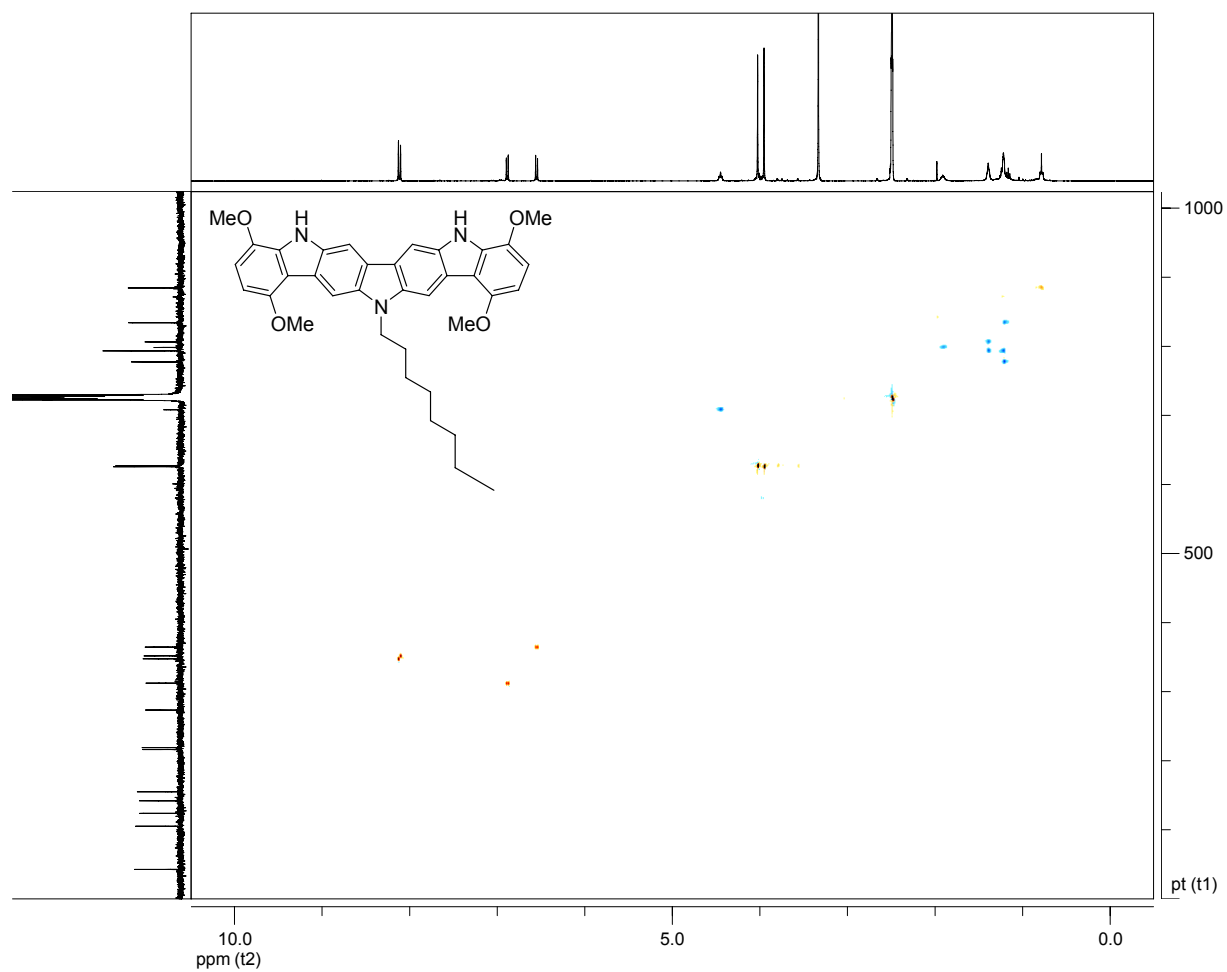


Abb. 7.14: 2D-HSQC-NMR-Spektrum von **138** ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ / $^{13}\text{C}$ : 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 7.4 Kristallstrukturdaten

### 7.4.1 Kristallstrukturanalyse von **141**

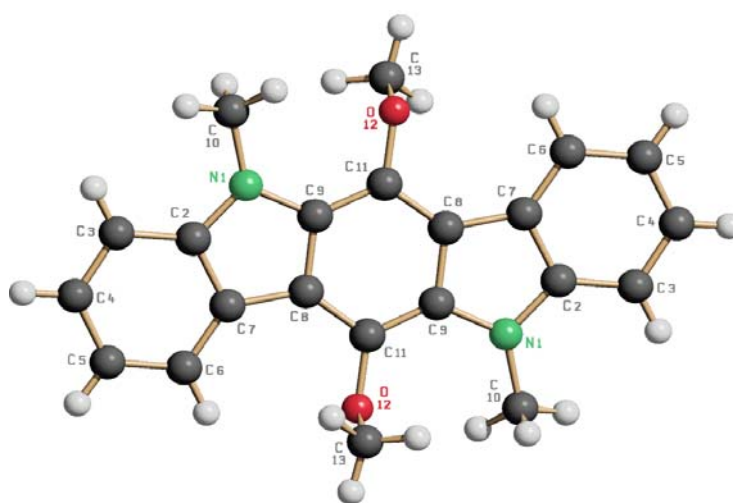


Abb. 7.15: Kristallstrukturanalyse von **141**.

Tabelle 7.1 : Kristallstrukturdaten von **141**.

Empirische Formel	$C_{22}H_{20}O_2N_2$
Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.1 x 0.3 x 0.3 mm <sup>3</sup> farblose Platte
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 11.229(4) \text{ \AA}$ $b = 7.8561(7) \text{ \AA}$ $\beta = 94.79(2)^\circ$ $c = 9.668(3) \text{ \AA}$
Volumen	$V = 849.9(4) \text{ \AA}^3$
z	2
Formelgewicht	344.4 g mol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	$d_{\text{rön}} = 1.346 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.69 \text{ mm}^{-1}$
Diffraktometer	Turbo CAD4
Strahlung	Cu-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Temperatur	-80°C
gemessene Reflexe	1717
unabhängige Reflexe	1613 ( $R_\sigma = 0.0285$ )
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Verfeinerung	Programm: SHELXL-9 (Vollmatrixverfahren). 120 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1036 \cdot P)^2 + 0.17 \cdot P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_o^2)/3$ . Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
R1	0.0489
wR2	0.1630
Fitgüte	$S = 1.134$

Tabelle 7.2: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] **141**

N(1)-C(2)	1.378(2)	C(8)-C(11)	1.393(3)
N(1)-C(9)#1	1.392(2)	C(8)-C(9)#1	1.423(2)
N(1)-C(10)	1.442(2)	C(9)-C(11)	1.391(2)
C(2)-C(3)	1.396(3)	C(9)-N(1)#1	1.392(2)
C(2)-C(7)	1.412(3)	C(9)-C(8)#1	1.423(2)
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(3)-H(3)	0.9500	C(10)-H(10B)	0.9800
C(4)-C(5)	1.395(3)	C(10)-H(10C)	0.9800
C(4)-H(4)	0.9500	C(11)-O(12)	1.382(2)
C(5)-C(6)	1.391(3)	O(12)-C(13)	1.431(2)
C(5)-H(5)	0.9500	C(13)-H(13A)	0.9800
C(6)-C(7)	1.397(3)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(6)-H(6)	0.9500	C(13)-H(13C)	0.9800
C(7)-C(8)	1.442(3)		

Tabelle 7.3: Bindungswinkel [°] 141

C(2)-N(1)-C(9)#1	108.28(15)	C(11)-C(8)-C(7)	132.70(17)
C(2)-N(1)-C(10)	124.86(16)	C(9)#1-C(8)-C(7)	106.51(16)
C(9)#1-N(1)-C(10)	126.74(16)	C(11)-C(9)-N(1)#1	129.63(17)
N(1)-C(2)-C(3)	128.59(18)	C(11)-C(9)-C(8)#1	121.47(16)
N(1)-C(2)-C(7)	109.94(16)	N(1)#1-C(9)-C(8)#1	108.90(15)
C(3)-C(2)-C(7)	121.47(18)	N(1)-C(10)-H(10A)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	117.50(19)	N(1)-C(10)-H(10B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	121.3	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	121.3	N(1)-C(10)-H(10C)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	122.1(2)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	118.9	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	118.9	O(12)-C(11)-C(9)	122.37(16)
C(6)-C(5)-C(4)	120.3(2)	O(12)-C(11)-C(8)	119.91(16)
C(6)-C(5)-H(5)	119.9	C(9)-C(11)-C(8)	117.73(16)
C(4)-C(5)-H(5)	119.9	C(11)-O(12)-C(13)	112.50(13)
C(5)-C(6)-C(7)	119.0(2)	O(12)-C(13)-H(13A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	120.5	O(12)-C(13)-H(13B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6)	120.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(6)-C(7)-C(2)	119.60(18)	O(12)-C(13)-H(13C)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	134.04(18)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-C(7)-C(8)	106.36(16)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(8)-C(9)#1	120.79(16)		

Tabelle 7.4: Torsionswinkel [°] 141

C(9)#1-N(1)-C(2)-C(3)	-179.13(17)	C(6)-C(7)-C(8)-C(11)	-1.4(3)
C(10)-N(1)-C(2)-C(3)	4.7(3)	C(2)-C(7)-C(8)-C(11)	178.81(17)
C(9)#1-N(1)-C(2)-C(7)	0.19(19)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)#1	178.76(18)
C(10)-N(1)-C(2)-C(7)	-176.01(17)	C(2)-C(7)-C(8)-C(9)#1	-1.00(18)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.05(18)	N(1)#1-C(9)-C(11)-O(12)	0.9(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(3)	C(8)#1-C(9)-C(11)-O(12)	-178.89(14)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.0(3)	N(1)#1-C(9)-C(11)-C(8)	-178.77(16)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.4(3)	C(8)#1-C(9)-C(11)-C(8)	1.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.5(3)	C(9)#1-C(8)-C(11)-O(12)	178.90(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.3(3)	C(7)-C(8)-C(11)-O(12)	-0.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-179.46(19)	C(9)#1-C(8)-C(11)-C(9)	-1.4(3)
N(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-179.29(15)	C(7)-C(8)-C(11)-C(9)	178.83(16)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.1(3)	C(9)-C(11)-O(12)-C(13)	92.1(2)
N(1)-C(2)-C(7)-C(8)	0.52(19)	C(8)-C(11)-O(12)-C(13)	-88.2(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	179.89(16)		

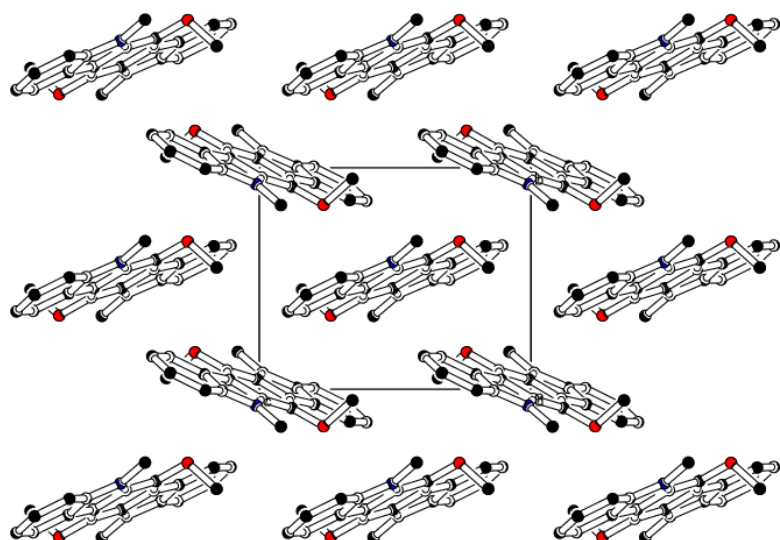


Abb. 7.16: Kristallstruktur von 141.

#### 7.4.2 Kristallstrukturanalyse von 134

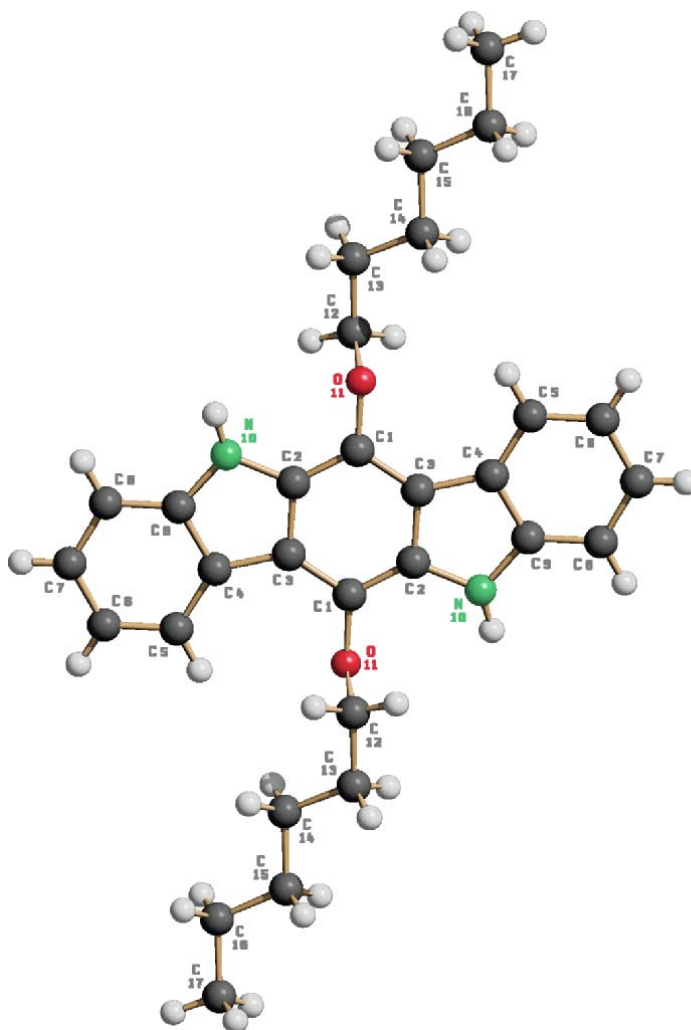


Abb. 7.17: Kristallstrukturanalyse von 134.

Tabelle 7.5: Kristallstrukturdaten von **134**

Empirische Formel	$C_{30}H_{36}O_2N_2$
Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.128 x 0.256 x 0.576 mm <sup>3</sup> farblose Nadel
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 13.7136(4) Å b = 5.5026(4) Å      β = 92.665(3)° c = 16.5563(5) Å
Volumen	V = 1248.0(1) Å <sup>3</sup>
z	2
Formelgewicht	456.61 g mol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	d <sub>rön</sub> = 1.215 g cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	μ = 0.59 mm <sup>-1</sup>
Diffraktometer	CAD4
Strahlung	Cu-K <sub>α</sub> Graphitmonochromator
Temperatur	25°C
gemessene Reflexe	2743
unabhängige Reflexe	2363 (R <sub>σ</sub> = 0.0523)
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsschwankung von ca. 5% mit kubischen Spline korrigiert.
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren). 168 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0992*P) <sup>2</sup> + 0.48*P] wobei P = (Max(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2*F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )/3. Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
R1	0.0569
wR2	0.1806
Fitgüte	S = 1.061

Tabelle 7.6: Bindungslängen [Å] **134**

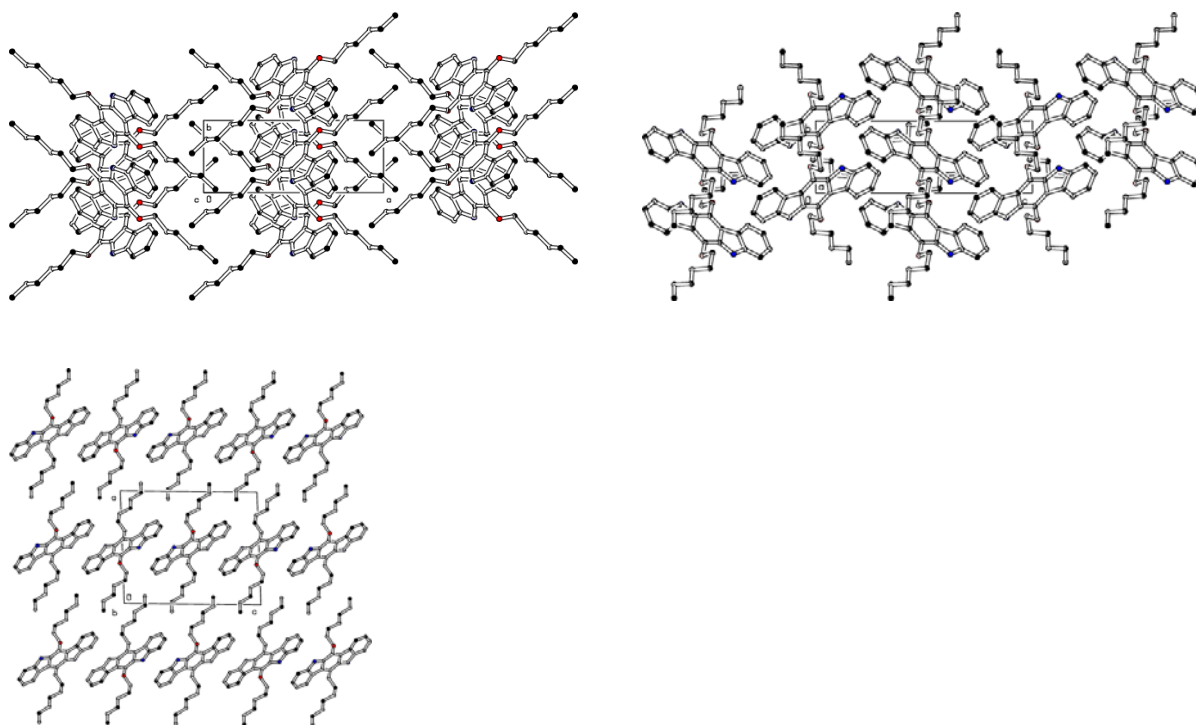
C(1)-O(11)	1.383(2)	C(7)-C(8)	1.385(3)
C(1)-C(2)	1.388(3)	C(8)-C(9)#1	1.392(3)
C(1)-C(3)	1.395(3)	C(9)-N(10)	1.378(2)
C(2)-N(10)	1.390(3)	C(9)-C(8)#1	1.392(3)
C(2)-C(3)#1	1.418(3)	C(9)-C(4)#1	1.406(3)
C(3)-C(2)#1	1.418(3)	O(11)-C(12)	1.426(2)
C(3)-C(4)	1.448(3)	C(12)-C(13)	1.508(3)
C(4)-C(5)	1.402(3)	C(13)-C(14)	1.504(3)
C(4)-C(9)#1	1.406(3)	C(14)-C(15)	1.522(3)
C(5)-C(6)	1.383(3)	C(15)-C(16)	1.496(4)
C(6)-C(7)	1.386(3)	C(16)-C(17)	1.506(4)

Tabelle 7.7: Bindungswinkel [°] **134**

O(11)-C(1)-C(2)	121.48(17)	C(5)-C(6)-C(7)	120.9(2)
O(11)-C(1)-C(3)	121.19(18)	C(8)-C(7)-C(6)	121.7(2)
C(2)-C(1)-C(3)	117.30(17)	C(7)-C(8)-C(9)#1	117.4(2)
C(1)-C(2)-N(10)	128.88(17)	N(10)-C(9)-C(8)#1	128.81(19)
C(1)-C(2)-C(3)#1	122.28(18)	N(10)-C(9)-C(4)#1	109.33(17)
N(10)-C(2)-C(3)#1	108.84(17)	C(8)#1-C(9)-C(4)#1	121.83(19)
C(1)-C(3)-C(2)#1	120.43(18)	C(9)-N(10)-C(2)	108.77(16)
C(1)-C(3)-C(4)	133.40(17)	C(1)-O(11)-C(12)	113.19(14)
C(2)#1-C(3)-C(4)	106.16(16)	O(11)-C(12)-C(13)	108.99(18)
C(5)-C(4)-C(9)#1	119.18(19)	C(14)-C(13)-C(12)	115.3(2)
C(5)-C(4)-C(3)	133.98(19)	C(13)-C(14)-C(15)	112.67(19)
C(9)#1-C(4)-C(3)	106.84(16)	C(16)-C(15)-C(14)	114.9(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.9(2)	C(15)-C(16)-C(17)	113.8(2)

Tabelle 7.8: Torsionswinkel [°] **134**

O(11)-C(1)-C(2)-N(10)	-1.9(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.5(3)
C(3)-C(1)-C(2)-N(10)	-179.96(18)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.1(4)
O(11)-C(1)-C(2)-C(3)#1	178.17(16)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)#1	-0.3(3)
C(3)-C(1)-C(2)-C(3)#1	0.2(3)	C(8)#1-C(9)-N(10)-C(2)	-179.61(19)
O(11)-C(1)-C(3)-C(2)#1	-178.18(16)	C(4)#1-C(9)-N(10)-C(2)	2.3(2)
C(2)-C(1)-C(3)-C(2)#1	-0.2(3)	C(1)-C(2)-N(10)-C(9)	178.13(19)
O(11)-C(1)-C(3)-C(4)	3.1(3)	C(3)#1-C(2)-N(10)-C(9)	-2.0(2)
C(2)-C(1)-C(3)-C(4)	-178.89(19)	C(2)-C(1)-O(11)-C(12)	80.5(2)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.8(4)	C(3)-C(1)-O(11)-C(12)	-101.5(2)
C(2)#1-C(3)-C(4)-C(5)	179.4(2)	C(1)-O(11)-C(12)-C(13)	-175.89(17)
C(1)-C(3)-C(4)-C(9)#1	178.37(19)	O(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-71.5(3)
C(2)#1-C(3)-C(4)-C(9)#1	-0.5(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-171.3(2)
C(9)#1-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	175.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179.7(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-176.7(2)

Abb. 7.18: Kristallstruktur von **134**.

## 7.4.3 Kristallstrukturanalyse von 142

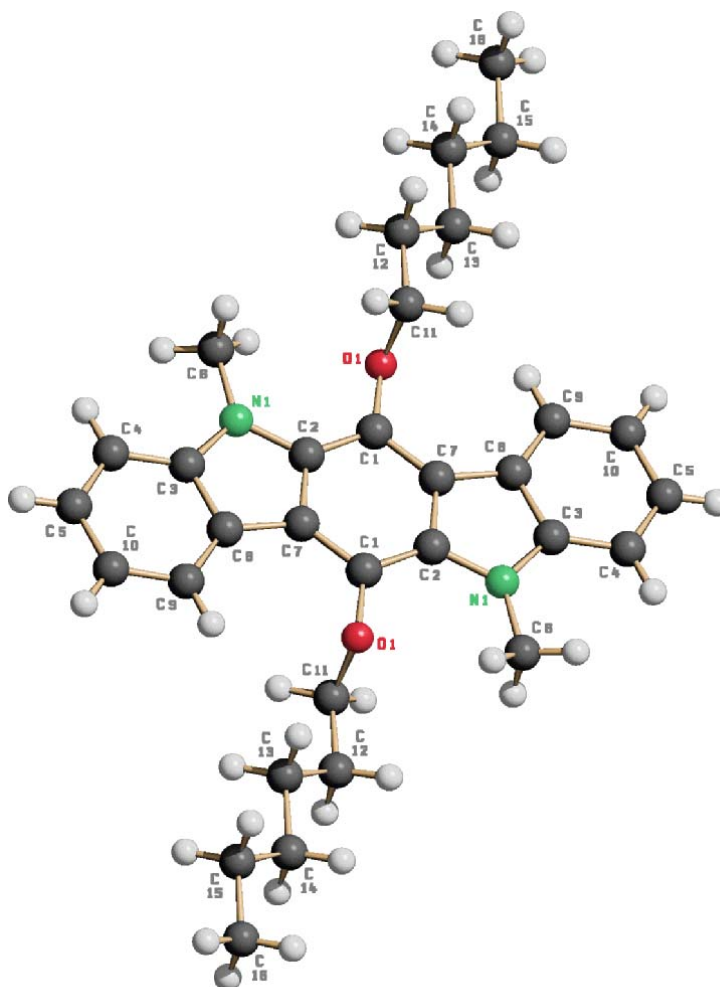


Abb. 7.19: Kristallstrukturanalyse von 142.

Tabelle 7.9: Kristallstrukturdaten von 142

Empirische Formel	$C_{32}H_{40}O_2N_2$
Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.12 x 0.12 x 0.768 mm <sup>3</sup> farblose Nadel
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 16.294(1) \text{ \AA}$ $b = 5.073(2) \text{ \AA}$ $\beta = 107.784(6)^\circ$ $c = 16.949(2) \text{ \AA}$
Volumen	$V = 1334.6(5) \text{ \AA}^3$
z	2
Formelgewicht	484.66 g mol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	$d_{\text{rön}} = 1.206 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.58 \text{ mm}^{-1}$

Diffraktometer	CAD4
Strahlung	Cu-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Temperatur	-80 °C
gemessene Reflexe	2929
unabhängige Reflexe	2526 ( $R_\sigma = 0.0281$ )
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsschwankung von ca. 5% mit kubischen Spline korrigiert.
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren). 166 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0564*P)^2+0.39*P]$ wobei $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2*F_o^2)/3$ . Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
R1	0.0442
wR2	0.1195
Fitgüte	S = 1.028

Tabelle 7.10: Bindungslängen [Å] 142

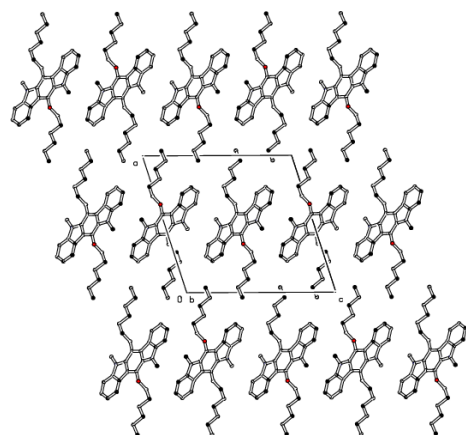
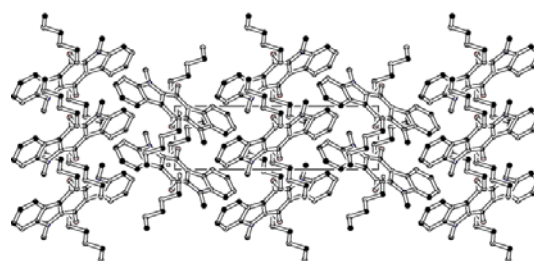
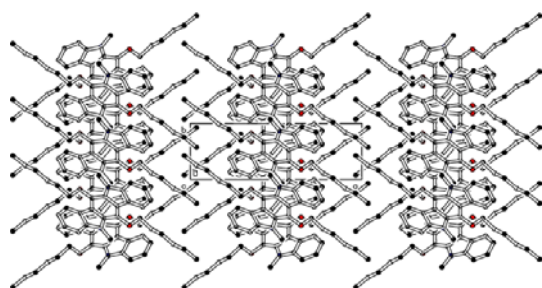
O(1)-C(1)	1.3841(19)	C(5)-C(10)	1.393(3)
O(1)-C(11)	1.4395(19)	C(7)-C(2)#1	1.420(2)
N(1)-C(3)	1.383(2)	C(7)-C(8)#1	1.447(2)
N(1)-C(2)	1.396(2)	C(8)-C(9)	1.399(2)
N(1)-C(6)	1.453(2)	C(8)-C(7)#1	1.447(2)
C(1)-C(2)	1.392(2)	C(9)-C(10)	1.382(2)
C(1)-C(7)	1.396(2)	C(11)-C(12)	1.506(2)
C(2)-C(7)#1	1.420(2)	C(12)-C(13)	1.521(2)
C(3)-C(4)	1.394(2)	C(13)-C(14)	1.523(2)
C(3)-C(8)	1.410(2)	C(14)-C(15)	1.513(3)
C(4)-C(5)	1.381(2)	C(15)-C(16)	1.518(3)

Tabelle 7.11: Bindungswinkel [°] 142

C(1)-O(1)-C(11)	111.83(12)	C(4)-C(5)-C(10)	121.68(16)
C(3)-N(1)-C(2)	108.38(13)	C(1)-C(7)-C(2)#1	121.57(14)
C(3)-N(1)-C(2)	124.20(14)	C(1)-C(7)-C(8)#1	131.82(15)
C(2)-N(1)-C(6)	127.42(14)	C(2)#1-C(7)-C(8)#1	106.59(14)
O(1)-C(1)-C(2)	122.16(14)	C(9)-C(8)-C(3)	119.40(15)
O(1)-C(1)-C(7)	120.56(14)	C(9)-C(8)-C(7)#1	134.09(16)
C(2)-C(1)-C(7)	117.28(14)	C(3)-C(8)-C(7)#1	106.50(14)
C(1)-C(2)-N(1)	130.06(14)	C(10)-C(9)-C(8)	118.91(17)
C(1)-C(2)-C(7)#1	121.14(14)	C(9)-C(10)-C(5)	120.83(16)
N(1)-C(2)-C(7)#1	108.79(13)	O(1)-C(11)-C(12)	108.71(14)
N(1)-C(3)-C(4)	128.76(16)	C(11)-C(12)-C(13)	114.90(15)
N(1)-C(3)-C(8)	109.73(14)	C(12)-C(13)-C(14)	112.34(15)
C(4)-C(3)-C(8)	121.52(16)	C(15)-C(14)-C(13)	114.38(16)
C(5)-C(4)-C(3)	117.64(17)	C(14)-C(15)-C(16)	113.38(18)

Tabelle 7.12: Torsionswinkel [°] **142**

C(11)-O(1)-C(1)-C(2)	-94.68(18)	O(1)-C(1)-C(7)-C(2)#1	-178.93(14)
C(11)-O(1)-C(1)-C(7)	84.68(18)	C(2)-C(1)-C(7)-C(2)#1	0.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	0.0(3)	O(1)-C(1)-C(7)-C(8)#1	2.9(3)
C(7)-C(1)-C(2)-N(1)	-179.38(15)	C(2)-C(1)-C(7)-C(8)#1	-177.75(16)
O(1)-C(1)-C(2)-C(7)#1	178.92(14)	N(1)-C(3)-C(8)-C(9)	-177.80(14)
C(7)-C(1)-C(2)-C(7)#1	-0.5(2)	C(4)-C(3)-C(8)-C(9)	2.2(2)
C(3)-N(1)-C(2)-C(1)	178.67(16)	N(1)-C(3)-C(8)-C(7)#1	1.07(18)
C(6)-N(1)-C(2)-C(1)	-0.8(3)	C(4)-C(3)-C(8)-C(7)#1	-178.94(15)
C(3)-N(1)-C(2)-C(7)#1	-0.36(17)	C(3)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.5(2)
C(6)-N(1)-C(2)-C(7)#1	-179.86(15)	C(7)#1-C(8)-C(9)-C(10)	-179.99(17)
C(2)-N(1)-C(3)-C(4)	179.55(16)	C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-0.1(3)
C(6)-N(1)-C(3)-C(4)	-0.9(3)	C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	1.1(3)
C(2)-N(1)-C(3)-C(8)	-0.46(18)	C(1)-O(1)-C(11)-C(12)	171.80(13)
C(6)-N(1)-C(3)-C(8)	179.06(14)	O(1)-C(11)-C(12)-C(13)	65.2(2)
N(1)-C(3)-C(4)-C(5)	178.81(16)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	176.70(16)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.2(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-178.42(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-0.5(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	178.25(18)

Abb. 7.20: Kristallstruktur von **142**.

## 7.4.4 Kristallstrukturanalyse von 143

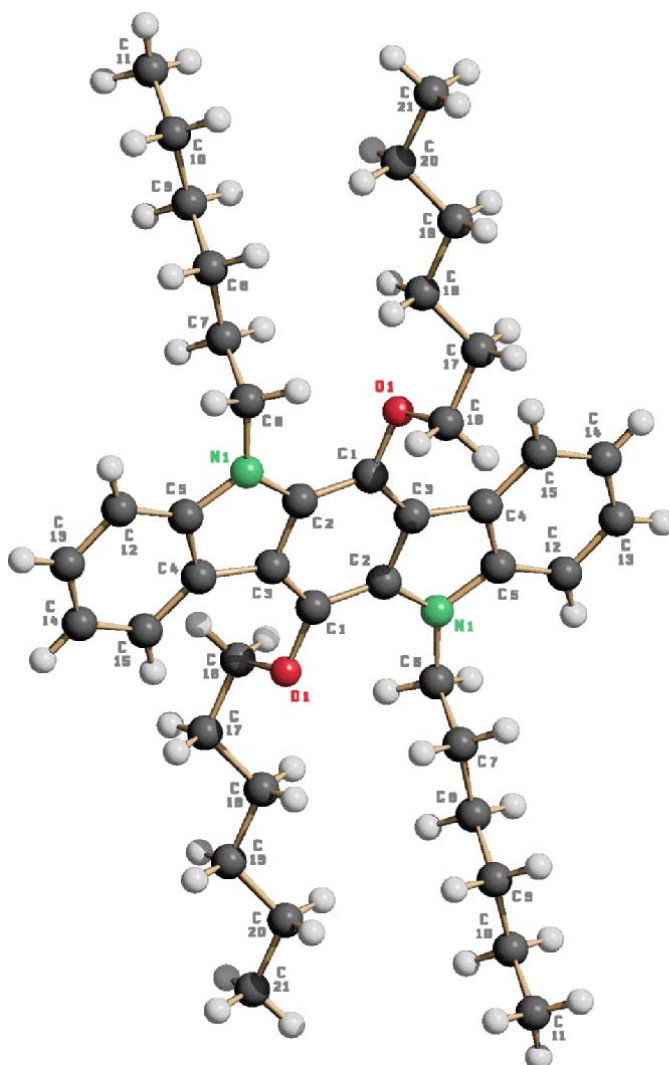


Abb. 7.21: Kristallstrukturanalyse von 143.

Tabelle 7.13: Kristallstrukturdaten von 143

Empirische Formel	$C_{42}H_{60}O_2N_2$	
Kristallsystem	triklin	
Kristallabmessungen	0.1 x 0.1 x 0.5 mm <sup>3</sup> farblose Nadel	
Raumgruppe	P -1	
Gitterkonstanten	$a = 9.0468(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.32(3)^\circ$
	$b = 9.251(2) \text{ \AA}$	$\beta = 78.98(1)^\circ$
	$c = 11.815(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 74.82(1)^\circ$
Volumen	$V = 914.9(3) \text{ \AA}^3$	
z	1	
Formelgewicht	624.92 g mol <sup>-1</sup>	
Dichte (berechnet)	$d_{\text{rön}} = 1.134 \text{ g cm}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.52 \text{ mm}^{-1}$
Diffraktometer	CAD4
Strahlung	Cu-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Temperatur	-80 °C
gemessene Reflexe	3699
unabhängige Reflexe	3470 ( $R_\sigma = 0.0335$ )
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsschwankung von ca. 5% mit kubischen Spline korrigiert.
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren). 210 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0745*P)^2+0.15*P]$ wobei $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2*F_o^2)/3$ . Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
R1	0.0453
wR2	0.1320
Fitgüte	S = 1.038

Tabelle 7.14: Bindungslängen [Å] 143

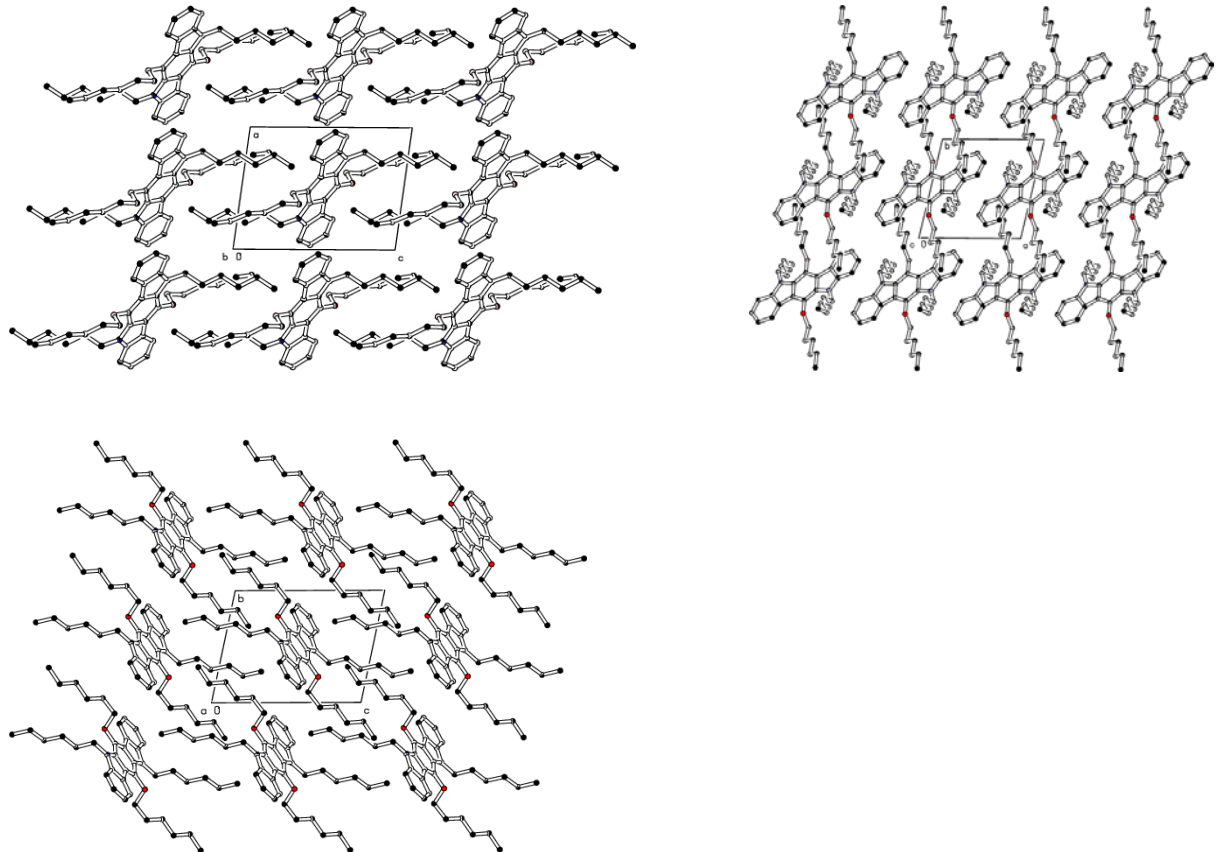
O(1)-C(1)	1.3878(17)	C(11)-H(11A)	0.9800
O(1)-C(16)	1.4462(17)	C(11)-H(11B)	0.9800
N(1)-C(5)	1.3829(19)	C(11)-H(11C)	0.9800
N(1)-C(2)	1.3955(18)	C(12)-C(13)	1.383(2)
N(1)-C(6)	1.4514(19)	C(12)-H(12)	0.9500
C(1)-C(3)	1.391(2)	C(13)-C(14)	1.391(3)
C(1)-C(2)	1.393(2)	C(13)-H(13)	0.9500
C(2)-C(3)#1	1.425(2)	C(14)-C(15)#1	1.381(2)
C(3)-C(2)#1	1.425(2)	C(14)-H(14)	0.9500
C(3)-C(4)	1.451(2)	C(15)-C(14)#1	1.381(2)
C(4)-C(15)	1.401(2)	C(15)-H(15)	0.9500
C(4)-C(5)#1	1.410(2)	C(16)-C(17)	1.512(2)
C(5)-C(12)	1.398(2)	C(16)-H(16A)	0.9900
C(5)-C(4)#1	1.410(2)	C(16)-H(16B)	0.9900
C(6)-C(7)	1.522(2)	C(17)-C(18)	1.521(2)
C(6)-H(6A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900
C(7)-C(8)	1.516(2)	C(18)-C(19)	1.520(2)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(18)-H(18A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900	C(18)-H(18B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.514(2)	C(19)-C(20)	1.517(2)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(19)-H(19A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9900
C(9)-C(10)	1.512(2)	C(20)-C(21)	1.517(2)
C(9)-H(9A)	0.9900	C(20)-H(20A)	0.9900
C(9)-H(9B)	0.9900	C(20)-H(20B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.522(2)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9900	C(21)-H(21B)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9900	C(21)-H(21C)	0.9800

Tabelle 7.15: Bindungswinkel [°] 143

C(1)-O(1)-C(16)	113.50(10)	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
C(5)-N(1)-C(2)	108.41(12)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(5)-N(1)-C(6)	123.16(12)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(2)-N(1)-C(6)	127.73(12)	C(13)-C(12)-C(5)	117.56(15)
O(1)-C(1)-C(3)	120.40(13)	C(13)-C(12)-H(12)	121.2
O(1)-C(1)-C(2)	122.04(13)	C(5)-C(12)-H(12)	121.2
C(3)-C(1)-C(2)	117.52(13)	C(12)-C(13)-C(14)	121.73(15)
C(1)-C(2)-N(1)	130.16(14)	C(12)-C(13)-H(13)	119.1
C(1)-C(2)-C(3)#1	121.01(13)	C(14)-C(13)-H(13)	119.1
N(1)-C(2)-C(3)#1	108.83(12)	C(15)#1-C(14)-C(13)	120.82(15)
C(1)-C(3)-C(2)#1	121.46(13)	C(15)#1-C(14)-H(14)	119.6
C(1)-C(3)-C(4)	132.15(14)	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(2)#1-C(3)-C(4)	106.39(12)	C(14)#1-C(15)-C(4)	119.07(15)
C(15)-C(4)-C(5)#1	119.27(14)	C(14)#1-C(15)-H(15)	120.5
C(15)-C(4)-C(3)	134.20(14)	C(4)-C(15)-H(15)	120.5
C(5)#1-C(4)-C(3)	106.51(13)	O(1)-C(16)-C(17)	107.96(12)
N(1)-C(5)-C(12)	128.61(14)	O(1)-C(16)-H(16A)	110.1
N(1)-C(5)-C(4)#1	109.85(13)	C(17)-C(16)-H(16A)	110.1
C(12)-C(5)-C(4)#1	121.52(14)	O(1)-C(16)-H(16B)	110.1
N(1)-C(6)-C(7)	113.24(12)	C(17)-C(16)-H(16B)	110.1
N(1)-C(6)-H(6A)	108.9	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.4
C(7)-C(6)-H(6A)	108.9	C(16)-C(17)-C(18)	113.69(13)
N(1)-C(6)-H(6B)	108.9	C(16)-C(17)-H(17A)	108.8
C(7)-C(6)-H(6B)	108.9	C(18)-C(17)-H(17A)	108.8
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.7	C(16)-C(17)-H(17B)	108.8
C(8)-C(7)-C(6)	112.22(13)	C(18)-C(17)-H(17B)	108.8
C(8)-C(7)-H(7A)	109.2	H(17A)-C(17)-H(17B)	107.7
C(6)-C(7)-H(7A)	109.2	C(19)-C(18)-C(17)	113.98(14)
C(8)-C(7)-H(7B)	109.2	C(19)-C(18)-H(18A)	108.8
C(6)-C(7)-H(7B)	109.2	C(17)-C(18)-H(18A)	108.8
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.9	C(19)-C(18)-H(18B)	108.8
C(9)-C(8)-C(7)	114.36(13)	C(17)-C(18)-H(18B)	108.8
C(9)-C(8)-H(8A)	108.7	H(18A)-C(18)-H(18B)	107.7
C(7)-C(8)-H(8A)	108.7	C(20)-C(19)-C(18)	113.78(15)
C(9)-C(8)-H(8B)	108.7	C(20)-C(19)-H(19A)	108.8
C(7)-C(8)-H(8B)	108.7	C(18)-C(19)-H(19A)	108.8
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.6	C(20)-C(19)-H(19B)	108.8
C(10)-C(9)-C(8)	114.57(14)	C(18)-C(19)-H(19B)	108.8
C(10)-C(9)-H(9A)	108.6	H(19A)-C(19)-H(19B)	107.7
C(8)-C(9)-H(9A)	108.6	C(19)-C(20)-C(21)	113.21(15)
C(10)-C(9)-H(9B)	108.6	C(19)-C(20)-H(20A)	108.9
C(8)-C(9)-H(9B)	108.6	C(21)-C(20)-H(20A)	108.9
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.6	C(19)-C(20)-H(20B)	108.9
C(9)-C(10)-C(11)	113.27(15)	C(21)-C(20)-H(20B)	108.9
C(9)-C(10)-H(10A)	108.9	H(20A)-C(20)-H(20B)	107.7
C(11)-C(10)-H(10A)	108.9	C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(9)-C(10)-H(10B)	108.9	C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
C(11)-C(10)-H(10B)	108.9	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.7	C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5		

Tabelle 7.16: Torsionswinkel [°] **143**

C(16)-O(1)-C(1)-C(3)	83.01(16)	C(2)-N(1)-C(5)-C(4)#1	-1.19(16)
C(16)-O(1)-C(1)-C(2)	-99.16(15)	C(6)-N(1)-C(5)-C(4)#1	-172.27(12)
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	1.5(2)	C(5)-N(1)-C(6)-C(7)	88.58(17)
C(3)-C(1)-C(2)-N(1)	179.34(13)	C(2)-N(1)-C(6)-C(7)	-80.70(18)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)#1	-178.80(12)	N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-168.88(13)
C(3)-C(1)-C(2)-C(3)#1	-0.9(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-177.93(14)
C(5)-N(1)-C(2)-C(1)	-179.54(14)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-177.78(14)
C(6)-N(1)-C(2)-C(1)	-9.0(2)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	178.74(15)
C(5)-N(1)-C(2)-C(3)#1	0.69(15)	N(1)-C(5)-C(12)-C(13)	177.28(14)
C(6)-N(1)-C(2)-C(3)#1	171.25(13)	C(4)#1-C(5)-C(12)-C(13)	-1.1(2)
O(1)-C(1)-C(3)-C(2)#1	178.84(12)	C(5)-C(12)-C(13)-C(14)	0.3(2)
C(2)-C(1)-C(3)-C(2)#1	0.9(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)#1	0.4(2)
O(1)-C(1)-C(3)-C(4)	-2.1(2)	C(5)#1-C(4)-C(15)-C(14)#1	0.5(2)
C(2)-C(1)-C(3)-C(4)	-179.99(14)	C(3)-C(4)-C(15)-C(14)#1	178.68(15)
C(1)-C(3)-C(4)-C(15)	3.2(3)	C(1)-O(1)-C(16)-C(17)	-173.65(12)
C(2)#1-C(3)-C(4)-C(15)	-177.60(15)	O(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-61.02(17)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)#1	-178.45(14)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-176.33(14)
C(2)#1-C(3)-C(4)-C(5)#1	0.74(15)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-175.15(15)
C(2)-N(1)-C(5)-C(12)	-179.74(14)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-175.15(15)
C(6)-N(1)-C(5)-C(12)	9.2(2)		

Abb. 7.22: Kristallstruktur von **143**.

## 7.4.5 Kristallstrukturanalyse von 138

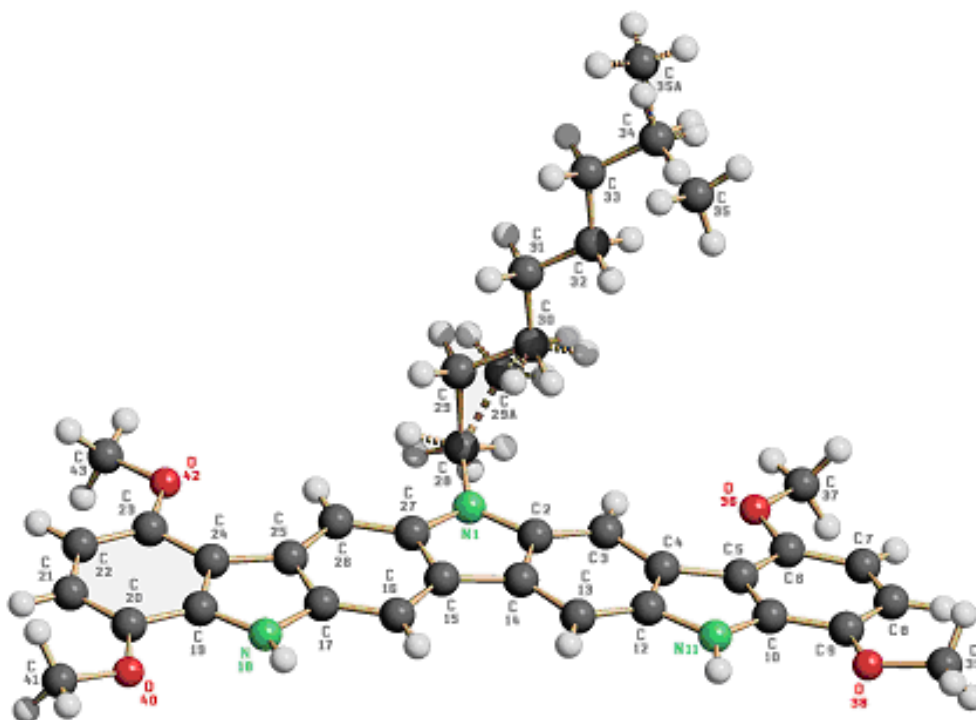


Abb. 7.23: Kristallstrukturanalyse von 138.

Tabelle 7.17: Kristallstrukturdaten von 138

Empirische Formel	$C_{36}H_{37}O_4N_3 \cdot CH_3SO_2 \cdot H_2O$
Kristallsystem	trigonal
Kristallabmessungen	0.180 x 0.24 x 0.27 mm <sup>3</sup> dunkel rote Nadel
Raumgruppe	R -3
Gitterkonstanten	a = 26.3932(5)Å c = 24.8270(5)Å
Volumen	V = 14977.5(7)Å <sup>3</sup>
z	18
Formelgewicht	620.04 g mol <sup>-1</sup>
Dichte (berechnet)	d <sub>rön</sub> = 1.237 g cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	μ = 0.10 mm <sup>-1</sup>
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> Graphitmonochromator
Temperatur	-80 °C
gemessene Reflexe	131814
unabhängige Reflexe	7930 (R <sub>σ</sub> = 0.1447)

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsschwankung von ca. 5% mit kubischen Spline korrigiert.
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren). 443 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1*P)^2]$ wobei $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2*F_o^2)/3$ . Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
R1	0.1035
wR2	0.33456
Fitgüte	S = 0.955

Tabelle 7.18: Bindungslängen [Å] 138

N(1)-C(2)	1.381(4)	C(19)-C(20)	1.407(6)
N(1)-C(27)	1.387(5)	C(20)-C(21)	1.374(7)
N(1)-C(28)	1.439(5)	C(20)-O(40)	1.390(7)
C(2)-C(3)	1.395(5)	C(21)-C(22)	1.390(8)
C(2)-C(14)	1.411(5)	C(22)-C(23)	1.384(7)
C(3)-C(4)	1.386(5)	C(23)-O(42)	1.374(6)
C(4)-C(12)	1.426(5)	C(23)-C(24)	1.417(6)
C(4)-C(5)	1.447(5)	C(24)-C(25)	1.438(6)
C(5)-C(10)	1.395(6)	C(25)-C(26)	1.393(6)
C(5)-C(6)	1.402(6)	C(26)-C(27)	1.398(5)
C(6)-O(36)	1.369(5)	C(28)-C(29A)	1.537(3)
C(6)-C(7)	1.404(6)	C(28)-C(29)	1.545(3)
C(7)-C(8)	1.374(7)	C(29)-C(30)	1.532(3)
C(8)-C(9)	1.377(7)	C(29A)-C(30)	1.539(3)
C(9)-O(38)	1.382(6)	C(30)-C(31)	1.508(8)
C(9)-C(10)	1.408(6)	C(31)-C(32)	1.445(9)
C(10)-N(11)	1.376(5)	C(32)-C(33)	1.463(8)
N(11)-C(12)	1.405(5)	C(33)-C(34)	1.506(11)
C(12)-C(13)	1.384(5)	C(34)-C(35)	1.539(3)
C(13)-C(14)	1.406(5)	C(34)-C(35A)	1.540(3)
C(14)-C(15)	1.445(5)	O(36)-C(37)	1.440(5)
C(15)-C(16)	1.380(5)	O(38)-C(39)	1.423(6)
C(15)-C(27)	1.426(5)	O(40)-C(41)	1.424(6)
C(16)-C(17)	1.391(5)	O(42)-C(43)	1.453(6)
C(17)-N(18)	1.400(5)	S(1L)-O(2L)	1.2936
C(17)-C(25)	1.418(6)	S(1L)-O(1L)	1.3620
N(18)-C(19)	1.355(5)	S(1L)-C(2L)	1.4789
C(19)-C(24)	1.405(7)		

Tabelle 7.19: Bindungswinkel [°] 138

C(2)-N(1)-C(27)	108.7(3)	N(18)-C(19)-C(20)	127.5(5)
C(2)-N(1)-C(28)	126.1(3)	C(24)-C(19)-C(20)	121.6(5)
C(27)-N(1)-C(28)	123.5(3)	C(21)-C(20)-O(40)	129.0(5)
N(1)-C(2)-C(3)	129.3(3)	C(21)-C(20)-C(19)	117.5(6)
N(1)-C(2)-C(14)	109.3(3)	O(40)-C(20)-C(19)	113.5(5)
C(3)-C(2)-C(14)	121.1(3)	C(20)-C(21)-C(22)	122.2(5)
C(4)-C(3)-C(2)	117.7(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.9(5)
C(3)-C(4)-C(12)	120.4(3)	O(42)-C(23)-C(22)	125.5(5)
C(3)-C(4)-C(5)	133.7(4)	O(42)-C(23)-C(24)	115.8(4)
C(12)-C(4)-C(5)	105.9(3)	C(22)-C(23)-C(24)	118.7(6)
C(10)-C(5)-C(6)	119.5(4)	C(19)-C(24)-C(23)	119.1(4)
C(10)-C(5)-C(4)	107.1(3)	C(19)-C(24)-C(25)	106.2(4)

C(6)-C(5)-C(4)	133.3(4)	C(23)-C(24)-C(25)	134.6(5)
O(36)-C(6)-C(5)	116.5(4)	C(26)-C(25)-C(17)	119.3(4)
O(36)-C(6)-C(7)	125.8(4)	C(26)-C(25)-C(24)	134.5(4)
C(5)-C(6)-C(7)	117.7(4)	C(17)-C(25)-C(24)	106.1(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121.8(5)	C(25)-C(26)-C(27)	118.4(4)
C(7)-C(8)-C(9)	121.4(5)	N(1)-C(27)-C(26)	130.3(4)
C(8)-C(9)-O(38)	127.1(4)	N(1)-C(27)-C(15)	109.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)	117.4(5)	C(26)-C(27)-C(15)	120.6(4)
O(38)-C(9)-C(10)	115.5(4)	N(1)-C(28)-C(29A)	129.1(8)
N(11)-C(10)-C(5)	110.2(3)	N(1)-C(28)-C(29)	112.0(4)
N(11)-C(10)-C(9)	127.7(4)	C(29A)-C(28)-C(29)	41.3(11)
C(5)-C(10)-C(9)	122.0(4)	C(30)-C(29)-C(28)	115.8(4)
C(10)-N(11)-C(12)	108.0(3)	C(28)-C(29A)-C(30)	115.8(5)
C(13)-C(12)-N(11)	128.6(4)	C(31)-C(30)-C(29)	114.5(4)
C(13)-C(12)-C(4)	122.7(3)	C(31)-C(30)-C(29A)	134.7(13)
N(11)-C(12)-C(4)	108.6(3)	C(29)-C(30)-C(29A)	41.5(12)
C(12)-C(13)-C(14)	115.9(4)	C(32)-C(31)-C(30)	117.9(5)
C(13)-C(14)-C(2)	121.9(3)	C(31)-C(32)-C(33)	118.0(6)
C(13)-C(14)-C(15)	131.2(4)	C(32)-C(33)-C(34)	119.7(7)
C(2)-C(14)-C(15)	106.9(3)	C(33)-C(34)-C(35)	110.4(14)
C(16)-C(15)-C(27)	121.8(3)	C(33)-C(34)-C(35A)	112.3(10)
C(16)-C(15)-C(14)	132.1(4)	C(35)-C(34)-C(35A)	116.0(15)
C(27)-C(15)-C(14)	106.0(3)	C(6)-O(36)-C(37)	117.1(4)
C(15)-C(16)-C(17)	116.5(4)	C(9)-O(38)-C(39)	116.8(4)
C(16)-C(17)-N(18)	127.7(4)	C(20)-O(40)-C(41)	116.2(5)
C(16)-C(17)-C(25)	123.4(4)	C(23)-O(42)-C(43)	119.6(4)
N(18)-C(17)-C(25)	109.0(3)	O(2L)-S(1L)-O(1L)	128.1
C(19)-N(18)-C(17)	107.7(4)	O(2L)-S(1L)-C(2L)	127.1
N(18)-C(19)-C(24)	110.9(4)	O(1L)-S(1L)-C(2L)	104.8

Tabelle 7.20: Torsionswinkel [°] 138

C(27)-N(1)-C(2)-C(3)	173.2(4)	C(24)-C(19)-C(20)-O(40)	-179.1(4)
C(28)-N(1)-C(2)-C(3)	-21.2(6)	O(40)-C(20)-C(21)-C(22)	178.8(5)
C(27)-N(1)-C(2)-C(14)	-1.3(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.7(7)
C(28)-N(1)-C(2)-C(14)	164.4(4)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.7(8)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.0(3)	C(21)-C(22)-C(23)-O(42)	179.8(5)
C(14)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.1(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.2(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(12)	-1.5(5)	N(18)-C(19)-C(24)-C(23)	179.3(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.4(4)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-0.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	175.6(4)	N(18)-C(19)-C(24)-C(25)	0.1(5)
C(12)-C(4)-C(5)-C(10)	-2.5(4)	C(20)-C(19)-C(24)-C(25)	179.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.6(8)	O(42)-C(23)-C(24)-C(19)	179.9(4)
C(12)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.7(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.8(7)
C(10)-C(5)-C(6)-O(36)	-178.3(4)	O(42)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.1(8)
C(4)-C(5)-C(6)-O(36)	-1.3(7)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	179.8(5)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	0.0(6)	C(16)-C(17)-C(25)-C(26)	0.5(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	176.9(5)	N(18)-C(17)-C(25)-C(26)	-179.0(3)
O(36)-C(6)-C(7)-C(8)	174.8(5)	C(16)-C(17)-C(25)-C(24)	179.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-3.3(8)	N(18)-C(17)-C(25)-C(24)	0.4(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	3.9(9)	C(19)-C(24)-C(25)-C(26)	178.9(4)
C(7)-C(8)-C(9)-O(38)	-179.2(5)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.1(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.1(8)	C(19)-C(24)-C(25)-C(17)	-0.3(4)
C(6)-C(5)-C(10)-N(11)	179.7(4)	C(23)-C(24)-C(25)-C(17)	-179.3(5)
C(4)-C(5)-C(10)-N(11)	2.0(5)	C(17)-C(25)-C(26)-C(27)	0.7(6)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	2.8(6)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-178.4(4)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-174.9(4)	C(2)-N(1)-C(27)-C(26)	-177.8(4)
C(8)-C(9)-C(10)-N(11)	-178.6(5)	C(28)-N(1)-C(27)-C(26)	16.0(6)
O(38)-C(9)-C(10)-N(11)	-0.2(7)	C(2)-N(1)-C(27)-C(15)	0.8(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-2.3(7)	C(28)-N(1)-C(27)-C(15)	-165.4(3)
O(38)-C(9)-C(10)-C(5)	176.1(4)	C(25)-C(26)-C(27)-N(1)	176.7(4)
C(5)-C(10)-N(11)-C(12)	-0.7(4)	C(25)-C(26)-C(27)-C(15)	-1.8(6)

C(9)-C(10)-N(11)-C(12)	175.9(4)	C(16)-C(15)-C(27)-N(1)	-176.9(3)
C(10)-N(11)-C(12)-C(13)	177.7(4)	C(14)-C(15)-C(27)-N(1)	0.1(4)
C(10)-N(11)-C(12)-C(4)	-0.9(4)	C(16)-C(15)-C(27)-C(26)	1.8(6)
C(3)-C(4)-C(12)-C(13)	4.9(5)	C(14)-C(15)-C(27)-C(26)	178.8(3)
C(5)-C(4)-C(12)-C(13)	-176.7(3)	C(2)-N(1)-C(28)-C(29A)	-44.4(18)
C(3)-C(4)-C(12)-N(11)	-176.3(3)	C(27)-N(1)-C(28)-C(29A)	119.3(18)
C(5)-C(4)-C(12)-N(11)	2.1(4)	C(2)-N(1)-C(28)-C(29)	-88.7(5)
N(11)-C(12)-C(13)-C(14)	178.2(3)	C(27)-N(1)-C(28)-C(29)	75.0(5)
C(4)-C(12)-C(13)-C(14)	-3.3(5)	N(1)-C(28)-C(29)-C(30)	71.6(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(2)	-1.5(5)	C(29A)-C(28)-C(29)-C(30)	-53.1(13)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	176.5(4)	N(1)-C(28)-C(29A)-C(30)	-26(3)
N(1)-C(2)-C(14)-C(13)	179.8(3)	C(29)-C(28)-C(29A)-C(30)	52.8(13)
C(3)-C(2)-C(14)-C(13)	4.8(5)	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-176.4(5)
N(1)-C(2)-C(14)-C(15)	1.4(4)	C(28)-C(29)-C(30)-C(29A)	52.8(13)
C(3)-C(2)-C(14)-C(15)	-173.7(3)	C(28)-C(29A)-C(30)-C(31)	-129.3(16)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-2.5(7)	C(28)-C(29A)-C(30)-C(29)	-53.2(13)
C(2)-C(14)-C(15)-C(16)	175.7(4)	C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	-179.9(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(27)	-179.1(4)	C(29A)-C(30)-C(31)-C(32)	-134.9(14)
C(2)-C(14)-C(15)-C(27)	-0.9(4)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	177.0(6)
C(27)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.7(5)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-177.7(7)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-176.8(4)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-51.1(16)
C(15)-C(16)-C(17)-N(18)	178.9(3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35A)	177.8(8)
C(15)-C(16)-C(17)-C(25)	-0.5(5)	C(5)-C(6)-O(36)-C(37)	-177.7(4)
C(16)-C(17)-N(18)-C(19)	-179.7(4)	C(7)-C(6)-O(36)-C(37)	4.2(7)
C(25)-C(17)-N(18)-C(19)	-0.3(4)	C(8)-C(9)-O(38)-C(39)	11.1(8)
C(17)-N(18)-C(19)-C(24)	0.2(4)	C(10)-C(9)-O(38)-C(39)	-167.1(4)
C(17)-N(18)-C(19)-C(20)	-179.6(4)	C(21)-C(20)-O(40)-C(41)	-10.5(7)
N(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.0(4)	C(19)-C(20)-O(40)-C(41)	170.0(4)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	1.3(6)	C(22)-C(23)-O(42)-C(43)	-9.8(8)
N(18)-C(19)-C(20)-O(40)	0.7(6)	C(24)-C(23)-O(42)-C(43)	171.2(5)

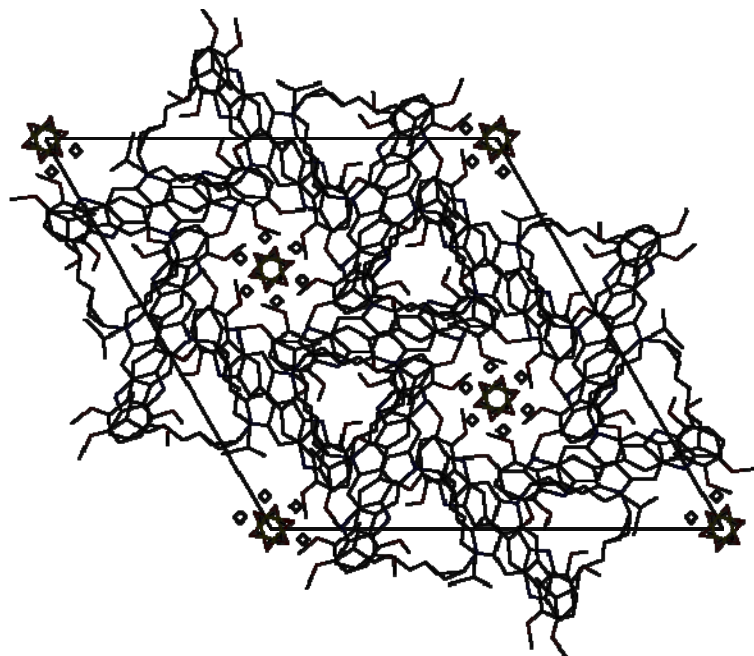


Abb. 7.24: Kristallstruktur von 138.