

Synthese neuer Farbstofftopologien durch Anellierungsreaktionen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften“

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

vorgelegt von

Christian Lütke Eversloh
geboren in Wiesbaden

Mainz, November 2013

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 2008 bis November 2011 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung unter Anleitung von [REDACTED] durchgeführt.

[REDACTED] danke ich für die fortwährende Unterstützung, die zahlreichen Anregungen und die konstruktive Kritik.

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ber.	berechnet
CD	Circulardichroismus
CDI	Coronentetracarbonsäurediimid
COSY	Correlated Spectroscopy
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	N,N-Dimethylformamid
DFT	density functional theory
DIPP	1,5-Diisopropylphenyl
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESI	Elektrospray-Ionisierung
Et	Ethyl
Fc	Ferrocen
FD	Felddesorption
FET	Feldeffekttransistor
FT	Fourier-Transformation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
GPC	Gel-Permeationschromatographie
HBC	Hexa- <i>peri</i> -Hexabenzocoronene
HF	Hartree-Fock
HMO	Hückel-Molekülorbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett

MALDI-Tof	Matrix Assisted Lase Desorption Ionization - Time of Flight
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
NHOMO	Next Highest Occupied Molecular Orbital
NIR	Nah-Infrarot
NLUMO	Next Lowest Unoccpied Molecular Orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Licht-emittierende Diode
OPV	Organische Photovoltaik
<i>o</i> -tol	<i>ortho</i> -Tolyl
PAK	Polycyclischer Aromatischer Kohlenwasserstoff
PCP	Phenylcyclopenta-PAK
PDA	Perylentetracarbonsäuredianhydrid
PDI	Perylentetracarbonsäurediimid
PMI	Perylendicarbonsäuremonoimid
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
präp.	präparativ
QDI	Quaterrylentetracarbonsäurediimid
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Std.	Stunde(n)
t	Triplett
TDI	Terrylentetracarbonsäurediimid
TD-SCF	Time-Dependent Self Consistent Field
tert	tertiär
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering
ZIndo	Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap
δ	chemische Verschiebung
ϵ	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
$\Delta\epsilon$	molarer Circulardichroismus
λ	Wellenlänge

ν	Wellenzahl
Φ_F	Fluoreszenzquantenausbeute

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Bedeutung der synthetischen Chemie	2
1.2	Übergangsmetall-katalysierte Anellierungsreaktionen	2
1.3	PAKs in der Farbstoffchemie	4
1.4	Nicht-alternierende PAKs: Hexa- vs. Pentacyclen	5
1.5	Perylen- und Coronendiimid-Chromophore	7
1.6	Perylenmonoimide	10
1.7	Die Bedeutung der bathochromen Verschiebung	11
1.8	Substituenteneinfluss auf die Chromophoreigenschaften	11
1.9	Planare und nicht-planare Chromophore	14
1.10	Literaturverzeichnis	15
2	Motivation und Zielsetzung	19
2.1	Pentanellierungen von PAKs	20
2.2	Pentanellierungen am Perylenmonoimid-System	21
2.3	<i>Bay</i> -Erweiterung von Perylentetracarbonsäurediimiden	22
2.4	Synthese eines Tetraketo-CDI	23
2.5	Naphthanellierung des Terrylendiimids	23
2.6	Literaturverzeichnis	24
3	Pentanellierungen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	26
3.1	Synthese und Aufreinigung	27
3.1.1	Einfache Pentanellierungen	27
3.1.2	Doppelte Pentanellierungen	30
3.1.3	Variation der Substituenten	39
3.1.4	Nebenreaktionen	43
3.1.5	Mechanismus	48
3.1.6	Versuch der Darstellung eines Tetrakis-cyclopentapyrens	49
3.1.7	Cyclisierung zu Dibenzoindeno-PAKs	50
3.2	Optische Eigenschaften	52

3.2.1	Theoretische Berechnungen	53
3.2.2	Absorptionsspektren der Cyclopentapyrene	53
3.2.3	Absorptionsspektren der Cyclopentaanthracene	57
3.2.4	Absorptionsspektrum des Cyclopentatetracens	60
3.2.5	Absorptionsspektren der Cyclopentaperylene	61
3.2.6	Messung der Solvatochromie	64
3.2.7	Ermittlung der Photostabilität	65
3.2.8	Absorptionsspektren der Dibenzoindeno-PAKs	66
3.3	Cyclovoltammetrische Messungen	69
3.4	Die Phenylcyclopenta-PAK-(PCP)-Regel	72
3.5	Zusammenfassung	74
3.6	Literaturverzeichnis	76
4	Pentanellierungen am PMI-System	80
4.1	Synthese und Aufreinigung	80
4.2	Optische Eigenschaften	85
4.3	Zusammenfassung	88
4.4	Literaturverzeichnis	89
5	Bay-Erweiterung von Perylentetracarbonsäurediimiden	91
5.1	Diels-Alder-Reaktionen am reduzierten PDI	92
5.1.1	Synthese des 1,3,8,10-Tetrahydro-2,9-diaza- dibenzo[<i>cd,lm</i>]perylens (130)	93
5.1.2	Syntheseveruche der 1,3,8,10-Tetrahydro-2,9-diaza- dibenzo[<i>bc,kl</i>]coronene 129	94
5.2	Synthese der Coronendiimide aus <i>bay</i> -funktionalisiertem PDI	95
5.2.1	Darstellung der 1-Brom- und 1,7-Dibrom-PDI-Vorstufen	96
5.2.2	Versuche zur Hexanellierung des 1,7-Dibrom-PDIs	97
5.2.3	Synthese des unsubstituierten Coronendiimids	98
5.2.4	Synthese der Benzoperylendiimide	101
5.2.5	Naphthanellierung von Dibrom-PDI	102
5.3	Optische Eigenschaften	104
5.3.1	Unsubstituierte Coronendiimide	104
5.3.2	Benzoperylendiimide	105
5.3.3	Dinaphthocoronendiimid	107
5.3.4	Vergleich der optischen Eigenschaften	108
5.3.5	Messungen der Photostabilität	110
5.4	Cyclovoltammetrische Messungen	111
5.5	Phasenverhalten des Benzo-PDIs 142b und des CDIs 59b	113
5.6	Zusammenfassung	118

5.7	Literaturverzeichnis	120
6	Versuche zur Synthese eines Tetraketo-CDIs	122
6.1	Direkte Anellierung mit Oxalylchlorid	122
6.2	Oxidation der Coronendiimide	123
6.2.1	Synthese des Dibenzylcoronendiimids	124
6.2.2	Oxidationsreaktionen	125
6.3	Zusammenfassung	128
6.4	Literaturverzeichnis	128
7	Synthese eines optisch aktiven Tetranaphtho-TDI	130
7.1	Synthese und Aufreinigung	131
7.2	Cyclisierungsversuche zum Bispentacenderivat	134
7.3	Optische Charakterisierung	135
7.4	Ermittlung der absoluten Konfiguration	139
7.5	Ermittlung der Racemisierungsbarriere	141
7.6	Zusammenfassung	144
7.7	Literaturverzeichnis	145
8	Fazit und Ausblick	147
8.1	Literaturverzeichnis	152
9	Experimentalteil	154
9.1	Instrumentelle Analytik	154
9.2	Verwendete Materialien	156
9.3	Beschreibung der Synthesen	157
9.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	157
9.3.2	Versuchsvorschriften zu Kapitel 3	159
9.3.3	Versuchsvorschriften zu Kapitel 4	185
9.3.4	Versuchsvorschriften zu Kapitel 5	190
9.3.5	Versuchsvorschriften zu Kapitel 6	206
9.3.6	Versuchsvorschriften zu Kapitel 7	208
9.4	Literaturverzeichnis	211

1 Einleitung

Bereits seit Jahrtausenden nutzt der Mensch Farbstoffe, zuerst meist zum Färben von Stoffen bzw. Kleidung oder zur Malerei. Während die Darstellungsmethoden mancher anorganischer Farbstoffe (z.B. Ägyptisch Blau oder Han Violett) bereits im Altertum bekannt waren, musste man für organische Verbindungen wie Indigo, Alizarin (Türk. Rot), oder das Purpur der Purpurschnecke lange Zeit auf natürliche Ressourcen zurückgreifen. Erst ab dem 19. Jahrhundert wurden diese beginnend mit der Synthese des Mauveins von W.H. Perkin nach und nach durch künstliche Farbstoffe ergänzt.^[1] Eine Entwicklung, welche bis in die heutige Zeit hineinreicht. Seit einigen Jahrzehnten erlangen Farbmittel jedoch neben ihrer ursprünglichen Anwendung als Färbemittel noch weitere Bedeutung in Bereichen, welche nicht oder zumindest nicht primär auf die Farbgebung des Farbstoffs abzielen. So finden sich chromophore Verbindungen mittlerweile in alltäglichen Anwendungsbereichen, wie in Waschmitteln und Textilien als optische Aufheller^[2] oder in Kopiergeräten (Xerographie).^[3] Aber auch Hochtechnologien wären ohne spezielle funktionelle Farbstoffe nicht denkbar. Chromophore mit hohen Absorptionskoeffizienten ermöglichen beispielsweise die Erzeugung von Solarstrom in Farbstoff-Solarzellen,^[4,5] während mit stark lumineszierenden Substanzen die Erzeugung farbigen Lichtes definierter Wellenlängenbereiche in Leuchtdioden^[6-8] oder Farbstofflasern^[9] und sogar die Detektion einzelner Moleküle in der Fluoreszenzspektroskopie gelingt.^[10] Ein großer Teil der heute bekannten Farbstoffe lässt sich der Klasse der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) zuordnen, auf welche im Rahmen dieser Arbeit näher eingegangen werden soll. Dabei wird ein Fokus auf kleinere Moleküle, wie Acene, Pyrene und Perylene gelegt. Diese bieten durch ihre geringe Größe oftmals die Vorteile guter Löslichkeit und Verarbeitbarkeit, was wiederum eine leichte Modifizierung der Substanzen ermöglicht. Neben den reinen PAKs

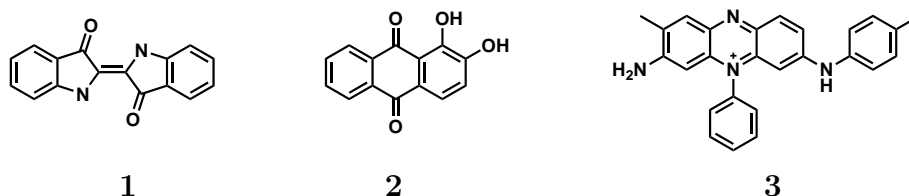


Abbildung 1.1: Natürliche Farbmittel

sollen weiterführend auch die Klasse der Rylentetracarbonsäurediimide betrachtet werden, welche Chromophore bereitstellen, die unterschiedliche optische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten aufweisen.^[11,12]

1.1 Die Bedeutung der synthetischen Chemie

Die Bedeutung und Funktion der farbgebenden Molekülstrukturen, wie ausgedehnte π -Systeme oder chinoide Strukturen, sowie deren Wechselwirkungen mit sichtbarem Licht sind bereits weitestgehend erforscht. Im Bereich der synthetischen Farbstoffchemie bleiben allerdings oft noch immer Fragen nach der Vorhersagbarkeit und der Erzielung genau definierter Farben, beziehungsweise der gezielten Synthese gewünschter Chromophore offen. In letzteren Fällen liegt die Rolle der synthetischen Chemie auf der Hand. Jedoch ist auch im Rahmen der theoretischen Behandlung und der Vorhersage von optischen Molekülspektren insbesondere zur Validierung der Ergebnisse die Synthese von Modellverbindungen unverzichtbar. Sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der gezielten, anwendungsorientierten Synthese von Chromophoren wurden dabei eine Vielzahl von Reaktionen etabliert. Im Bereich der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, deren ausgedehntes π -System oft einen elementaren Bestandteil in Chromophoren darstellt, haben dabei in den vergangenen Jahren Cyclisierungs- und Anellierungsreaktionen einen entscheidenden Beitrag zur Entwicklung neuartiger Chromophorsysteme geliefert, teilweise mit Molekülstrukturen bislang unbekannter Größe. Hierzu gehören zunächst einfache Cyclodehydrogenierungen und Cyclodehalohydrogenierungen. Hinzu kommen wohlbekannte Reaktionen, wie die Diels-Alder-Cycloaddition,^[13,14] die Elbs-Reaktion,^[15] die Pschorr-Synthese^[16] und viele weitere.^[17] Nicht zuletzt auf Grund ihrer Vielzahl an Anwendungsgebieten und Substraten und der meist moderaten Reaktionsbedingungen gewinnen allerdings gerade die Übergangsmetallkatalysierten Arylierungs- und Anellierungsreaktionen zunehmend an Bedeutung.^[18]

1.2 Übergangsmetall-katalysierte Anellierungsreaktionen

Insbesondere beim Aufbau wie auch der Erweiterung eines bestehenden aromatischen Systems haben sich Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen in der organischen Synthese als unverzichtbares Werkzeug etabliert. Mit guten bis sehr guten Ausbeuten und der Vielzahl möglicher anwendbarer Substrate bieten sie die Vorzüge hoher Selektivität und der Durchführbarkeit bei milden Reaktionsbedingungen.^[18] Neben einfachen Kupplungsreaktionen stehen dabei mehr und mehr Anellierungsreaktionen

im Fokus, welche eine möglichst direkte, einstufige Einführung neuer Carbocyclen zu vergrößerten und vollständig konjugierten polycyclischen Systemen ermöglicht.

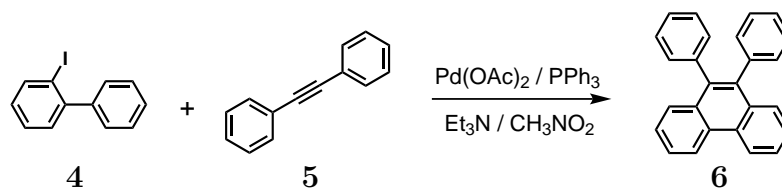


Abbildung 1.2: Pd-katalysierte Anellierung von 2-Iodbiphenyl mit Diphenylacetylen

Ein grundlegendes Beispiel stellt dabei die bereits 1987 von Heck veröffentlichte Synthese von 9,10-Diphenylphenanthren (**6**) durch Palladium-katalysierte Anellierung von 2-Iodbiphenyl (**4**) mit Diphenylacetylen (**5**) dar (Abbildung 1.2).^[19] Die Autoren einer aktuelleren Vorschrift machten sich die Reaktivität von *in situ* erzeugten Arynen zu Nutze. Letztere können beispielsweise aus Trimethylsilyl-Benzyltriflaten (**8**) erhalten werden und ebenfalls in nur einem Schritt mit funktionalisierten Biphenylen zu diversen Triphenylenderivaten umgesetzt werden (Abbildung 1.3).^[20]

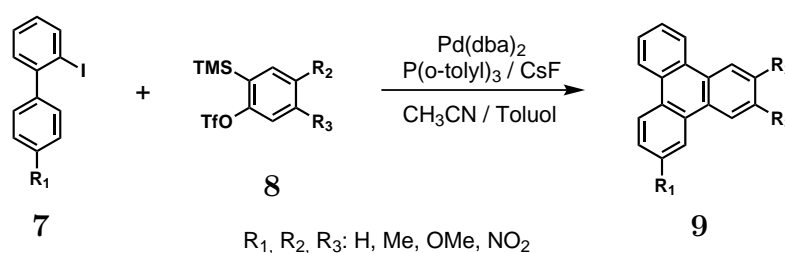


Abbildung 1.3: Pd-katalysierte Anellierung von 2-Iodbiphenyl mit Trimethylsilyl-Benzyltriflat

Allerdings sind derartige Syntheserouten keineswegs auf Palladium-katalysierte intermolekulare Reaktionen beschränkt. Abbildung 1.4 zeigt eine weitere Möglichkeit zur Anellierung von Biphenylderivaten, diesmal durch intramolekulare Cyclisierung. Dabei zeigt sich eine bemerkenswerte Variationsmöglichkeit bei der Wahl des verwendeten Übergangsmetall-Katalysatorsystems.^[21]

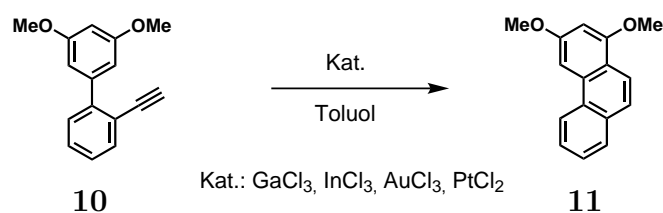


Abbildung 1.4: Intramolekulare Cyclisierung von 2-Ethynylbiphenylen zu Phenanthren-derivaten

1.3 PAKs in der Farbstoffchemie

Ein prominentes Beispiel, welches zugleich sowohl Grundlagen- als auch anwendungsbezogene Forschung bedient, ist die Untersuchung der Reihe der Acene. Die schrittweise lineare Vergrößerung dieser PAK-Klasse, angefangen vom Naphthalin, ermöglicht eine systematische Untersuchung der molekularen Eigenschaften.^[22] So beobachtet man beispielsweise mit jedem zusätzlichen Ringsystem eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden, was die gezielte Synthese gewünschter Chromophore ermöglicht. Bislang konnte die Reihe der Acene erfolgreich bis hin zum Heptacen synthetisch erfasst werden.^[22] Dabei werden allerdings auch die Grenzen dieses Vorgehens offenbar. Neben den bereits angedeuteten Problemen der stetig sinkenden Löslichkeit beobachtet man auch eine konstante Abnahme der Stabilität der Verbindungen hin zu größeren Acenen. Es ist anzumerken, dass eine derartige Beobachtung bei den nicht-linearen Verwandten in dieser Ausprägung nicht gemacht wird.^[23,24]

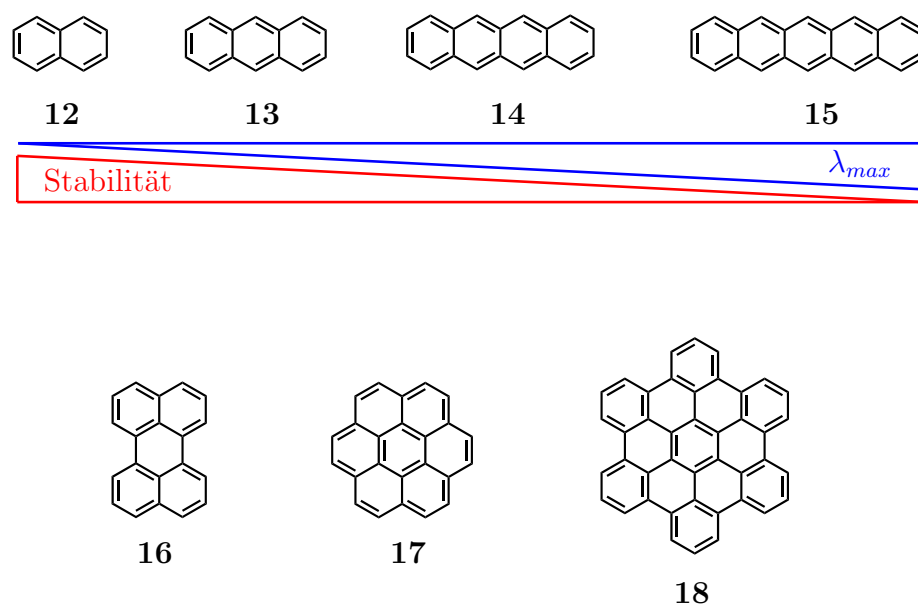


Abbildung 1.5: Homologe Reihe der Acene

Die zweidimensionale Vergrößerung des aromatischen Systems führt über scheibenförmige Moleküle wie Perylen (**16**), Coronen (**17**) oder Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**18**) bis hin zu Strukturen mit mehr als 100 Kohlenstoffatomen.^[23,25] Bedingt durch die hohe Aggregationstendenz zeigt sich hier die stetig sinkende Löslichkeit in konventionellen Lösungsmitteln besonders deutlich. Allerdings ist es oftmals gerade die Fähigkeit zur Ausbildung geordneter Packungen, welche diese Substanzen insbesondere für Anwendungen in der organischen Elektronik interessant machen. Weiterhin ebnet derartige Verbindungen den Weg zum besseren Verständnis

und zur Synthese ausgedehnter, graphenartiger Strukturen.

Doch nicht nur planare Moleküle rücken immer weiter in den Fokus der modernen Forschung. Auch oder insbesondere verdrillte aromatische Systeme, welche zumeist aus sterischen Gründen aus der ansonsten typischen Planarität herausgezwungen werden, bieten unvergleichbare Eigenschaften.^[26] Oftmals gehen diese einher mit einer aus der Topologie der Verbindung stammenden molekularen Chiralität.^[27] Im Gegensatz zu den gemeinhin bekannten optisch aktiven Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen entsteht diese bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen entlang einer gesamten Molekülachse.^[28] Derartige Strukturen finden Anwendung in Bereichen wie der chiralen Selbsterkennung,^[29] in der enantioselektiven Katalyse^[30] oder in molekularen Schaltern.^[31]

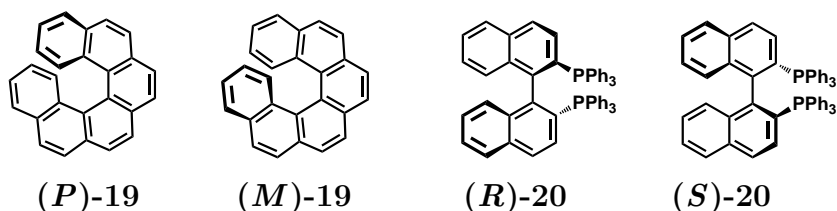


Abbildung 1.6: Axial-chirale polycyclische Kohlenwasserstoffe

1.4 Nicht-alternierende PAKs: Hexa- vs. Penta-cyclen

Ein überwiegender Teil der Literatur über polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe beschäftigt sich mit den klassischen benzoiden PAHs. Die formale Aneinanderreihung mehrerer Benzolringe ermöglicht dabei die stete Vergrößerung des aromatischen Systems. Die theoretischen Grundlagen hierfür wurden bereits von Clar formuliert^[32,33] und werden noch bis heute immer wieder aufgegriffen.^[34] Allerdings sind auch aromatische Systeme bekannt, welche sich nicht oder zumindest nicht ausschließlich aus Sechsringen zusammensetzen, und es sind gerade diese nicht-alternierenden PAKs, welche von weitergehendem Interesse sind. So offenbart beispielsweise das Azulen bemerkenswerte optische Eigenschaften.^[35,36] Trotz dessen geringer Größe zeigt es Absorptionswellenlängen, welche weit in den sichtbaren Teil des Spektrums hineinreichen und dem Azulen eine tiefblaue Farbe verleihen,^[37] ganz im Gegensatz zu dessen farblosen Isomer Naphthalin. Das Corannulen besteht aus einem Pentacyclus, welcher von fünf Benzolringen umgeben ist. Die so entstehende Spannung zwingt das Molekül in eine Schalenform.^[38,39] Insbesondere als Untereinheit der nahezu kugelförmigen Fullerene ist das Corannulen daher ein begehrtes Objekt

wissenschaftlicher Untersuchungen.^[23] Ein weiterer nicht-alternierender polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff ist das Fluoranthren. Derivate dieses einfachsten Indeno-PAKs wurden bereits für unterschiedliche Anwendungsbereiche synthetisiert.^[17]

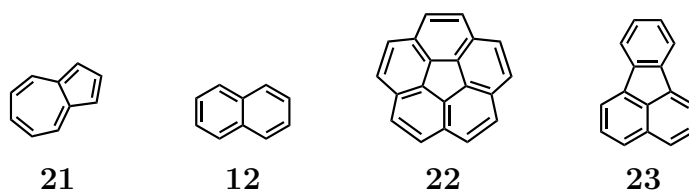


Abbildung 1.7: Grundlegende alternierende und nicht-alternierende PAKs

Die Frage nach der Ausbildung eines Fünf- oder eines Sechsrings bei der Erweiterung des aromatischen Systems ist eine Frage der Elektronenstruktur und Topologie der jeweiligen Ausgangsverbindungen und der entsprechenden Reaktionsbedingungen. So zeigt das Propinyl-substituierte Biphenyl **24a** die bereits zuvor beschriebene Hexanellierung zum Phenanthren **25**. Das entsprechende, elektronenarme Methylester-Derivat **24b** geht dagegen unter ansonsten gleichen Bedingungen eine *exo*-Cyclisierung unter Ausbildung des Fluorens **26** ein (Abbildung 1.8).^[21,40]

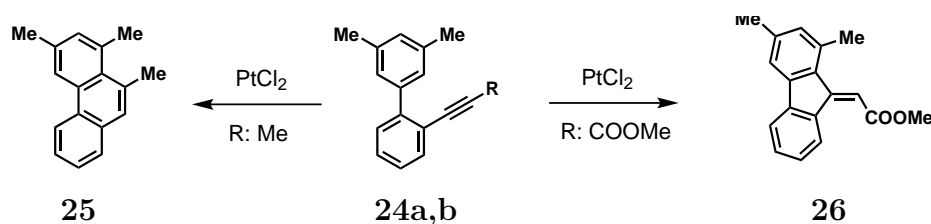


Abbildung 1.8: 6-*endo*- und 5-*exo*-Cyclisierung an 2-Alkynylbiphenylen (R = Me (a), COOMe (b))

Den Einfluss unterschiedlicher Reaktionsbedingungen zeigen die oxidativen Cyclisierungen am Naphthylperylen **27**, aus welchem durch Einwirkung von Aluminiumchlorid Terrylen (**28**) erhalten werden kann, ein violett-rotes Perylenhomologes mit starker

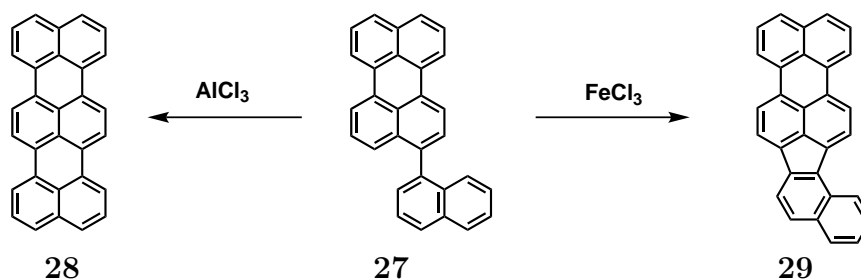


Abbildung 1.9: Synthese des Terrylen **28** bzw. des Benzoindenoperylen **29** aus Naphthylperylen

Fluoreszenz. Im Gegensatz dazu führt der Einsatz von Eisen(III)chlorid zum nicht-fluoreszierenden, orangefarbenen Benzoidenoperylen **29** (Abbildung 1.9).^[41]

Das vorangegangene Beispiel illustriert eine Funktionalisierung bzw. Erweiterung in der *peri*-Position des Perylens. Vergleichbare Vergrößerungen des aromatischen Systems in der *bay*-Position durch Cyclisierungen oder direkte Anellierungen führen auf Grund der strukturellen Vorgaben fast ausschließlich zu benzoiden Systemen, wie im Fall der Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zur Darstellung des Benzoperylen **30** und weiterführend des Coronens **31** (Abbildung 1.10).^[33,42] Nur in seltenen Fällen werden abweichende Ringgrößen beobachtet.^[43,44]

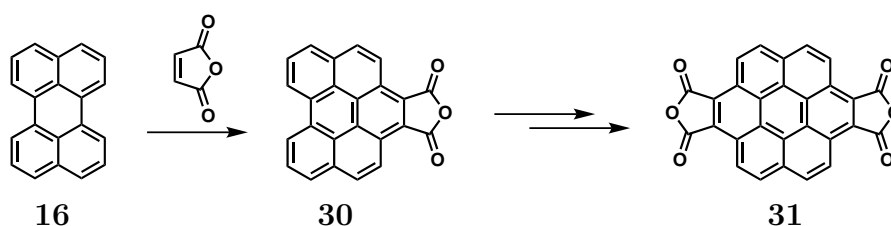


Abbildung 1.10: Darstellung von Benzoperylen- und Coronenderivaten durch Anellierungsreaktionen

1.5 Perylen- und Coronendiimid-Chromophore

Perylendiimid-Derivate,^[45] aber auch Abkömmlinge größere Homologer wie Terrylen-^[46] oder Quatterrylendiimide^[47], nehmen eine besondere Stellung in der Klasse der polycyclischen Aromaten ein. Bedingt durch bemerkenswerte optische Eigenschaften wie hohe Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten, gute photochemische und thermische Beständigkeiten und nicht zuletzt auf Grund ihrer vielseitigen Funktionalisierbarkeiten haben sie bereits Einzug in unterschiedliche Bereiche gehalten.^[12] Durch Homokupplung zweier 9-Bromperylenmonoimide mit anschließender basischer Cyclodehydrogenierung mit Kaliumcarbonat gelang es 1995 erstmals, das chromophore System des bekannten Perylendiimids entlang der langen Molekülachse zum Quatterrylendiimid zu erweitern.^[47] Weiterentwicklungen dieser Methode führten in den folgenden Jahren zu immer größeren Molekülen bis hin zum Hexarylendiimid (**36**).^[46,48] Auffällig hierbei ist die schrittweise bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums mit jeder hinzukommenden Naphthalineinheit um etwa 100 nm mit gleichzeitiger stetiger Zunahme der Absorptionskoeffizienten (Abbildung 1.11). Diese Beobachtung bildet noch heute die Grundlage für die gezielte Synthese maßgeschneiderter Chromophore für verschiedene Anwendungsbereiche. So finden beispielsweise Derivate des Terrylendiimids (**33**) in Kombination mit

Perylenmonoimiden Verwendung in Lichtsammelsystemen und Energiekaskaden,^[49] während alkylsubstituierte Quaterrylendiimide (**34**) bereits erfolgreich in organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt wurden.^[50]

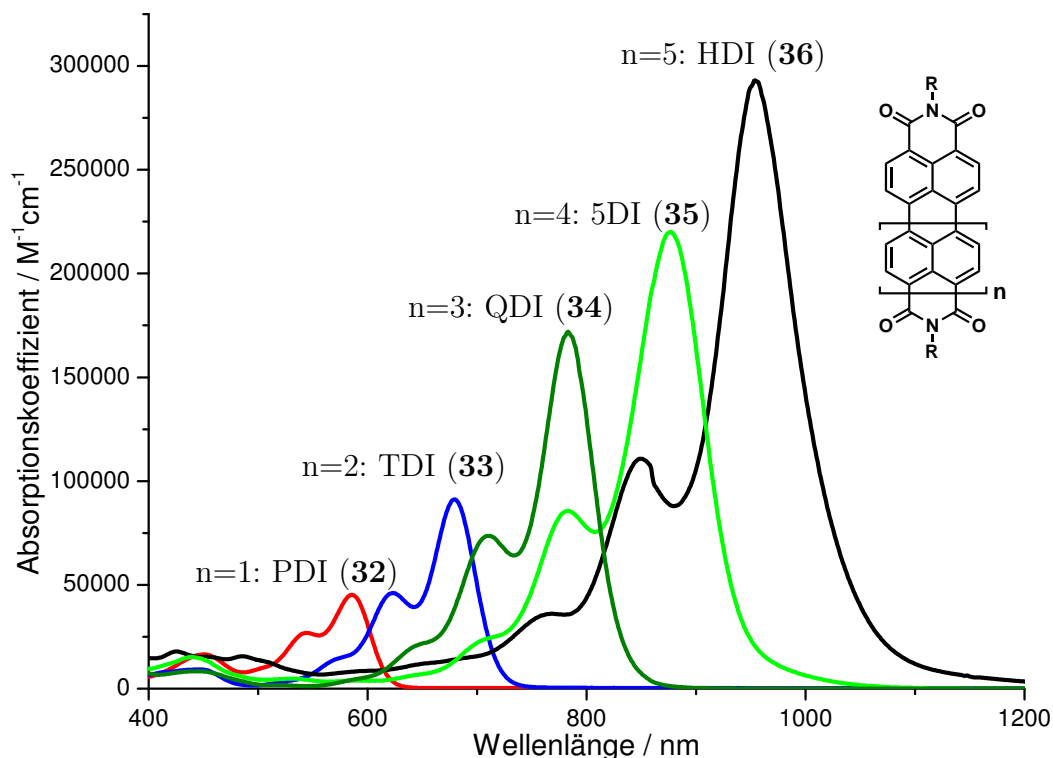


Abbildung 1.11: Absorptionsspektren der homologen Reihe der Rylentetracarbonsäurediimide

Ebenfalls durch übergangsmetallkatalysierte Cyclisierungen lassen sich die den Perylen-Homologen verwandten Coronendiimid-Derivate erhalten.^[51,52] Diese ursprünglich aus dem Perylendiimid durch Erweiterung entlang der kurzen Molekülachse erhaltenen Chromophore zeigen allerdings ein vollkommen anderes Absorptionsverhalten. Die Vergrößerung des π -Systems in der *bay*-Region des Perylenkerns führt hierbei zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums, wobei das Coronendiimid **40** mit 429 nm die kürzesten Absorptionswellenlängen im sichtbaren Bereich aufweist.^[53] Das Dibenzocoronendiimid absorbiert dagegen bei etwa 493 nm.^[54] Den meisten Abkömmlingen des Perylendiimids, wie auch den Coronendiimiden, sind dabei bemerkenswert hohe Fluoreszenzquantenausbeuten gemein, teilweise von nahezu 100 %.^[12,55]

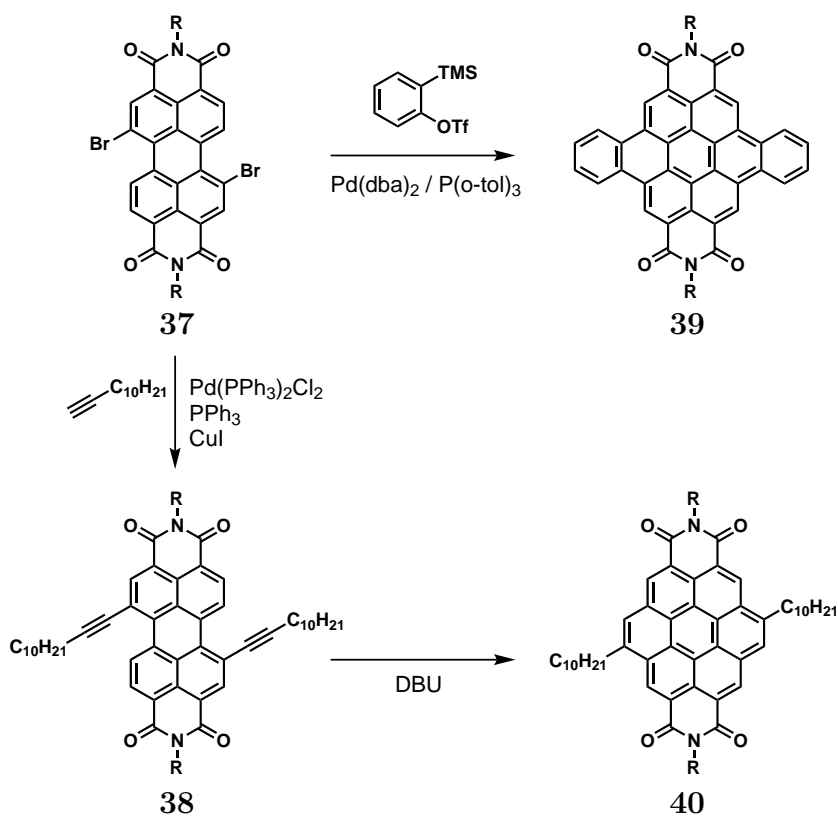


Abbildung 1.12: Synthese der literbekannten Coronen- (Schwarz) und Dibenzocoronendiimide (Orange)

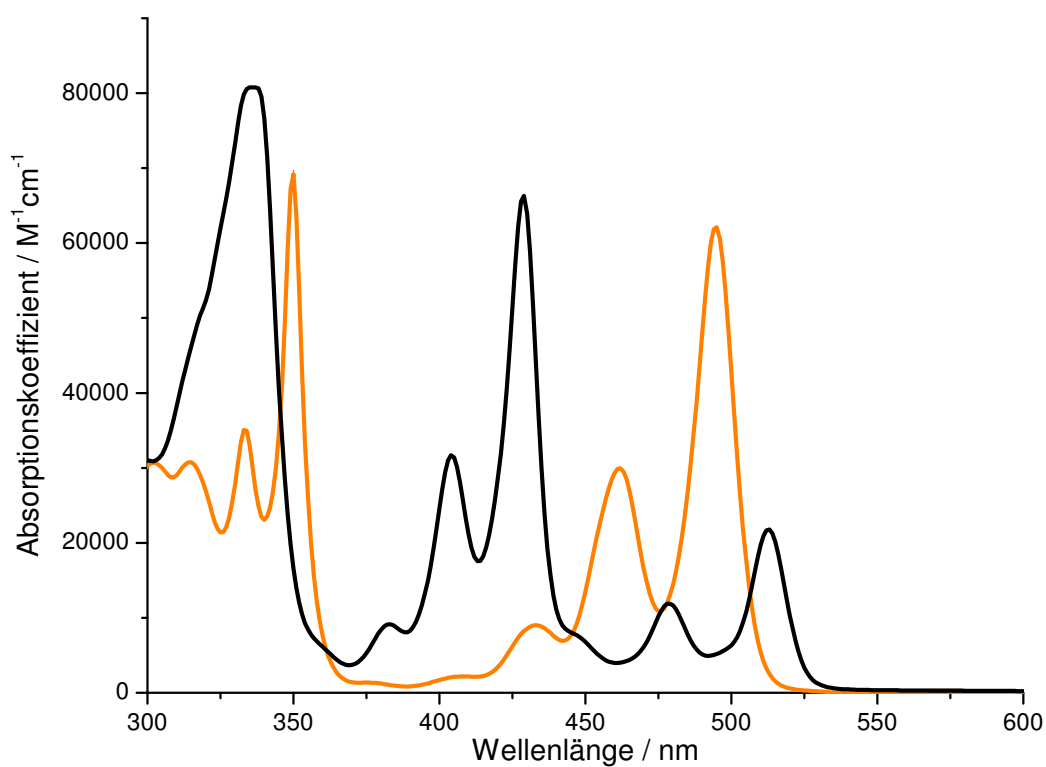


Abbildung 1.13: Absorptionsspektren der literaturbekannten Coronen- und Dibenzocoronendiimide

1.6 Perylenmonoimide

Abgesehen vom Aufbau der höheren Homologen des Perylendiimids zeigt das durch einseitige Verseifung und anschließender Decarboxylierung darstellbare Perylenmonoimid auf Grund dessen verfügbarer *peri*- und *bay*-Positionen weitere vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten. So sind je nach Reaktionsbedingungen die Einführung einer Bromfunktion selektiv nur am C-9-Kohlenstoff oder eine direkte dreifache Bromierung zum 1,6,9-Tribromperylenmonoimid möglich. Anschließende Kupplungsreaktionen mit diversen Reaktionspartnern haben bislang zu unterschiedlichen Verbindungen für diverse Anwendungen geführt.^[11,12] Insbesondere in Bezug auf eine mögliche Vergrößerung des π -Systems sind aber auch in den *peri*-Positionen durchgeführte Arylierungs- und Anellierungsreaktionen von besonderem Interesse. So erhält man durch Suzuki-Reaktion des 9-Brom-PMI **41** mit 2-Bromphenylboronsäure und nachfolgende oxidative Ringschlussreaktion das Indenoperylenmonoimid, welches für Anwendungen im Bereich der organischen Feldeffekttransistoren vielversprechende Packungseigenschaften im Kristall aufweist.^[54,55] Auf einem vergleichbaren Weg kann durch Kupplung mit 3-Bromperylen in nur zwei Schritten das Quaterylenmonoimid **46** dargestellt werden, ein für das menschliche Auge grün erscheinender NIR-Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 735 nm.^[56]

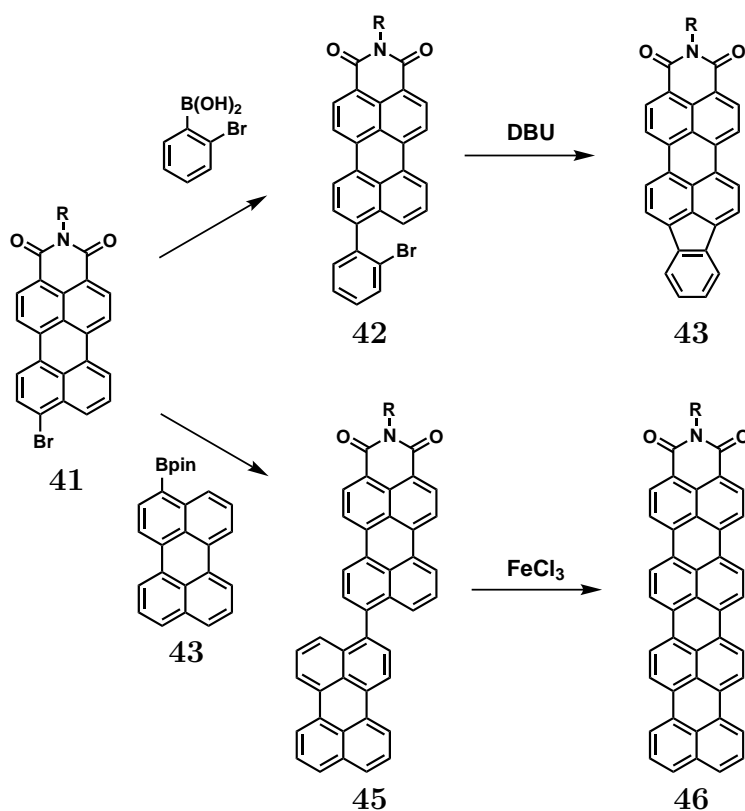


Abbildung 1.14: Erweiterung des Perylenmonoimid-System in der *peri*-Position

1.7 Die Bedeutung der bathochromen Verschiebung

In einer Vielzahl der Synthesen neuer Chromophore ist die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden ein wichtiger Faktor. Einerseits ist eine Einbeziehung längerer Wellenlängenbereiche gerade bei kleineren PAKs essentiell, um überhaupt sichtbar farbige Substanzen hervorzubringen. Andererseits ist auch die weitere Rotverschiebung bereits farbiger Verbindungen für viele Einsatzgebiete ein lohnenswertes Ziel. So geht man in der organischen Photovoltaik dazu über, im NIR-Bereich absorbierende Substanzen zu verwenden, um auch diesen nicht unerheblichen Anteil des Sonnenlichtes für die Stromproduktion ausnutzen zu können.^[2,4] Eine weitere Anwendung von NIR-Farbstoffen sind wärmeabsorbierende Folien, welche in Fenstergläsern eingebaut eine Erwärmung durch Infrarotstrahlung verringern sollen, dabei jedoch die Durchlässigkeit sichtbaren Lichtes und damit die Helligkeit nicht herabsetzen.^[57]

Eine bathochrome Verschiebung kann dabei auf verschiedenen Wegen erreicht werden: Durch die Ausbildung chinoider Strukturen, gezielte Vergrößerung des aromatischen Systems (siehe Kapitel 1.3) oder durch Einführung auxochromer Substituenten, wie im folgenden Kapitel illustriert werden soll. Auch Änderungen in der Topologie und Planarität des Chromophorsystems haben Einfluss auf die optischen Eigenschaften eines Chromophors. Hierbei können Verdrillungen ebenso von Nutzen sein wie die Einführung nicht-benzoider Strukturen, z.B. Pentacyclen.

1.8 Substituenteneinfluss auf die Chromophoreigenschaften

Die Einführung zusätzlicher auxochromer Gruppen hat oftmals einen bemerkenswerten Einfluss sowohl auf die Verschiebung als auch die Intensität der Absorptionsbanden eines Chromophors. Grundlegend unterscheidet man hierbei zwischen Donor- (z.B. OH, NH₂) und Akzeptorsubstituenten wie Carboxyl-, Amid- oder Nitrogruppen. In beiden Fällen ist allerdings eine effiziente Konjugation mit dem aromatischen System von entscheidender Bedeutung, was einerseits durch zusätzliche π -Orbitale (bei COOH, NO₂) gewährleistet werden kann. Andererseits sind hierzu bei geeigneter geometrischer Ausrichtung auch die freien p-Orbitale von Amino- oder Hydroxygruppen in der Lage.

Ein Beispiel stellen die unterschiedlichen optischen Eigenschaften des Perylens (**16**) und des Perylentetracarbonsäurediimids (**32**) dar. Die zusätzlichen elektronenziehen-

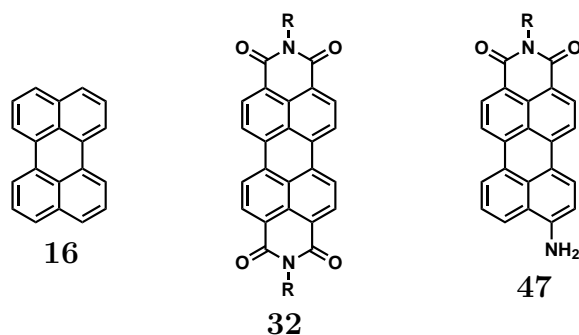


Abbildung 1.15: Donor- und Akzeptor-substituierte Perylenderivate

den Diimidgruppen des PDI bewirken hier eine Rotverschiebung im Absorptionsspektrum um ca. 90 nm auf $\lambda_{max} = 525$ nm.^[45] Bedeutend stärkere Effekte werden durch die Kombination von Donor- und Akzeptorsubstituenten erzielt. So erreicht das 9-Aminoperylene monoimid (**47**) bedingt durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen und elektronenarmen Teil des Chromophors Absorptionswellenlängen von $\lambda_{max} = 562$ nm.^[58] Doch nicht nur die einfache Einführung, sondern auch die relative Position funktioneller Gruppen zueinander hat Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Moleküls. Die bereits seit 1911 bekannte „Regel zur Verteilung der Auxochrome“ findet Anwendung in vielen technisch wichtigen Farbstoffen, wie zum Beispiel dem Chinacridon (**48**).^[2] Während Letzteres mit Absorptionswellenlängen bis zu 523 nm für das menschliche Auge rot-violett erscheint, wird für dessen Isomer **49** mit $\lambda_{max} = 562$ nm lediglich eine gelbe Färbung beobachtet.

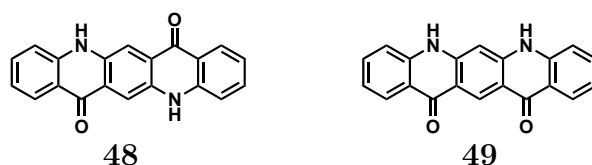


Abbildung 1.16: Unterschiedliche Positionen funktioneller Gruppen am Beispiel des Chinacridons

Allerdings lassen sich nicht nur die photochemischen Eigenschaften polycyclischer aromatischer Verbindungen durch Variation der Substituenten steuern. Prominente Beispiele sind Tetracen (**14**) und Rubren (**50**), welche beide auf Grund ihrer Halbleitereigenschaften seit einiger Zeit im Fokus der Forschung liegen. Insbesondere im Bereich der organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)^[59] und Licht-emittierenden Dioden (OLEDs)^[60] konnten bereits Erfolge erzielt werden. Dabei zeigt sich Tetracen an den beiden reaktiven inneren Benzolringen anfällig gegenüber oxidativer Zersetzung zum entsprechenden Chinon. Dieser Nachteil tritt dagegen beim Rubren auf Grund der

Blockade durch die vier Phenylgruppen nicht auf. Im Zusammenhang mit der besseren Kristallisierbarkeit zeigt dieses als Halbleitermaterial im Vergleich zum Tetracen bis zu zehnmal höhere Ladungsträgermobilitäten.^[22,59]

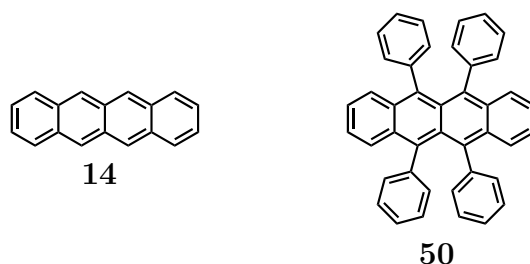


Abbildung 1.17: Tetracen und dessen phenylsubstituiertes Derivat Rubren

Ausgedehnte scheibenförmige PAKs werden oftmals mit löslichkeitssteigernden Gruppen in Form von Phenoxy-, Alkoxy- oder Alkylsubstituenten funktionalisiert, um eine gute Prozessierbarkeit zu gewährleisten.^[61] Letztere wirken sich dabei auf Grund ihrer Flexibilität nur in geringem Maße auf die Aggregationstendenz des Kernmoleküls aus. So zeigen beispielsweise Kristallverbände des Hexaalkoxy-Triphenylens **51** oder des Hexaalkyl-HBCs **52** bei Temperaturerhöhung einen Übergang in eine Mesophase, ohne dabei vollständig zu schmelzen.^[25,62–64] Insbesondere in der Optoelektronik ist dieser Effekt von Bedeutung.^[65] Auch das in Kapitel 1.5 vorgestellte 3,9-Didecylcoronendiimid **40** weist bei einer entsprechenden Funktionalisierung der Imidgruppen mit zusätzlichen Alkylsubstituenten flüssigkristalline Eigenschaften auf.^[52]

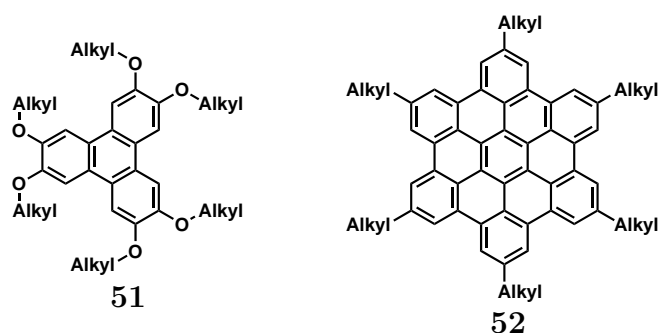


Abbildung 1.18: Diskotische PAKs mit flüssigkristallinen Eigenschaften

1.9 Planare und nicht-planare Chromophore

Dass eine Vergrößerung des aromatischen Systems nicht zwangsläufig zu größeren Absorptionswellenlängen führen muss, haben wir bereits am Beispiel des Coronentetracarbonsäurediimids **40** beobachtet, welches im Vergleich zum roten PDI als gelber Farbstoff wahrgenommen wird. Eine Ursache hierfür ist in der erhöhten Symmetrie des Coronenkerns zu finden, welche im Gegensatz zum Perylen zu teils verbotenen und somit intensitätsschwachen Energieübergängen führt.^[23] Das bereits in Kapitel 1.4 vorgestellte Corannulen (**22**), ein Verwandter des Coronens, besitzt im Vergleich zu diesem hypsochrom verschobene Absorptionsmaxima.^[23] Bedingt durch den Verlust der Planarität kommt es bei **22** jedoch zu einer starken Verbreiterung der langwelligen Bande, sodass noch Absorptionen bis 350 nm beobachtet werden.^[66]

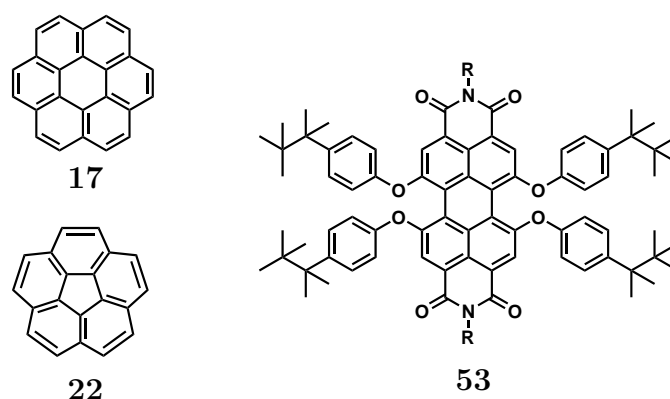


Abbildung 1.19: Planare, schalenförmige und getwistete Chromophorstrukturen

Derartige Verluste der vibronischen Feinstruktur treten ebenfalls bei der *bay*-Funktionalisierung von Perylentetracarbonsäurediimiden auf. So führt beispielsweise eine vierfache Phenoxylierung des Tetrabrom-PDI (Verbindung **53**) zu einer starken sterischen Abstoßung der Substituenten.^[67] Die Folge ist eine Verdrillung des Perylenkerns um die Längsachse des Moleküls. Abgesehen von einer bathochromen Verschiebung bedingt durch den elektronenreichen Charakter der Phenoxygruppen werden hier im Vergleich zum PDI stark verbreiterte Banden beobachtet.^[12]

1.10 Literaturverzeichnis

- [1] K. Hübner, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 274–275.
- [2] H. Zollinger, *Color Chemistry*, Wiley-VCH, **2003**.
- [3] J. Griffiths, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, *27*, 21–31.
- [4] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Chemie in unserer Zeit* **2010**, *44*, 174–189.
- [5] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [6] M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, *31*, 76–86.
- [7] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336–347.
- [8] G. M. Farinola, R. Ragni, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3467–3482.
- [9] I. Samuel, G. Turnbull, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1272–1295.
- [10] D.-P. Hertel, *Chemie in unserer Zeit* **2008**, *42*, 192–199.
- [11] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3814–3826.
- [12] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9068–9093.
- [13] G. Brieger, J. Bennett, *Chemical Reviews* **1980**, *80*, 63–97.
- [14] H. Wollweber, *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, **1970**, pp 977–1139.
- [15] L. F. Fieser, The Elbs Reaction, *Organic Reactions*, **2011**, pp 129–154.
- [16] P. Leake, *Chemical Reviews* **1956**, *56*, 27–48.
- [17] R. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley-VCH, **1997**.
- [18] D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 174–238.
- [19] G. Wu, A. Rheingold, S. Geib, R. Heck, *Organometallics* **1987**, *6*, 1941–1946.
- [20] Z. Liu, X. Zhang, R. C. Larock, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 15716–15717.
- [21] A. Fürstner, V. Mamane, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 6264–6267.
- [22] J. E. Anthony, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 452–483.

- [23] R. Rieger, K. Müllen, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2010**, *23*, 315–325.
- [24] K. B. Wiberg, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 5720–5727.
- [25] X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81*, 2203–2224.
- [26] C. Toro, L. De Boni, N. Lin, F. Santoro, A. Rizzo, F. E. Hernandez, *Chirality* **2010**, *22*, E202–E210.
- [27] G. Pescitelli, L. Di Bari, N. Berova, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4603–4625.
- [28] S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *European Journal of Organic Chemistry* **1998**, *1998*, 1491–1509.
- [29] T. W. Bell, N. M. Hext, *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 589–598.
- [30] K. Muniz, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 112–124.
- [31] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1789–1816.
- [32] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, **1964**.
- [33] E. Clar, M. Zander, *Journal of the Chemical Society* **1957**, 4616–4619.
- [34] M. Randić, S. El-Basil, S. Nikolic, N. Trinajstić, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1998**, *38*, 563–574.
- [35] M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 1390–1391.
- [36] R. S. Liu, A. E. Asato, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 179 – 194.
- [37] S. Schmitt, M. Baumgarten, J. Simon, K. Hafner, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1077–1081.
- [38] R. Lawton, W. Barth, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 1730–1745.
- [39] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7082–7084.
- [40] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 4556–4575.

- [41] Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1053–1057.
- [42] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 1746–1753.
- [43] L. Wang, P. B. Shevlin, *Organic Letters* **2000**, *2*, 3703–3705.
- [44] H. Qian, C. Liu, Z. Wang, D. Zhu, *Chemical Communications* **2006**, 4587–4589.
- [45] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chemische Berichte* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [46] F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 3959–3967.
- [47] H. Quante, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1323–1325.
- [48] N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1429–1432.
- [49] M. Maus, R. De, M. Lor, T. Weil, S. Mitra, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, J. Hofkens, T. Vosch, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7668–7676.
- [50] H. N. Tsao, W. Pisula, Z. Liu, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, K. Müllen, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2715–2719.
- [51] U. Rohr, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1999**.
- [52] U. Rohr, C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warman, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1789–1799.
- [53] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1434–1437.
- [54] S. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.
- [55] S. Müller, K. Müllen, *Chemical Communications* **2005**, 4045–4046.
- [56] Y. Avlasevich, K. Müllen, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 10243–10246.
- [57] S. Haremza, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *5*, 233–234.

- [58] S. Becker, A. Böhm, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2000**, *6*, 3984–3990.
- [59] O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, F. A. Hegmann, J. E. Anthony, V. Podzorov, M. E. Gershenson, O. D. Jurchescu, T. T. M. Palstra, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 162101.
- [60] U. Mitschke, P. Bäuerle, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471–1507.
- [61] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 718–747.
- [62] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 5442–5448.
- [63] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1267–1300.
- [64] S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1902–1929.
- [65] J. Kopitzke, J. H. Wendorff, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 4–16.
- [66] A. L. Lafleur, J. B. Howard, K. Taghizadeh, E. F. Plummer, L. T. Scott, A. Necula, K. C. Swallow, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 17421–17428.
- [67] P. Osswald, F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14319–14326.

2 Motivation und Zielsetzung

Sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Anwendung ist die Vergrößerung bestehender konjugierter π -Systeme ein immerwährendes Ziel und stetige Herausforderung für den organischen Chemiker. Zunächst ermöglichen neue Strukturen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe neben dem Verständnis ihrer Darstellung tiefere Einblicke in deren physikalische und chemische Eigenschaften. Weiterhin ist man insbesondere in der organischen Elektronik stark an unterschiedlichen Verbindungen dieser Substanzklasse interessiert, da diese auf Grund ihrer Halbleitereigenschaften zumeist

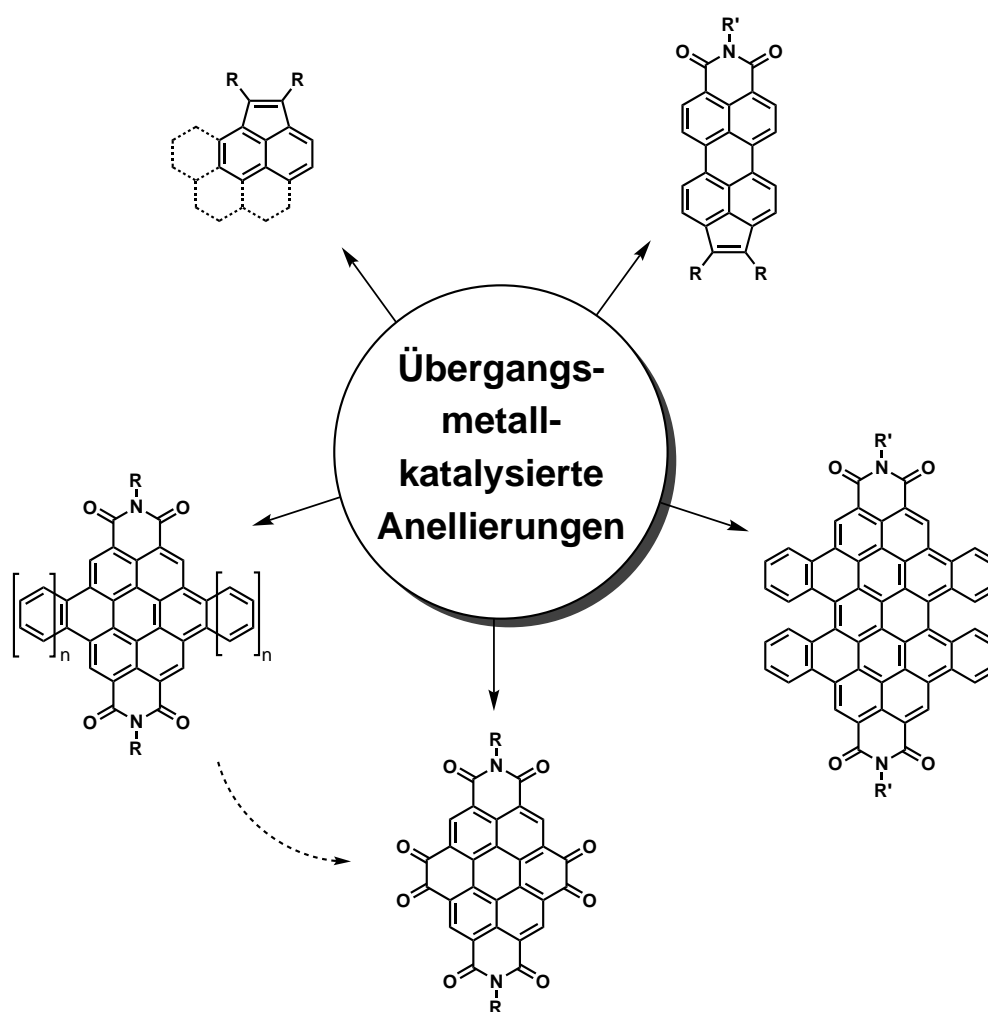


Abbildung 2.1

vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in OPVs,^[1,2] OLEDs^[3-5] oder OFETs^[6,7] sind. Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Chromophore durch Anellierungen. Diese Reaktionsklasse sollte eine direkte und möglichst einstufige Produktsynthese ausgehend von bekannten polycyclischen aromatischen Verbindungen ermöglichen. Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Zielsubstanzklassen. Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Teilbereiche, welche auf den folgenden Seiten separat betrachtet werden sollen.

2.1 Pentanellierungen von PAKs

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen neue Chromophore auf der Basis bekannter, kleinerer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe dargestellt werden. Hierbei sollen die Vorteile der Ausgangsmaterialien im Hinblick auf eine einfache Verfügbarkeit, gute Umsetzbarkeit, hohe Löslichkeit und dementsprechende Verarbeitbarkeit genutzt und möglichst auf die Zielsubstanzen übertragen werden. Im Vordergrund steht dabei die Einführung bislang wenig untersuchter Cyclopentadiengruppen in die entsprechenden aromatischen Systeme. Erreicht werden soll dies durch eine möglichst einstufige Reaktion von bekannten Bromaromaten mit unterschiedlich substituierten Acetylenen. Die Auswirkungen der Wahl der Substrate und Reaktionsbedingungen auf die Ausbil-

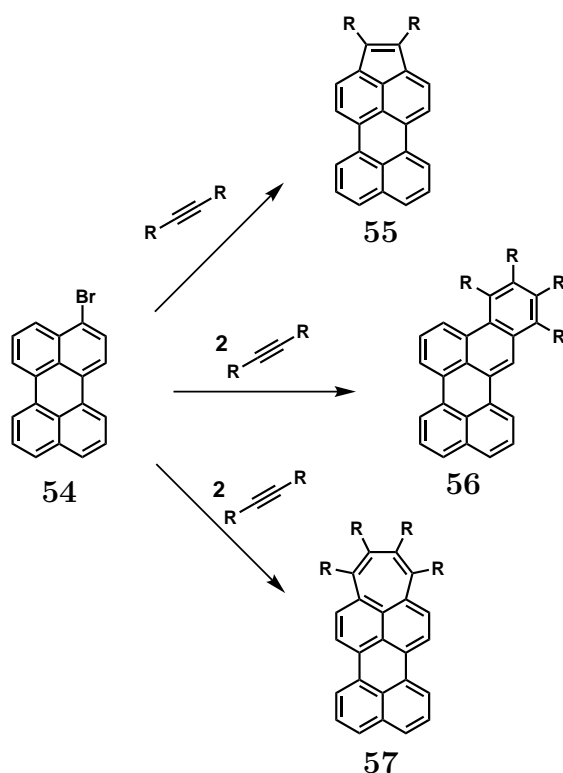


Abbildung 2.2: Theoretisch mögliche Produkte bei der geplanten Anellierung von 3-Bromopyrenen mit Acetylenen

derung eines Fünfringsystems soll dabei zusätzlich untersucht werden, da zudem je nach Topologie des Edukts auch die Bildung von Sechs- und Siebenringen möglich ist, wie in Abbildung 2.2 am Beispiel des Perylens gezeigt.

Weiterführend sollen bei gelungener Cyclopentanellierung die Änderungen der optischen Eigenschaften untersucht werden. Im Mittelpunkt steht hierbei das Erreichen einer möglichst bathochromen Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbanden, welche bei reinen PAKs ansonsten meist nur durch sehr starke Vergrößerung des π -Systems erzielt werden kann.^[8] Es gilt weiterhin, diejenigen Parameter zu identifizieren, welche den gewünschten Effekt hervorrufen. So soll eine systematische Voraussage über erreichbare optische Eigenschaften durch eine gezielte Synthese ermöglicht werden.

2.2 Pentanellierungen am Perylenmonoimid-System

Im Anschluss an die Versuche der Darstellung der Cyclopenta-PAKs sollen die gewonnenen Erkenntnisse zur Synthese von 1,2-disubstituierten Cyclopenta-PMI-Derivaten genutzt werden. Hierzu vergleichbare Indenoperylenmonoimide konnten bereits von S. Müller erfolgreich dargestellt werden.^[9,10] Neben der Erweiterung zu höheren Homologen des Perylendiimids und der Funktionalisierung der *peri*-Position (vgl. Kapitel 1.6) soll eine neue Methode zur Synthese von Chromophoren auf Basis der Perylenimide etabliert werden. So bietet sich zunächst die Möglichkeit zur Einstellung der optischen Eigenschaften durch nicht-benzoide Vergrößerung des chromophoren Systems. Weiterhin werden durch die Einführung der Cyclopentadien-Einheit zwei neue Substitutionspositionen geschaffen, die zusätzliche Modifizierungen erlauben.

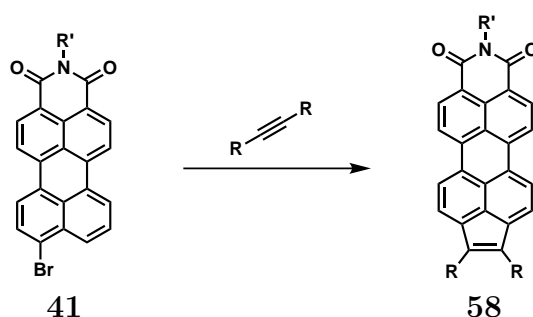


Abbildung 2.3: Geplante Pentanellierung des Perylenmonoimid-Systems mit Acetylenen ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$)

2.3 Bay-Erweiterung von Perylen-tetracarbonsäurediimiden

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Erweiterung des Perylendiimid-Systems entlang der kurzen Achse in Analogie zur bereits vorgestellten homologen Reihe der Rylendiimid-Derivate.^[11,12] Hierbei soll auf den bereits aus den Arbeiten von Ulrike Rohr,^[13-15] Sibylle Müller^[9,10] und Yuri Avlasevich^[16] gewonnenen Erkenntnissen aufgebaut werden, um die homologe Reihe der Coronendiimide zu vervollständigen. Die Synthese des Dibenzocoronendiimids ist hierbei bereits etabliert und soll als Vorbild für die Darstellung des Dinaphtho-CDI (**60**) dienen.^[17] Im Vergleich zur homologen Reihe der Rylentetracarbonsäurediimide gilt es auch hier herauszufinden, auf welche Weise sich eine Vergrößerung des π -Systems auf die chromophoren Eigenschaften auswirkt. Weiterhin soll eine Möglichkeit zur Synthese neuer Coronendiimid-Derivate, insbesondere des unsubstituierten CDI **59** gesucht werden. So sind zwar Wege zu alkylsubstituierten CDIs bekannt, Versuche zur Darstellung von **59** waren allerdings bislang nicht erfolgreich.^[13] Letzteres ermöglicht auf Grund seiner Stellung als formale Ausgangsverbindung der Reihe der Coronendiimide eine vollständige Vergleichbarkeit der Substanzen hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zudem stellt das unsubstituierte aromatische System neue Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung bereit (Kapitel 2.4).

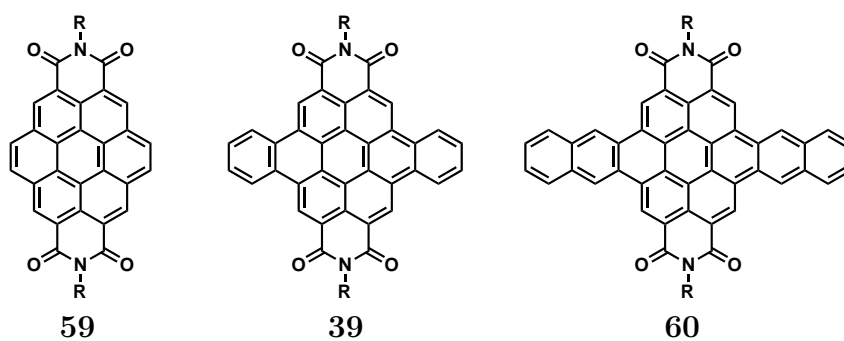


Abbildung 2.4: Homologe Reihe der Coronentetracarbonsäurediimide (R = Alkyl, Aryl)

2.4 Synthese eines Tetraketo-CDI

Als zusätzliches Coronendiimid-Derivat soll zudem ein CDI-Tetraketon (**61**) untersucht werden. Denkbare Syntheserouten können dabei ausgehend von Perylendiimiden durch *Bay*-Funktionalisierung zum entsprechenden Produkt führen. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit, die synthetisierten CDI-Derivate als Ausgangsverbindungen zur Synthese von **61** zu verwenden. Der Synthesepfad hierfür sieht eine Oxidation eines unsubstituierten oder mit entsprechenden Abgangsgruppen versehenen CDI an den Positionen 3,4,9,10 vor. Das auf diese Weise darzustellende CDI-Tetraketon bietet auf Grund seiner Elektronenarmut interessante Möglichkeiten als neuartiger n-Halbleiter in der organischen Elektronik. Vorangegangene Berechnungen zeigen eine starke Erniedrigung der Molekülorbitalenergien mit gleichzeitiger Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes. Daraus resultierend werden Absorptionswellenlängen über 900 nm erwartet, was dessen Einsatz als NIR-Farbstoff potentiell ermöglicht.^[13]

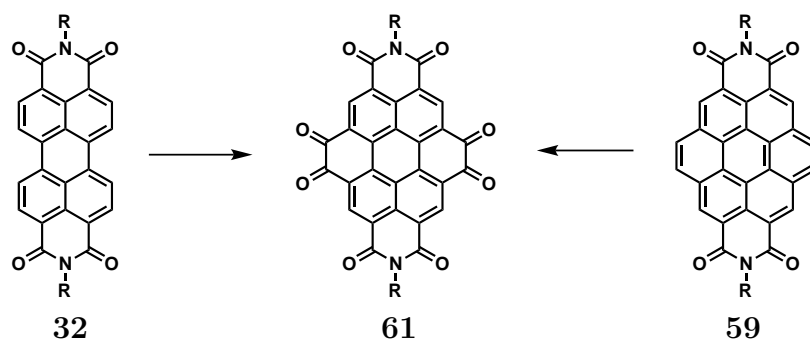


Abbildung 2.5: Geplante Synthese des Tetraketocoronendiimids (R = Alkyl, Aryl)

2.5 Naphthanellierung des Terrylendiimids

In Analogie zu den *bay*-Erweiterungen der Perylendiimide soll ebenfalls eine Ausdehnung des Terrylendiimid- π -Systems entlang der kurzen Molekülachse untersucht werden. Erste Versuche hierzu wurden bereits zuvor von [REDACTED] im Arbeitskreis [REDACTED] durchgeführt, welche im Rahmen dieser Arbeit abgeschlossen werden sollen. Im Vordergrund steht dabei die vollständige Isolierung und Charakterisierung des durch vierfache Anellierung erhaltenen Tetranaphthoterrylendiimids **62**. In einem folgenden Schritt soll zudem die Möglichkeit einer doppelten Ringschlussreaktion zum Bispentacenderivat **63** überprüft werden.

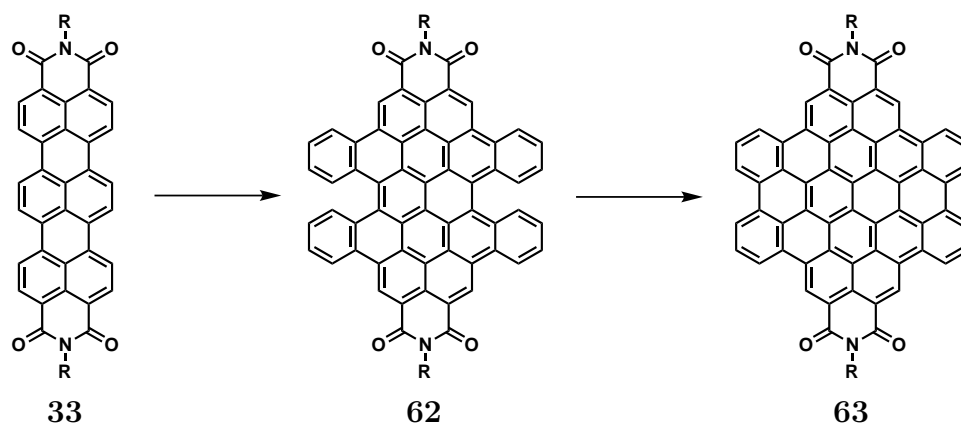


Abbildung 2.6: Geplante Darstellung eines Tetranaphtho-TDI mit anschließender Cyclisierung zum Bis-pentacene-Derivat (R = 1-Heptyloctyl)

2.6 Literaturverzeichnis

- [1] B. Kippelen, J.-L. Bredas, *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 251–261.
- [2] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5427–5429.
- [3] U. Mitschke, P. Bäuerle, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471–1507.
- [4] W. Nakanishi, S. Hitosugi, A. Piskareva, Y. Shimada, H. Taka, H. Kita, H. Isobe, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7239–7242.
- [5] B. K. Shah, D. C. Neckers, J. Shi, E. W. Forsythe, D. Morton, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 603–608.
- [6] H. N. Tsao, H. J. Räder, W. Pisula, A. Rouhanipour, K. Müllen, *Novel Organic Semiconductors and Processing Techniques for Organic Field-Effect Transistors*, Organic Electronics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [7] H. N. Tsao, H. J. Räder, W. Pisula, A. Rouhanipour, K. Müllen, *physica status solidi (a)* **2008**, *205*, 421–429.
- [8] J. E. Anthony, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 452–483.
- [9] S. Müller, K. Müllen, *Chemical Communications* **2005**, 4045–4046.
- [10] S. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.
- [11] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3814–3826.
- [12] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9068–9093.

- [13] U. Rohr, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1999**.
- [14] U. Rohr, C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warman, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1789–1799.
- [15] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1434–1437.
- [16] Y. Avlasevich, S. Müller, P. Erk, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 6555–6561.
- [17] Y. Avlasevich, K. Müllen, *Chemical Communications* **2006**, 4440–4442.

3 Pentanellierungen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese und Charakterisierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens einem Cyclopentadien-Baustein. Die Einführung solcher Gruppen in bereits bestehende π -Systeme stellt seit mehreren Jahrzehnten ein Ziel der organischen Chemie dar. Zum einen, weil konjugierte Fünfringsysteme als Untereinheiten von Fullerenen und ähnlichen Nanosphären angesehen werden können,^[1] zum anderen, weil aromatische pentanellierte Verbindungen vielfältige optische^[2-6] und elektronische^[7] Eigenschaften aufweisen. Sie zeigen so Charakteristika alternierender PAKs, welche bereits in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs),^[8,9] organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[10,11] und in der organischen Photovoltaik (OPV)^[12,13] Verwendung finden. Im Unterschied zu ausgedehnten PAK-Strukturen, deren Eigenschaften im Wesentlichen auf der Molekülgröße basieren und somit oftmals löslichkeitssteigernde Gruppen benötigen,^[14,15] können kleine pentanellierte Aromaten auch ohne zusätzliche Substituenten einfach aufgereinigt und verwendet werden.^[16] Dennoch finden sich bislang nur wenige Beispiele in der Literatur.^[17-22] Zu den bekanntesten zählen hierbei Derivate des Indenopyrens^[23,24] bzw. des Acenaphthylens,^[16,25,26] wie zum Beispiel 1,2-Diphenylacenaphthylen, das aus 1-Iodnaphthalin und Diphenylacetylen synthetisiert wird.^[27] Auf den folgenden Seiten wird eine neue Methode zur Darstellung substituierter Cyclopenta-PAKs vorgestellt. Als Schlüsselschritt dient eine Palladium-katalysierte Anellierung von verschiedenen Acetylenen an leicht zugängliche Bromaromaten. Die gewünschten Endprodukte können hierdurch in nur einer Stufe erhalten werden. Die Vielfältigkeit dieser Reaktion wird durch die Variation sowohl der Substrate als auch der Substituenten demonstriert. Hierbei stellte sich im Laufe der Untersuchungen heraus, dass die aromatischen Phenyl-Substituenten im Vergleich zu den ebenfalls eingeführten *n*-Propylgruppen einen besonders starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben. Um diesen Effekt und die Reaktivitätsunterschiede bei der Synthese weiter zu untersuchen, wurde neben Diphenylacetylen auch 3-Thiophenyl- und 3-Pyridinylacetylen verwendet. Auf diese Weise

können auch bislang unzugängliche PAK-Topologien konstruiert werden. Basierend auf den verschiedenen Ergebnissen und Nebenprodukten wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Weiterführend dienen UV/Vis-Absorptions- und Cyclovoltammetrie-Messungen zur Evaluierung der optischen und elektronischen Eigenschaften.

3.1 Synthese und Aufreinigung

3.1.1 Einfache Pentanellierungen

Die grundlegende Vorgehensweise zur Darstellung der auf den folgenden Seiten vorgestellten Cyclopenta-PAKs sieht eine Palladium-katalysierte Anellierungsreaktion mit einem Bromaromaten und einem substituierten Acetylen vor. Erste Versuche zur Synthese von einfach pentanellierten Verbindungen wurden mit 1-Brompyren (**64**) und Diphenylacetylen (**a**) durchgeführt.

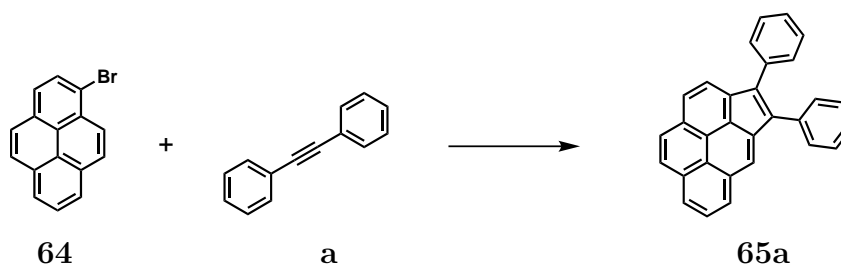


Abbildung 3.1: Pentanellierung von 1-Brompyren mit Diphenylacetylen

Zunächst wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet, unter Zugabe von 10 mol-% Pd(PPh₃)₄ und 10 Vol-% Triethylamin zum Abfangen des entstehenden HBr. Die Reaktionskontrolle zeigt dabei die Bildung des erwarteten Produkts, allerdings kann auch nach 48 Stunden Reaktionszeit unter Rückfluss keine vollständige Umsetzung

Katalysator	Lösungsm.	Temperatur	Rktszeit	Ausbeute	Nebenprodukte
Pd(PPh ₃) ₄	Toluol Triethylamin	Rückfluss	24 Std.	unvollst. Umsetzung	
Pd(PPh ₃) ₄	DMF Triethylamin	60 - 120 °C	24 Std.	Spuren	Debromierung
Pd(dba) ₂ P(<i>o</i> -tol) ₃	Toluol Acetonitril Triethylamin	Rückfluss	16 Std.	82 %	
Pd(dba) ₂ P(<i>o</i> -tol) ₃	Toluol Acetonitril Triethylamin	60 - 80 °C	16 - 24 Std.	unvollst. Umsetzung	

Tabelle 3.1: Optimierung der Pentanellierung von 1-Brompyren mit Diphenylacetylen

beobachtet werden. Analoge Reaktionsführungen in DMF bei 60-120 °C erbringen dagegen neben großen Mengen an debromiertem Edukt nur Spuren des Produkts. Nach weiterer Optimierung erwies sich schließlich eine Mischung von Toluol, Acetonitril und Triethylamin (90 : 10 : 5 mL) unter Zusatz von 10 mol-% Pd(dba)₂ und 15 mol-% P(*o*-tol)₃ zur Umsetzung von 1,0 mmol 1-Brompyren als ideal. Die Acetylenkomponente wird hierbei in leichtem Überschuss (1,2 Äquivalente) eingesetzt. Nach 16 Stunden Rühren unter Rückfluss kann das entsprechende Produkt **65a** in einer Ausbeute von 82 % erhalten werden. Niedrigere Reaktionstemperaturen erbringen auch bei längeren Reaktionszeiten keinen vollständigen Reaktionsumsatz (Tab. 3.1). Soweit nicht anders angegeben, werden die gefundenen Bedingungen für sämtliche nachfolgenden Pentanellierungen verwendet. Einzig die Mengen an Lösungsmittel werden entsprechend der Löslichkeit der Edukte variiert. Die Aufreinigung erfolgt zumeist mittels Säulenchromatographie an Kieselgel, schwerlösliche Produkte werden direkt aus der Reaktionslösung ausgefällt. Eine abschließende Umkristallisation in Chloroform oder Dichlormethan und Petrolether ergibt die entsprechende analysenreine Verbindung.

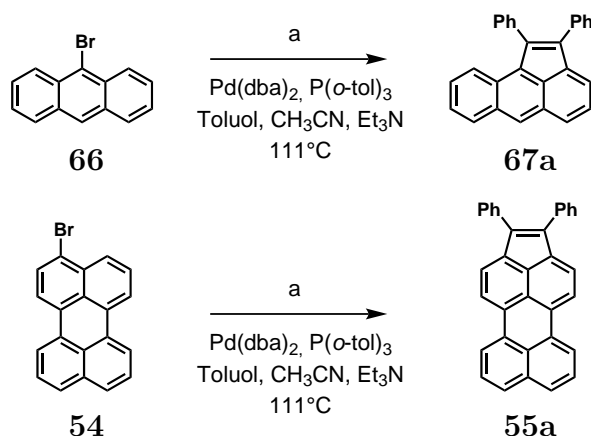


Abbildung 3.2: Pentanellierungen von 9-Bromanthracen und 3-Bromperylen mit Diphenylacetylen

Ein vergleichbar gutes Ergebnis erhält man bei der Umsetzung des 9-Bromanthracens mit Diphenylacetylen unter obigen Bedingungen zum 1,2-Diphenylaceanthrylen **67a**, welches zu 76 % erhalten wird. Einzig die Verwendung von 3-Bromperylen liefert geringere Ausbeuten, hauptsächlich aufgrund dessen geringer Löslichkeit. Hierbei ist zu beachten, dass die besten Ergebnisse (30 %) bei der Reaktion von 1,0 mmol **54** in 120 mL Toluol (mit 13 mL Acetonitril und 6,5 mL Triethylamin) erzielt werden, die Konzentration folglich etwas niedriger ist als in den Pyren- und Anthracenfällen. Bei höher konzentrierten Reaktionsmischungen (90 mL Toluol) kommt es bereits nach etwa einer Stunde zur Bildung eines Niederschlags. NMR-Untersuchungen zeigen, dass

es sich hierbei um eine Mischung aus dem zuvor gelösten Edukt (zu ca. 80 %) und dem gebildeten Produkt (etwa 20 %) handelt. Ein zusätzlicher Reaktionsfortschritt wird ab diesem Zeitpunkt nicht beobachtet. Eine zu verdünnte Lösung (180 mL Toluol) verlangsamt die Anellierung und begünstigt dadurch die als Nebenreaktion auftretende Debromierung. Eine Diskussion über weitere mögliche Nebenprodukte erfolgt in Kapitel 3.1.4. Die Variation der Substituenten durch den Einsatz der Acetylene **b**, **c** und **d** wird in Kapitel 3.1.3 näher beschrieben.

Anhand der ^1H -NMR-Aufnahmen des Diphenylcyclopenta[*cd*]perylens **55a** lässt sich die gelungene Pentanellierung direkt nachvollziehen (Abbildung 3.3). Im Gegensatz zu den entsprechenden Anthracen- und Pyrenderivaten bleibt die ursprüngliche Spiegelsymmetrie des Perylens hier weitestgehend erhalten, was sich ebenfalls im Spektrum von **55a** zeigt. So beobachtet man ein für Substitutionen in der 3- und 4-Position zu erwartendes doppeltes AB-System mit Dublettsignalen bei 7.80 (A) und 8.29 ppm (B), welche jeweils zwei Protonen entsprechen. Die freie *peri*-Position an der gegenüberliegenden Seite des Perylens resultiert dagegen in zwei ABC-Systemen mit den Protonen C und E, welche bei 8.44 und 7.84 ppm jeweils ein Dublett bilden. Diese koppeln ihrerseits mit dem Triplet des benachbarten D (7.54 ppm). Bei genauerer Betrachtung erkennt man weiterhin $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen der Signale C und E, welche

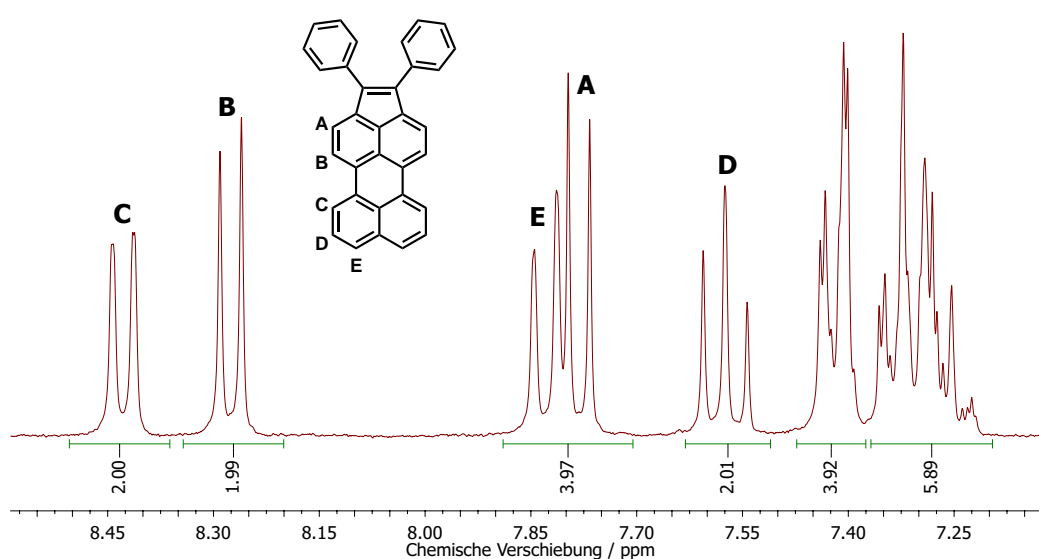


Abbildung 3.3: ^1H -NMR-Spektrum des Diphenylcyclopenta[*cd*]perylens **55a** (CD_2Cl_2 , RT, 250 MHz)

deren Zuordnung bestätigt. Die Anellierung eines einzigen Diphenylacetylens wird neben der hierzu passenden ermittelten Molekülmasse (428.5 g/mol) auch durch die beiden Multipletts zwischen 7.46 und 7.39 ppm bzw. 7.37 und 7.21 ppm deutlich. Entsprechend den insgesamt zehn Phenylprotonen werden diese Signale zu 4 und 6 integriert.

3.1.2 Doppelte Pentanellierungen

Der Erfolg der einfachen Pentanellierungen bietet weiterführend die Möglichkeit zur Darstellung der jeweiligen Dicyclopenta-PAKs durch Umsetzung entsprechender Dibromaromaten. Die hierfür verwendeten Edukte wurden in Analogie zu Kapitel 3.1.1 gewählt. So ermöglichen die Umsetzungen mit 1,6- und 1,8-Dibrompyren einen Vergleich der Reaktionsverläufe und Produkteigenschaften bei unterschiedlicher Substituentenposition. Die Verwendung von 9,10-Dibromanthracen und 5,11-Dibromtetracen verdeutlicht dagegen die Folgen der Variation der Größe des aromatischen Systems. Schließlich wird die Umsetzung von 3,9-Dibromperylen vorgestellt, welches ein im Vergleich zu den zuvor erwähnten Verbindungen hoch symmetrisches Molekül hervorbringt.

Dicyclopenta[*cd,jk*]pyren und Dicyclopenta[*cd,fg*]pyren

Die eingesetzten Dibrompyrene werden zunächst durch direkte Bromierung von Pyren nach einer Vorschrift von Yip et al. synthetisiert.^[28] Die beiden Regioisomere **68** und **69** erhält man dabei zu gleichen Teilen, wobei die Auftrennung mittels fraktionierender Kristallisation sehr aufwendig ist.^[29] Es hat sich daher als praktikabel erwiesen, die erhaltene Mischung direkt für die Pentanellierungsreaktion zu verwenden (Abb. 3.4). Während das Dicyclopenta[*cd,jk*]pyren **70a** dabei nach vollständigem Umsatz als Niederschlag aus der abgekühlten Lösung abfiltriert werden kann, wird das Dicyclopenta[*cd,fg*]pyren **71a** in derselben Menge über anschließende chromatographische Aufreinigung isoliert. Die Gesamtausbeute liegt bei 54 %.

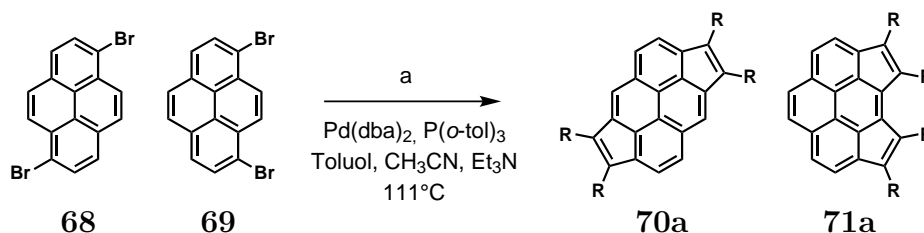


Abbildung 3.4: Zweifache Pentanellierung von 1,6- und 1,8-Dibrompyren **68** und **69** mit Diphenylacetylen **a** (R = Phenyl)

Die Unterschiede in den Löslichkeiten, welche für eine erste Zuordnung der Konstitutionsisomeren dienen, sind bereits für analoge Verbindungen bekannt. So beschreiben Wegner et al. eine mehrstufige Synthese von Diindeno[*cd,jk*]- und Diindeno[*cd,fg*]pyren.^[24] Sowohl die in diesem Kontext beschriebenen Vorstufen (Derivate des 1,6- bzw. 1,8-Diphenylpyrens) als auch die Produkte können durch ihre verschiedenartigen Lösungsverhalten getrennt werden. In beiden Fällen wird das aus dem 1,6-Isomeren abgeleitete Derivat durch Ausfällung gewonnen. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeiten wird gefolgert, dass es sich bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Niederschlag entsprechend um das Diphenyldicyclopenta[*cd,jk*]pyren **70a** handelt.

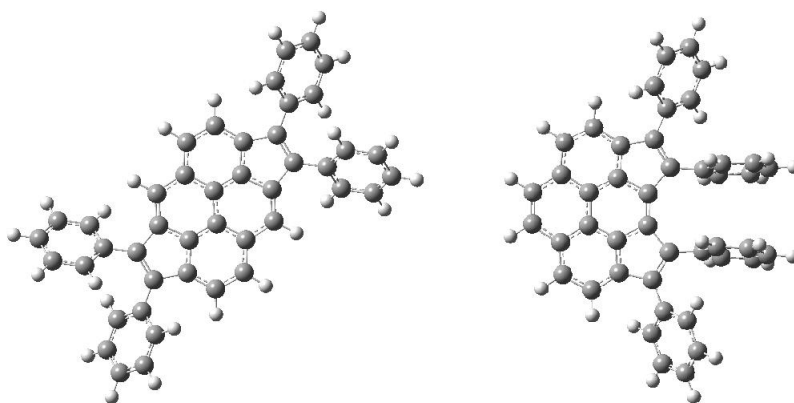


Abbildung 3.5: Geometrien der Dicyclopentapyrene **70a** (links) und **71a** (rechts) (GAUSSIAN 03W, AM1)^[30]

Die anschließende ¹H-NMR-Messung bestätigt diese erste Interpretation. Zwar erkennt man in beiden Fällen im tieferen Feld die zu erwartenden Dublettsignale für A und B (**70a**) bzw. für D und E (**71a**) und jeweils ein zu C bzw. F gehörendes Singulett (Abbildungen 3.6 und 3.7), eine Zuordnung der Verbindungen gelingt dennoch auf Grund der unterschiedlichen Symmetrien: Beim Dicyclopenta[*cd,jk*]pyren **70a** weisen die Protonen der Phenylgruppen keine nennenswerten Abweichungen in der chemischen Verschiebung zueinander auf, da diese in vergleichbaren Umgebungen vorliegen. Im Spektrum erkennt man hierfür dementsprechend nur zwei Multipletts im Bereich von 7.40 bis 7.15 ppm. Im Gegensatz dazu führt die eingeschränkte Drehbarkeit der zwei inneren, eng benachbarten Phenyle von **71a** zu einer annähernd vertikalen Ausrichtung dieser Gruppen (Abb. 3.5, Torsionswinkel $\sim 80^\circ$, Berechnung mit GAUSSIAN 03W^[30]). Durch den resultierenden Unterschied zwischen den äußeren und inneren Substituenten im Dicyclopenta[*cd,fg*]pyren **71a** kommt es zur Ausbildung zweier separater Signalgruppen bei 7.25-7.00 ppm und 6.85-6.50 ppm.

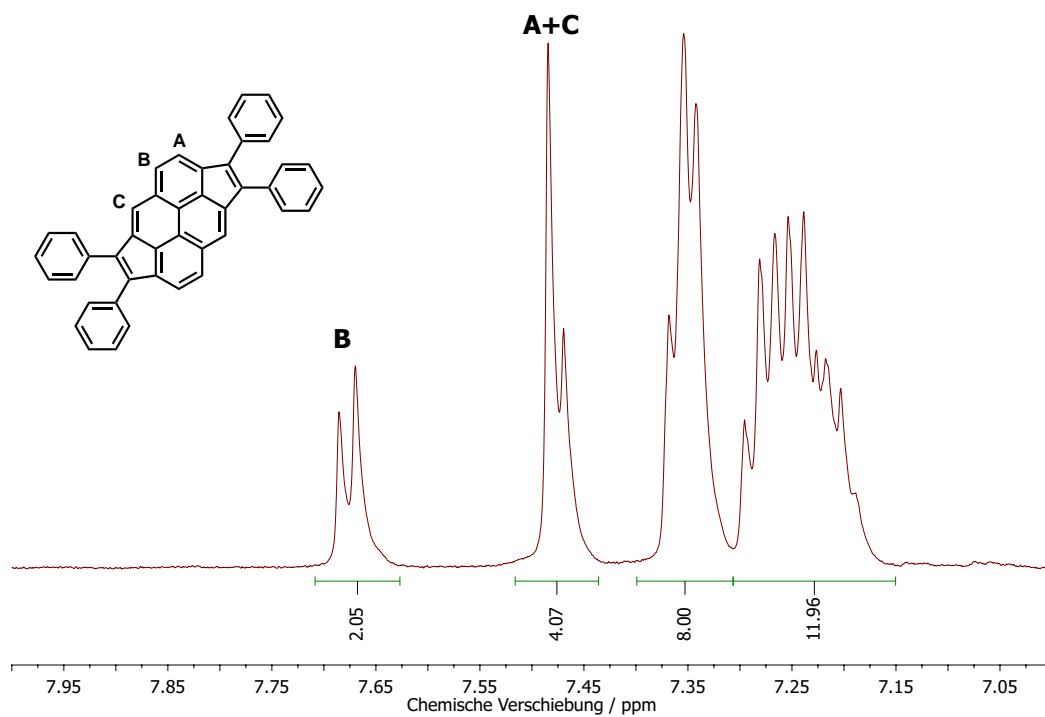


Abbildung 3.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **70a** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, 500 MHz)

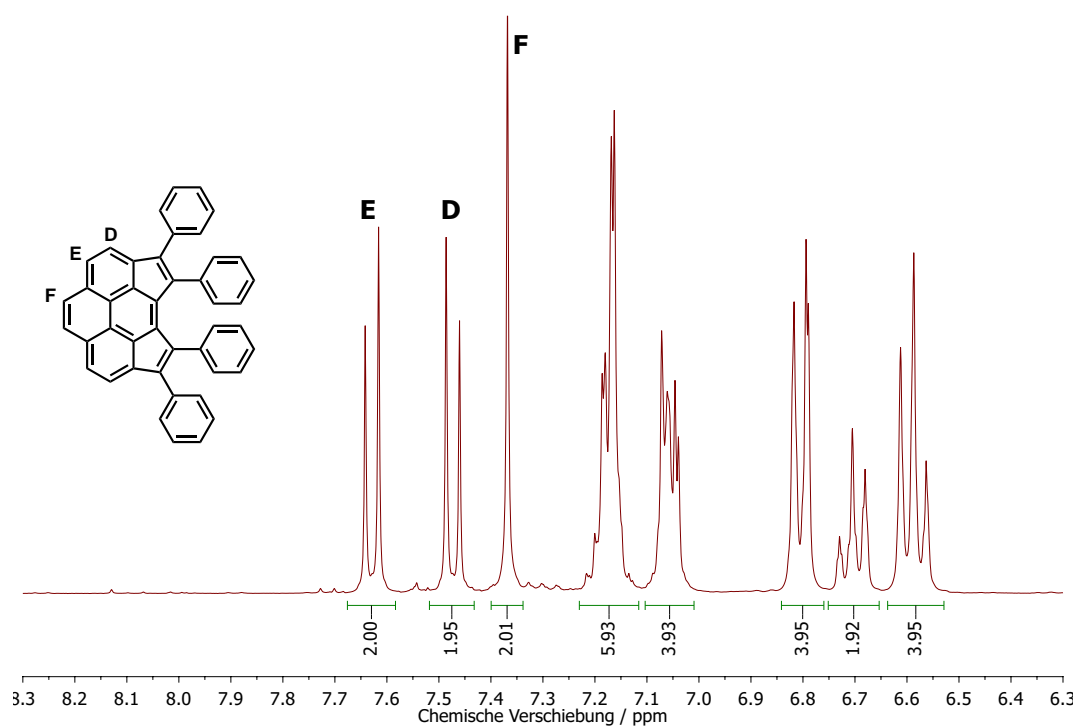


Abbildung 3.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **71a** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K, 300 MHz)

Dicyclopenta[*cd,mn*]pyren

Die für die zuvor beschriebenen Synthesen der beiden Dicyclopentapyrene **70a** und **71a** als Ausgangsmaterial benötigten Dibromverbindungen **68** und **69** konnten direkt aus Pyren selbst erhalten werden. Dagegen kann das 1,3-Isomer, welches die analoge Darstellung des Dicyclopenta[*cd,mn*]pyrens **74** ermöglichen würde, auf diesem Wege nicht erhalten werden. Eine Bromierung an den entsprechenden Positionen konnte im Arbeitskreis Müllen allerdings am 2-*tert*-Butylpyren bereits erfolgreich durchgeführt werden.^[31] Eine Probe des so erhaltenen 1,3-Dibromo-7-*tert*-Butylpyrens (**76**) wurde freundlicherweise von [REDACTED] zur Verfügung gestellt. Die Anwendung der beschriebenen Reaktionsbedingungen zur doppelten Pentanellierung führten jedoch nicht zum erwarteten Dicyclopenta[*cd,mn*]pyrenderivat **77**. Neben Debromierungsprodukten konnte lediglich ein dem bereits vorgestellten Diphenylcyclopenta[*cd*]pyren **65a** (Kapitel 3.1.1) analoges *tert*-Butylderivat beobachtet werden. Auf eine vollständige Aufreinigung und Charakterisierung dieser Substanz wurde auf Grund des geringen Neuigkeitswertes verzichtet.

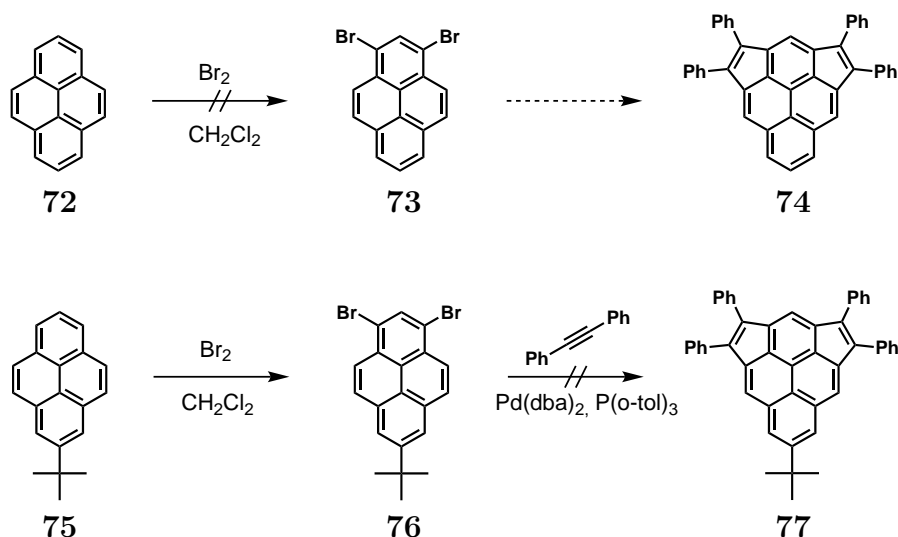


Abbildung 3.8: Versuche zur zweifachen Pentanellierung von 1,3-Dibromopyrenderivaten

Cyclopenta[*hi*]aceanthrylen und Dicyclopenta[*de,mn*]tetracen

Im Folgenden sollen die Pentanellierungen der Acene **78** und **81** diskutiert werden. Während das hierfür verwendete 9,10-Dibromanthracen kommerziell erhältlich ist, wird das 5,11-Dibromtetracen zunächst durch Bromierung von Tetracen gewonnen.^[32] Wie bereits bei der Darstellung der Dibrompyrene erhält man hierbei zwei Isomere, welche erneut durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden müssten. Daher wird hier ebenfalls das Gemisch weiter verwendet. Ungeachtet dessen weisen beide Pentanellierungsreaktionen eine bemerkenswerte Regioselektivität auf. So ist im ersten

Fall theoretisch die Bildung der zwei Isomere **79a** und **80a** möglich, wie in Abbildung 3.9 veranschaulicht. Bei der Anellierung der Dibromtetracene sind im Grunde vier verschiedene Produkte denkbar (Abbildung 3.9). Dennoch wird mit den Verbindungen **79** und **82** jeweils nur ein einziges Produkt erhalten. Vergleichbare Beobachtungen am 2,7-disubstituierten Cyclopenta[hi]aceanthrylen wurden bereits von Dang et al. gemacht.^[22] Eine Erklärung für dieses Reaktionsverhalten konnte bislang nicht gefunden werden.

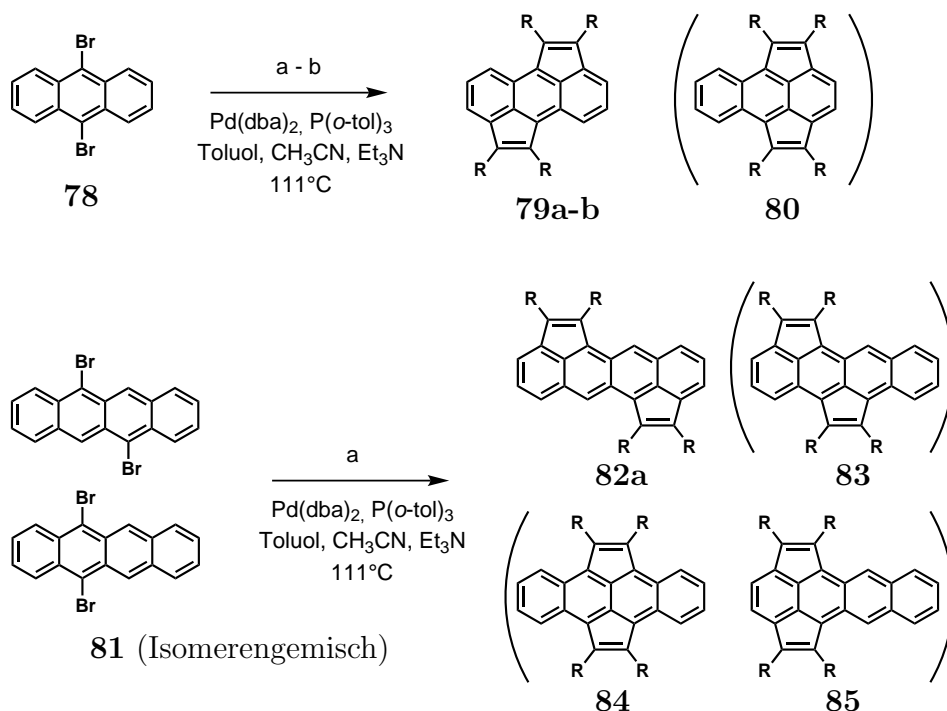


Abbildung 3.9: Zweifache Pentanellierungen von 9,10-Dibromanthracen und 5,11(12)-Dibromtetracen (a: R = Phenyl, b: R = *n*Pr)

Beobachtungen des Verlaufs der Reaktionen zeigen, dass im Anfangsstadium lediglich einfache Anellierungen auftreten, welche nachfolgend zum jeweiligen Dicyclopentaderivat weiterreagieren. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die (Elektronen-)Struktur der Monocyclopenta-Zwischenprodukte einen grundlegenden Einfluss auf den weiteren Reaktionsverlauf hat. Als entscheidender Reaktionsschritt kann zudem der elektrophile Angriff des Palladiumkatalysators an das π -System angesehen werden, welcher letztlich zum Ringschluss führt (vergl. Kapitel 3.1.5). Das bei der zweiten Anellierung maßgeblich beteiligte HOMO des jeweiligen einfach pentanellierten Anthracen- und Tetracenderivats ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Zur vereinfachten Darstellung werden die Strukturen ohne die zweite Funktionalisierung am C-10 (Anthracen) bzw. C-11 (Tetracen) betrachtet, welche am Aufbau des zweiten Fünfringes beteiligt sind. Entsprechende Berechnungen an bromierten Verbindungen,

wie auch an Vinylzwischenstufen zeigen analoge Ergebnisse. Man erkennt deutlich eine starke Abnahme der Orbitalkoeffizienten am C-5 des Aceanthrylens, bedingt durch die Einführung des ersten Fünfringes. Hierdurch steht für eine elektrophile Cyclisierung nur noch die Position C-7 zur Verfügung. Beim Monocyclopenta[*de*]tetracen zeigt sich ein ähnliches Bild. Allerdings können die verringerten HOMO-Koeffizienten am C-5 hierbei nur das Ausbleiben des Isomers **85** erklären. Die Ausbildung von Verbindung **83**, wie auch des Derivates **84** durch anfängliche zentrale Anellierung sollte dennoch möglich sein.

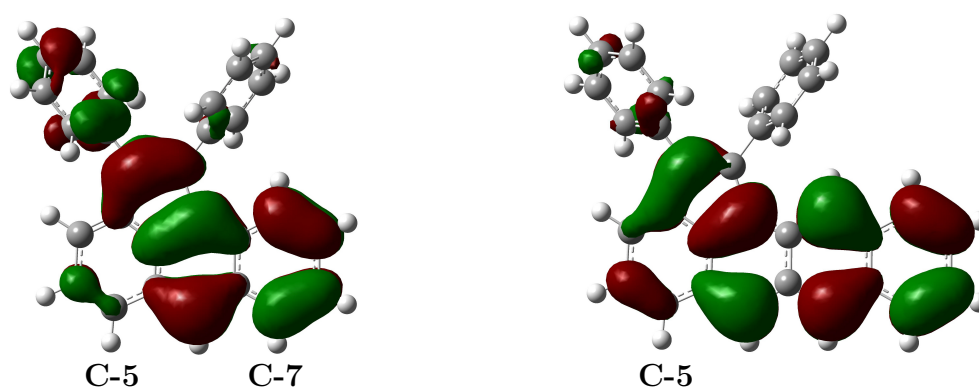


Abbildung 3.10: HOMO-Berechnungen des Diphenylaceanthrylens **67a** und des Cyclopenta[*de*]tetracens **86a**

Ein weiterer grundlegender Punkt ist der sterische Anspruch der aktiven Spezies. In Analogie zu anderen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wird bei der Cyclisierung die Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustandes angenommen. Der eingeschlossene Palladiumkatalysator erfährt dabei zusammen mit dessen räumlich ausgedehnten Dibenzylidenacetone-Liganden eine starke sterische Abstoßung an der zig-zag-Peripherie des Tetracenkerns bei Ringschluss zum zentralen C-6 (Abbildung 3.11). Die Bildung der Isomere **83** und **84** wird dadurch erheblich erschwert.

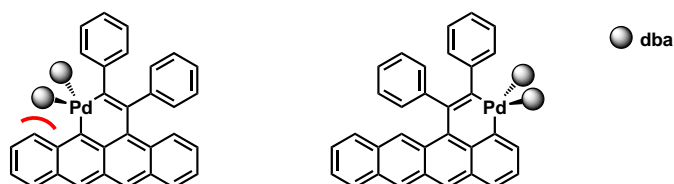


Abbildung 3.11: Illustration der unterschiedlichen sterischen Abstoßung des Palladiumkatalysators bei der Ringschlussreaktion

Die Identifikation des jeweils vorliegenden Isomers erfolgt über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. So findet man im Spektrum des 1,2,6,7-Diphenylcyclopenta[*hi*]aceanthrylen **79a** das hierfür charakteristische ABC-System. Die zwei zugehörigen Dublettsignale für A und C finden sich bei 7.68 und 7.62 ppm und zeigen jeweils eine ^3J -Kopplung zu B, dessen zu erwartendes Dublett vom Dublett hier jedoch von Phenylprotonen-Signalen überlagert wird (Abb. 3.12). Im Vergleich würden für das in Isomer **80a** vorliegende AB-System zwei miteinander wechselwirkende Dubletts für D und E und zusätzlich ein Singulett für F erwartet werden.

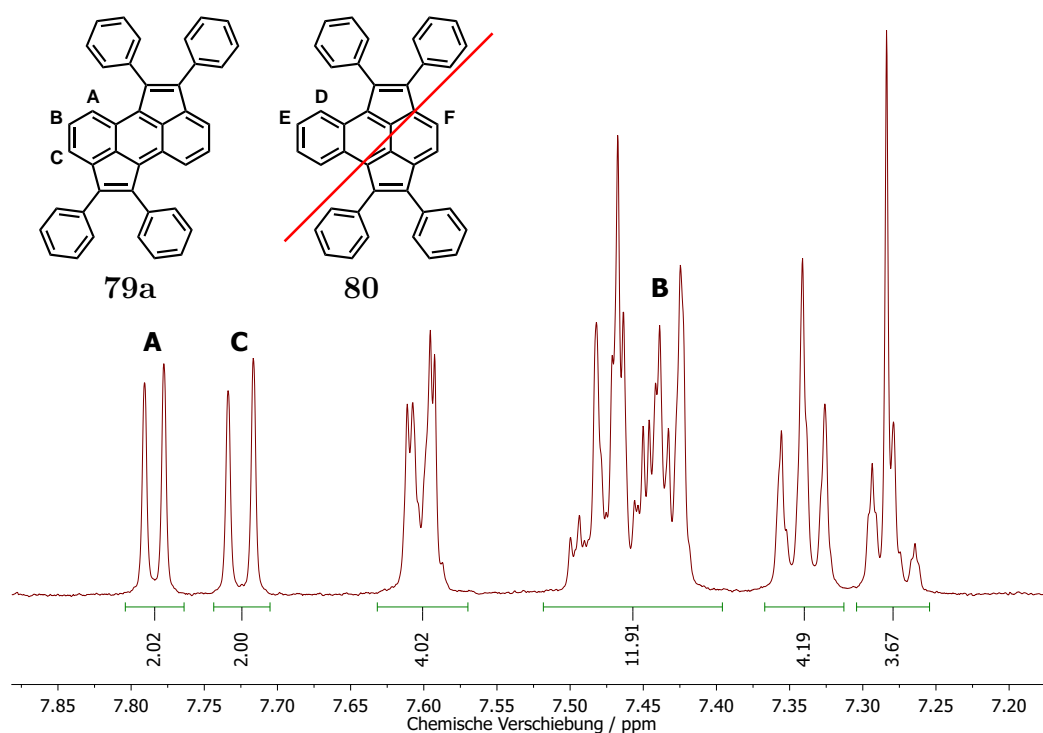
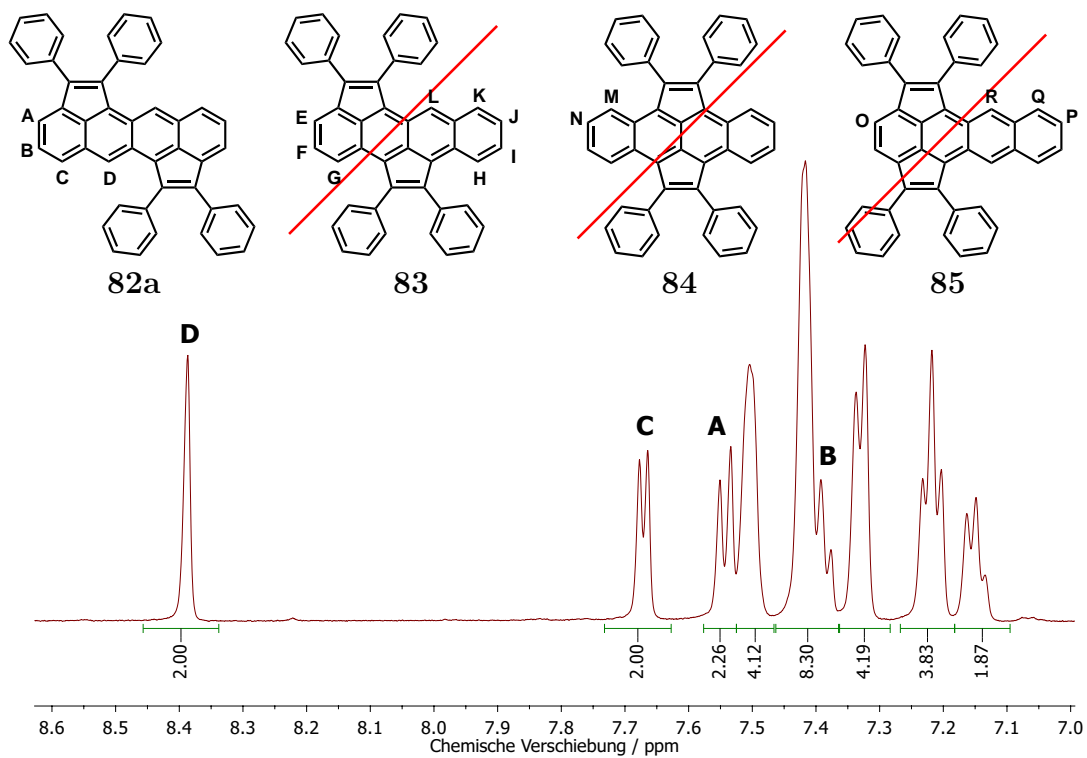
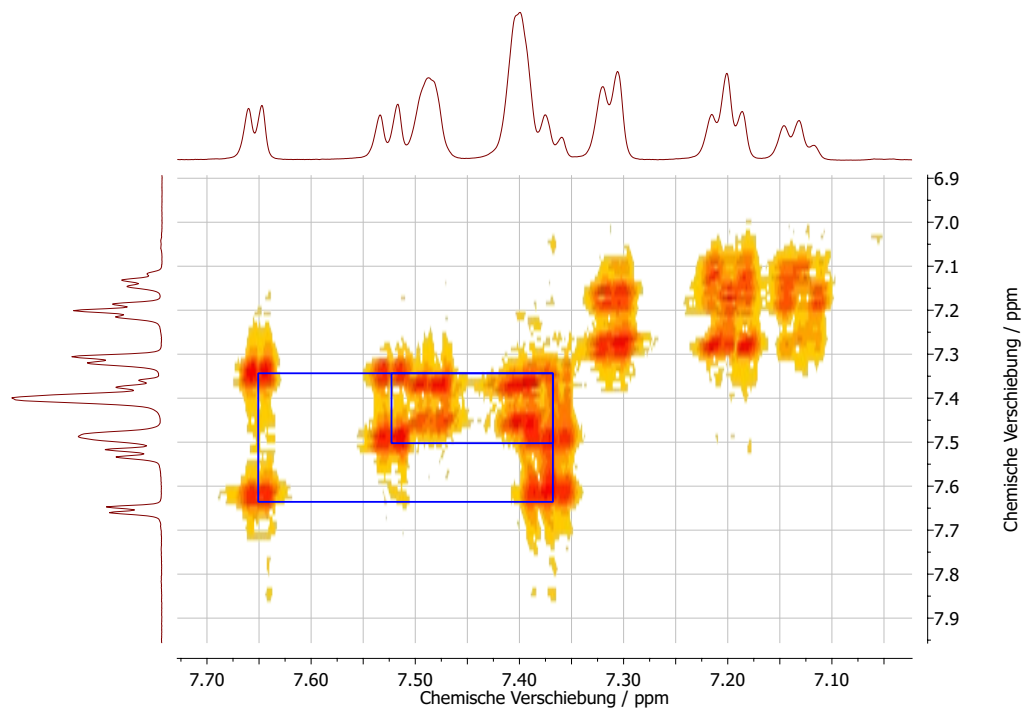


Abbildung 3.12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **79a** (CDCl_3 , RT, 500 MHz)

Das vorliegende Anellierungsmuster des Dicyclopentatetracens ist dagegen nicht direkt ersichtlich. Anhand des in Abbildung 3.13 erkennbaren charakteristischen Singulettsignals (D), welches zu 2 integriert, können jedoch bereits die Verbindungen **83** und **84** ausgeschlossen werden. Das COSY gibt weiteren Aufschluss über die Struktur (Abbildung 3.14). Die markierten Signale entsprechen hier ebenfalls jeweils zwei Protonen und bilden das für **82a** zu erwartende ABC-System. Im Unterschied zu Verbindung **79a** (Abb. 3.12) findet sich hierbei jedoch auf Grund der entsprechenden nahezu identischen Kopplungskonstanten neben den zwei Dubletts für A und C ein Triplett für B. Sämtliche anderen Isomere würden stattdessen ein AB-System erwarten lassen (mit M und N in **84** und Q und P in **85**), oder Abweichungen in der Integration der Protonensignale ergeben (Isomer **83**). Die Phenylprotonen zeigen wie bereits beim

Abbildung 3.13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **82a** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373K, 500 MHz)Abbildung 3.14: $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ von **82a** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373K, 500 MHz)

Dicyclopenta[*cd,fg*]pyren **71a** eine Aufspaltung der Signale in zwei Gruppen in den Bereichen 7.52 - 7.40 ppm und 7.35 - 7.12 ppm, bedingt durch deren unterschiedliche Position am Fünfring. Es zeigt sich folglich, dass es sich tatsächlich um das gewünschte Produkt **82a** handelt. Die anderen Isomere konnten nicht nachgewiesen werden.

Dicyclopenta[*cd,lm*]perylene

Zum Abschluss der Versuche zu den zweifachen Pentanellierungen wird im Folgenden die Darstellung von Dicyclopenta[*cd,lm*]perylene beschrieben. Das als Ausgangsmaterial dienende 3,9-Dibromperylene (**87**) wird hierzu nach einer Vorschrift von P. Schlichting durch Bromierung von Perylen gewonnen^[33] und anschließend entsprechend den zuvor beschriebenen Pyren- und Anthracenanellierungen mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen umgesetzt. Wie bereits bei der Darstellung des 1,2-Diphenylcyclopenta[*cd*]perylene **55** ist die Konzentration der Reaktanden durch die geringe Löslichkeit des Edukts hier allerdings auf etwa 7 mmol pro Liter Toluol zu verringern. Auch zeigt sich bei dieser Reaktion eine Verbesserung der Ausbeute von 10 auf 17 %, indem die zugesetzte Menge an Triethylamin von 6,5 auf 13 mL pro 1 mmol **55** verdoppelt wird. Eine detaillierte Erklärung hierfür erfolgt bei der Beschreibung der Nebenprodukte in Kapitel 3.1.4. Das 1,2,7,8-Tetraphenyldicyclopenta[*cd,lm*]perylene **88a** kann nach Abkühlen der Reaktionslösung als Niederschlag abfiltriert werden.

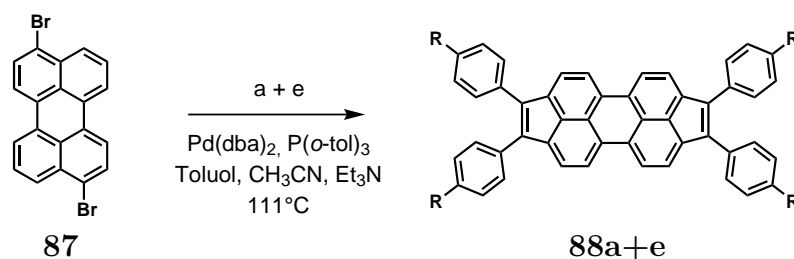


Abbildung 3.15: Zweifache Pentanellierungen von 3,9-Dibromperylene (**a**: R = Phenyl, **e**: R = 4-Butylphenyl)

Um die Auswirkungen der geringen Löslichkeit des Produktes bzw. der Zwischenprodukte auf den Reaktionsverlauf und die Ausbeute zu untersuchen, wurde weiterhin löslichkeitssteigerndes 1,2-Bis-(4-butylphenyl)acetylen (**e**) für die doppelte Pentanellierung des Perylens verwendet. Hierbei werden allerdings keine nennenswerten Unterschiede zur ursprünglichen Umsetzung beobachtet, und es wird zu 18 % das Dicyclopenta[*cd,lm*]perylene **88e** erhalten. Detaillierte Diskussionen über mögliche Nebenprodukte und den Reaktionsmechanismus erfolgen in den Kapiteln 3.1.4 und 3.1.5.

3.1.3 Variation der Substituenten

Die bisherigen Beschreibungen der Pentanellierungen haben die Möglichkeit zur Verwendung unterschiedlicher Bromaromaten aufgezeigt. In einem weiterführenden Schritt soll nun die Variabilität der Acetylenkomponente untersucht werden. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über sämtliche durchgeführten einfachen Pentanellierungen. Die analog synthetisierten Dicyclopenta-Aromaten werden in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Zur Darstellung der alkylsubstituierten Verbindungen **65b**, **55b** und **79b** wird kommerziell erhältliches 4-Oktin (**b**) als Anellierungspartner eingesetzt. Die durch die eingeführten Alkylgruppen bedingte erhöhte Löslichkeit erleichtert zwar die säulenchromatographische Aufreinigung, bei der anschließend notwendigen Umkristallisation wird eine selektive Ausfällung des jeweiligen Produkts allerdings erschwert. Im Vergleich zu den Diphenylvarianten erkennt man daher in allen drei Fällen eine leichte Abnahme der erhaltenen Ausbeute.

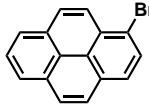

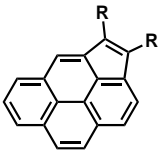
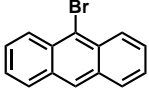

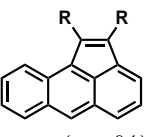
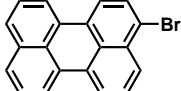

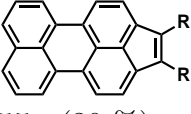
Bromaromat	Acetylen	Produkt (Ausbeute)
		
64	a (R = Phenyl)	65a (82 %)
64	b (R = <i>n</i> Pr)	65b (60 %)
64	c (R = 3-Thiophenyl)	65c (74 %)
64	d (R = 3-Pyridinyl)	65d (30 %)
		
66	a (R = Phenyl)	67a (76 %)
66	c (R = 3-Thiophenyl)	67c (68 %)
66	d (R = 3-Pyridinyl)	67d (40 %)
		
54	a (R = Phenyl)	55a (30 %)
54	b (R = <i>n</i> Pr)	55b (16 %)
54	c (R = 3-Thiophenyl)	55c (27 %)
54	d (R = 3-Pyridinyl)	55d (8 %)

Tabelle 3.2: Einfache Pentanellierungen der Monobromaromaten (Reaktionsbedingungen: 1.0 mmol Bromaromat, 1.2 mmol Acetylen, 10 mol-% Pd(dba)₂, 15 mol-% P(*o*-tol)₃, Toluol, CH₃CN, Et₃N, 111 °C, 16 h)

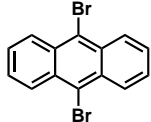

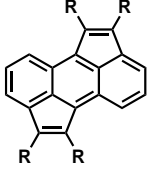
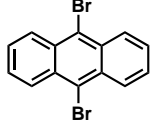
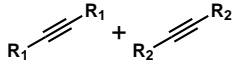
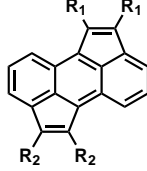
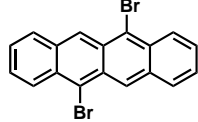

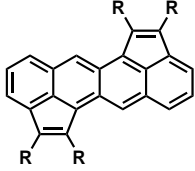
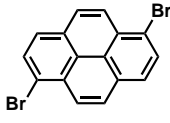

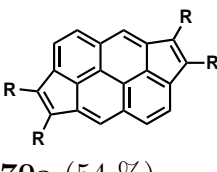
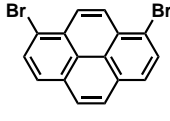

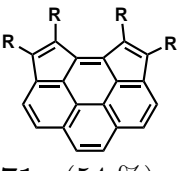
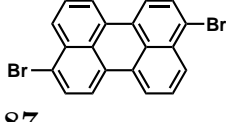

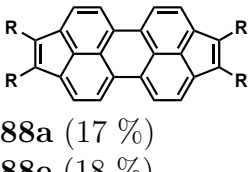
Bromaromat	Acetylen	Produkt (Ausbeute)
		 79a (44 %) 79b (34 %)
78 78	a (R = Phenyl) b (R = <i>n</i> Pr)	
		 79cd (7 %)
78	c + d (R ₁ = 3-Thiophenyl) (R ₂ = 3-Pyridinyl)	
		 82a (29 %)
81	a (R = Phenyl)	
		 70a (54 %)
68	a (R = Phenyl)	
		 71a (54 %)
69	a (R = Phenyl)	
		 88a (17 %) 88e (18 %)
87 87	a (R = Phenyl) e (R = 4-Butylphenyl)	

Tabelle 3.3: Doppelte Pentanellierungen der Dibromaromaten (Reaktionsbedingungen: 1.0 mmol Bromaromat, 2.0 - 2.4 mmol Acetylen, 20 mol-% Pd(dba)₂, 30 mol-% P(*o*-tol)₃, Toluol, CH₃CN, Et₃N, 111 °C, 16 h)

Weiterführend wurden Versuche mit heteroaromatischen Substituenten durchgeführt. Hierzu werden Bis-(3-thiophenyl)-acetylen (**c**) und Bis-(3-pyridinyl)-acetylen (**d**) in jeweils zwei Stufen ausgehend von 3-Bromthiophen bzw. 3-Brompyridin und 2-Methyl-3-butin-2-ol nach einer Vorschrift von Novák et al. dargestellt (Abb. 3.16).^[34]

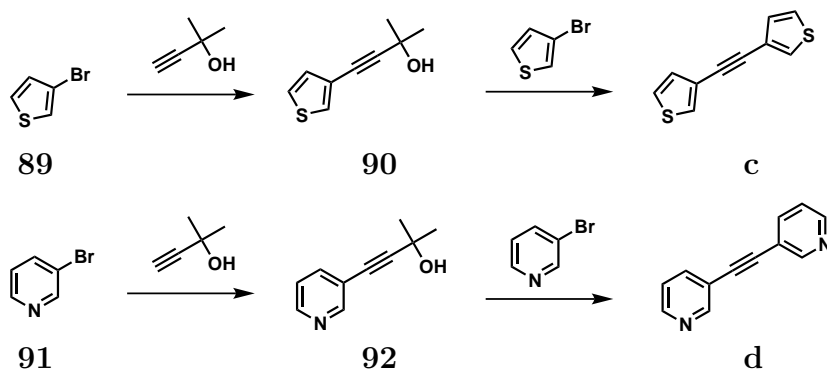


Abbildung 3.16: Synthese des Bis-(3-thiophenyl)-acetylen (**c**) und des Bis-(3-pyridinyl)-acetylen (**d**)

Der Einsatz von **c** bei der Pentanellierung der Monobromaromaten resultiert in 3,4-Bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[*cd*]pyren (**65c**), 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-aceanthrylen (**67c**) und 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[*cd*]perylene (**55c**). Die beobachtete Reaktivität ist dabei mit der Umsetzung des Diphenylacetylen vergleichbar, auch die erhaltenen Ausbeuten weichen hiervon nur geringfügig ab. Die Umsetzungen mit Bis-(3-pyridinyl)-acetylen (**d**) ergeben dagegen geringere Mengen der gewünschten Produkte. So werden das 3,4-Bis-(3-pyridinyl)-cyclopenta[*cd*]pyren (**65d**) zu 30 %, das 1,2-Bis-(3-pyridinyl)-aceanthrylen (**67d**) zu 40 % und das 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[*cd*]perylene (**55d**) sogar nur zu 8 % erhalten. Eine Erklärung hierfür kann wahrscheinlich im elektronenarmen Charakter der Pyridinylgruppen gefunden werden. Weiter bestärkt wird diese Vermutung durch die analog durchgeführte Umsetzung des weitaus elektronegativeren Dicarboxyacetylendimethylesters, welche in allen Fällen keine Produktbildung zeigt (Abbildung 3.17).

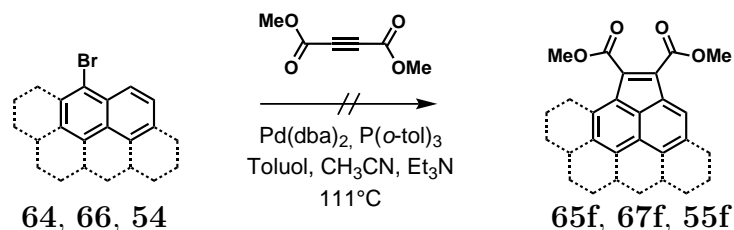


Abbildung 3.17: Versuch zur Pentanellierung von 1-Brompyren (**64**), 9-Bromanthracen (**66**) und 3-Bromperylene (**54**) mit Dicarboxyacetylendimethylester

Abschließend illustriert Abbildung 3.18 die Darstellung eines Donor-Akzeptor-substituierten Pentanellierungsprodukts. Die Reaktion wurde am 9,10-Dibromanthracen **78** mit 1 Äquivalent Bis-(3-thiophenyl)-acetylen (**c**) und 1 Äquivalent Bis-(3-pyridinyl)-acetylen (**d**) durchgeführt und soll in erster Linie weiteren Aufschluss über die Unterschiede in den Reaktivitäten der beiden Acetylene geben. Ein weiterer Grund zur Synthese des 1,2-Di(3-pyridinyl)-6,7-bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[hi]aceanthrylen (**79cd**) war die erwartete Veränderung des Absorptionsspektrums im Vergleich zum 1,2,6,7-Tetraphenylcyclopenta[hi]aceanthrylen (**79a**). Eine ausführliche Diskussion der optischen Eigenschaften erfolgt in Kapitel 3.2.3.

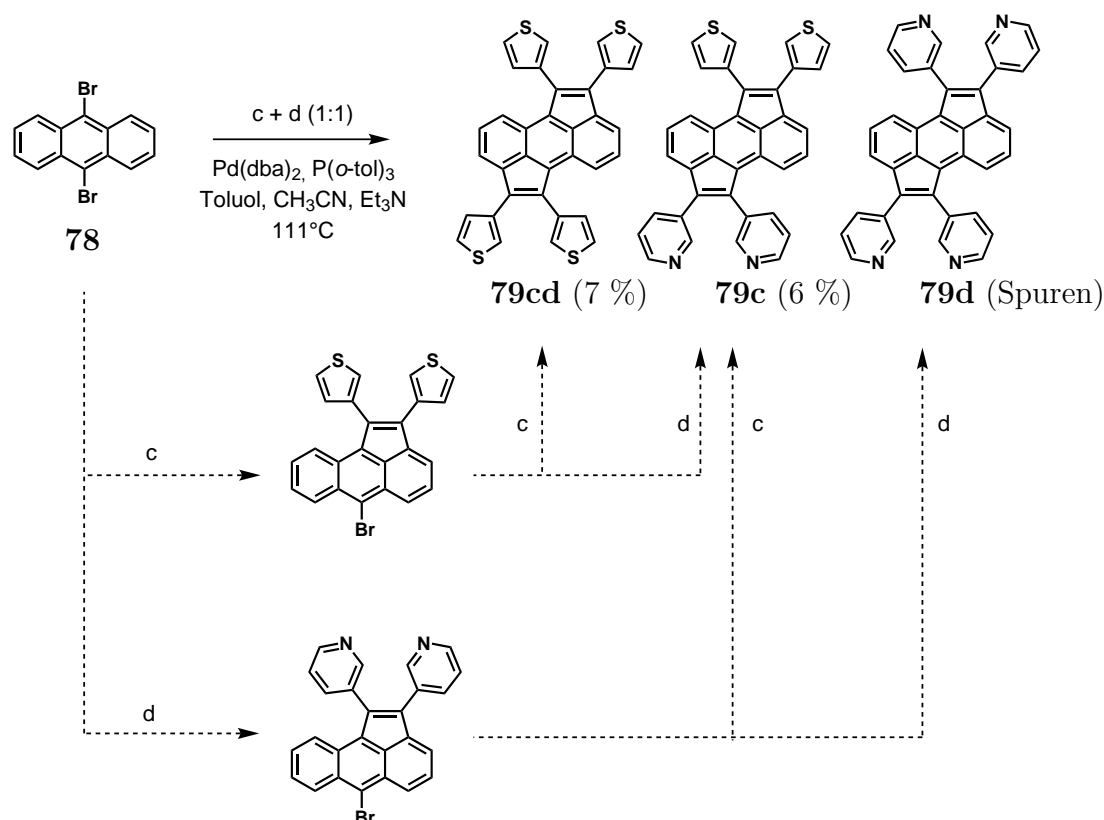


Abbildung 3.18: Doppelte Pentanellierungen von 9,10-Dibromanthracen mit Bis-(3-thiophenyl)-acetylen (**c**) und Bis-(3-pyridinyl)-acetylen (**d**) (1:1)

Unter der Annahme, dass die Reaktion nicht konzertiert verläuft, gibt es statistisch gesehen zwei mögliche Wege zur Bildung des Produkts **79cd**: Reaktion eines Donor-Monocyclopentaderivates mit einem Akzeptor-Acetylen, bzw. Reaktion eines Akzeptor-Monocyclopentaderivates mit einem Donor-Acetylen. Somit besteht laut Statistik die doppelte Wahrscheinlichkeit zur Bildung von **79cd** im Vergleich zu den beiden Nebenprodukten. Die Tatsache, dass Verbindung **79c** in nahezu gleichen Mengen isoliert wurde, spricht für die bereits angenommene bessere Reaktivität des

Donor-Acetylen. Folglich wurden auch nur sehr geringe Mengen an Verbindung **79d** erhalten.

3.1.4 Nebenreaktionen

Ein Hauptgrund für die teils relativ geringen Ausbeuten der vorgestellten Pentanellierungsreaktionen ist das Auftreten von Debromierungen. Diese stehen in ständiger Konkurrenz zur eigentlichen Produktbildung, können jedoch durch geeignete Optimierung der Reaktionsbedingungen minimiert werden, wie bereits in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Daneben kommt es jedoch je nach verwendetem Ausgangsmaterial zu weiteren Anellierungsformen. So kann bei der Reaktion des 9-Bromphenanthrens (**93**) mit Diphenylacetylen (**a**) das erwartete Acephenanthrylen **94** nur in Spuren erhalten werden, im Gegensatz zur erfolgreichen Darstellung des Acenaphthylens **67a**. Stattdessen kann jedoch das durch Hexanellierung mit zwei Diphenylacetylenen entstehende 1,2,3,4-Tetraphenyltriphenylen (**95**) isoliert werden. Dessen analytische Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein und werden daher nicht näher diskutiert.^[35] Durch Verdopplung der eingesetzten Acetylenmenge auf 2,4 Äquivalente kann die Ausbeute an **95** auf 20 % erhöht werden.

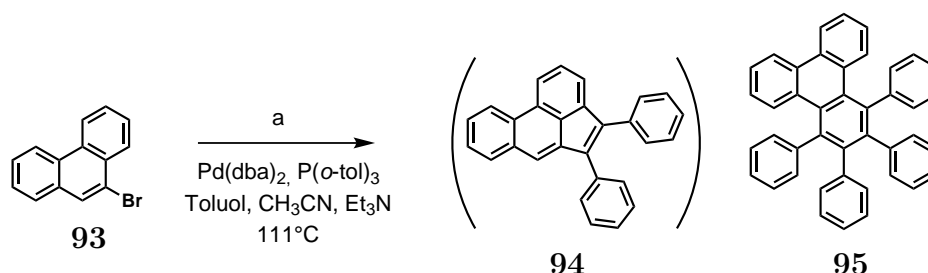


Abbildung 3.19: Hexanellierung von 9-Bromphenanthren mit Diphenylacetylen

Bereits anhand der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass Verbindung **95** die Möglichkeit zur Darstellung von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) bietet.^[36] Durch Variation der Acetylenkomponente oder durch geeignete Substitution des Bromaromaten könnten auf diese Weise bislang unbekannte HBC-Derivate synthetisiert werden. Hierauf wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

Weitere Nebenreaktionen werden insbesondere bei den Pentanellierungen des Mono- und Dibromperylens beobachtet und sind dadurch mitverantwortlich für die geringeren Ausbeuten (siehe Kapitel 3.1.1). So kann bei der Reaktion des 9,10-Dibromperylens mit Diphenylacetylen nach vollständigem Umsatz zu 10 % ein weiteres Produkt isoliert werden, dessen molekulare Masse nach FD-Messung mit 606,8 g/mol um zwei Einheiten größer ist als die des Dicyclopenta[*cd,lm*]perylen **88a**. Die rote Farbe der Verbindung deutet zudem die Ausbildung mindestens eines Fünfrings an.

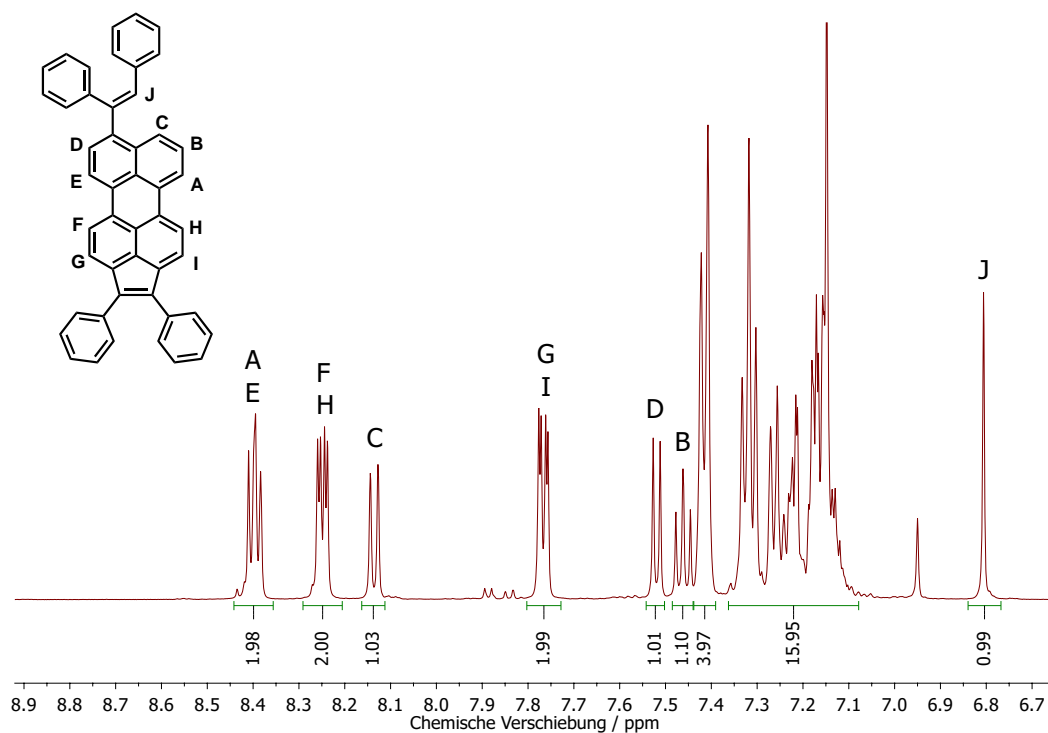


Abbildung 3.20: ^1H -NMR von **96** (CD_2Cl_2 , RT, 300 MHz)

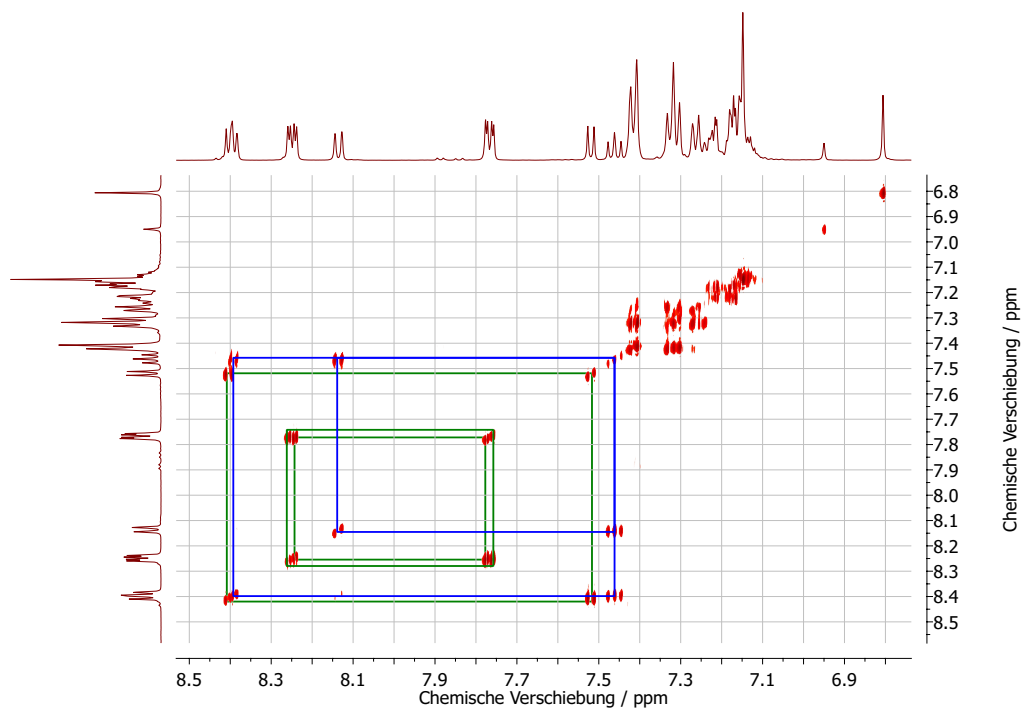


Abbildung 3.21: ^1H - ^1H -COSY von **96** (CD_2Cl_2 , RT, 300 MHz)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 3.20) zeigt schließlich, dass es sich hierbei um das Vinylderivat **96** handelt (Abb. 3.22). Man erkennt anhand des COSY das aus den Kernprotonen A, B und C gebildete ABC-System (blau) und die drei AB-Systeme (grün) der sechs restlichen Kernprotonen (D-I). Das charakteristische Singulett des Vinylprotons J findet sich bei 6.81 ppm (Abb. 3.21). Die übrigen Signale im Bereich zwischen 7.43 und 7.10 ppm werden den Phenylgruppen zugeordnet.

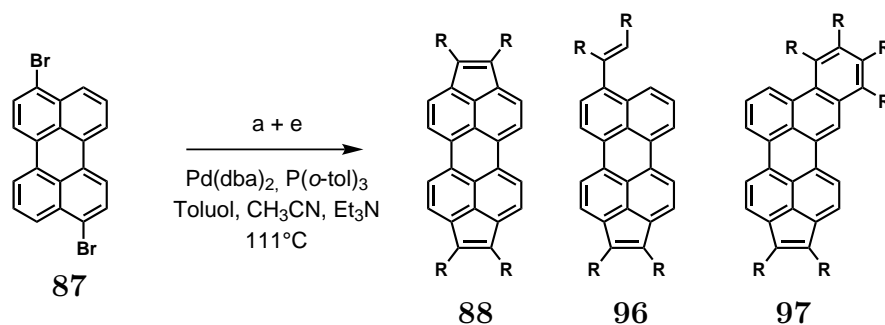


Abbildung 3.22: Beobachtete Nebenprodukte der doppelten Pentanellierung von **87**

Es wird angenommen, dass Nebenprodukt **96** durch eine unvollständige Ringschlussreaktion bei der Anellierung des zweiten Acetylen entsteht. Die im Vergleich zu den anderen Bromaromaten relativ geringe Reaktivität des Perylens verlangsamt dabei die erforderliche Cyclisierungsreaktion. Als Konkurrenzreaktion kommt es zur vorzeitigen Abspaltung des Palladiumkatalysators, und man erhält die entsprechende Vinylverbindung. Zur Lösung dieses Problems wird die Menge der zugesetzten Base (Triethylamin) von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-% verdoppelt, wie bereits in Kapitel 3.1.2 angemerkt. Hierdurch beschleunigt sich die Abspaltung des formal gebildeten HBr aus dem Reaktionscyclus, was die Ringschlussreaktion zum eigentlichen Produkt fördert und unerwünschte Nebenreaktionen minimiert. Im folgenden Kapitel 3.1.5 wird dieses Verhalten noch einmal im Zusammenhang mit dem vollständigen Reaktionsmechanismus veranschaulicht.

Ein zusätzliches Nebenprodukt kann im Verlauf der analogen Reaktion mit 1,2-Bis-(4-butyphenyl)-acetylen (**e**) beobachtet und isoliert werden. Auch in diesem Fall zeigt die Rotfärbung die Ausbildung eines Fünfrings an. Die Untersuchung mittels FD-Massenspektrometrie lässt dabei jedoch auf eine Reaktion eines Dibromperylens mit drei Acetylenkomponenten schließen. Die anschließenden $^1\text{H-NMR}$ - und COSY-Messungen belegen die Bildung des Benzo[b]cyclopenta[*m*]perylens **97** durch einseitige Hexanellierung. Die entsprechenden Spektren (Abbildungen 3.23 und 3.24) zeigen hierbei das Singulett für Proton H und weiterhin zwei Dubletts (A und C) und ein Triplett (B) für das gegenüberliegende ABC-System. Die hieraus offensichtliche Asymmetrie des Moleküls verdeutlicht dessen geschilderte Struktur und schließt das alternative Cycloheptaperylen-Derivat **98** aus. Die verbleibenden Kernprotonen D, E und G, F

sind erwartungsgemäß als zwei AB-Systeme zu erkennen (grün).

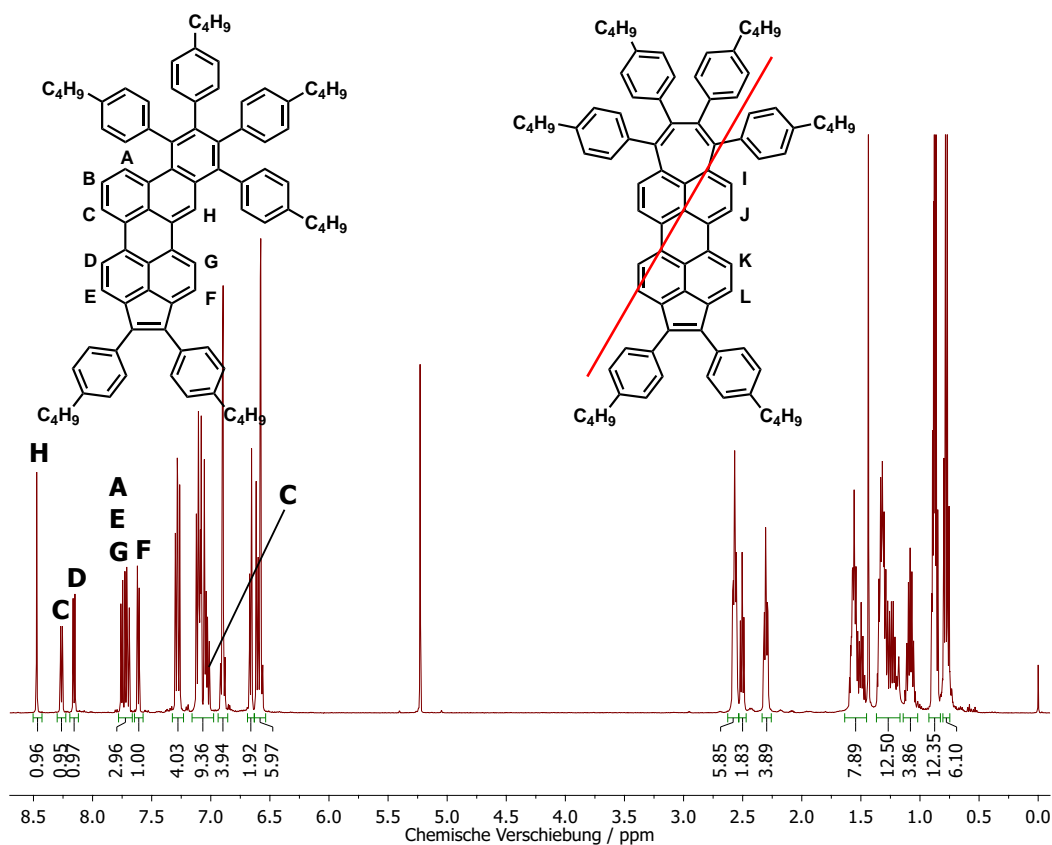


Abbildung 3.23: $^1\text{H-NMR}$ von **97** (CD_2Cl_2 , RT, 500 MHz)

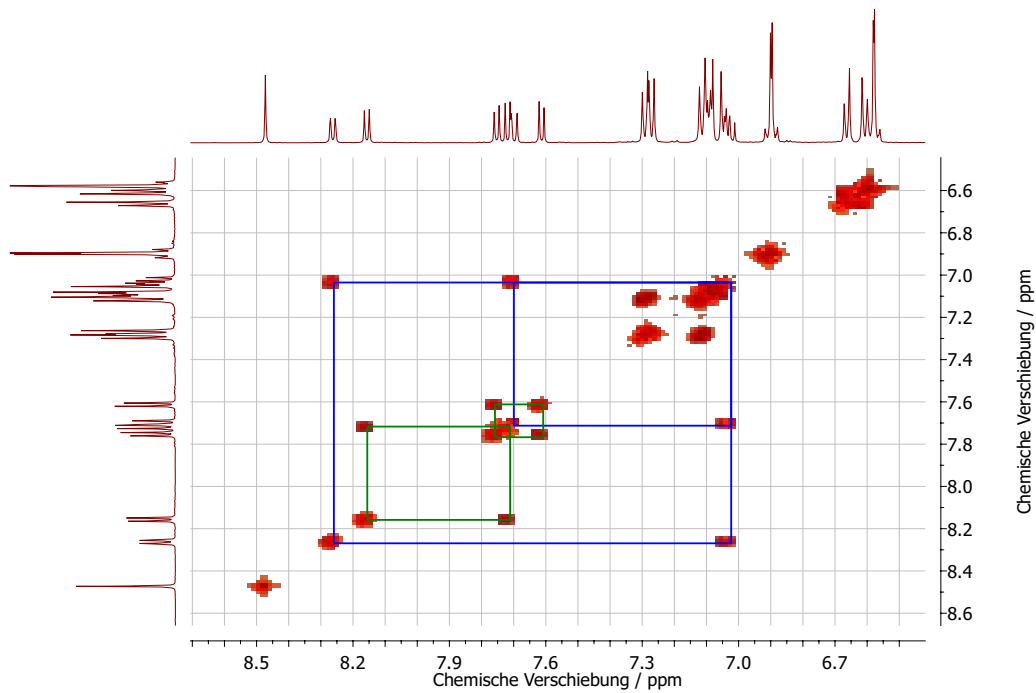


Abbildung 3.24: $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ von **97** (CD_2Cl_2 , RT, 500 MHz)

Ausschlaggebend für diese Nebenreaktion ist eine zu hohe Konzentration der Reaktanden. Eine Verdünnung der Reaktionslösung senkt zwar die Wahrscheinlichkeit einer Hexanellierung auf Grund der geringeren Verfügbarkeit eines zweiten Acetylen, gleichzeitig wird dadurch jedoch auch die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, wodurch konkurrierende Debromierungen gefördert werden.

Es wird angenommen, dass auch bei den Reaktionen des 3-Bromperylens und des 3,9-Dibromperylens mit Diphenylacetylen (**a**) derartige Hexanellierungen auftreten. Die hierbei entstehenden Verbindungen konnten jedoch auf Grund ihres ähnlichen Lauf- und Kristallisierungsverhaltens nicht vollständig vom Edukt und den Debromierungsprodukten abgetrennt werden. Im Gegenzug gab es allerdings keine Anzeichen für eine Bildung vinyloger Nebenprodukte analog **96** in den übrigen Pentanellierungsreaktionen. Scheinbar ist die Reaktivität des Substrats in allen anderen Fällen unter anderem durch bessere Löslichkeiten ausreichend hoch, um die notwendige Cyclisierungsreaktion einzugehen. Tabelle 3.4 fasst abschließend die unterschiedlichen Nebenprodukte der Anellierungen des 3,9-Dibromperylens zusammen.

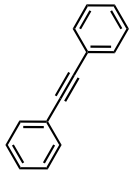
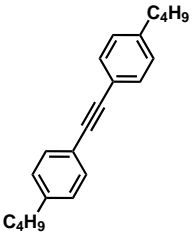
Reaktant	Lösungsmittel	Ausbeute	Nebenprodukte
	Toluol (120 mL) Acetonitril (13 mL) Triethylamin (6,5 mL)	10 %	Vinylverbindung 96
	Toluol (120 mL) Acetonitril (13 mL) Triethylamin (13 mL)	17 %	
	Toluol (120 mL) Acetonitril (13 mL) Triethylamin (26 mL)	6 %	Debromierungen
	Toluol (90 mL) Acetonitril (9 mL) Triethylamin (9 mL)	12 %	Benzocyclopentaperylen 97 (5 %)
	Toluol (120 mL) Acetonitril (13 mL) Triethylamin (13 mL)	18 %	Benzocyclopentaperylen 97 (2 %)
	Toluol (180 mL) Acetonitril (20 mL) Triethylamin (20 mL)	6 %	Debromierungen

Tabelle 3.4: Auftretende Nebenreaktionen bei der Pentanellierung von 3,9-Dibromperylen in Abhängigkeit der Lösungsmittelkonzentration (Weitere Bedingungen: 1.0 mmol Bromaromat, 2.0 mmol Acetylen, 20 mol-% Pd(dba)₂, 30 mol-% P(*o*-tol)₃, Rückfluss, 16 h)

3.1.5 Mechanismus

Unter Berücksichtigung aller beobachteten und in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Nebenprodukte und Reaktionswege wird an diesem Punkt ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Basierend auf Larocks ausführlichen Beschreibungen der Hexanellierungen von Biphenylen^[37,38] wird angenommen, dass die Pentanellierungsreaktion mit der Ausbildung einer Aryl-Palladium-Spezies beginnt (A). Diese wird durch Insertion eines entsprechenden Alkins zunächst zu einem offenen vinylicchen Palladium-Intermediat umgesetzt (B). Unter optimierten Bedingungen kommt es anschließend zur Ringschlussreaktion durch elektrophilen Angriff an der Vinyl-Palladium-Bindung (C). Die hierfür notwendige gleichzeitige formale Abspaltung von HBr wird durch den Zusatz von Triethylamin gefördert. Das pentanellierte Produkt wird schließlich durch reduktive Eliminierung von Pd(0) gebildet (D).

Bei geringer Basizität des Lösungsmittels und verminderter Reaktivität des Substrats verlangsamt sich die Protonenabspaltung an der erforderlichen Anellierungsposition (rot) und es kommt stattdessen zu einer vorzeitigen Eliminierung des Palladiumkatalysators unter Bildung des Vinylaromaten (E).

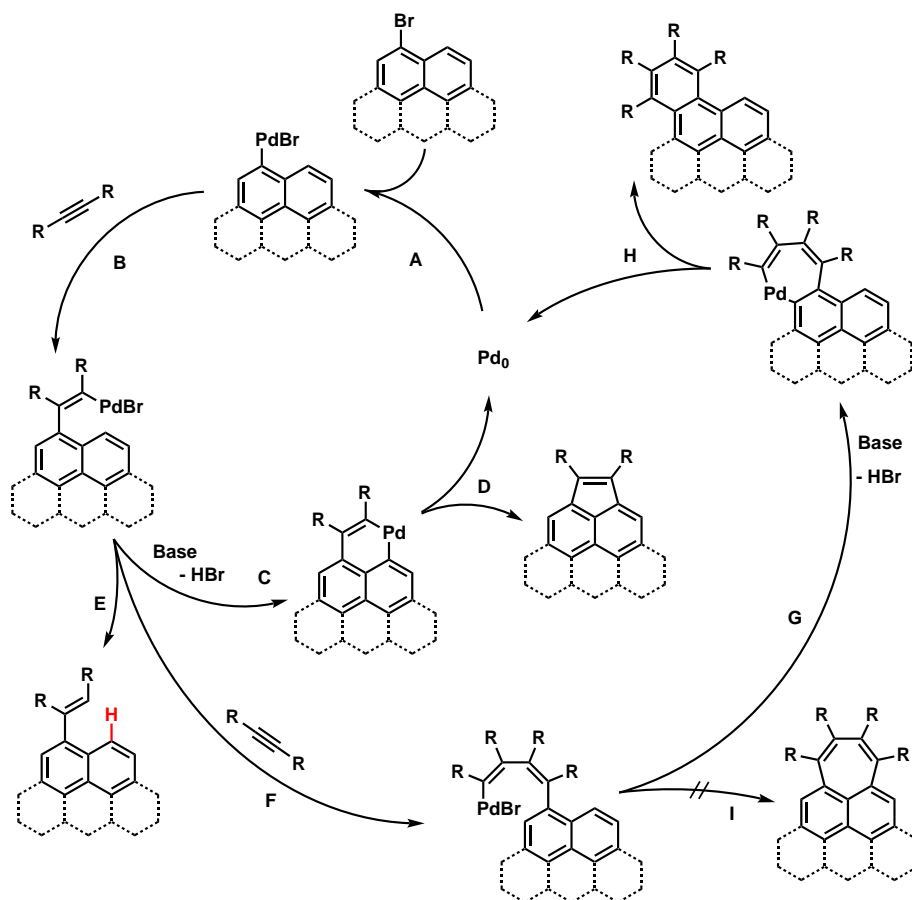


Abbildung 3.25: Vorgeschlagener Mechanismus für die Palladium-katalysierten Anellierungen von Bromaromaten mit Alkinen

Liegt die Acetylenkomponente dagegen in erhöhter Konzentration vor, kann eine Addition eines zweiten Alkins an das Vinyl-Palladium-Intermediat auftreten (F), gefolgt von der Ausbildung eines Hexanellierungs-Produkts durch entsprechende Ringschlussreaktion und reduktive Eliminierung des Pd(0) (G + H). Die hierbei ebenfalls theoretisch mögliche Umsetzung zum analogen Cyclohepta-PAK wird nicht beobachtet (I).

3.1.6 Versuch der Darstellung eines Tetrakis-cyclopentapyrens

Da die Topologie des Pyrens theoretisch eine Anellierung von bis zu vier Cyclopentadien-Einheiten zulässt, wurde entsprechend der Synthese der Pyrenderivate **65a**, **70a** und **71a** auch das Tetrabrompyren mit Diphenylacetylen umgesetzt. Im Verlauf dieser Reaktion erkennt man mittels FD-Massenspektroskopie bereits nach wenigen Stunden die Bildung der als Zwischenprodukte zu erwartenden Dibromdicyclopentapyrene. Weitere Umsetzungen zu dreifach oder vierfach anellierten Produkten bleiben jedoch auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit und Verdoppelung der zugegeben Diphenylacetylen-Menge aus. Stattdessen erhält man die bereits vorgestellten Dicyclopentapyrene **70a** und **71a** durch Debromierung der Intermediate. Das entspre-

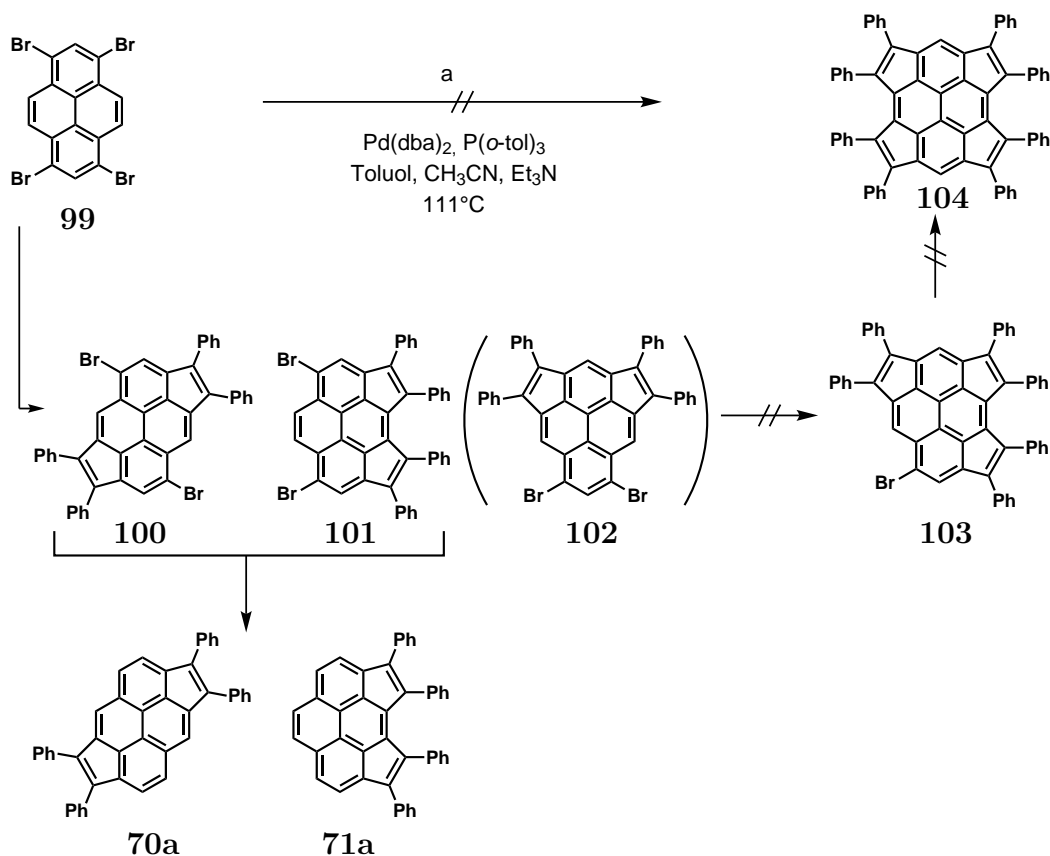


Abbildung 3.26: Reaktion des Tetrabrompyren mit Diphenylacetylen

chende dritte Isomer wird nicht gefunden, was zu der Annahme führt, dass die Bildung des 7,9-Dibromdicyclopenta[*cd,mn*]pyrens **102** ebenfalls nicht stattfindet.

Diese Beobachtungen bestätigen die von Havenith et al. veröffentlichten Berechnungen zur Stabilität unsubstituierter Cyclopentapyrene.^[39] So wird berichtet, dass zwar die Aromatizität des Dicyclopenta[*cd,mn*]pyrens im Vergleich der zweifach pentanellierten Derivate am stärksten ist, die Stabilität jedoch von **106** über **107** zu **108** abnimmt. Als Grund hierfür werden steigende Spannungsenergien angegeben, welche im Tetra-kiscyclopentapyren (**110**) ihren Höhepunkt finden und selbigem eine wannenförmige Geometrie verleihen.

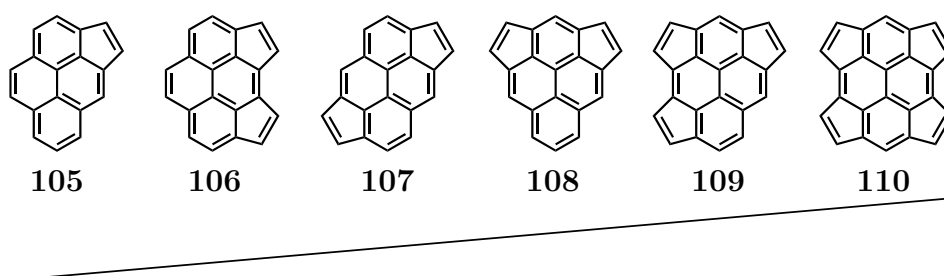


Abbildung 3.27: Ansteigende Spannungsenergien in der Reihe der Cyclopentapyrene (nach Havenith et al.)^[39]

3.1.7 Cyclisierung zu Dibenzoindeno-PAKs

Die aromatisch substituierten Cyclopentaaromaten ermöglichen weiterführend eine Planarisierung des aromatischen Systems durch eine oxidative Ringschlussreaktion der Substituenten. Reaktionen dieser Art können auf einfachem Weg nach einer der Scholl-Reaktion^[40] analogen Vorschrift mit Eisen(III)chlorid durchgeführt werden und sollen hier am Beispiel der Synthesen des Dibenzoindenopyrens und des Dibenzoindenoperylens veranschaulicht werden. Da die weitere Charakterisierung, insbesondere die UV/Vis-Absorptionsmessungen allerdings keine nennenswerten Veränderungen zu den nicht cyclisierten Verbindungen zeigen und die Darstellung der Indenoderivate keine synthetische Neuerung darstellt, wurde die Vorschrift nicht auf alle Verbindungen angewandt.

Zur Umsetzung des jeweiligen Diphenylcyclopenta-PAKs wird dieses in trockenem und entgastem Dichlormethan bei 0 °C mit einer Lösung von Eisen(III)chlorid in Nitromethan versetzt. Während der Reaktion entstehendes HCl-Gas wird mit einem stetigen leichten Argonstrom ausgetrieben. Nach etwa 30 Minuten zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Bildung des Produktes an. Dieses wird durch Zusatz von Methanol ausgefällt. Nicht reagiertes FeCl₃ wird mit zusätzlichem Methanol ausgewaschen. Eventuell noch vorhandenes

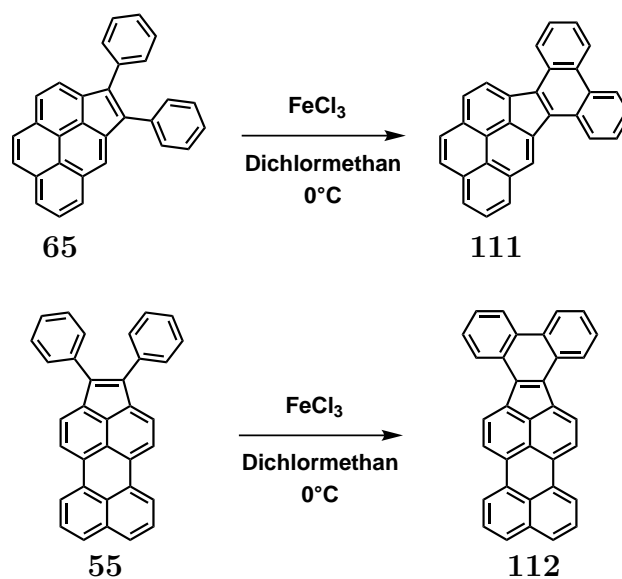


Abbildung 3.28: Oxidative Ringschlussreaktion des Diphenylcyclopentapyrens und -perylens mit Eisen(III)chlorid

Edukt kann mittels Umkristallisation aus siedendem Chloroform entfernt werden. Das entsprechende Produkt weist hierbei nach Abkühlen auf Raumtemperatur eine wesentlich geringere Löslichkeit auf und kann analysenrein abfiltriert werden. Man erhält schließlich das Dibenzoindenopyren **111** in einer Ausbeute von 73 % bzw. das Dibenzoindenoperylen **112** zu 85 %.

3.2 Optische Eigenschaften

Sämtliche vorgestellten pentanellierten Aromaten sind erwartungsgemäß nahezu unlöslich in protischen Lösungsmitteln und Alkanen, zeigen aber in Toluol eine mäßige und in Chloroform zumeist gute Löslichkeit. Weiterhin werden keine nennenswerten Fluoreszenzen beobachtet. Die folgenden Messungen wurden soweit nicht anders angegeben in CHCl_3 durchgeführt. Einen Überblick über die optischen Eigenschaften der Verbindungen **65** bis **88** gibt Tabelle 3.5. Vergleicht man die Meßwerte der entsprechenden Derivate, so fällt auf, dass neben der Wahl der Kernstruktur auch die Position und Anzahl der Fünfring-Einheiten einen entscheidenden Einfluss auf die Absorption haben. Die Variation der Substituenten hat dagegen meist nur geringe Auswirkungen auf Form und Wellenlängenverschiebung der Spektren. Auf den folgenden Seiten werden daher hauptsächlich die entsprechenden Messungen an den Phenylcyclopenta-Derivaten vorgestellt.

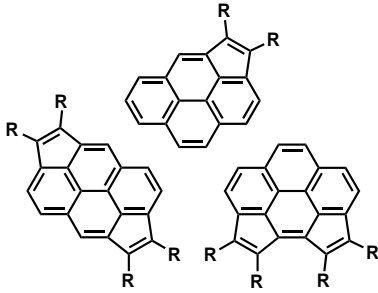
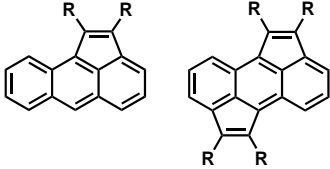
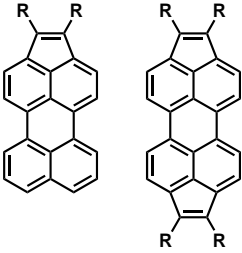
Verbindung	λ_{max} / nm			$\epsilon(\lambda_{max})$ / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$			
	65a	380	400		21000	17100	
	65b	340	356	376	14100	16900	12400
	65c	384	405		22700	19900	
	65d	382	401		22000	19000	
	70a	398	419		20500	22000	
	71a	406	430		31500	34300	
	67a	375	417	439	7800	6400	5100
	67c	376	417	440	7900	7300	5800
	67d	374	420	443	9400	7400	6300
	79a	393	441	468	20400	11800	10800
	79b	382	424	450	15800	5900	5000
	79cd	395	448	472	17700	10800	10100
	55a	480	507		30000	28500	
	55b	456	484		34100	24900	
	55c	480	507		29000	27700	
	55d	488	513		15900	15600	
	88a	462	493	530	10700	20800	26500
	88e	462	493	530	24300	55500	75000

Tabelle 3.5: Absorptionsmaxima (λ_{max}) und zugehörige Absorptionskoeffizienten (ϵ) der pentanellierten PAKs in CHCl_3 (R: Phenyl (a), *n*-Propyl (b), 3-Thiophenyl (c), 3-Pyridinyl (d), 4-Butylphenyl (e))

3.2.1 Theoretische Berechnungen

Die experimentell erhaltenen UV/Vis-Daten der Phenyl-substituierten pentanellierten Aromaten werden im Folgenden mit quantenmechanisch berechneten Spektren verglichen. Auf diese Weise können den einzelnen Absorptionsbanden die Übergänge der jeweils beteiligten Molekülorbitale zugeordnet werden. Hierzu werden die entsprechenden Molekülgeometrien mit dem Programm GAUSSIAN 03W^[30] zunächst über die Hartree-Fock-Methode mit einem 6-31G-Basissatz optimiert. Im zweiten Schritt werden ZINDO-Punktenergieberechnungen über 20 Zustände zur Validierung der Einflüsse der jeweiligen Grenzorbitale auf das elektronische Spektrum durchgeführt. Man erkennt hierbei in sämtlichen theoretischen Werten eine Abweichung um ca. 20 nm hin zu niedrigeren Absorptionswellenlängen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen. Da es sich augenscheinlich um einen systematischen Fehler innerhalb der Berechnungen handelt, werden die Differenzen in den folgenden Diskussionen entsprechend berücksichtigt.

3.2.2 Absorptionsspektren der Cyclopentapyrene

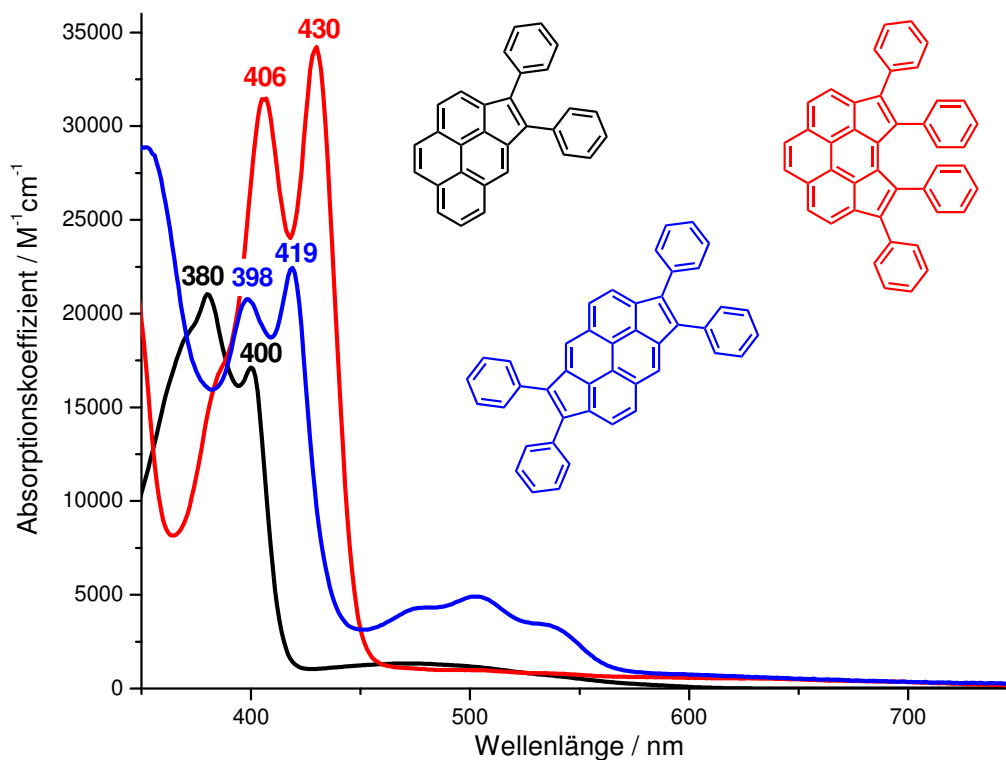


Abbildung 3.29: Absorptionsspektren der Cyclopentapyrene **65a**, **70a** und **71a** in CHCl_3

Der Vergleich der Absorptionsspektren der pentanellierten Pyrenderivate **65a**, **70a** und **71a** verdeutlicht die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Verbindungen von der Anzahl und Anordnung der Fünfringe und deren Substituenten. Betrachtet man zunächst den kurzwelligen Bereich in Abbildung 3.29 so fällt auf, dass die Absorptionswellenlängen der Dicyclopenta-Verbindungen im Vergleich zu **65a** bathochrom um 18 bzw. 26 nm verschoben sind. Das Spektrum des Cyclopentapyrens **65a** weist zudem eine stark verbreiterte Absorptionsbande zwischen 420 und 600 nm auf, welche einem Charge-Transfer-Übergang ähnelt und der Verbindung sowohl in Lösung als auch im festen Zustand eine rote Farbe verleiht. Dieser, besonders bei Donor-Akzeptor-substituierten konjugierten π -Systemen zu beobachtende Effekt ist bemerkenswert, zumal in diesem Fall ein reines Kohlenwasserstoffgerüst vorliegt. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die bei Charge-Transfer-Verbindungen im Allgemeinen auftretende Solvatochromie nicht beobachtet wird. Eine ausführliche Diskussion hierzu erfolgt in Kapitel 3.2.6. Dieser Effekt wird durch eine zweite Anellierung in 5,6-Position (**70a**) weiter verstärkt und es wird eine detailliertere Bande von 450 bis 560 nm beobachtet, welche mit Extinktionskoeffizienten bis zu $5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ deutlich intensiviert ist. Die Verbindung erscheint für das menschliche Auge gelb-grün. Im ersten Fall kann der entsprechende Absorptionsbereich einer Anregung aus dem höchsten besetzten in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital zugeordnet werden. Die Berechnungen zeigen dabei ein über das gesamte Chromophor delokalisiertes HOMO, während das LUMO auf den Pyren-Grundkörper beschränkt ist (Tabelle 3.6). Es findet folglich tatsächlich ein schwach ausgeprägter intramolekularer Ladungstransfer statt.

Die Bande um 400 nm des Diphenylcyclopentapyren-Spektrums (**65a**) geht dabei auf eine Kombination der Anregungen aus dem (HOMO-2) und (HOMO-1) in das LUMO zurück. Für den HOMO-LUMO-Übergang des Dicyclopentapyrens **70a** wird eine Oszillatorstärke von annähernd 0 berechnet, wodurch dieser im Spektrum nicht beobachtet wird. Stattdessen ist hier der Einfluss des (HOMO-1) verantwortlich für die Absorptionsbande von 450 bis 560 nm. Die nahezu lineare Ausdehnung dieses Orbitals auf zwei der vier Phenylsubstituenten bewirkt bei der Anregung in das pyrenartige LUMO ebenfalls einen geringen Ladungstransfer. Das spiegelsymmetrische Isomer **71a** weist dagegen nur sehr geringe Absorption jenseits 450 nm auf und besitzt eine braune Färbung. Auch die theoretischen Berechnungen beschreiben hierfür in diesem Wellenlängenbereich nur sehr schwach ausgeprägte Übergänge vom HOMO und (HOMO-1) jeweils ins LUMO. Zu beachten ist hierbei die bereits in Kapitel 3.1.2 erwähnte starke sterische Hinderung der zwei inneren Phenylgruppen, wodurch diese eine relativ zur Kernebene um ca. 80° verdrehte Position einnehmen und eine Konjugation mit dem restlichen π -System somit erschwert wird.

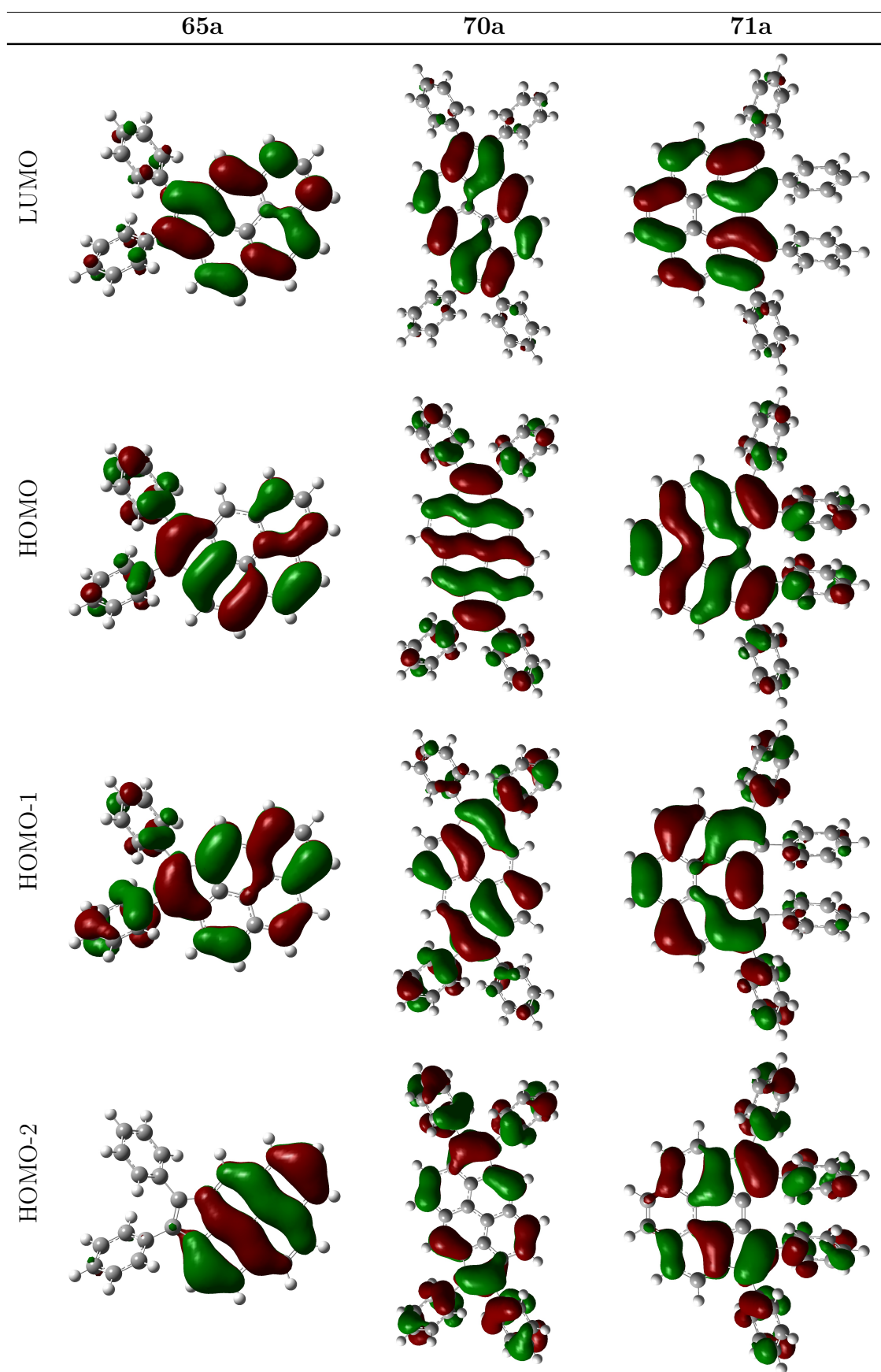


Tabelle 3.6: Berechnete Molekülorbitale der Cyclopentapyrene **65a**, **70a** und **71a** (GAUSSIAN 03W, HF, 6-31G)

Anhand des einfach pentanellierten Pyrens sollen weiterführend die Auswirkungen der verschiedenen Substituenten auf die optischen Eigenschaften diskutiert werden. Die hierbei beobachteten Effekte treten in analoger Weise bei den Cyclopentaanthracenen und -perylenen auf. Wie aus Abbildung 3.30 ersichtlich sind hierbei sowohl in Bezug auf die Absorptionswellenlängen als auch die Extinktionskoeffizienten nur geringe Unterschiede zwischen den aromatisch substituierten Verbindungen zu erkennen. Einzig Derivat **65b**, welches *n*-Propyl-Gruppen trägt, zeigt auf Grund des kleineren π -Systems niedrigere Absorptivität und eine geringere bathochrome Verschiebung ausgehend vom Pyren.^[41] Dennoch weist auch das Spektrum von **65b** eine breite Bande zwischen 400 und 550 nm auf, obgleich diese weniger ausgeprägt ist als bei den drei anderen Pyrenderivaten. Für das bereits literaturbekannte unsubstituierte Cyclopenta[*cd*]pyren wird dagegen keine Absorption über 400 nm beschrieben.^[42] Ähnliche Korrelationen finden sich für die Kernstrukturen von **70a** und **71a**: So beobachteten Scott et al.^[43] für Dicyclopenta[*cd,jk*]pyren und Dicyclopenta[*cd,fg*]pyren vergleichbare bathochrome Verschiebungen relativ zum Pyren^[41]. Auch wurde die für den ersten Fall charakteristische breite Absorptionsbande um 500 nm mit nahezu identischen Extinktionskoeffizienten für die unsubstituierte Verbindung gefunden. Die Notwendigkeit einer Flash-Vakuum-Pyrolyse für deren Darstellung beschränkt die Verwendung allerdings auf spektroskopische Untersuchungen und als Referenzsubstanzen bei der Analyse

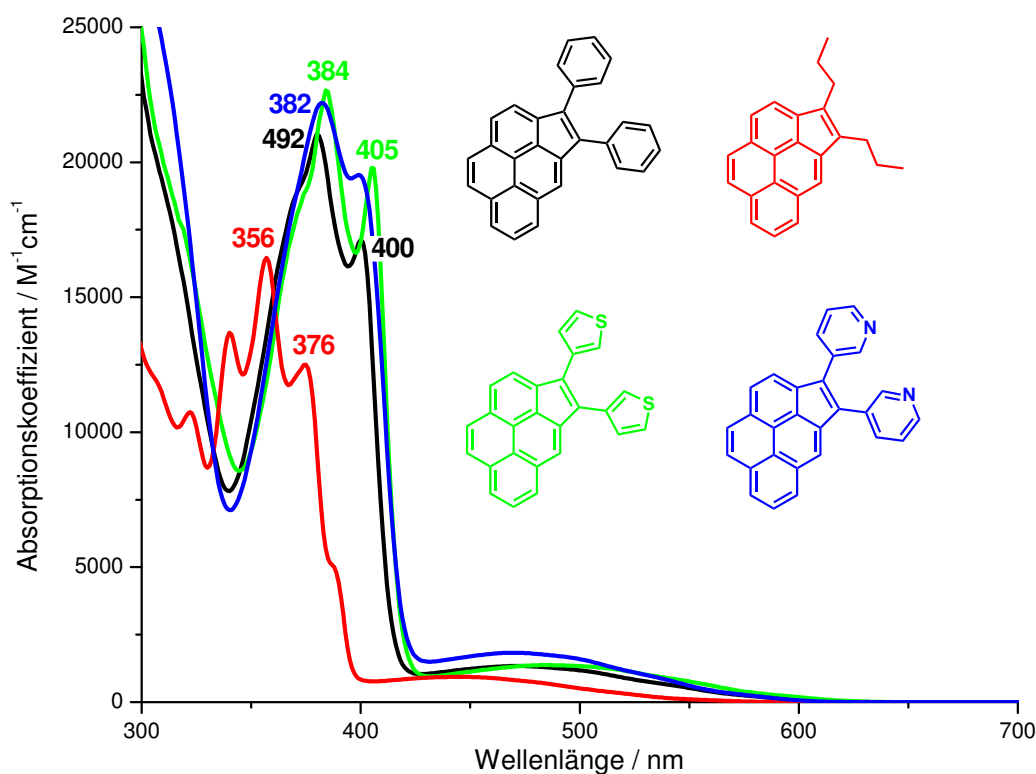


Abbildung 3.30: Vergleich der Absorptionsspektren der Cyclopentaderivate am Beispiel der einfach anellierten Pyrene **65a-d** in CHCl_3

von Verbrennungsrückständen.^[44,45] Mit den Cyclopentapyrenen **65a-d**, **70a** und **71a** liegen zum ersten Mal derartige Farbstoffe vor, welche auf einfachem Weg im Gramm-Maßstab synthetisierbar sind. Weiterhin bietet die Variabilität der Substituenten neue Möglichkeiten gezielter Funktionalisierungen ohne grundlegende Änderungen der optischen Eigenschaften, wie anhand der Absorptionsspektren von **65a-d** gezeigt werden konnte.

3.2.3 Absorptionsspektren der Cyclopentanthracene

Wie bereits beim Cyclopentapyren beobachtet bewirkt auch die Pentanellierung des Anthracens mit Diphenylacetylen eine bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum um ca. 60 nm. Weiterhin wird hier ebenfalls eine zusätzliche breite Bande beobachtet, welche sich bis etwa 650 nm erstreckt und ursächlich für die rote Farbe des 1,2-Diphenylaceanthrylens (**67a**) ist. Die Extinktionskoeffizienten liegen dabei mit Werten zwischen $7800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 375 \text{ nm}$) und $2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 490 \text{ nm}$) im

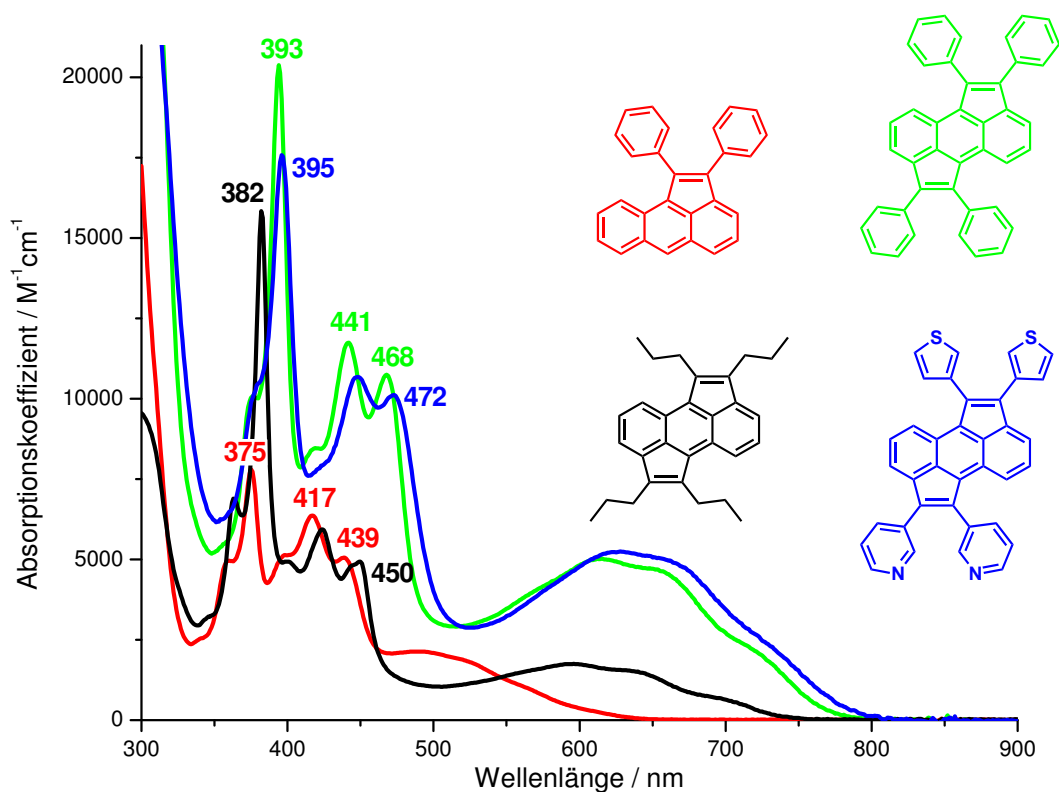


Abbildung 3.31: Absorptionsspektren der pentanellierten Anthracene **67a**, **79a** und **79b** in CHCl_3

Bereich des Anthracens. Die zum Tetraphenylcyclopenta[hi]aceanthrylen **79a** führende zweite Pentanellierung erbringt dagegen eine bemerkenswerte Veränderung der optischen Eigenschaften. So beobachtet man nicht nur eine Erhöhung der Absorptivität auf $\epsilon = 20400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 393 \text{ nm}$), sondern zusätzlich zu der ohnehin zu erwartenden bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima eine stark ausgeprägte Bande zwischen 500 und 780 nm, welche Verbindung **79a** eine intensive grüne Farbe verleiht. Das Spektrum des alkylsubstituierten **79b** zeigt auch hier niedrigere Absorptionswellenlängen, während die Extinktionskoeffizienten im langwelligen Bereich um mehr als 50 % auf $\epsilon = 1800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 593 \text{ nm}$) sinken. Dieser Trend steht im Einklang mit literaturbekannten spektroskopischen Daten des unsubstituierten Cyclopenta[hi]aceanthrylens, für welches noch geringere Werte für λ_{max} berichtet werden.^[46] Dabei erweist sich die Bandenstruktur bestehend aus drei Maxima im Bereich von 350 bis 500 nm als ein typisches Merkmal der Cyclopenta[hi]aceanthrylene, wobei mit Vergrößerung der Substituenten eine sukzessive bathochrome Verschiebung beobachtet wird. Zwar zeigt bereits das unsubstituierte Derivat eine Erhöhung um ca. 16 nm im Vergleich zum Spektrum des Aceanthrylens, nennenswerte Effekte werden jedoch erst durch zusätzliche Alkyl- oder Arylgruppen erzielt. Die Ausbildung der in dieser Arbeit beschriebenen charakteristischen breiten Absorptionsbande wird beim ursprünglichen Cyclopenta[hi]aceanthrylen nicht beobachtet. Dieses weist jenseits 500 nm keinerlei Absorption auf.^[46] Der Vergleich bestätigt abermals die eingangs beschriebene Beobachtung, dass insbesondere aromatische Substituenten am Fünfring einen entscheidenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben.

Die beobachteten Spektren können auch an dieser Stelle anhand der beteiligten Molekülorbitale am Beispiel der Phenylderivate verstanden werden (siehe auch Tabelle 3.7). Die entsprechenden Berechnungen zeigen für das 1,2-Diphenylaceanthrylen (**67a**), dass die Absorption zwischen 450 und 620 nm auf eine Anregung vom HOMO zum LUMO zurückzuführen ist. Die hierbei stattfindende intramolekulare Verlagerung der Elektronendichte aus dem Phenylsubstituenten in den Anthracen-Grundkörper verursacht die beobachtete Verbreiterung der Bande. Weiterführend finden sich im Bereich um 420 nm und bei 375 nm die (HOMO-1) \rightarrow LUMO- und (HOMO-2) \rightarrow LUMO-Übergänge, wobei der Letztere auf Grund der vergleichbaren Lokalisierung der Elektronendichten verantwortlich für die Ausbildung der scharfen Peaks ist. Ähnliche Ergebnisse erhält man für das Tetraphenylcyclopenta[hi]aceanthrylen (**79a**). Der charakteristische Bereich zwischen 500 und 780 nm kann hier ebenfalls dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang zugewiesen werden, wobei hier ein deutlich ausgeprägter Ladungstransfer zwischen den Orbitalen zu erkennen ist. Die entsprechende Berechnung zeigt eine lineare Ausdehnung des HOMOs unter Einbeziehung der Phenylsubstituenten. Im Gegensatz dazu ist die Elektronendichte des LUMOs entlang des Anthracen-Grundkörpers am größten (Tabelle 3.7). Bestätigt wird diese Interpretation durch den erneuten Vergleich

mit dem unsubstituierten Cyclopenta[*hi*]aceanthrylen, bei welchem eine Ausbildung derartig ausgedehnter Orbitale nicht möglich ist und dessen Spektrum daher keine entsprechende bathochrome Bande aufweist. Eine (HOMO-1) \rightarrow LUMO-Bande wird durch eine berechnete Oszillatorstärke von 0 nicht beobachtet. Die Signale unterhalb 500 nm gehen stattdessen auf verschiedene Anregungen aus unterschiedlichen niedrigeren Orbitalen zurück. Vergleichbare Beobachtungen zur Ausbildung einer Charge-Transfer-Bande auf Grund einer Änderung der Ausdehnungsrichtung der Grenzorbitale wurden von Wilson et al. bei kreuzkonjugierten Phenylen-Ethynylen/Phenylen-Vinylen-Hybriden beschrieben.^[47–49] Hierbei sind allerdings Donor-Akzeptor-Systeme, zum Beispiel unter Einbeziehung von Pyridinyl- und Aminogruppen notwendig. Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zeigen bereits nach Einführung einfacher Phenylsubstituenten deutliche CT-Effekte.

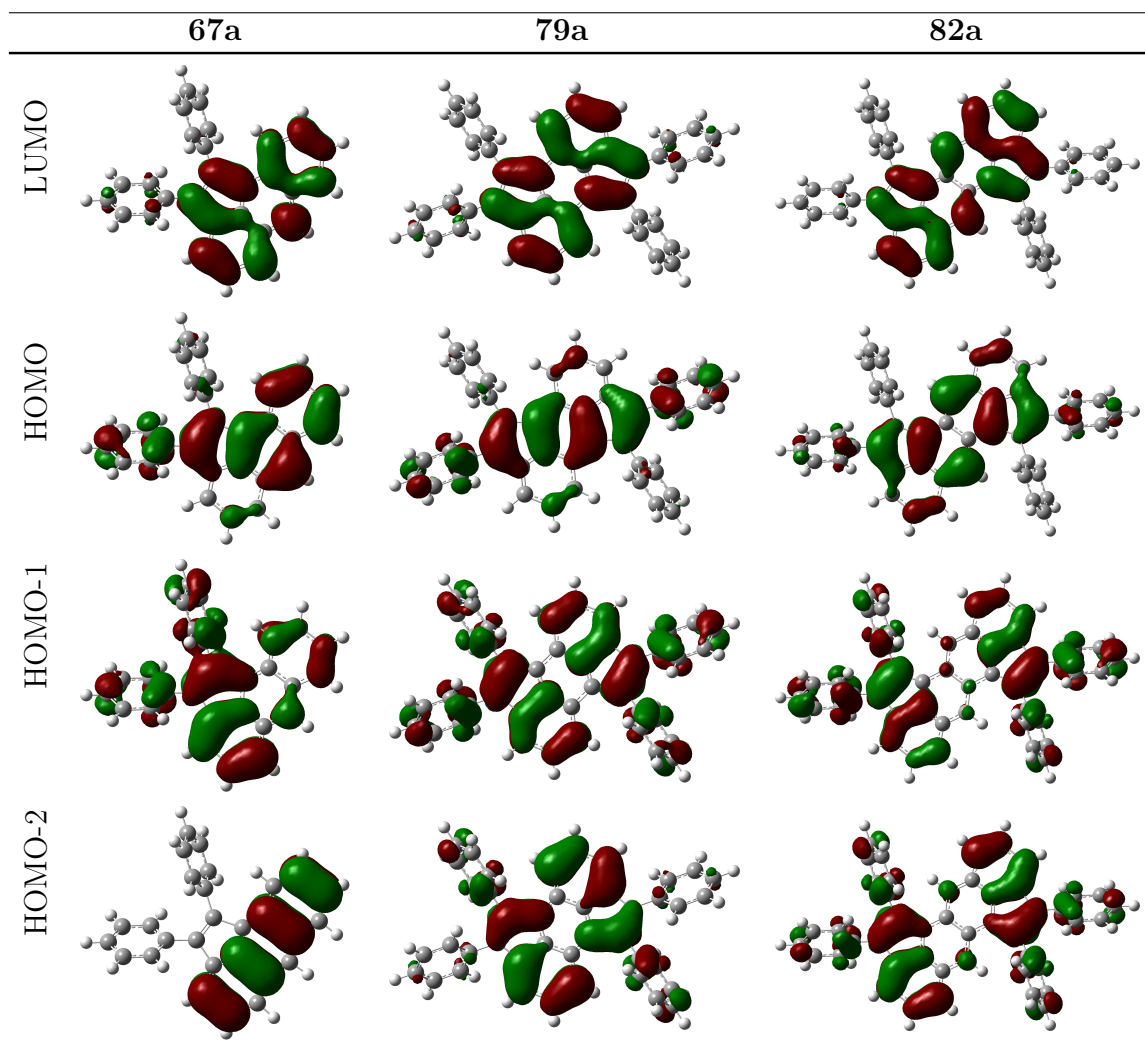


Tabelle 3.7: Berechnete Molekülorbitale des 1,2-Diphenylaceanthrylens (**67a**), des Tetraphenylcyclopenta[*hi*]aceanthrylens (**79a**) und des Tetraphenyldicyclopenta[*de,mn*]tetracens (**82a**) (GAUSSIAN 03W, HF, 6-31G)

Da man im MO-Schema des Tetraphenylcyclopenta[*hi*]aceanthrylens (**79a**) deutlich die Beteiligung der Phenylgruppen bei der unterschiedlichen Ladungsverteilung in den Orbitalen und somit der Ausbildung der breiten Bande erkennt, erscheint es sinnvoll, eine zusätzliche Verschiebung der Elektronendichte entlang der linearen Ausdehnung des HOMOs durch die Einführung von Donor- und Akzeptor-Gruppen herbeizuführen. Das Spektrum des hierzu synthetisierten 1,2-Di(3-pyridinyl)-6,7-bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[*hi*]aceanthrylen (**79cd**) zeigt eine zusätzliche bathochrome Verschiebung von etwa 8 nm im Vergleich zum Tetraphenyl-Derivat. Die Extinktionskoeffizienten beider Verbindungen sind dabei nahezu identisch. In Anbetracht der Tatsache, dass Verbindung **79cd** jedoch nur in weitaus geringeren Ausbeuten erhalten werden kann (siehe Kapitel 3.1.3), bietet sie daher keine nennenswerten Vorteile gegenüber **79a**. Weiterhin belegen die spektroskopischen Daten, dass im Gegensatz zu literaturbekannten Push-Pull-Systemen die Ladungsverschiebung in diesem Fall aus der unterschiedlichen Elektronenverteilung zwischen substituierten Fünfring und Kerngerüst resultiert. Die weitere Konjugation mit aromatischen Substituenten verstärkt nur die Intensität, ist aber nicht maßgeblich an der Bildung des CT-Effekts beteiligt.

3.2.4 Absorptionsspektrum des Cyclopentatetracens

Eine Vergrößerung des π -Systems vom Dicyclopentaaanthracen zum Dicyclopentatetracen resultiert in einer weiteren bathochromen Verschiebung um 21 nm im kurzwelligen Bereich von 393 auf 414 nm. Abbildung 3.32 zeigt das Spektrum des Dicyclopentatetracens **82a** im Vergleich zum Anthracen-Analogon. Dabei erkennt man eine nur geringfügige Veränderung der Lage des HOMO-LUMO-Übergangs zwischen 560 und 780 nm. Jedoch ist dieser Bereich stärker ausgeprägt und zeigt höhere Extinktionskoeffizienten, was auf eine stärkere Überlappung der beiden involvierten Orbitale zurückzuführen ist. Auffällig ist die Ausbildung einer zweiten breiten Bande im Bereich von 440 bis 550 nm, bedingt durch eine stärkere Ladungsverschiebung beim Übergang vom (HOMO-2) zum LUMO im Vergleich zum Dicyclopentaaanthracen (Tabelle 3.7). Die Anregung aus dem (HOMO-1) in das LUMO wird auch hier mit einer Oszillatorstärke von 0 berechnet und wird dementsprechend nicht beobachtet.

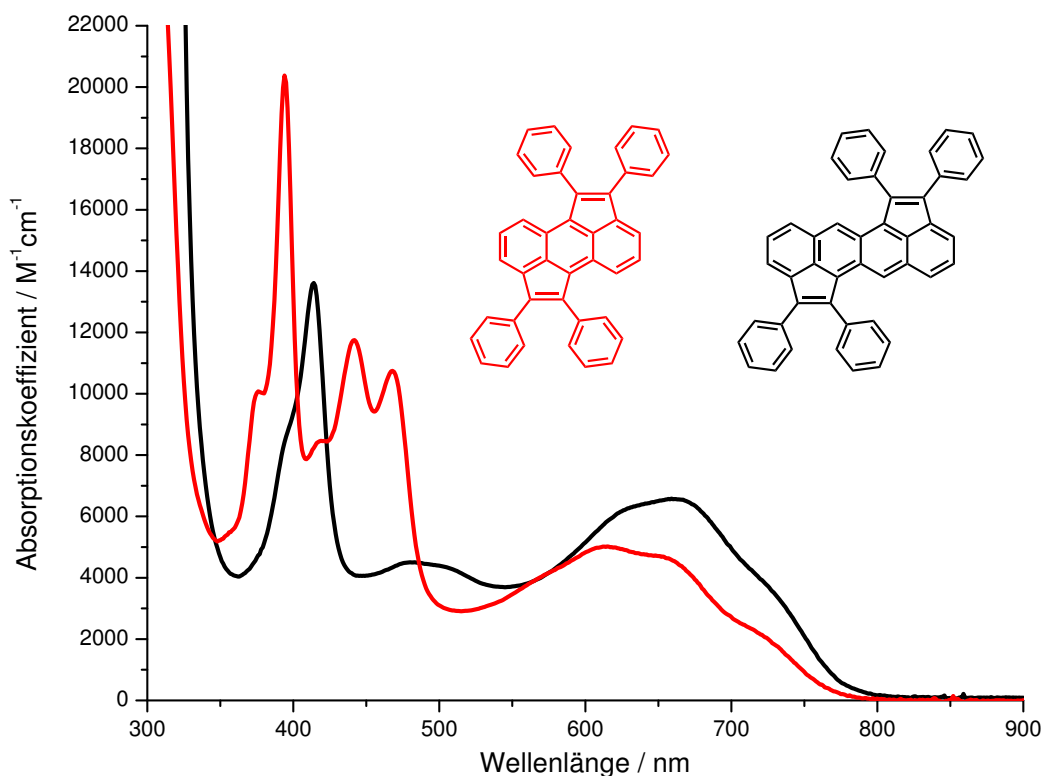


Abbildung 3.32: Absorptionsspektrum des Dicyclopentatetracens **82a** im Vergleich zum Dicyclopentaanthracen **79a** in CHCl_3

3.2.5 Absorptionsspektren der Cyclopentaperylene

Die einfache Pentanellierung des Perylens bewirkt im Vergleich mit den anderen vorgestellten Verbindungen eine geringfügig stärkere Rotverschiebung des Spektrums von 70 nm, woraus eine maximale Absorptionswellenlänge von $\lambda_{max} = 507$ nm resultiert. Durch die analoge Umsetzung zum Tetraphenyl-Dicyclopentaperylen erreicht man eine weitere Steigerung auf bis zu $\lambda_{max} = 530$ nm. Weiterhin werden entsprechend der bereits im Perylen vorzufindenden starken Absorption Extinktionskoeffizienten von $30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (480 nm) im Cyclopentaperylen und $26500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (530 nm) in Verbindung **88a** beobachtet. Dahingegen bleibt die in anderen pentanellierten PAHs auftretende Bildung einer zusätzlichen breiten Bande im langwelligen Spektralbereich aus. Auffällig in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass beide Perylenverbindungen eine Spiegelsymmetrie besitzen, wie auch das Dicyclopenta[*cd,fg*]pyren **71a**, welches ebenfalls keine nennenswerte langwellige Absorption zeigt (siehe Kapitel 3.2.2). Weiteren Aufschluss über die Bandenstruktur der Spektren geben die berechneten Molekülorbitale (Tabelle 3.8). In beiden Fällen erkennt man sowohl am HOMO als auch am LUMO deutliche Analogien zum entsprechenden Perylen-MO. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die zugehörige Absorptionsbande des Tetraphenyl-Dicyclopentaperylens **88a** die typische Perylen-Feinstruktur aufweist. Die leichte Verbreiterung des Signals um 500 nm im Spektrum des Diphenylcyclop-

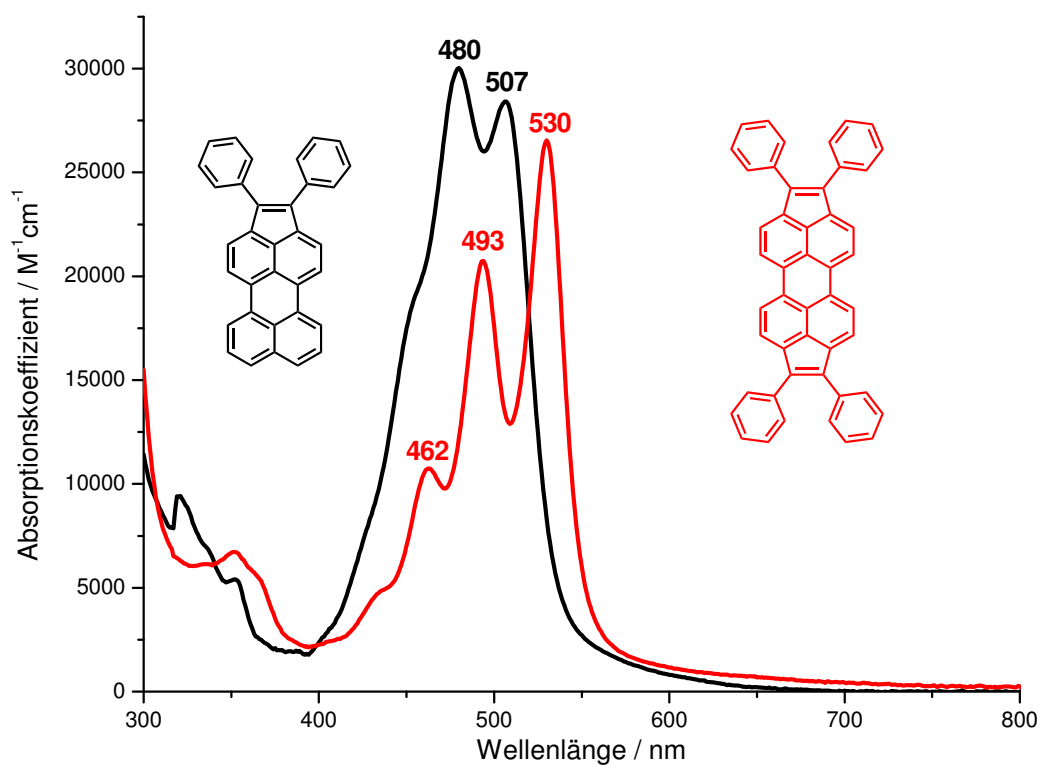


Abbildung 3.33: Absorptionsspektren der Cyclopentaperylene **55a** und **88a** in CHCl₃

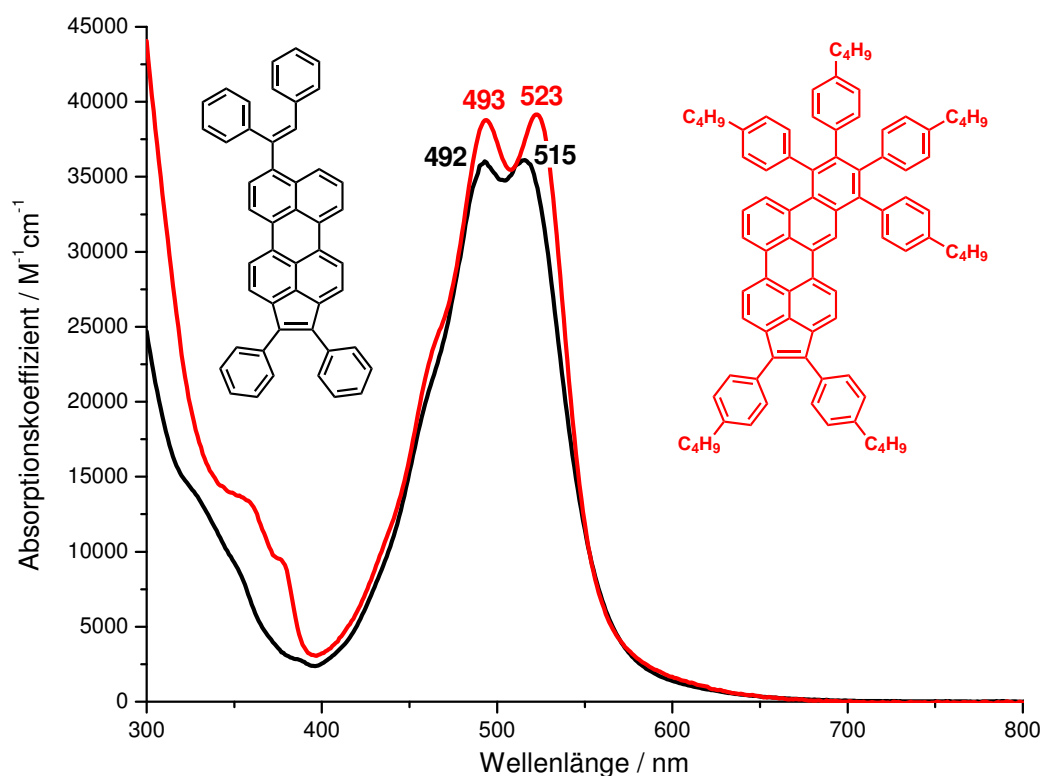


Abbildung 3.34: Absorptionsspektren der aus der doppelten Pentanellierung des Dibromperylens erhaltenen Nebenprodukte **96** und **97** in CHCl₃

taperylens **55a** ist auf eine geringe Beteiligung des (HOMO-1) \rightarrow LUMO-Übergangs zurückzuführen, welcher auch hier einen Ladungstransfer aus den Phenylgruppen in das Perylen- π -System bewirkt.

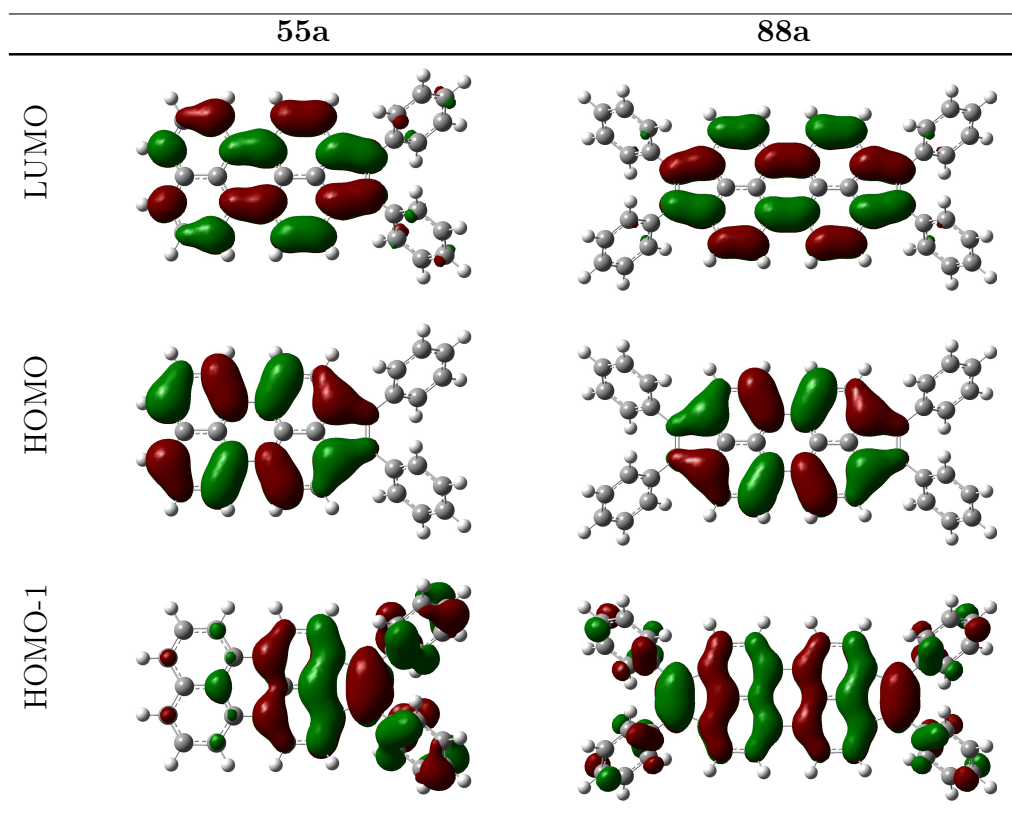


Tabelle 3.8: Berechnete Molekülorbitale des Diphenylcyclopentaperylen **55a** und des Tetraphenyldicyclopentaperylen **88a**) (GAUSSIAN 03W, HF, 6-31G)

Dem in Kapitel 3.1.4 beschriebenen unvollständig cyclisierten Vinylcyclopentaperylen **96**, wie auch dem aus Anellierung mit insgesamt drei Diphenylacetylenen entstandenem Benzoperylenderivat **97** werden ebenfalls Strukturen zugeschrieben, welche eine Cyclopentadieneinheit beinhalten. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die entsprechenden Absorptionseigenschaften zumindest qualitativ mit denen des Cyclopenta[*cd*]perylens **55a** übereinstimmen. In der Tat rufen die vorliegenden Unterschiede in den Strukturen nur geringfügige Veränderungen in den Spektren hervor, wobei eine bathochrome Verschiebung von 13 nm im Vergleich zu **55a** beobachtet wird (Abbildung 3.34). Bedingt durch die Vergrößerung des π -Systems erkennt man zusätzlich ein Ansteigen der Extinktionskoeffizienten auf $36300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $39000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Letztendlich bestätigen somit auch die optischen Messungen die Existenz der Verbindungen **96** und **97** in diesen Fällen.

3.2.6 Messung der Solvatochromie

Die charakteristischen breiten Absorptionsbanden der vorgestellten Cyclopentapyrene und -anthracene und die in den entsprechenden MO-Berechnungen illustrierten Verschiebungen der Elektronendichte bei elektronischer Anregung legen nahe, dass es sich hierbei um Charge-Transfer-Übergänge handelt. Die bei diesem Effekt auftretende Änderung des intramolekularen Dipolmomentes hat Auswirkungen auf die Solvatsphäre der Substanz in Lösung. Im Umkehrschluss erfahren derartige Chromophore in polaren Lösungsmitteln eine Stabilisierung des CT-Zustandes und eine Verschiebung der zugehörigen Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Ausbildung der CT-Banden in den pentanellierten Verbindungen zu untersuchen, wurden Messungen in Toluol, THF, Acetonitril, Cyclohexan, Aceton und Chloroform durchgeführt. Abbildung 3.35 zeigt die entsprechenden Aufnahmen des Cyclopentaaceanthrylens **79**, welches unter den vorgestellten Verbindungen den ausgeprägtesten intramolekularen Ladungstransfer aufweist und somit ein solvatochromer Effekt am deutlichsten auftreten sollte. Tatsächlich erkennt man jedoch, dass sämtliche Spektren nahezu identisch sind. Auch die Extinktionskoeffizienten weisen mit ca. $5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 615 nm in CHCl_3 , Toluol, THF und Aceton die gleichen Werte auf. Die Messungen in Cyclohexan und Acetonitril ermöglichen auf Grund der sehr geringen Löslichkeit in dieser Hinsicht

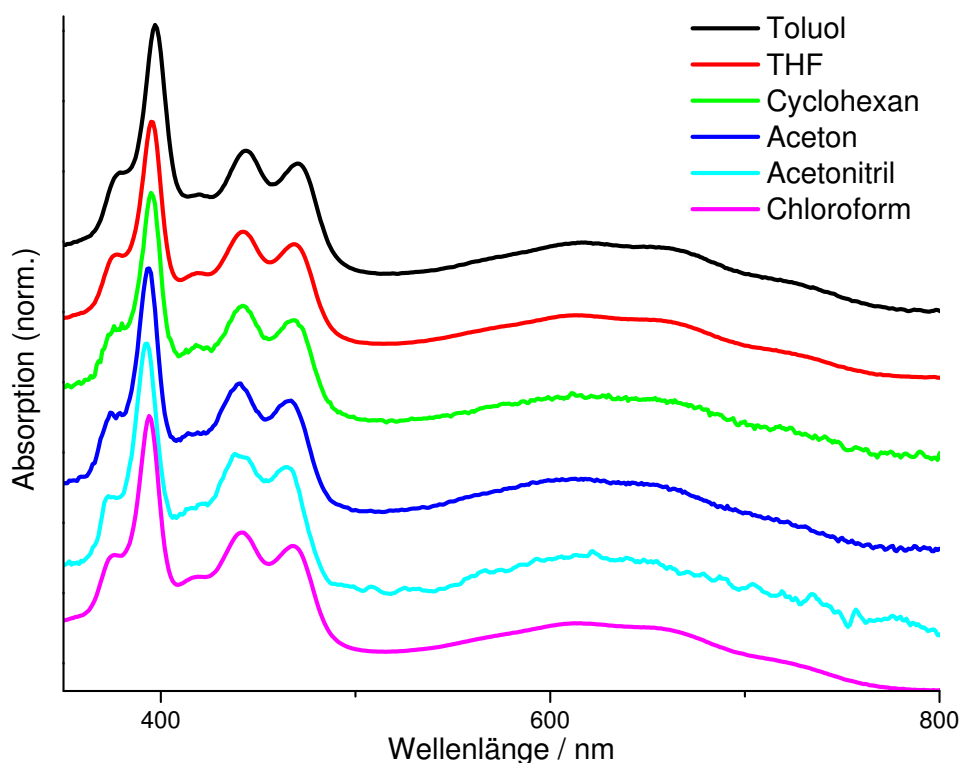


Abbildung 3.35: Absorptionsspektren des Cyclopentaaceanthrylens **79** in Toluol, THF, Acetonitril, Cyclohexan, Aceton und Chloroform.

keine verlässlichen Aussagen. Für die übrigen Cyclopenta-PAKs werden analoge Ergebnisse erzielt. Eine Erklärung für das lösungsmittelunabhängige Verhalten kann in der gleichmäßigen Elektronenverteilung innerhalb des Moleküls gefunden werden. So zeigen zwar sämtliche Verbindungen mit CT-Absorptionsbanden auch eine Verschiebung der Elektronendichte innerhalb des Moleküls, während dies bei den Cyclopentaperylenen nicht der Fall ist, der Effekt hat allerdings keine Auswirkungen auf die Umgebung des Moleküls. Vielmehr kommt es zu einer Umverteilung der Orbitalkoeffizienten überwiegend innerhalb des Kerngerüsts. Die dem Lösungsmittel exponierten Substituenten erfahren nur geringfügige Änderungen. So wird trotz des Ladungstransfers vom HOMO zum LUMO kein Dipolmoment ausgebildet, welcher in Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel treten könnte. Dagegen zeigen die in der Literatur beschriebenen kreuzkonjugierten Phenylen-Ethinylen/Phenylen-Vinylen-Hybride, welche vergleichbare Verlagerungen von einem linear ausgerichteten HOMO in ein ebenfalls lineares LUMO aufweisen, durchaus lösungsmittelabhängige Absorptionseigenschaften.^[47–49] In diesen Verbindungen sind die Molekülorbitale bis auf die endständig positionierten Pyridinyl- und Aminosubstituenten ausgedehnt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch in Bezug auf solvatochrome Effekte eine Einführung von Donor- und Akzeptorgruppen keine Auswirkungen hat. Das beschriebene 1,2-Di(3-pyridinyl)-6,7-bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[*hi*]aceanthrylen (**79cd**) zeigt wie dessen Tetraphenylderivat keine Änderungen im Absorptionsspektrum bei Wechsel des Lösungsmittels.

3.2.7 Ermittlung der Photostabilität

Die Messungen zur Bestimmung der Lichtbeständigkeit der pentanellierten Verbindungen, insbesondere unter UV-Bestrahlung, erfolgten bei einer Wellenlänge von 254 nm. Dabei wurde Toluol als Lösungsmittel und eine Konzentration von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L gewählt. Zuvor durchgeführte Tests der einzelnen Substanzen zeigten unter diesen Bedingungen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss auch nach 24 Stunden keine Veränderung des Absorptionsverhaltens. Sämtliche nachfolgend erhaltenen Resultate können daher auf den Einfluss der UV-Bestrahlung zurückgeführt werden. Vergleicht man zunächst die Messwerte der Cyclopentapyrene mit unterschiedlichen Substituenten, erkennt man eine leichte Verringerung der Photostabilität beim elektronenreicheren Thiophenylderivat. Dem gegenüber steht eine geringe Stabilisierung bei Substitution mit Pyridinylgruppen (Abbildung 3.36).

Die doppelte Pentanellierung des Pyrens zum Tetraphenyldicyclopenta[*cd,jk*]pyren (**70a**) hat im Vergleich zum Monopenta-Derivat keine nennenswerten Auswirkungen. Dessen Isomer **71a** zeigt sich dagegen bedeutend instabiler. Die zusätzliche Einführung

des zweiten Fünfrings im Diphenylaceanthrylen **67a** zum Cyclopentaaceanthrylen **79a** bewirkt sogar eine Steigerung der UV-Beständigkeit. Ähnliche Beobachtungen werden in geringerem Maße ebenso bei den Perylenverbindungen **55a** und **88a** gemacht.

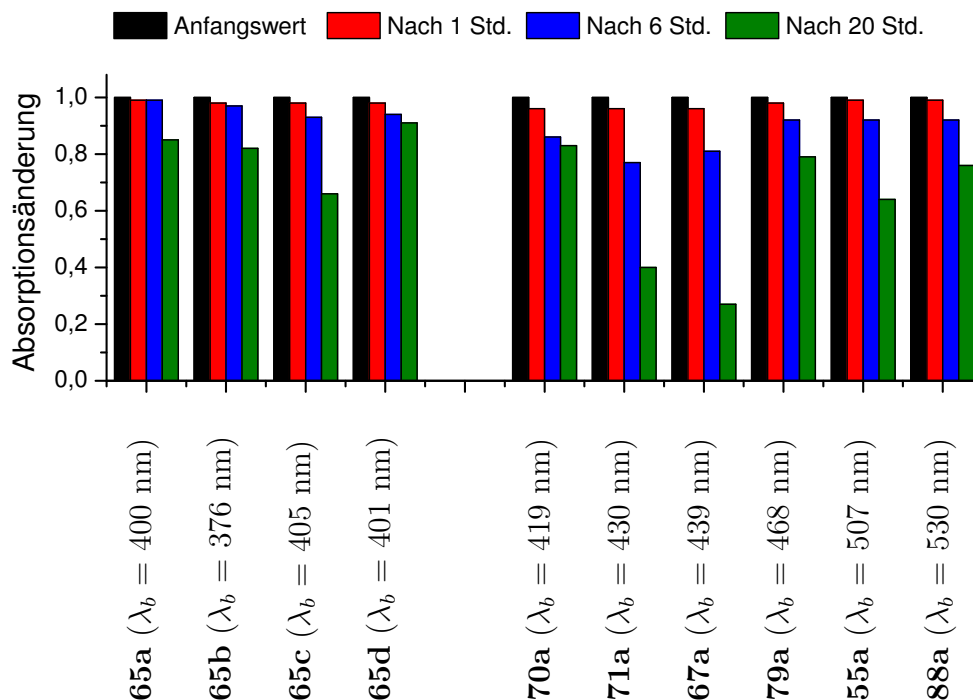


Abbildung 3.36: Relative zeitliche Veränderungen der Absorption der pentanellierten Aromaten bei Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm). Gemessen am jeweils bathochromsten Maximum λ_b in Toluol.

3.2.8 Absorptionsspektren der Dibenzoindeno-PAKs

Die Untersuchung der Änderung der Absorptionseigenschaften der pentanellierten Aromaten nach der oxidativen Cyclisierung zu den entsprechenden Dibenzoindeno-Derivaten wird im Folgenden an den Beispielen des Dibenzoindenopyrens **111** und des Dibenzoindenoperylens **112** beschrieben. Diese ermöglichen einen Einblick in den Einfluss der Planarisierung auf die Ausbildung der im offenen Diphenylderivat beobachteten Charge-Transfer-Bande in Verbindung **111** und den Vergleich zum entsprechenden Effekt auf die Spektren der Perylenverbindungen, welche keinen solchen Ladungstransfer bei Lichtanregung zeigen.

Betrachtet man die gemessenen Absorptionsmaxima der Pyrene **65** und **111** (Abbildung 3.37), ist eine bathochrome Verschiebung um 15 nm im kürzerwelligen Absorptionsbereich zu erkennen. Für das offene Diphenylcyclopentapyren **65** ist bereits in Kapitel 3.2.2 eine Konjugation der Phenylsubstituenten mit dem

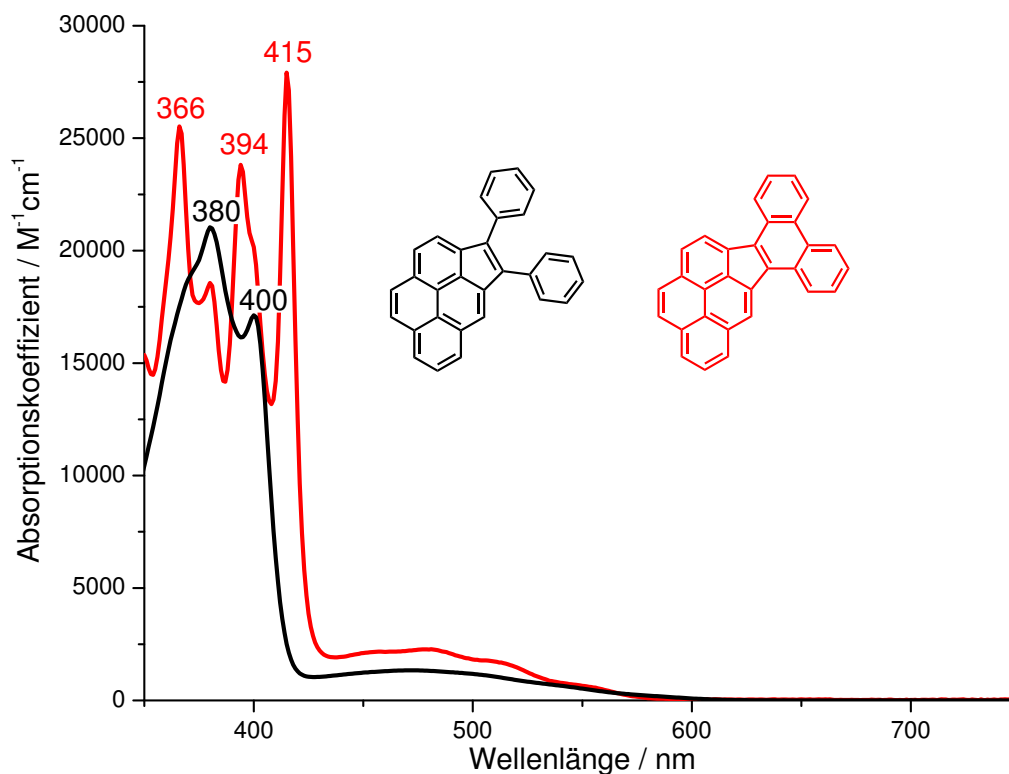


Abbildung 3.37: Absorptionsspektrum des Dibenzozindenopyrens **111** im Vergleich zum Diphenylcyclopentapyren **65** in Chloroform

Cyclopentapyren- π -System beschrieben, obwohl erstere auf Grund des sterischen Anspruchs verdreht vorliegen. Durch die erfolgte Ringschlussreaktion verstärkt sich dieser Effekt nur geringfügig. Zwar erhöhen sich die Extinktionskoeffizienten von 21000 auf 27800 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, die Position der charakteristischen breiten Bande zwischen 420

	111	112
LUMO		
HOMO		

Tabelle 3.9: Berechnete Molekülorbitale des Dibenzozindenopyrens **111** und des Dibenzozindenopyrylens **112** (GAUSSIAN 03W, HF, 6-31G)

und 600 nm ändert sich hierbei allerdings nicht. Die zugehörigen quantenmechanischen Berechnungen zeigen ein analoges Ergebnis (Tabelle 3.9). Die Verteilung der Koeffizienten der für die bathochrome Absorption maßgeblich verantwortlichen Grenzorbitale ist mit den Daten des offenen Diphenylderivats **65** nahezu identisch.

Für die Perylenderivate **55** und **88** ist bereits bekannt, dass die für die Hauptabsorptionsbande zwischen 450 und 550 nm verantwortlichen Grenzorbitale (HOMO und LUMO) fast ausschließlich im Cyclopentaperylen-Grundgerüst lokalisiert sind (vgl. Kapitel 3.2.5). Die Beschaffenheit und Art der Substituenten ist in diesem Fall von geringer Bedeutung. Da sich bei der Cyclisierung zum Dibenzoidenoperylen die Verteilung der Orbitalkoeffizienten nicht maßgeblich verändert, sind starke Abweichungen im Absorptionsspektrum auch in diesem Fall nicht zu erwarten. Tatsächlich erkennt man eine bathochrome Verschiebung von lediglich 7 nm auf $\lambda_{max} = 515$ nm. Die Extinktionskoeffizienten bleiben mit $29800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ annähernd identisch (Abbildung 3.38).

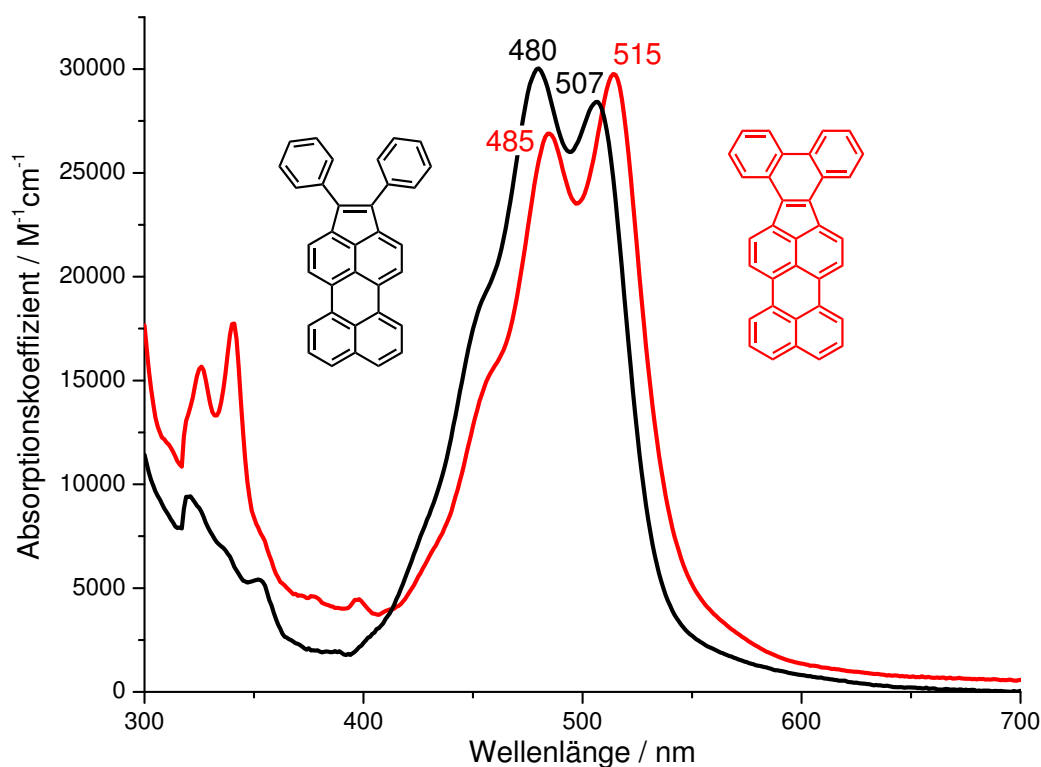


Abbildung 3.38: Absorptionsspektrum des Dibenzoidenoperylens **112** im Vergleich zum Diphenylcyclopentaperylen **55** in Chloroform

3.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Sämtliche cyclovoltammetrischen Messungen wurden in Dichlormethan unter Verwendung einer Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte anhand des Ferrocen/Ferrocenium-RedOx-Systems. Ausgehend von diesem Referenzpunkt wurden die Grenzorbitalenergien berechnet, unter der Voraussetzung, dass das Fc/Fc⁺-Potential bei -4.8 eV liegt.^[50,51] Abbildung 3.39 zeigt beispielhaft das Cyclovoltammogramm des 1,2-Diphenylaceanthrylens **67a** in Dichlormethan. Die Werte der übrigen Cyclopenta-PAKs werden in Tabelle 3.10 aufgeführt. In allen Fällen wird mindestens eine reversible Reduktionsreaktion im Bereich zwischen -1,2 und -1,9 V (vs. Fc/Fc⁺) beobachtet. Die relative Position der Maxima der Hin- und Rückreaktion zueinander gibt dabei Aufschluss über die Art der Elektrodenreaktion. So errechnet sich bei einer gleichzeitigen Übertragung von n Elektronen der Abstand der Peakpotentiale E_{pa}^{red} und E_{pc}^{red} zu^[52]

$$\Delta E_p = E_{pa}^{red} - E_{pc}^{red} = \frac{2,3 RT}{nF} = \frac{56,5}{n} \text{ mV (25 } ^\circ\text{C)}$$

Bei Einelektronenreaktionen sollten beide Werte daher um 56.5 mV auseinander liegen, während mehrere gleichzeitige Ladungstransferschritte zu einer geringeren Differenz führen. Die Tatsache, dass bei fast allen Messungen ΔE_p -Werte von 70-110 mV beobachtet werden, lässt auf einen einfachen Elektronentransfer mit gehemmtem Ladungsdurchtritt schließen, welcher wahrscheinlich auf das beteiligte Ag/Ag⁺-System zurückzuführen ist. Da die Berechnung der Halbstufenpotentiale in diesem Fall nur bedingt zulässig ist^[53] werden die onset-Potentiale zur Berechnung der LUMO-Werte herangezogen. Zudem werden im anodischen Bereich meist irreversible Oxidationen beobachtet, was die Verwendung der onset-Methode zusätzlich notwendig macht. Die Unterschiede zwischen beiden Auswertemethoden werden in Abbildung 3.39 illustriert.

Die Messungen zeigen für sämtliche Verbindungen energetische Absenkungen der LUMO-Energielagen im Vergleich zu literaturbekannten Werten des Pyrens, Anthracens und Perylens.^[7] Im Falle der Pyrene führt bereits die Erweiterung zum Cyclopentapyren **65a** zu einer deutlichen energetischen Absenkung des LUMOs um etwa 1,4 eV bei gleichzeitiger leichter Verringerung des HOMO-Energieniveaus. Letzteres zeigt mit ca. -5,6 eV daher noch immer Charakteristika eines elektronenreichen p-Halbleiters in Analogie zu bekannten Vertretern dieser Klasse, wie Tetracen oder

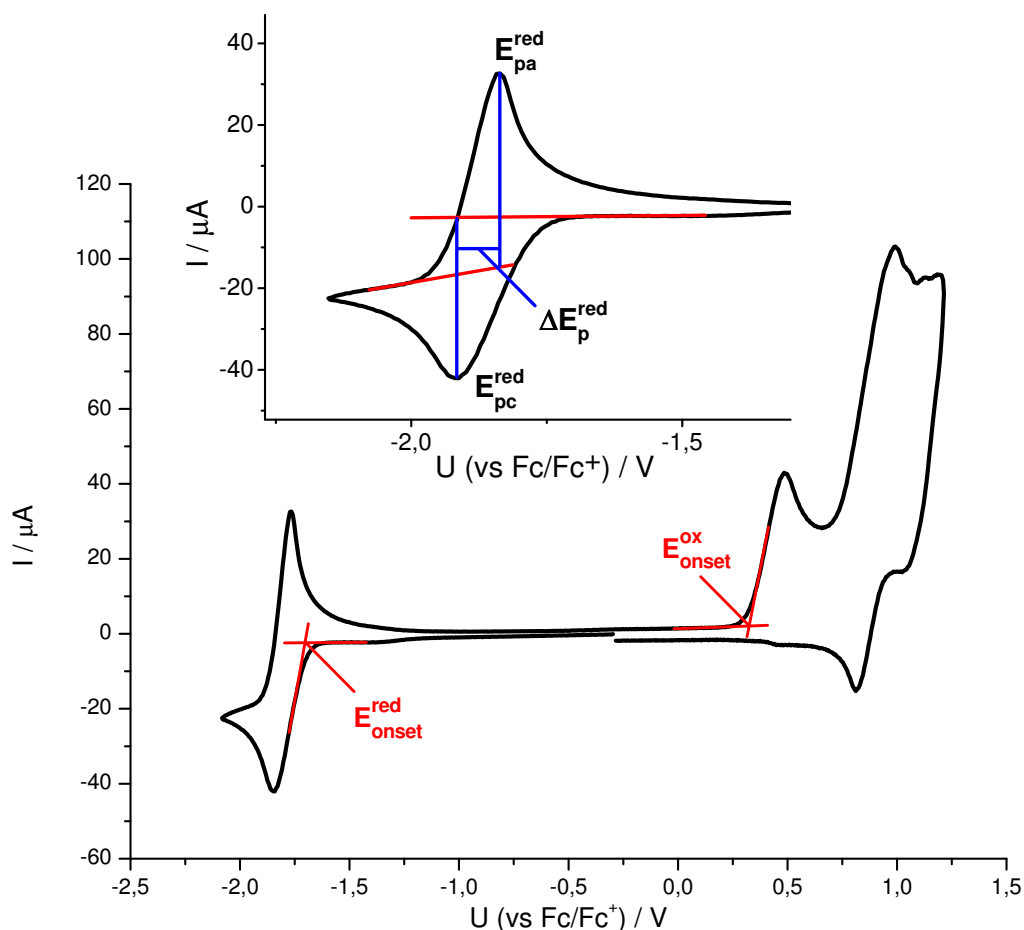


Abbildung 3.39: Cyclovoltammogramm des 1,2-Diphenylaceanthrylens **67a** in CH_2Cl_2 bei $\nu = 50 \text{ mV/s}$

Rubren ($E_{\text{HOMO}} = -5,2$ bzw. $5,4 \text{ eV}$).^[54,55] Weitere Pentanellierungen zu **70a** und **71a** haben im Rahmen der Fehlertoleranz keinen Einfluss auf die RedOx-Potentiale. Es werden in allen drei Fällen nahezu unveränderte Werte für die Energielagen beider Grenzorbitale gefunden. Die daraus resultierenden Energiedifferenzen wurden zu ca. $1,9 - 2,0 \text{ eV}$ ermittelt.

Im Gegensatz zu den Pyrenderivaten führt die doppelte Pentanellierung des Anthracens (**79a**) zu einer energetischen Absenkung sowohl des HOMOs als auch des LUMOs im Vergleich zum Aceanthrylen **67a**, wobei für das niedrigste unbesetzte Molekülorbital vergleichbare Werte von $E_{\text{LUMO}} = -3,55 \text{ eV}$ erreicht werden. Der relative Abstand ΔE der jeweiligen Orbitale verringert sich allerdings auch in diesem Fall nur geringfügig, obgleich die Daten der optischen Messungen im Bereich des HOMO-LUMO-Übergangs eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande erkennen lassen. Dessen starke Verbreiterung auf Grund des Charge-Transfer-Effektes führt offenbar zu einer Unterschätzung der optischen Bandlücke.

Eine deutlichere Differenz zwischen den Grenzorbitalenergien wird dagegen bei der formalen Erweiterung des Cyclopentaperylens **55a** zum Dicyclopentaperylen **88a**

beobachtet, was auf eine starke Erniedrigung der LUMO-Energie zurückzuführen ist, welche mit $E_{LUMO} = -3,83$ eV den niedrigsten Wert in der Gruppe der pentanellierten PAKs einnimmt. Die Lage des HOMO bleibt in diesem Fall weitestgehend unverändert. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Koper et al. für die unsubstituierten Cyclopentaperylene beschrieben.^[7] Bedenkt man, dass die Elektronendichte der Grenzorbitale auch bei den Verbindungen **55a** und **88a** nur im Kerngerüst signifikante Werte aufweist, erscheint es nachvollziehbar, dass zusätzliche Phenylgruppen in diesem Fall keinen nennenswerten Einfluss auf die RedOx-Potentiale haben (vgl. Kapitel 3.2.5). Die in dieser Arbeit beschriebenen Anthracen- und Pyrenderivate, deren Substituenten teilweise erhebliche Auswirkungen auf die Orbitalstruktur haben, weisen dagegen in ihren elektrochemischen Eigenschaften starke Unterschiede zu den literaturbekannten Cyclopenta-PAKs auf.^[7]

Abschließend lässt sich feststellen, dass die beschriebenen Pentanellierungen ein wertvolles Werkzeug zur Absenkung der LUMO-Energieniveaus der entsprechenden PAKs darstellen. Eine systematische Studie von Tang et al. über substituierte Acene und Heteroacene offenbart die Signifikanz dieses Ergebnisses: Bei Einsatz der Verbindungen in organischen Feldeffekttransistoren wurden unter Verwendung von Goldelektroden sowohl p- als auch n-Halbleitereigenschaften beobachtet, sobald E_{LUMO} unter $-3,15$ eV sank.^[56] Die Tatsache, dass im Rahmen dieser Arbeit um etwa $0,4$ eV niedrigere Werte gemessen werden, zeigt, dass auch die Cyclopentapyrene, -anthracene und -perylene potentielle Kandidaten für ambipolare Anwendungen sind.

Verb.	$E_{1/2}^{red}$ /V ^a	ΔE_p^{red} /V ^b	E_{onset}^{red} /V ^a	LUMO /eV	E_{onset}^{ox} /V ^a	HOMO /eV	ΔE /eV
Pyrenderivate							
65a	-1,39	0,11	-1,21	-3,59	0,77	-5,57	1,98
70a	-1,35	0,08	-1,19	-3,61	0,77	-5,57	1,96
71a	-1,45	0,08	-1,24	-3,56	0,66	-5,46	1,90
Anthracenderivate							
67a	-1,88	0,08	-1,70	-3,10	0,32	-5,12	2,02
79a	-1,47	0,07	-1,25	-3,55	0,62	-5,42	1,87
Perylenderivate							
55a	-1,70	0,10	-1,56	-3,24	0,68	-5,48	2,24
88a	-1,22	0,04	-0,97	-3,83	0,77	-5,57	1,74

Tabelle 3.10: Ermittlung der RedOx-Potentiale der pentanellierten PAHs mittels Cyclovoltammetrie. Lösungsmittel: Dichlormethan. Scanrate: 50 mV/s. a: Messwerte relativ zu Fc/Fc⁺. b: $\Delta E_p^{red} = E_{pa}^{red} - E_{pc}^{red}$.

3.4 Die Phenylcyclopenta-PAK-(PCP)-Regel

Neben den reinen theoretischen Berechnungen existieren insbesondere für ausgedehnte benzoide Systeme verschiedene grafische Auswertungsmethoden, welche oftmals vereinfachte, aber ausreichende Aussagen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen. Auf Grund der Fixierung dieser Modelle auf benzoide Kohlenwasserstoffe werden hierbei Verbindungen wie cyclopentanellierte Aromaten von Anfang an ausgeschlossen. Einen Schritt zur Lösung dieses Problems stellt die sogenannte Phenylcyclopenta-PAK-Regel dar, welche im Verlauf der Anfertigung dieser Arbeit von Gutman et al. veröffentlicht wurde.^[57] Es wurde postuliert, dass die cyclische Konjugation eines Fünfrings im π -System eines Acenaphtylen- oder Fluoranthenderivats umso ausgeprägter ist, je mehr PCP-Konstellationen dieser aufweist. Eine solche ist dabei durch die Existenz eines Benzolrings im Abstand genau einer Atombindung zum Fünfring charakterisiert. Dabei werden sowohl einfache Phenylsubstituenten als auch in ein größeres π -System eingebettete Benzoleinheiten betrachtet. Abbildung 3.40 veranschaulicht dieses Strukturelement anhand verschiedener Verbindungen. Das konjugierte System wird dabei vereinfacht aus Hexagonen aufgebaut, ohne die jeweiligen π -Elektronen einzuzeichnen. Die einzelnen PCP-Konstellationen sind hervorgehoben. Man erkennt, dass deren Anzahl in der Reihe **113**, **114**, **115**, wie auch von **116** über **117** und **118** zu **119** zunehmen. Gleichzeitig steigt ebenfalls der in β -Einheiten (HMO-Resonanz-Integral) berechnete Anteil der Cyclopenta-Untereinheit zur Konjugation des π -Systems. Die beschriebene Regel wurde unter anderem mittels DFT-Berechnungen überprüft und wird von den Autoren als „generell anwendbar“ beurteilt.^[57–59]

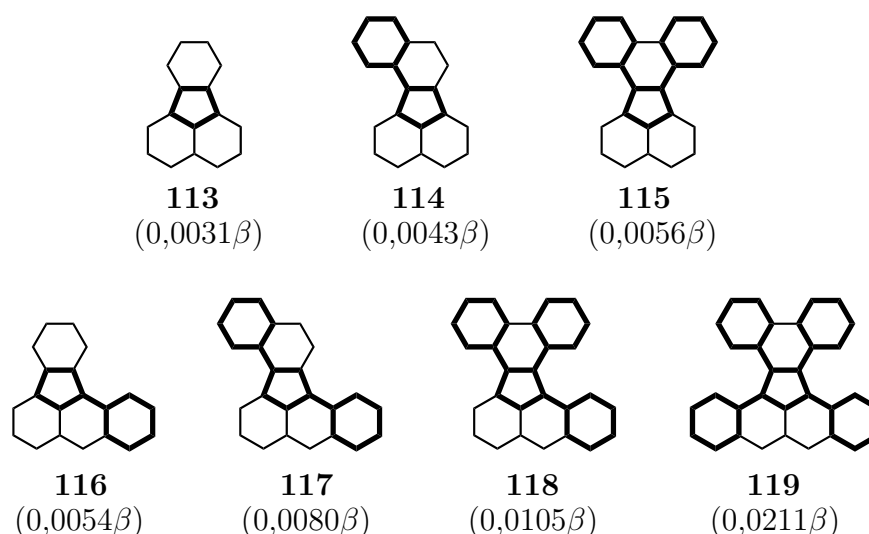


Abbildung 3.40: HMO-Resonanz-Integrale ausgewählter Cyclopenta-PAKs (nach Gutman et al.)^[57]

An dieser Stelle soll die PCP-Regel bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Cyclopenta-Derivate überprüft werden. Im Vordergrund stehen dabei die Auswirkungen der Molekülstruktur auf die bereits vorgestellten Absorptionsspektren, welche zu einem bedeutenden Anteil durch die Einführung der Cyclopentadien-Einheiten beeinflusst werden. Weiterführend sollen Voraussagen über vielversprechende Strukturen zukünftiger Verbindungen gemacht werden. Abbildung 3.41 veranschaulicht zu diesem Zweck die verschiedenen PCP-Konstellationen der pentanellierten PAKs.

Betrachtet man die verschiedenen Derivate der Cyclopentapyrene, so erkennt man, dass für das einfach pentanellierte Derivat **65a** drei PCP-Konstellationen vorliegen. Beim Dicyclopentapyren **70a** verdoppelt sich die Anzahl auf sechs PCP-Bindungen, während dessen Isomer **71a** nur fünf PCP-Strukturen ausbildet. Entsprechend der Regel sollten die Fünfring-Einheiten des Pyrens **70a** die stärkste Konjugation mit dem restlichen π -System aufweisen. In der Tat zeigen auch die gemessenen Absorptionsspektren hierfür die größte bathochrome Verschiebung in dieser Reihe.

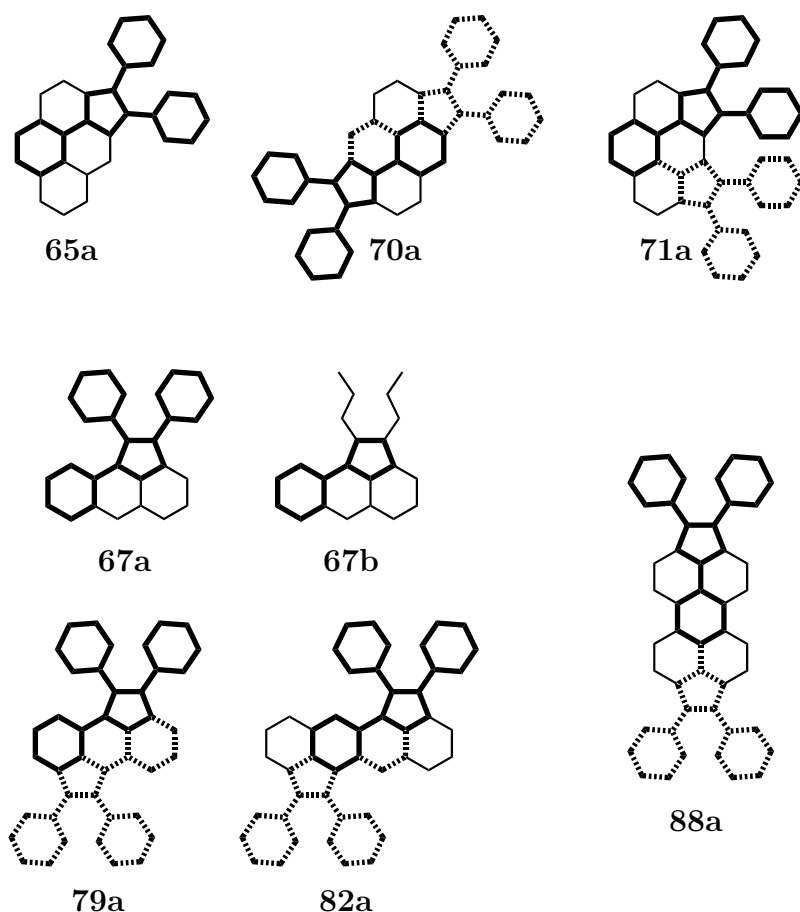


Abbildung 3.41: Illustration der PCP-Konstellationen der synthetisierten Phenylcyclopenta-PAKs

Ein vergleichbares Verhalten zeigen die Cyclopentanthracene. Hier wird für das Diphenylaceanthrylen **67a**, welches drei PCP-Konstellationen aufweist, bereits eine Rotverschiebung von ca. 60 nm beobachtet. Bei dessen aliphatisch substituierten Verwandten **67b** zeigen sich, bedingt durch die Abwesenheit der zwei Phenylgruppen und somit der Reduzierung auf nur eine PCP-Konstellation, deutlich niedrigere Wellenlängen. Das Tetraphenylcyclopentaacenaphthylen **79a** weist mit insgesamt sechs PCP-Einheiten die intensivste und am stärksten bathochrom verschobene Bande auf. Im Vergleich zu Letzterem zeigt das ebenfalls sechs PCP-Strukturen ausbildende Dicyclopentatetracen **82a** entsprechend der beschriebenen Regel nur eine geringfügige Änderung im langwelligen Teil des Absorptionsspektrums.

Für die Perylenderivate lässt sich keine konkrete Verbindung zu der vorgestellten Regel feststellen. Zwar beobachtet man erwartungsgemäß für das insgesamt fünf PCP-Strukturen tragende Tetraphenyl-Dicyclopentaperylen **88a** eine Rotverschiebung des Spektrums im Vergleich zu dessen einfach anellierten Kongener. Allerdings kann dieser Effekt auch auf der schlichten Vergrößerung des aromatischen Systems beruhen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass sich die PCP-Regel zumindest für die untersuchten einfach pentanellierten Verbindungen generell zur qualitativen Vorhersage der Absorptionseigenschaften eignet. Auch bei den Dicyclopenta-Derivaten des Pyrens und Anthracens spiegeln die Ergebnisse dieses Verfahrens die experimentell gefundenen Trends wider. Zwar wird die Genauigkeit quantenmechanischer Berechnungen nicht erreicht, in Anbetracht der einfachen Anwendbarkeit der PCP-Regel stellt sie dennoch ein wertvolles Hilfsmittel bei der Abschätzung der zu erwartenden spektroskopischen Daten dar. Auf diese Weise können vielversprechende Strukturen identifiziert werden, wodurch eine effizientere Syntheseplanung ermöglicht wird. Ein diesbezüglicher Ausblick über zukünftige potentielle Zielverbindungen soll in Kapitel 8 erfolgen.

3.5 Zusammenfassung

Die vorgestellten Versuche zur Palladium-katalysierten Pentanellierung an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigen, dass sich die beschriebene Synthesevorschrift ausgehend von bromierten Aromaten und substituierten Acetylderivaten auf eine Vielzahl verschiedener Substanzen anwenden lässt. Dies ermöglichte die Synthesen bislang unzugänglicher Cyclopentapyrene, -anthracene, -tetracene und -perylene in nur einem Schritt. Dabei konnten sowohl einfach, wie auch doppelt pentanellierte Verbindungen erhalten werden. Einzig die Darstellung des schalenförmigen Tetracyclopentapyrens **104** war auf Grund des hohen sterischen

Anspruchs nicht erfolgreich. Zeitgleich zeigt sich die Vielseitigkeit der neuen Synthesvorschrift bei der simultanen Einführung unterschiedlicher Substituenten, wie Phenyl-, Thiophenyl-, oder Pyridinylgruppen und Alkylketten. Weiterhin wurde eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anellierungsposition am aromatischen Grundgerüst beobachtet. Insbesondere die Anthracen- und Tetracenderivate zeigen eine bemerkenswert selektive Produktbildung. Die Versuche am 9-Bromphenanthren demonstrieren dagegen die Grenzen möglicher Umsetzungen. Anstelle des ansonsten beobachteten Aufbaus eines Cyclopenta-PAKs kommt es hier bevorzugt zur Bildung des Triphenylenderivats **95**.

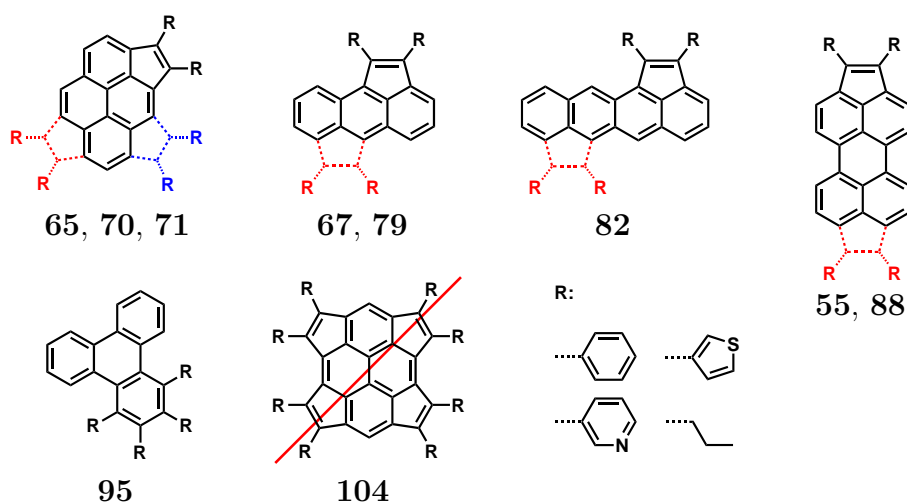


Abbildung 3.42: Produkte der Pentanellierungsreaktionen an bromierten Pyrenen, Anthracenen, Tetracenen, Phenanthrenen und Perylenen

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften zeigen mitunter bemerkenswerte Einflüsse auf die Absorptionsspektren bei der Anellierung zum Cyclopentaderivat. Bereits die Einführung nur eines Fünfringes bewirkt bei den Pyrenen, Anthracenen und Tetracenen eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima unter zusätzlicher Verbreiterung der energetisch niedrigsten Bande, ein Effekt, welcher sich durch eine zweite Anellierung weiter verstärkt. So werden insbesondere beim Dicyclopentaaanthracen wie auch beim doppelt pentanellierten Tetracen Absorptionen bis zu 780 nm erreicht. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass aromatische Seitengruppen auf Grund der Erweiterung des konjugierten System generell eine stärkere Rotverschiebung des Spektrums und höhere Extinktionskoeffizienten mit sich bringen. Dabei haben die durch die sterische Hinderung hervorgerufenen, zum restlichen π -System verdrehten Stellungen der Arylgruppen kaum störenden Einfluss auf die Konjugation. Cyclisierungen des Diphenylcyclopentapyrens und des entsprechenden Perylenderivats zu den jeweiligen Dibenzoindeno-Verbindungen resultieren in einer nur geringen Änderungen der optischen Eigenschaften, trotz der hier nun vorliegenden vollständigen Planarität.

Die nachfolgend durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen weisen auf keine allgemeinen Regelmäßigkeiten bezüglich der Änderung der Molekülorbitalenergien nach Pentanellierungen hin. Zwar kommt es in allen Fällen durch die einfache Pentanellierung zu einer Absenkung der LUMO-Energie, eine Einführung einer zweiten Cyclopentadieneinheit hat allerdings unterschiedliche Auswirkungen. Während diese im Falle der Reaktionen am Pyren in nahezu unveränderten Orbitalenergien resultiert, beobachtet man bei den Umsetzungen der Anthracene weitere energetische Absenkungen bei beiden Grenzorbitalen. Zusätzliche Pentanellierungen am Perylen führen dagegen nur zu einer weiteren Absenkung des Levels des LUMOs.

3.6 Literaturverzeichnis

- [1] I. Stara, I. Stary, *Science of Synthesis* **2010**, *45b*, 1115–1146.
- [2] H. Kurata, Y. Takehara, S. Kim, K. Sakai, K. Matsumoto, T. Kawase, M. Oda, *Synlett* **2007**, *13*, 2053,2056.
- [3] Z. U. Levi, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 11012–11014.
- [4] A. L. Lafleur, J. B. Howard, K. Taghizadeh, E. F. Plummer, L. T. Scott, A. Necula, K. C. Swallow, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 17421–17428.
- [5] Y.-H. Kung, Y.-S. Cheng, C.-C. Tai, W.-S. Liu, C.-C. Shin, C.-C. Ma, Y.-C. Tsai, T.-C. Wu, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 5909–5919.
- [6] K. Kamada, K. Ohta, T. Kubo, A. Shimizu, Y. Morita, K. Nakasuji, R. Kishi, S. Ohta, S.-i. Furukawa, H. Takahashi, M. Nakano, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 3544–3546.
- [7] C. Koper, M. Sarobe, L. W. Jenneskens, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 319–327.
- [8] H. N. Tsao, H. J. Räder, W. Pisula, A. Rouhanipour, K. Müllen, *physica status solidi (a)* **2008**, *205*, 421–429.
- [9] H. N. Tsao, H. J. Räder, W. Pisula, A. Rouhanipour, K. Müllen, *Novel Organic Semiconductors and Processing Techniques for Organic Field-Effect Transistors*, Organic Electronics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [10] B. K. Shah, D. C. Neckers, J. Shi, E. W. Forsythe, D. Morton, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 603–608.

- [11] W. Nakanishi, S. Hitosugi, A. Piskareva, Y. Shimada, H. Taka, H. Kita, H. Isobe, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7239–7242.
- [12] B. Kippelen, J.-L. Bredas, *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 251–261.
- [13] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5427–5429.
- [14] S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1902–1929.
- [15] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 718–747.
- [16] G. Dyker, K. Merz, I. M. Oppel, E. Muth, *Synlett* **2007**, *2007*, 0897,0900.
- [17] R. A. Begum, N. Chanda, T. V. V. Ramakrishna, P. R. Sharp, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13494–13495.
- [18] M. Wehmeier, M. Wagner, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 2197–2205.
- [19] M. Konieczny, R. G. Harvey, *The Journal of Organic Chemistry* **1979**, *44*, 2158–2160.
- [20] J. D. Debad, J. C. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2374–2379.
- [21] H.-D. Becker, T. Elebring, *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50*, 1319–1322.
- [22] H. Dang, M. Levitus, M. A. Garcia-Garibay, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *124*, 136–143.
- [23] B. P. Cho, R. G. Harvey, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 5668–5678.
- [24] H. A. Wegner, H. Reisch, K. Rauch, A. Demeter, K. A. Zachariasse, A. de Meijere, L. T. Scott, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 9080–9087.
- [25] P. R. Sharp, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9880–9881.
- [26] H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 355–356.
- [27] R. Grigg, P. Kennewell, A. Teasdale, V. Sridharan, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 153–156.
- [28] W. Y. Heng, J. Hu, J. H. K. Yip, *Organometallics* **2007**, *26*, 6760–6768.

- [29] J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1972**, 1622–1623.
- [30] M. J. Frisch et al. , Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [31] T. Figueira-Duarte, S. Simon, M. Wagner, S. Druzhinin, K. Zachariasse, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 10175–10178.
- [32] Y. Avlasevich, K. Müllen, *Chemical Communications* **2006**, 4440–4442.
- [33] P. Schlichting, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1998**.
- [34] Z. Novák, P. Nemes, A. Kotschy, *Organic Letters* **2004**, *6*, 4917–4920.
- [35] R. A. Pascal, D. Van Engen, B. Kahr, W. D. McMillan, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 1687–1689.
- [36] X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81*, 2203–2224.
- [37] R. C. Larock, M. J. Doty, Q. Tian, J. M. Zenner, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7536–7537.
- [38] R. C. Larock, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *576*, 111–124.
- [39] R. W. A. Havenith, H. Jiao, L. W. Jenneskens, J. H. van Lenthe, M. Sarobe, P. v. R. Schleyer, M. Kataoka, A. Necula, L. T. Scott, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 2363–2370.
- [40] R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1912**, *394*, 111–177.
- [41] H. Du, R.-C. A. Fuh, J. Li, L. A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochemistry and Photobiology* **1998**, *68*, 141–142.
- [42] Y. Ittah, D. M. Jerina, *Tetrahedron Letters* **1978**, *19*, 4495 – 4498.
- [43] L. T. Scott, A. Necula, *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 386–388.
- [44] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7082–7084.
- [45] M. Sarobe, S. Flink, L. W. Jenneskens, B. van Poecke, J. Zwikker, *Chemical Communications* **1995**, 2415–2416.
- [46] B. B. Boere, P. P. J. Mulder, J. Cornelisse, J. Lugtenburg, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1990**, *109*, 463–466.

- [47] J. N. Wilson, P. M. Windscheif, U. Evans, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8681–8683.
- [48] J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Chemical Communications* **2003**, 2962–2963.
- [49] A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 397–408.
- [50] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Advanced Materials* **1995**, *7*, 551–554.
- [51] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, Wiley, **1980**.
- [52] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823–840.
- [53] C. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2007**.
- [54] J. E. Anthony, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 452–483.
- [55] A. K. Pandey, J.-M. Nunzi, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 263508.
- [56] M. Tang, A. Reichardt, P. Wei, Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5264–5273.
- [57] I. Gutman, J. Durdevic, A. T. Balaban, *Polycyclic Aromatic Compounds* **2009**, *29*, 3–11.
- [58] J. Durdevic, S. Radenkovic, I. Gutman, S. Markovic, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2009**, *140*, 1305–1309.
- [59] I. P. R. Durdevic, J. Gutman, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2009**, *74*, 549–554.

4 Pentanellierungen am PMI-System

Durch das in Kapitel 3 vorgestellte neue Verfahren, mit dem auch bislang unzugängliche Molekülstrukturen auf der Basis pentanellierter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in nur einem Schritt dargestellt werden können, eröffnen sich auch für Erweiterung des π -Systems des Perylenmonoimids neue Möglichkeiten. Ein bedeutender Vorteil des PMIs im Vergleich zum PDI ist die Verfügbarkeit der *peri*-Position für weitere Funktionalisierungen. Bislang beschränkten sich diese allerdings zumeist auf verschiedenartige einfache Substitutionen der C9-Position.^[1–3] Abgesehen von der Synthese der höheren Homologen des Perylendiimids^[4,5] sind nur wenige Beispiele bekannt, welche eine Vergrößerung des aromatischen Systems des PMI-Kerns zur Folge haben. So wurden bislang die Darstellungen eines Indenoperylenmonoimids^[6] und dessen Derivate^[7] in der Literatur beschrieben. Auf den folgenden Seiten werden Anellierungen am 9-Brom-PMI unter Verwendung unterschiedlich funktionalisierter Acetylderivate vorgestellt, welche erstens die Synthese neuartiger Cyclopentaperylenmonoimid-Chromophore ermöglichen und zweitens eine gleichzeitige Einführung zweier variabler Substituenten erlaubt. Insbesondere diese doppelte Funktionalisierung des Perylenmonoimids entlang der langen Molekülachse stellt noch bis heute eine große Herausforderung dar.

4.1 Synthese und Aufreinigung

Phenylsubstituierte Cyclopentaperylenmonoimide

Die Synthese des Diphenylcyclopentaperylenmonoimids **120** als Analogon zu den beschriebenen Cyclopentaperylenen (Kapitel 3.1.1) wurde erstmals von Yuri Avlasevich durchgeführt. An dieser Stelle wird dieses zum Vergleich und besseren Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Resultate mit aufgeführt. Die Darstellung gelingt aus 9-Brom-PMI und Diphenylacetylen in einer Mischung aus Toluol, Acetonitril und Triethylamin unter Zusatz von Pd(dba)₂ und P(*o*-tol)₃. Nach einer Reaktionszeit von

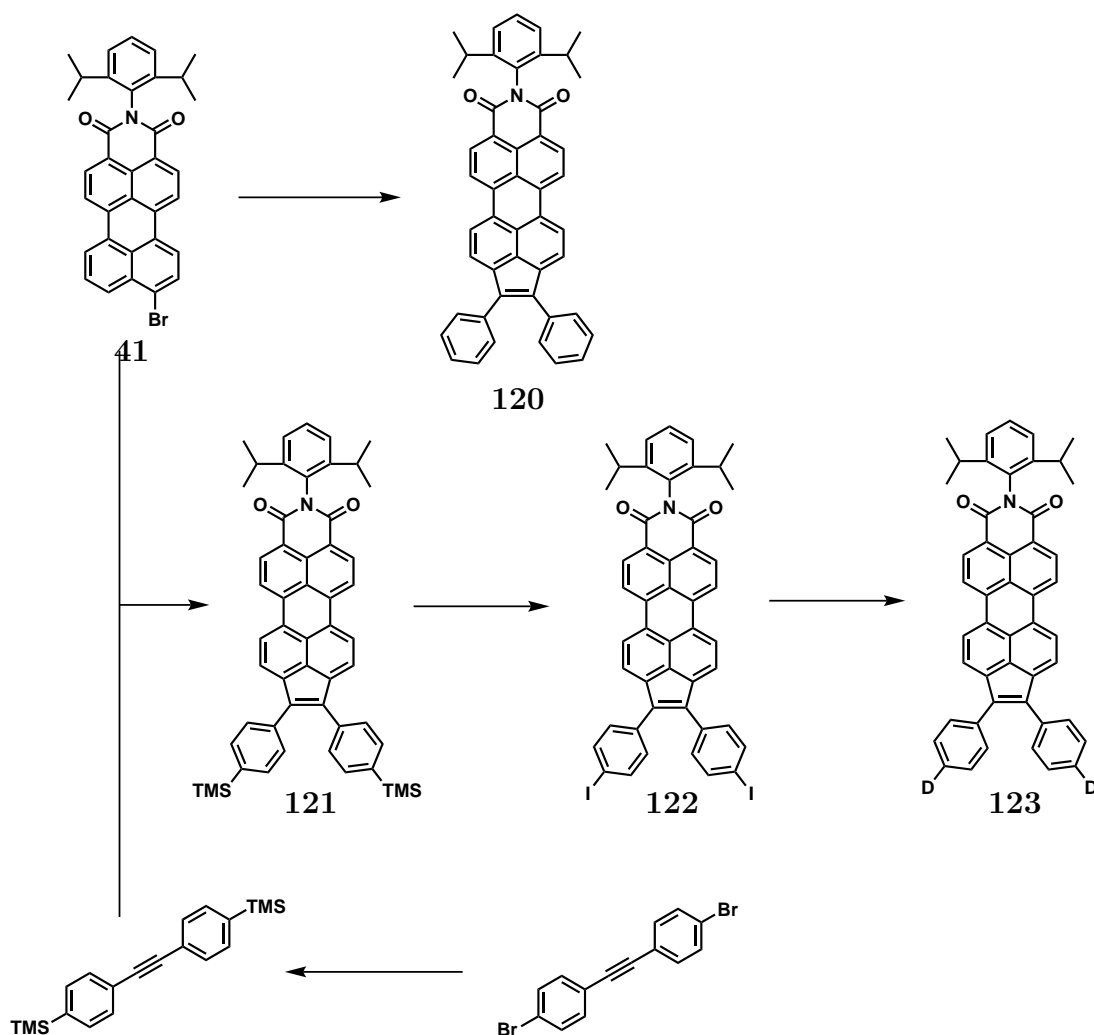


Abbildung 4.1: Pentanellierung des 9-Brom-PMI mit Diphenyl- und *p,p'*-Bis-(trimethylsilyl)-diphenylacetylen

6 Stunden unter Rückfluss wird das Produkt durch Chromatographie an Kieselgel in einer Ausbeute von 54 % als roter Feststoff erhalten. Vielfältigere Möglichkeiten bietet die Verwendung des *p,p'*-Bis-(trimethylsilyl)-diphenylacetylen als Anellierungspartner, welches zunächst aus *p,p'*-Dibromdiphenylacetylen durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit Chlortrimethylsilan dargestellt wird. Nach erfolgter Pentanellierung unter obigen Bedingungen erhält man das 1,2-Bis-(4-trimethylsilylphenyl)-cyclopenta[*cd*]peryleneimid **121** zu 56 %. Man erkennt in beiden Fällen eine höhere Produktausbeute und kürzere Reaktionszeit im Vergleich zur entsprechenden Pentanellierung des 3-Bromperylens. Die in der Imidfunktion des PMIs vorzufindende löslichkeitssteigernde Diisopropylphenylgruppe führt offensichtlich zu einer erhöhten Reaktivität des Substrats.

Die bereits aus dem FD-Massenspektrum ersichtliche Reaktion jeweils eines Acetylenes mit einem PMI-Kern unter Abspaltung der Bromfunktion wird durch das

^1H -NMR-Spektrum des aufgereinigten Produkts bestätigt (Abbildung 4.2). Man erkennt deutlich die vorliegende Symmetrie des Cyclopentaperylengerüsts, welches zwei AB-Systeme ausbildet. Die zugehörigen vier Dubletts bei 8.45, 8.57, 8.25 und 7.67 ppm können den jeweils doppelt vertretenen Protonen A, B, C und D zugeordnet werden. Das Fehlen jeglicher *peri*-Protonensignale zeigt dabei die erfolgreiche vollständige Ringschlussreaktion an. Neben dem Triplet der Diisopropylphenylgruppe sind im Bereich um 7.55 bis 7.35 ppm weiterhin die aus der Anellierung mit einem einzigen Bis-trimethylsilyl-diphenylacetylen zu erwartenden zwei Dubletts (E und F) ausgebildet, welche jeweils zu vier Protonen integrieren. Zusammen mit dem Singulett bei 0.25 ppm (nicht abgebildet) zeigt sich, dass auch die Trimethylsilyl-Gruppen während der Reaktion erhalten bleiben.

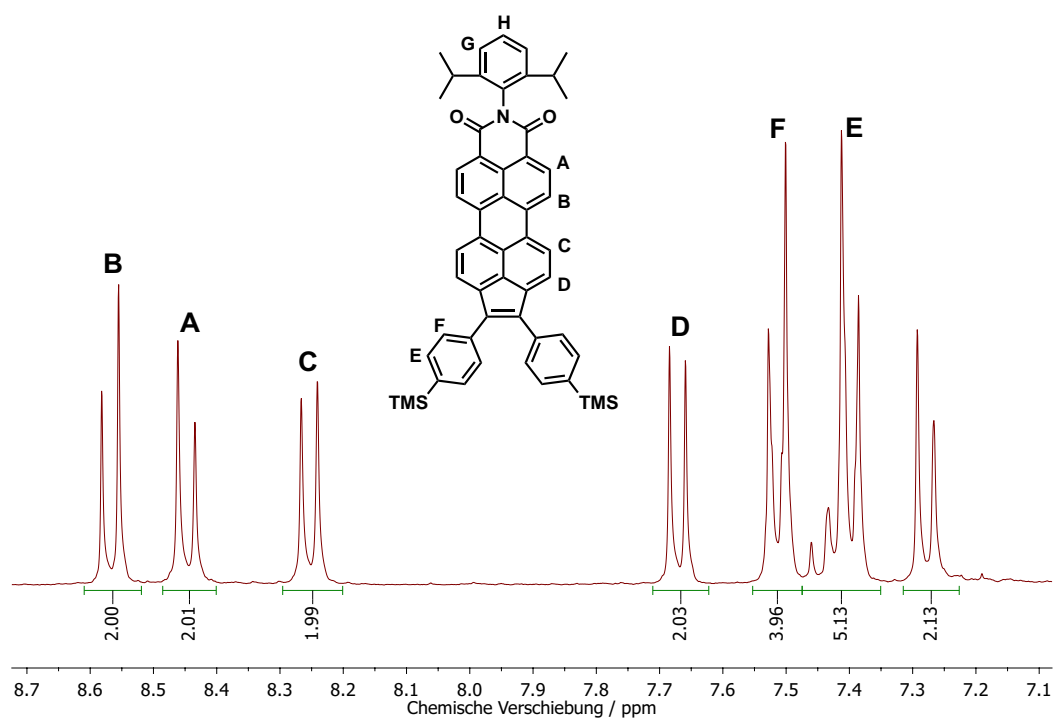


Abbildung 4.2: ^1H -NMR-Spektrum des 1,2-Bis-(4-trimethylsilylphenyl)-cyclopenta[*cd*]peryleneimids **121** (CD_2Cl_2 , RT, 300 MHz)

Die in Verbindung **121** funktionalisierten Phenylgruppen stellen die Basis für eine Vielzahl anschließender Substitutionsreaktionen dar. Eine Umsetzung mit Iodmonochlorid in Dichlormethan bei 0 °C erlaubt beispielsweise die Synthese des entsprechenden *p,p'*-Diioddiphenylcyclopenta-PMIs **122**, welches nachfolgend in einer doppelten Buchwald-Hartwig-Kupplung zur Darstellung eines Perylenmonoimid-Derivates mit doppelter Donor-Funktionalisierung genutzt werden kann (siehe Dissertation Henrike Wonneberger).^[8]

Thiophenylsubstituierte Cyclopentaperylenmonoimide

Die direkte Einführung einer, in diesem Fall jedoch schwächeren Donorfunktion gelingt durch die Verwendung von Thiophenylacetylenen als Anellierungspartner. Es werden hierbei die Synthesen eines 2-Thiophenyl- und eines 3-Thiophenylcyclopentaperylenmonoimids betrachtet, um den unterschiedlichen Einfluss der Isomere auf die Reaktivität und die optischen Eigenschaften zu untersuchen. Beide eingesetzten Ethinyl-Edukte werden hierzu aus 2-Brom- bzw. 3-Bromthiophen und 2-Methyl-3-butin-2-ol nach einer Vorschrift von Novák et al. dargestellt (vgl. Kapitel 3.1.3).^[9] Die Darstellung der entsprechenden pentanellierten PMIs erfolgt nach der oben beschriebenen Vorschrift und verläuft in beiden Fällen gleich. So werden Verbindungen **124** und **125** nach chromatographischer Aufreinigung jeweils in einer Ausbeute von 42 % erhalten (Abb. 4.3).

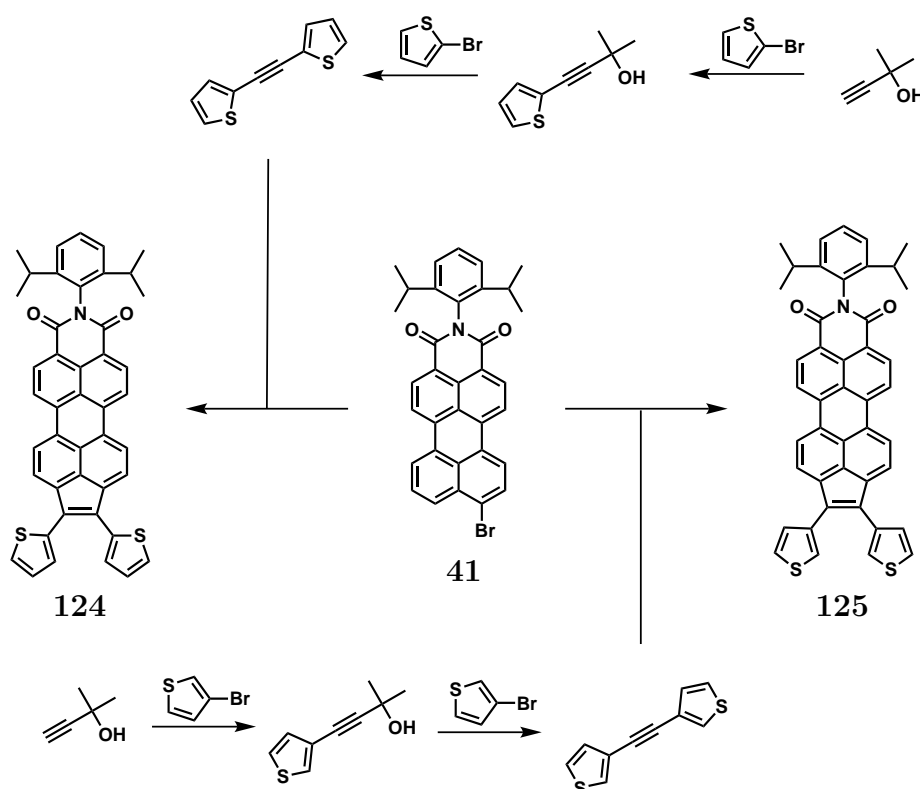


Abbildung 4.3: Pentanellierung des 9-Brom-PMI mit 1,2-Bis-(2-thiophenyl)-acetylen und 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-acetylen

Pyridinylsubstituierte Cyclopentaperylenmonoimide

Entsprechend den vorgestellten Pentanellierungen am PMI und den in Kapitel 3.1.3 vorgestellten Synthesen der Pyridinyl-substituierten Cyclopentaperylene und -perylene wurde weiterführend die Darstellung des 1,2-Bis-(3-pyridinyl)-cyclopentaperylenmonoimids **126** versucht. Das hierzu notwendige Bis-(3-pyridinyl)-acetylen kann nach einer, den Thiophenylderivaten analogen Vorschrift erhalten werden.^[9] Die anschließende Umsetzung mit 9-Brom-PMI (**41**) erbringt allerdings zum größten Teil (> 90 %) debromiertes Perylenmonoimid. Nach Aufreinigung kann nur eine sehr geringe Menge (ca. 1 %) eines definierten Reaktionsproduktes isoliert werden. Ein aussagekräftiges NMR-Spektrum konnte dabei leider nicht erhalten werden. Anhand des mittels FD-Spektrometrie gemessenen Molekulargewichtes kann jedoch die Bildung des Vinylderivates **127** gefolgert werden. Das Auftreten solcher Nebenreaktionen wurde bereits in Kapitel 3.1.4 diskutiert. Ein weiteres Indiz hierzu findet sich bei der Betrachtung des UV/Vis-Absorptionsspektrums, welches in Kapitel 4.2 näher beschrieben wird. In Analogie zur unvollständigen Cyclisierung bei der zweifachen Pentanellierung des Dibromperylens (Kapitel 3.1.4) verhindert anscheinend die geringe Reaktivität des Dipyridinylacetylen die erfolgreiche Bildung eines Fünfringes. Eine Minderung der erhaltenen Ausbeuten bei der Verwendung elektronenarmer Kuppungspartner wurde bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Dieser Effekt wird vermutlich durch den Akzeptor-Charakter des PMIs weiter verstärkt und führt somit in diesem Fall zum vollständigen Erliegen der Anellierungsreaktion.

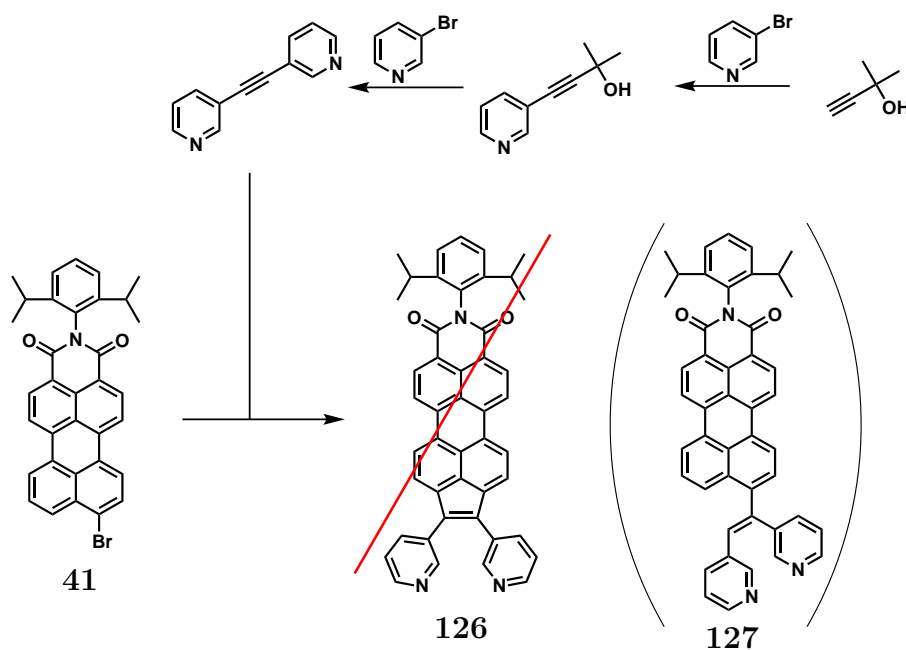


Abbildung 4.4: Reaktion des 9-Brom-PMI mit 1,2-Bis-(3-pyridinyl)-acetylen

4.2 Optische Eigenschaften

Sämtliche Cyclopentaperylenmonoimid-Derivate erscheinen für das menschliche Auge sowohl als Feststoff als auch in Lösung rot-violett mit Absorptionswellenlängen zwischen 450 und 550 nm. Dabei lassen die aufgenommenen Spektren starke Ähnlichkeiten zu den verwandten Perylendiimiden erkennen.^[10] So bildet sich auch beim Bis-(trimethylsilyl)-Cyclopentaperylenmonoimid **121** die typische vibronische Feinstruktur aus. Weiterhin zeigt sich, dass mit der Pentanellierung ein signifikanter bathochromer Effekt einhergeht. Mit Absorptionsmaxima bei 467, 498 und 536 nm und Extinktionskoeffizienten bis zu $76600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ unterscheidet es sich mit einer Verschiebung um 30 nm hin zu längeren Wellenlängen deutlich von der Perylenmonoimid-Vorstufe (Abbildung 4.5). Für das entsprechende unsubstituierte Derivat **120** werden vergleichbare Beobachtungen gemacht, allerdings ist der bathochrome Effekt hier mit $\lambda_{max} = 533 \text{ nm}$ etwas geringer. Bei der Messung der Lichtemissionseigenschaften werden allerdings wieder starke Unterschiede zu den Perylendiimiden beobachtet: Wie auch die vorgestellten pentanellierten Anthracene, Pyrene und Perylene zeigen die Verbindungen **120**, **121**, **124** und **125** keine Fluoreszenz in herkömmlichen Lösungsmitteln.

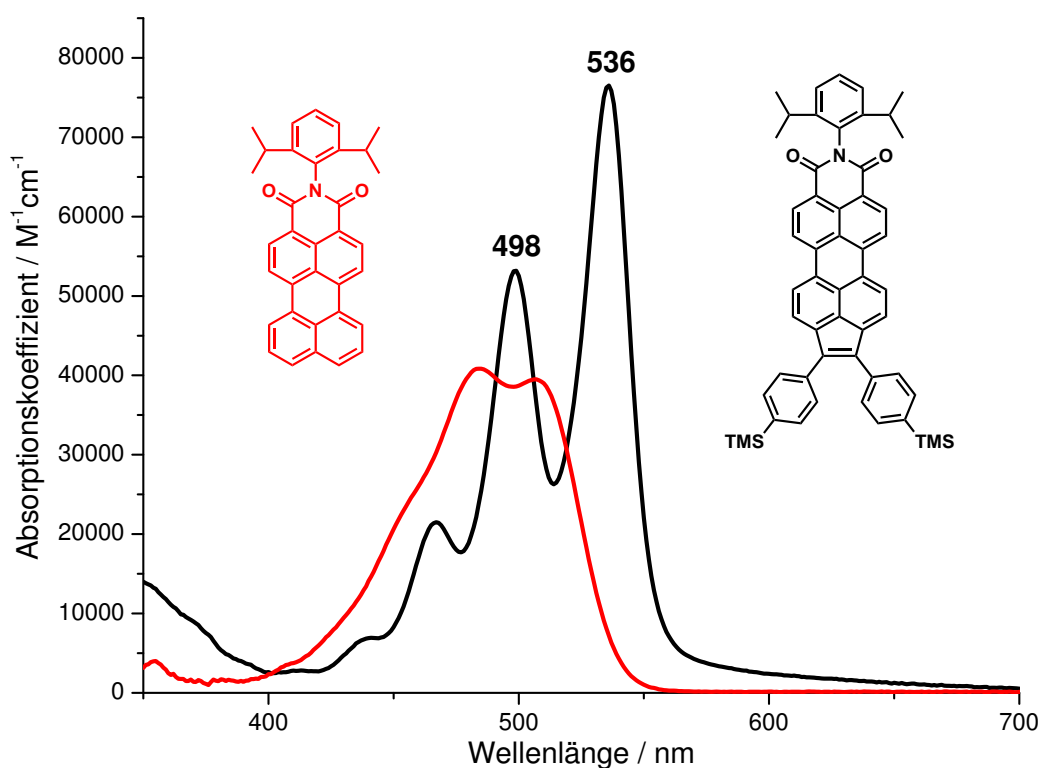


Abbildung 4.5: Absorptionsspektren des Bis-(*p*-trimethylsilylphenyl)-cyclopentaperylenmonoimids **121** (schwarz) und des PMIs (rot) in Chloroform

Die starke Ähnlichkeit der Absorptionsspektren zu bekannten Perylentetracarbonsäurediimiden lässt sich anhand der in Tabelle 4.1 gezeigten Grenzorbtalberechnungen nachvollziehen. Man erkennt sowohl im HOMO als auch im LUMO des Diphenylcyclopenta-PMIs die Lokalisation der Molekülorbitale im Perylen-Grundkörper, in direkter Analogie zu den entsprechenden PDI-MOs (**32**). Die zusätzlichen Phenylsubstituenten von **120** sind hierbei nahezu unbeteiligt. Gleichsame Ergebnisse werden für das Bis-trimethylsilyl-Derivat **121** erhalten. Dagegen zeigen die Berechnungen am Bis-thiophenylcyclopenta-PMI **124** einen deutlichen Ladungstransfer beim Übergang vom HOMO ins LUMO an, was in Anlehnung an bekannte Donor-Akzeptor-Systeme eine stärkere bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden erwarten lässt.

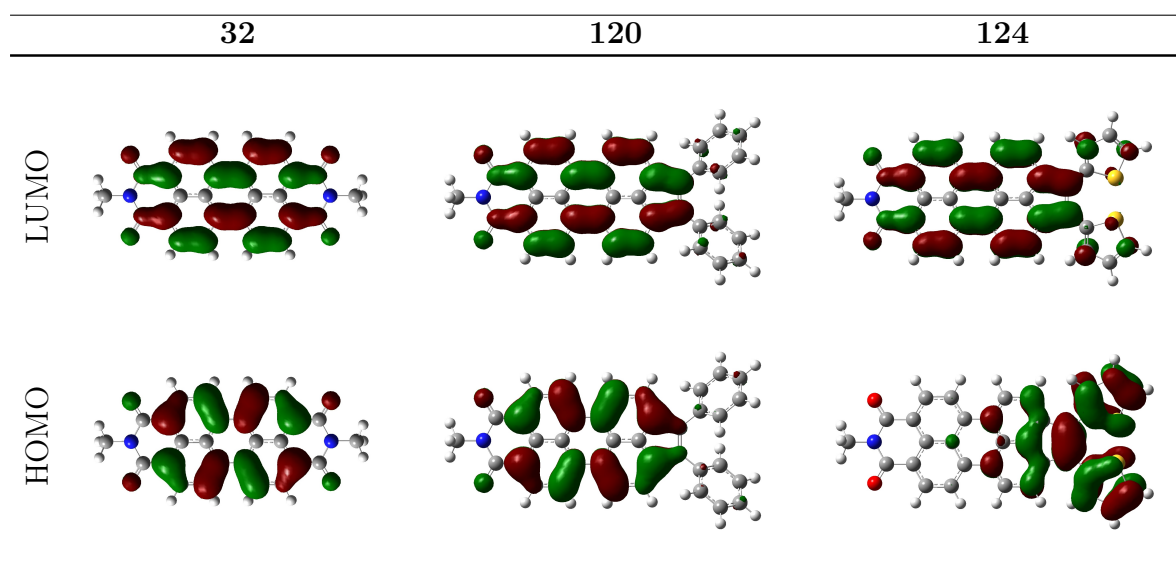


Tabelle 4.1: Berechnete Molekülorbitale der pentanellierten Perylenmonoimid-Derivate im Vergleich zum Perylendiimid (GAUSSIAN 03W, AM1)^[11]

Entgegen den Erwartungen besitzt das durch Pentanellierung mit Bis-3-thiophenylacetylen entstandene Cyclopentaperylenmonoimid **125** ein zum Trimethylsilylphenyl-substituierten Derivat **121** weitgehend identisches Absorptionsspektrum mit $\lambda_{max} = 535$ nm. Ein Grund hierfür könnte zunächst in der schlechten Konjugation der Thiophenylgruppen zum π -System bei Substitution in 3-Position liegen. Für das analog erhaltene Isomer **124**, welches eine bessere Einbindung der Elektronen des Schwefels bietet, wird allerdings trotz des Donor-Akzeptor-Charakters der Verbindung nur eine geringfügige zusätzliche bathochrome Verschiebung von 5 nm beobachtet (Abbildung 4.6). Die Extinktionskoeffizienten bleiben in allen Fällen nahezu unverändert.

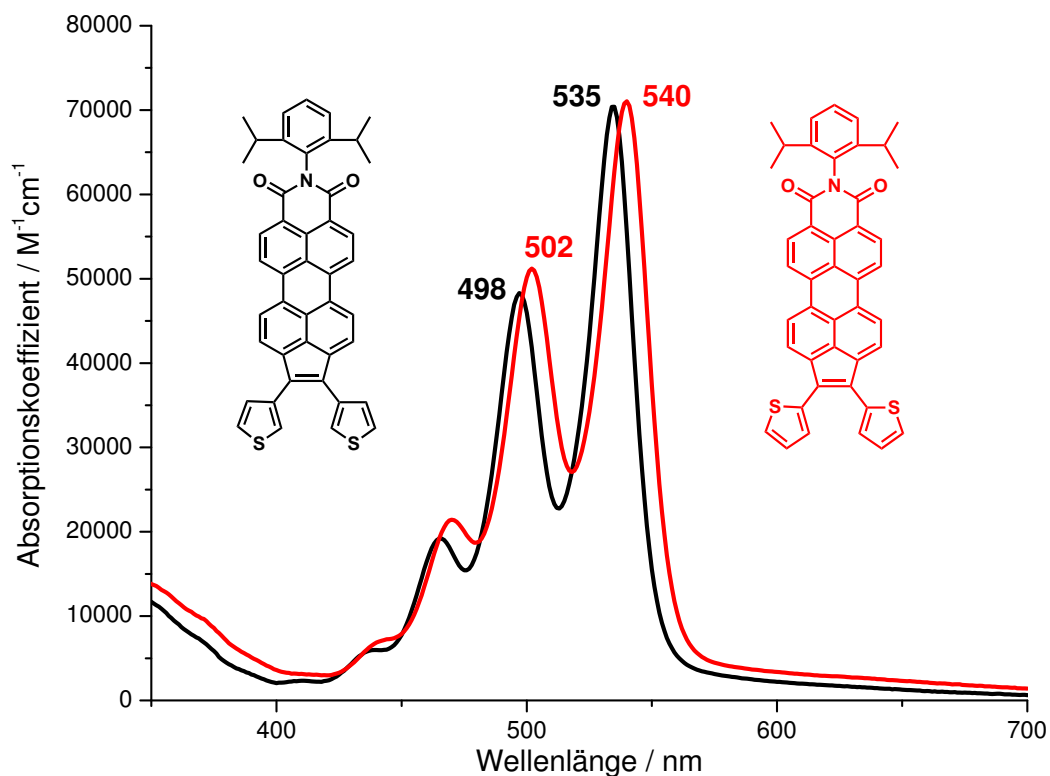


Abbildung 4.6: Absorptionsspektren des Bis-(3-thiophenyl)-cyclopentaperylenmonoimids **125** (schwarz) und des Bis-(2-thiophenyl)-cyclopentaperylenmonoimids **124** (rot) in Chloroform

Entsprechend den bereits in Kapitel 3.2 beschriebenen bathochromen Effekten bei der Einführung aromatisch substituierter Cyclopentadien-Einheiten zeigen auch die Ergebnisse der PMI-Derivate einen starken Einfluss einer Pentanellierung mit Phenyl- bzw. Thiophenylgruppen auf die optischen Eigenschaften. Die Art des Substituenten hat dabei auch in diesem Fall nur einen untergeordneten Effekt. Aus diesem Grund ist für ein Pyridinyl-substituiertes Cyclopentaperylenmonoimid **126** ebenfalls ein vergleichbares Spektrum zu erwarten. Tatsächlich zeigt das aus der Reaktion des 9-Brom-PMIs mit Bis-(3-pyridinyl)acetylen erhaltene Produkt jedoch ein dem Perylenmonoimid ähnliches Absorptionsverhalten (Abbildung 4.7). Zusätzliche Messungen bei niedrigeren Konzentrationen erbringen das gleiche Ergebnis, eine Signalverbreiterung auf Grund von Löslichkeits- bzw. Aggregationseffekten kann daher ausgeschlossen werden. Somit zeigen die optischen Eigenschaften in diesem Fall keine charakteristischen Anzeichen der Ausbildung eines Fünfrings. Zusammen mit den bereits beschriebenen Ergebnissen der Massenspektrometrie wird hierdurch die erste Annahme der Bildung des uncyclisierten Vinylderivates **127** bestätigt.

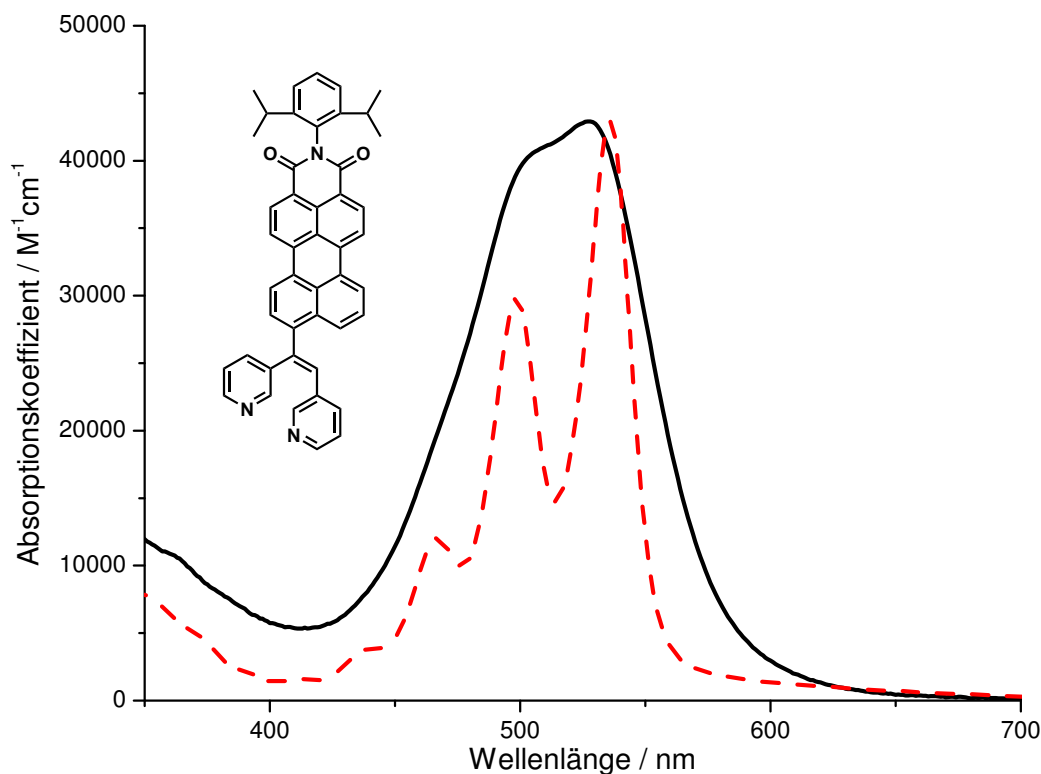


Abbildung 4.7: Experimentelles (schwarz) und erwartetes (rot gestrichelt) Absorptionsspektrum des Anellierungsproduktes **127** unter Verwendung von Bis-(3-pyridinyl)-acetylen (in Chloroform)

4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte die Anwendbarkeit der Palladium-katalysierten Pentanellierung auf *peri*-funktionalisierte Perylenmonoimid-Derivate gezeigt werden. Sowohl die Umsetzungen mit Diphenyl- wie auch mit Dithiophenylacetylenen lieferten dabei das entsprechende Produkt in guten Ausbeuten. Teilweise lagen diese sogar höher als bei der Pentanellierung des Perylens selbst (Kapitel 3.1.1). Die erfolgreiche Synthese des Bis-(*p*-trimethylsilylphenyl)-Cyclopentaperylenmonoimids **121** bietet nach Substitution der Trimethylsilylgruppen die Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung. Das Pyridinyl-substituierte Analogon konnte dagegen in diesem Fall auf dem beschriebenen Syntheseweg nicht erhalten werden. Dabei deutet sich an, dass bei der Anellierung des Perylenmonoimids zwei gegenläufige Effekte eine Rolle spielen: Während die relativ gute Löslichkeit bedingt durch die Diisopropylphenyl-Gruppe die Reaktivität erhöht und die Reaktionszeit erniedrigt, senkt der elektronenarme Charakter des PMI die Reaktivität wieder ab. Die relativ hohen Elektronendichten des Diphenylacetylen und des Dithiophenylacetylen können letzteres ausgleichen, es werden allerdings nicht die guten Ausbeuten erzielt wie z.B. beim Brompyren. Das Dipyridinylacetylen kann die Elektronenarmut nicht kompensieren und die Anellierung erfolgt nicht. Die Beobach-

tungen der niedrigen Ausbeuten bei den Pentanellierungen der PAKs mit elektronenarmen Pyridinylderivaten in Kapitel 3.1.3 werden somit durch die Ergebnisse aus den Pentanellierungsversuchen am PMI bestätigt.

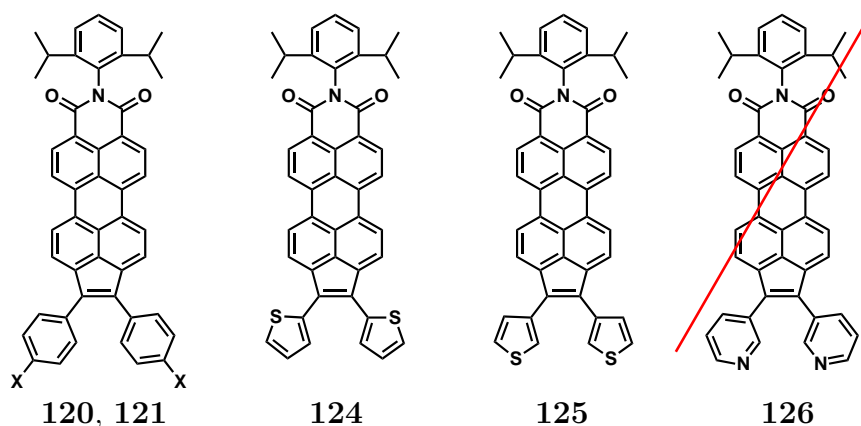


Abbildung 4.8: Erhaltene Cyclopenta-PMIs (**121**, **124**, **125**) und unzugängliches Pyridinylderivat **126**.

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften zeigen zunächst die auch in Kapitel 3.2.5 beschriebene bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden durch die Anellierung des aromatischen Systems, welche in diesem Fall bei etwa 30 nm liegt. Weiterhin erkennt man eine Veränderung der Spektren hin zu definierteren Feinstrukturen. So weisen die Cyclopenta-Perylenmonoimide deutliche Ähnlichkeiten zu den Absorptionseigenschaften der Perylendiimide auf. Fluoreszenzemissionen werden allerdings wie auch bei den in Kapitel 3 beschriebenen pentanellierten PAKs nicht beobachtet.

4.4 Literaturverzeichnis

- [1] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3814–3826.
- [2] S. Becker, A. Böhm, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2000**, *6*, 3984–3990.
- [3] Z. Liu, C. Li, M. Wagner, Y. Avlasevich, A. Herrmann, K. Müllen, *Chemical Communications* **2008**, 5028-5030.
- [4] H. Quante, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1323–1325.

- [5] F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 3959–3967.
- [6] S. Müller, K. Müllen, *Chemical Communications* **2005**, 4045–4046.
- [7] J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2004**.
- [8] H. Wonneberger, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2012**.
- [9] Z. Novák, P. Nemes, A. Kotschy, *Organic Letters* **2004**, *6*, 4917–4920.
- [10] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9068–9093.
- [11] M. J. Frisch et al. , Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.

5 Bay-Erweiterung von Perylentetracarbonsäurediimiden

Die Synthese der bislang bekannten Coronendiimide durch Ulrike Rohr und Sibylle Müller ermöglichte bereits Einblicke in die optischen Eigenschaften und das Phasenverhalten dieser Substanzklasse.^[1-4] Die Darstellung eines im π -Gerüst unsubstituierten Coronendiimids **59** konnte bis zu diesem Zeitpunkt allerdings nicht realisiert werden. Insbesondere diese Verbindung bietet jedoch im Gegensatz zu den alkylierten Derivaten (**40**) vielfältige weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten an den freien Kernpositionen.

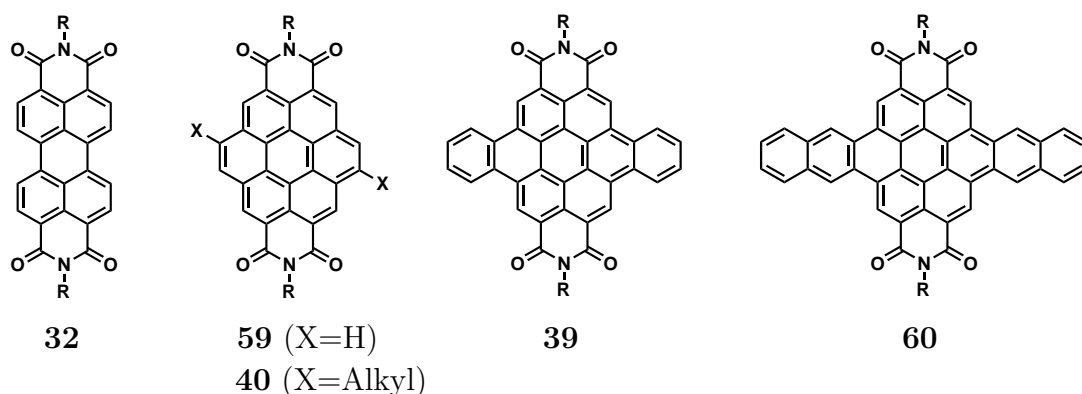


Abbildung 5.1: Entlang der kurzen Molekülachse erweiterte Perylen- und Coronentetracarbonsäurediimide (R: Aryl, Alkyl)

Weiterführend bietet es ohne einen störenden Substituenteneinfluss ein besseres Verständnis der Änderung der chemischen, optischen und Packungseigenschaften der Diimidchromophore bei Erweiterung des π -Systems entlang der kurzen Achse. Neben dem bekannten Dibenzoc-DI **39**^[3] wird außerdem die Synthese des Dinaphtho-CDIs **60** als bislang größter Vertreter der Klasse der Coronendiimide vorgestellt. Die Aufnahme und der Vergleich der optischen Eigenschaften der hier vorgestellten Verbindungen bieten die Möglichkeit zur Untersuchung des Einflusses der Erweiterung des aromatischen Systems entlang der kurzen Molekülachse. In Analogie zu den Homologen der Perylentetracarbonsäurediimid-Derivate^[5,6] wird auf den folgenden Seiten die vollständige Reihe der Coronendiimide vorgestellt.

5.1 Diels-Alder-Reaktionen am reduzierten PDI

Abgesehen von den literaturbekannten Synthesen des reinen Coronens^[7-9] gab es bereits zuvor Versuche zur Darstellung des unsubstituierten Coronendiimids **59**, welches ausgehend vom entsprechenden Diethinyl-PDI durch Cyclisierung mit DBU erhalten werden sollte.^[4] Doch obwohl diese Vorschrift bei der Darstellung der Alkyl-CDIs (**40**) erfolgreich angewendet werden konnte, wurde die Bildung des hier beschriebenen Produkts **59** auf diese Weise nicht erzielt.^[4] Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst der direkte Aufbau des Coronensystems mittels einer beidseitigen Diels-Alder-Reaktion analog der von Bock et al. beschriebenen Coronensynthese untersucht.^[10] Das hierfür zu verwendende Perylendiimid besitzt allerdings einen zu elektronegativen Charakter und reagiert im vorliegenden Fall nur einseitig zum Benzoperylendiimid.^[11] Als Ausgangsmaterial soll daher das elektronenreichere Diamin **130** dienen, welches durch Reduktion aus dem PDI gewonnen wird. Die nachfolgende Umsetzung mit entsprechenden Dienophilen soll analog zu Reaktionen an vergleichbaren Perylenderivaten durchgeführt werden.^[10] Durch abschließende Oxidation der Amingruppen würde schließlich das gewünschte Produkt erhalten. (Abbildung 5.2)

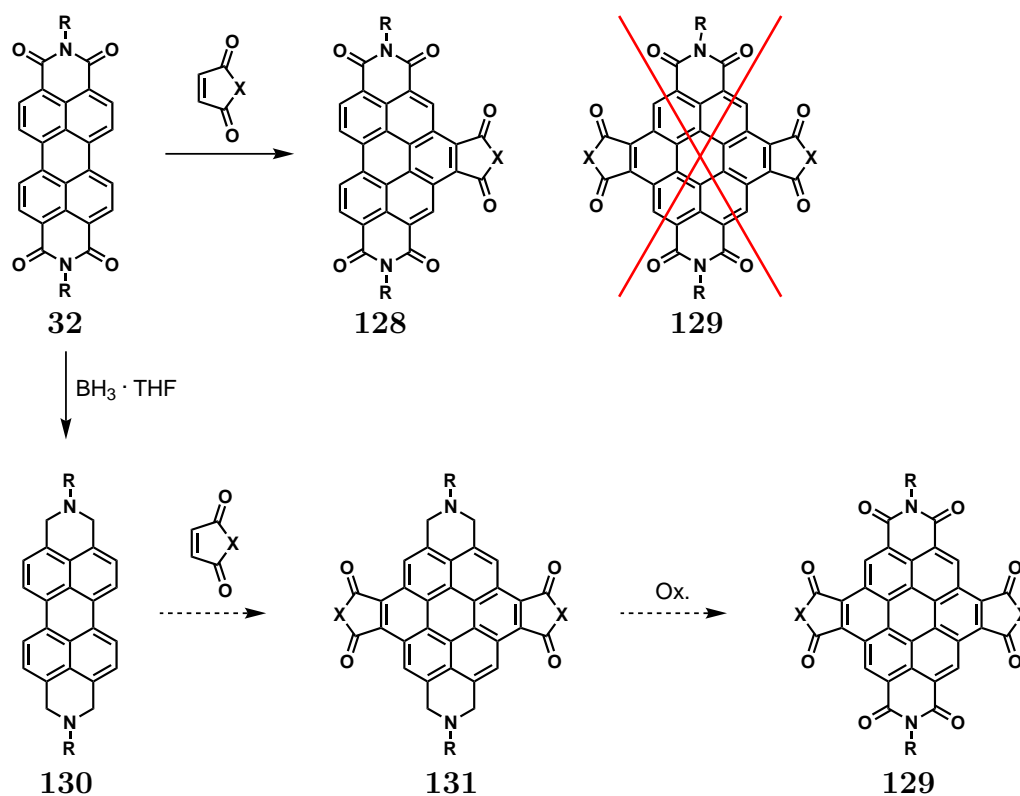


Abbildung 5.2: Diels-Alder-Reaktionen am PDI **32** und reduziertem PDI **130** (X = O, N-Me, N-C₆H₁₁, N-Bz, R = 2,6-Diisopropylphenyl)

5.1.1 Synthese des 1,3,8,10-Tetrahydro-2,9-diazadibenzo[*cd,lm*]perylens (**130**)

Die Reduktion des Perylendiimids erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von Heribert Quante zur Darstellung des verwandten 1,6,7,12-Tetra-(*tert*-butylphenoxy)-perylens.^[12] Hierzu wird das Edukt in trockenem THF mit einer BH₃-THF-Lösung versetzt und refluxiert. Zur Aufrechterhaltung der Reaktion wird alle zwölf Stunden zusätzliches Boran in THF zugetropft. Nach etwa sieben Tagen zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Diimids, und man erhält das Diamin **130** nach Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 84 %. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts belegt die vollständige Reduktion der Imidfunktionen in Form der charakteristischen Signale der neuen CH₂-Gruppen (C) bei 4.50 ppm (Abbildung 5.3). Die Kernprotonen an der Position A können deutlich als Dublett bei 8.06 ppm identifiziert werden. Deren Kopplungspartner B absorbieren zusammen mit den insgesamt sechs aromatischen Signalen der Diisopropylphenyle als Multiplett zwischen 7.20 und 7.05 ppm. Der elektronenreichere Charakter der reduzierten Verbindung im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist anhand der chemischen Verschiebungen zu erkennen. Während die den Positionen A und B entsprechenden Protonen des Perylendiimids **32** bei ca. 8.5 ppm absorbieren, findet sich der aromatische Teil des Spektrums des Diamins **130** bei deutlich höherem Feld.

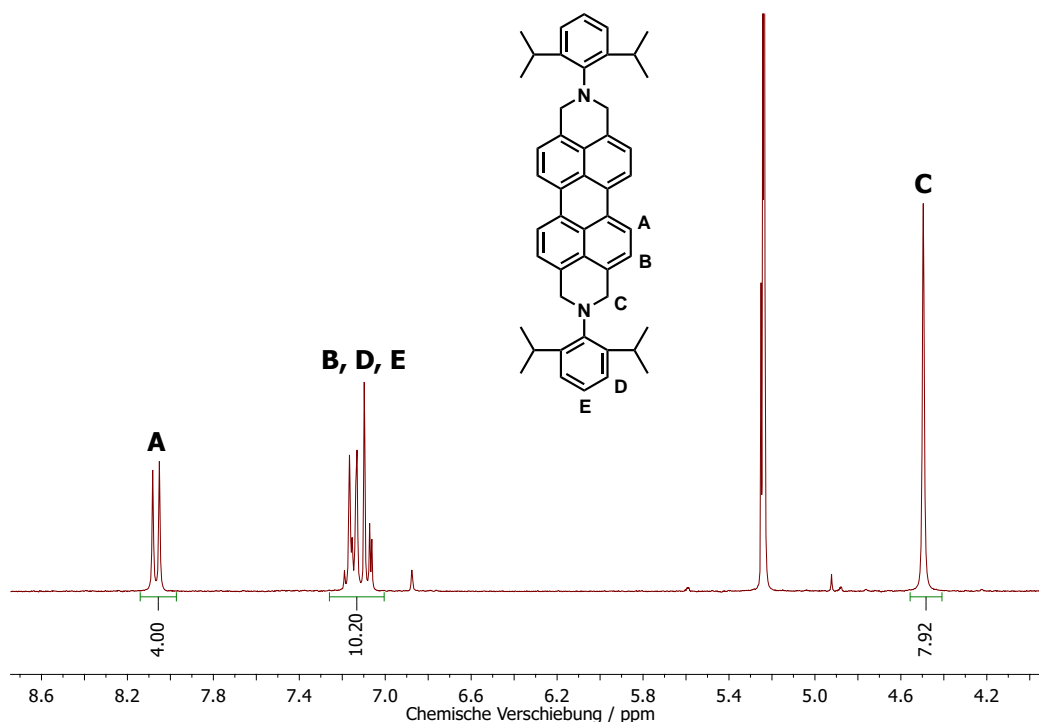


Abbildung 5.3: ¹H-NMR-Spektrum des Diamins **130** (CD₂Cl₂, RT, 250 MHz)

5.1.2 Syntheseveruche der 1,3,8,10-Tetrahydro-2,9-diaza-dibenzo[bc,kl]coronene 129

Für den gewünschten Aufbau des Coronen-Grundgerüsts wurde versucht, das erhaltene reduzierte PDI **130** im nächsten Schritt in einer doppelten Diels-Alder-Reaktion umzusetzen. Als Dienophile dienten Maleinsäureanhydrid, *N*-Methylmaleimid, *N*-Cyclohexylmaleimid und *N*-Benzylmaleimid. Das Anhydrid bietet hierbei den Vorteil einer einfachen Decarboxylierung in einem zweiten Reaktionsschritt. Durch die Imidderivate können dagegen auf einfachem Weg löslichkeitssteigernde Substituenten (Cyclohexyl- und Benzylgruppen) eingeführt werden. In Anlehnung an vergleichbare literaturbekannte Reaktionen wurden die Versuche in Nitrobenzol und Xylol durchgeführt.^[7,13] Die Siedepunkte der Lösungsmittel von 211 °C zw. 144 °C sollen zudem die Durchführungen bei den allgemein für Diels-Alder-Additionen notwendigen hohen Reaktionstemperaturen ermöglichen. Alle Versuche wurden außerdem sowohl mit als auch ohne Zusatz von Chloranil durchgeführt, welches üblicherweise als Oxidationsmittel zur Wiederherstellung des aromatischen Systems genutzt wird,^[14] hier allerdings eine frühzeitige Oxidation des Diamins herbeiführen kann.

Tatsächlich zeigt sich bei der Verwendung von Chloranil keine Bildung eines definierten Produktes, während das Ausgangsmaterial jedoch nach kurzer Zeit umgesetzt wird. Ebenso beobachtet man bei der Reaktionsführung in Nitrobenzol unabhängig von der gewählten Temperatur und des Dienophils eine Zersetzung innerhalb weniger Stunden. Einzig das *N*-Benzylmaleimid zeigt bei der Reaktion in Xylol Spuren

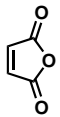
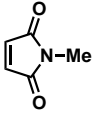
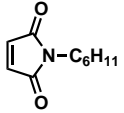
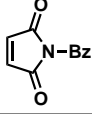
	Nitrobenzol 100 °C / 150 °C / 200 °C	Xylol 100 °C / 150 °C
	Zersetzung	1-3 h: >90 % Edukt keine Bildung def. Produkte Über Nacht: Zersetzung
	Zersetzung	1-3 h: >90 % Edukt keine Bildung def. Produkte Temperaturerhöhung beschleunigt Zersetzung
	Zersetzung	1-3 h: >90 % Edukt keine Bildung def. Produkte Temperaturerhöhung beschleunigt Zersetzung
	Zersetzung	1-3 h: >90 % Edukt 18 h: Spuren an 131 (laut MALDI-Tof-Messung)

Tabelle 5.1: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktionen am reduzierten PDI **130**.

zweier Verbindungen, deren Molekulargewichte laut MALDI-Tof-Messung dem zu erwartenden einfachen und zweifachen Anellierungsprodukt entsprechen (Tabelle 5.1). Die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigt allerdings auch hier eine Zersetzung zu mehr als 95 % an. Auf eine weitere Aufreinigung und Isolation der Produkte wurde daher verzichtet. Das Diamin **130** zeigt sich als Edukt für eine Diels-Alder-Reaktion bei den gewählten Bedingungen als nicht ausreichend stabil.

5.2 Synthese der Coronendiimide aus bay-funktionalisiertem PDI

Als Alternative zur direkten Hexanellierung des Tetrahydro-diazadibenzoperylens **130** über Diels-Alder-Reaktionen soll die Vergrößerung des π -Systems zum Coronendiimid **59** an dieser Stelle ausgehend von bedeutend stabileren Derivaten des Perylendiimids versucht werden. Bereits zuvor konnten gute Erfolge bei der bay-Funktionalisierung durch Reaktionen am Dibrom-PDI erzielt werden. Denkbar wären in diesem Fall eine direkte Palladium-katalysierte Anellierung entsprechend den bereits in Kapitel 3 und 4 vorgestellten Reaktionen unter Verwendung geeigneter Acetylene mit leicht zu entfernenden Substituenten. Eine zweite Möglichkeit besteht in einer Sonogashira-Reaktion mit terminalen Alkinen und anschließender Cyclisierung entsprechend den Synthesen der bekannten 3,9-Dialkylcoronendiimide (**40**).^[1] Auch hier gilt es, Substituenten zu finden, welche zunächst eine effiziente Ringschlussreaktion ermöglichen und weiterhin selektiv abgespalten werden können.

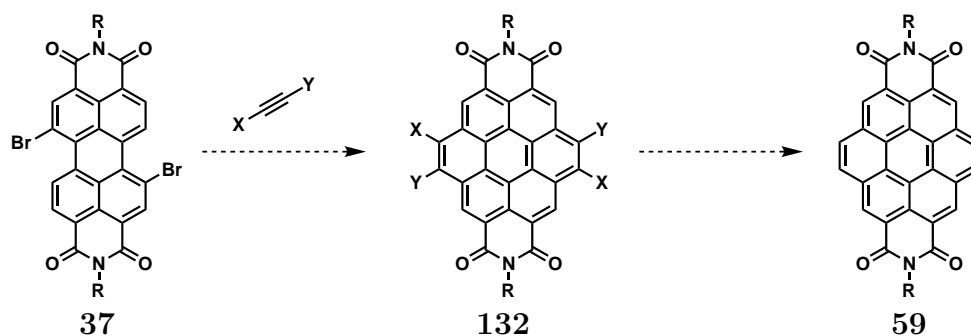


Abbildung 5.4: Geplantes Vorgehen zur Synthese des CDIs **59** aus Perylendiimid-Derivaten (R: Aryl, Alkyl; X, Y: H oder Abgangsgruppe)

5.2.1 Darstellung der 1-Brom- und 1,7-Dibrom-PDI-Vorstufen

Für sämtliche nachfolgenden Reaktionen werden verschiedene Derivate des 1-Brom- bzw. 1,7-Dibrom-PDI als Ausgangsmaterialien verwendet. Die Synthese des *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibrom-PDI (**37a**) erfolgt aus dem entsprechenden Dibrom-PDA durch Imidisierung mit 2,6-Diisopropylanilin in Propionsäure bei 160 °C. Bei der analogen Umsetzung mit Alkylaminen kommt es allerdings verstärkt zu Debromierungsreaktionen, welche die Ausbeute stark reduzieren. Es hat sich daher für die Darstellung der übrigen bromierten Perylendiimide **37b** und **37c** als zweckmäßiger erwiesen, die Imidisierung am unfunctionalisierten PDA **134** durchzuführen und das so erhaltene PDI **32b** bzw. **32c** anschließend in Chloroform mit elementarem Brom umzusetzen. Die Nachteile des zusätzlichen Syntheseschrittes werden durch eine höhere Gesamtausbeute und eine vereinfachte Aufarbeitung ausgeglichen. Zudem kann durch Variation der Reaktionszeit jeweils entweder das Mono- oder das Dibrom-PDI selektiv erhalten werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle hier aufgeführten zweifach bromierten Perylendiimide aus einer Mischung des 1,7- und des 1,6-Dibrom-PDIs (ca. 95:5 nach NMR) bestehen. Da jedoch beide Isomere als Ausgangsmaterialien für die vorgestellten Synthesen dienen, wird auf eine Separation

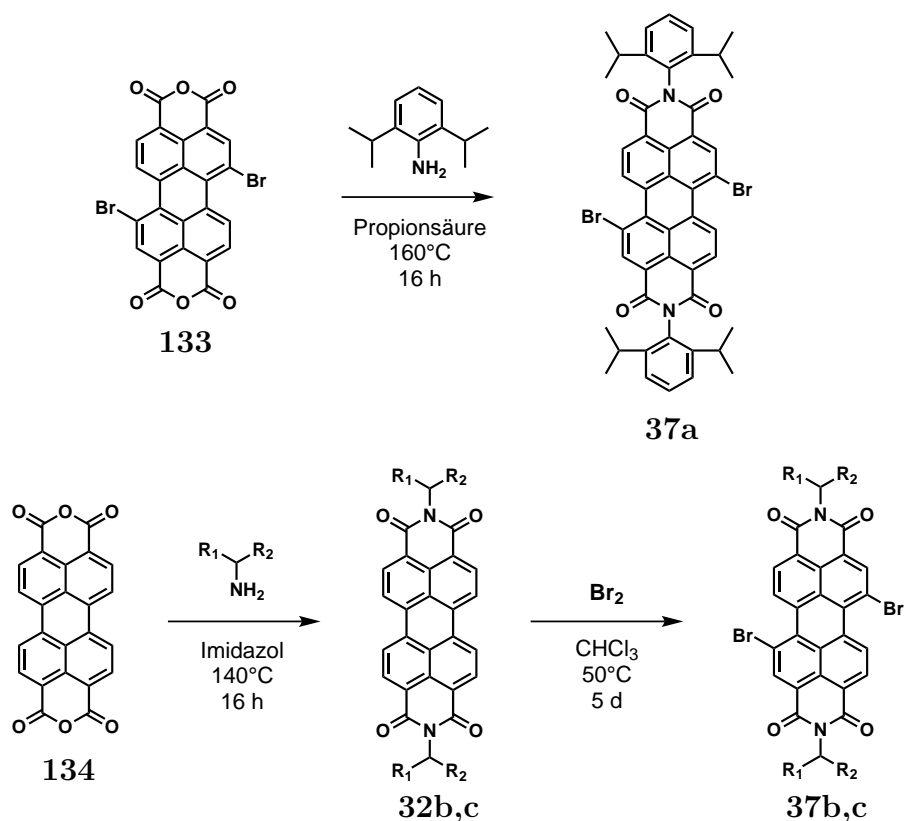


Abbildung 5.5: Synthese der 1,7-Dibrom-PDIs (R₁: Methyl, Heptyl; R₂: Hexyl, Heptyl)

verzichtet und die erhaltene Mischung eingesetzt. Im Folgenden wird diese vereinfacht als 1,7-Dibrom-PDI bezeichnet.

5.2.2 Versuche zur Hexanellierung des 1,7-Dibrom-PDIs

Bereits in den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass Anellierungsreaktionen einen einfachen und direkten Zugang zu größeren π -Systemen darstellen. Die Größe des angefügten Ringes richtet sich dabei in erster Linie nach den räumlichen Begebenheiten des zu anellierenden Aromaten. Das Perylendiimid (**32**) bietet dabei in den *bay*-Positionen ideale Voraussetzungen zur Ausbildung weiterer benzoider Strukturen. Die Verwendung eines Acetylen mit nachträglich leicht entfernbaren (Schutz)Gruppen sollte weiterhin zu unsubstituierten Produkten führen. Zur Darstellung des Coronendiimids **59a** wurde daher zunächst eine Palladium-katalysierte Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen versucht. Entsprechend den Synthesen der Cyclopenta-PMIs (Kapitel 4) sollte somit eine beidseitige Anellierung des verwendeten Dibrom-PDIs in nur einem Schritt möglich sein. Die anschließende Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen ergäbe dann das gewünschte CDI **59a** (Abbildung 5.6). Alternativ könnte auch eine weiterführende Funktionalisierung durch einen Trimethylsilyl-Halogen-Austausch erfolgen.

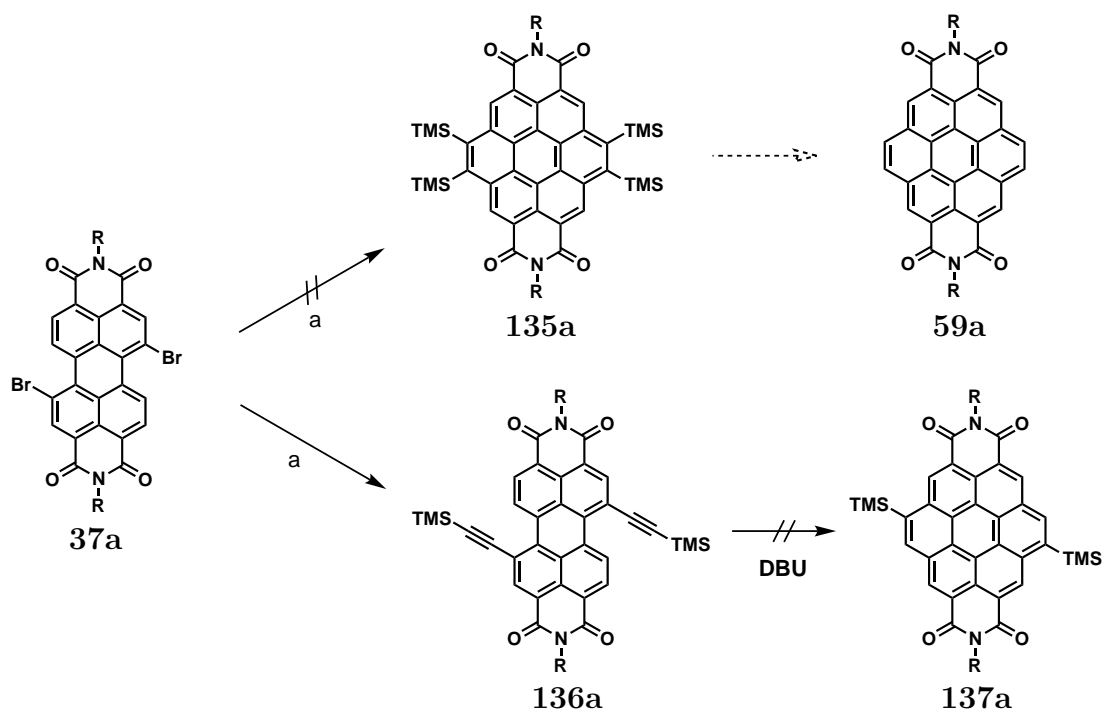


Abbildung 5.6: Versuch der Palladium-katalysierten Hexanellierung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen am Dibrom-PDI (a: R = 2,6-Diisopropylphenyl)

Die Umsetzung wurde nach der allgemeinen Vorschrift zur Palladium-katalysierten Anellierung mit 2,4 Äquivalenten Bistrimethylsilylacetylen in Toluol unter Zusatz von Acetonitril, Triethylamin, Pd(dba)₂ und P(*o*-tol)₃ durchgeführt. Nach 16 Stunden Reaktionszeit zeigt die Reaktionskontrolle mittels DC zwar die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials, jedoch erhält man statt des erwarteten CDI **135a** nur das aus Abspaltung einer Trimethylsilyl-Gruppe und subsequenter Sonogashira-Reaktion resultierende Bis-(trimethylsilylethynyl)-PDI **136a**. Versuche zur nachträglichen Cyclisierung derartiger Verbindungen mittels DBU entsprechend der Darstellung der dialkylsubstituierten CDIs wurden bereits von Ulrike Rohr berichtet^[4] und waren auch im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich.

5.2.3 Synthese des unsubstituierten Coronendiimids

Nicht zuletzt auf Grund der einfachen Handhabbarkeit der Trimethylsilyl-Gruppen erscheint die Verwendung des Bis-(trimethylsilylethynyl)-PDI **136a** als Schlüsselverbindung für weitere Syntheserversuche dennoch sinnvoll. Das entsprechende *N,N'*-Diisopropylphenyl-Derivat wird daher in einer gezielten Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen unter Zusatz von Pd(PPh₃)₄ und CuI in THF und Triethylamin (1:1) bei 60 °C ausgehend vom 1,7-Dibrom-PDI **37a** dargestellt. Man erhält das Bis-(trimethylsilylethynyl)-PDI **136a** dabei in einer Ausbeute von 74 %. Die analoge Darstellung des *N,N'*-Heptyloctyl-substituierten Derivates **136b** gelingt sogar zu 89 %. Bemerkenswerterweise ist bereits an diesem Punkt zu einem geringen Anteil die Bildung eines zusätzlichen gelben Produktes zu beobachten, was zumindest auf eine halbseitige Cyclisierung schließen lässt und im Falle der Synthese des *N,N'*-bis-(diisopropylphenyl)-1,7-bis-(trimethylsilylethynyl)-PDI **136a** in einer Ausbeute von 6 % zur Charakterisierung erhalten werden kann (Abbildung 5.7). Die Massenspektrometrie zeigt dabei den Verlust einer Trimethylsilyl-Gruppe an. Im ¹H-NMR-Spektrum wird deutlich, dass es sich nicht nur um eine einfache Schutzgruppenabspaltung

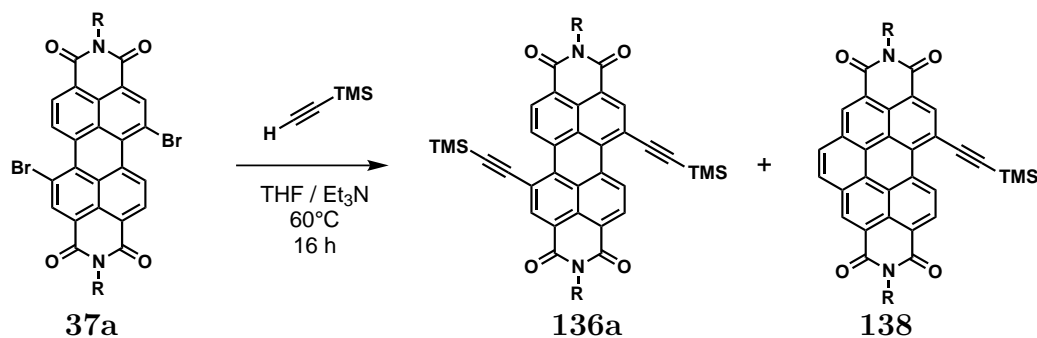


Abbildung 5.7: Sonogashira-Kupplung der Dibrom-PDIs mit Trimethylsilyl-acetylen (R = 2,6-Diisopropylphenyl)

handelt, sondern tatsächlich das Benzo-PDI **138** vorliegt. Man erkennt in Abbildung 5.8 das hierbei nur aus den zwei Protonen A und B bestehende AB-System mit zwei Dubletts bei 11.40 und 9.19 ppm. Die drei übrigen, ortho zur Imid-Gruppe stehenden Protonen finden sich als Singulett bei 9.60 (F und G) und 9.39 ppm (C). Die für die Cyclisierung charakteristischen Positionen D und E können auf Grund ihrer nahezu identischen chemischen Umgebung den zwei direkt benachbarten Dubletts bei 8.92 und 8.93 ppm zugeordnet werden. Weiterhin beobachtet man die bekannten Signale der zwei Diisopropylphenyl-Gruppen im aromatischen und aliphatischen Bereich und das den neun Protonen der verbliebenen Trimethylsilyl-Gruppe entsprechende Singulett bei 0.52 ppm. Eine Förderung der Bildung dieses Nebenprodukts wird weder durch eine Temperaturerhöhung auf Rückflussbedingungen, noch durch längere Reaktionszeiten erreicht. Weiterhin werden keine Anzeichen einer beidseitigen Ringschlussreaktion zum CDI beobachtet.

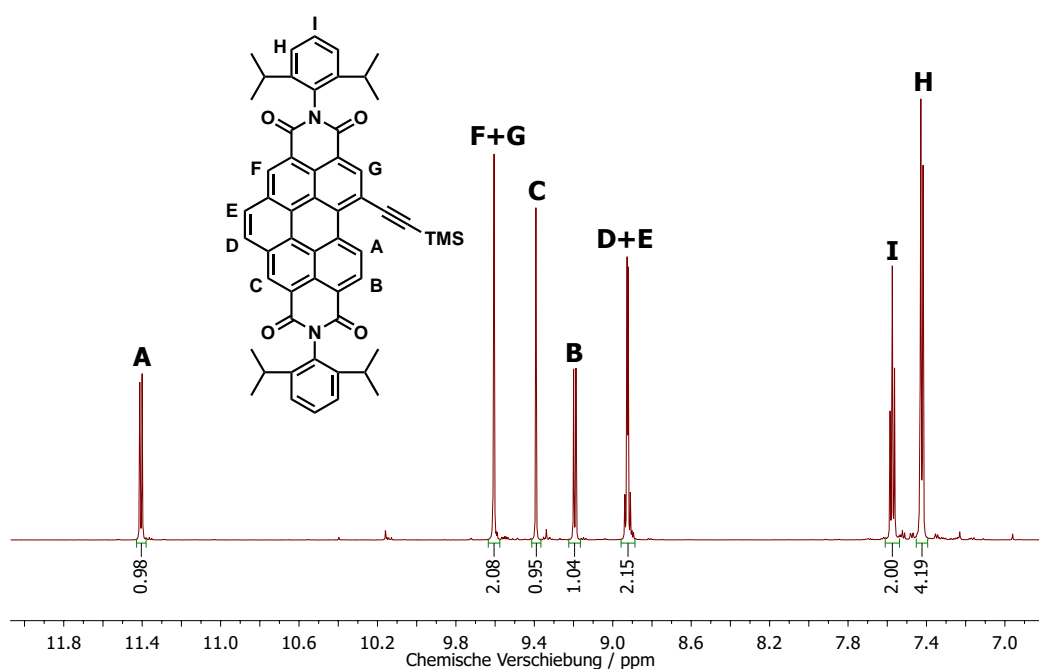


Abbildung 5.8: ^1H -NMR-Spektrum des Benzo-PDI **138** (CD_2Cl_2 , RT, 700 MHz)

Auf der Suche nach alternativen Methoden zur Cyclisierung derartiger Trimethylsilylethynyl-Verbindungen erbrachte schließlich der Einsatz von PtCl_2 den gewünschten Erfolg. Diese bereits von J. Storch et al. veröffentlichte Vorschrift zur Darstellung von Benzo[*c*]phenanthrenen sieht eine Reaktion des Edukts mit PtCl_2 in Toluol bei 90 °C vor.^[15] Die hierzu durchgeführten Optimierungsversuche bei Temperaturen zwischen 60 °C und 111 °C unter Verwendung des

Bis-(trimethylsilylethynyl)-PDIs **136a** zeigen, dass die berichteten Originalbedingungen auch für die Synthese des CDI die besten Ausbeuten erbringen. Einzig die Reaktionszeit muss von 20 h auf 7 Tage erhöht werden. Da das zuvor beschriebene Benzo-PDI-Nebenprodukt **138** hierbei ebenfalls als Ausgangsmaterial dienen kann, ist dessen Abtrennung nicht mehr notwendig. Man erhält nach vollständiger Umsetzung auf diesem Weg 17 % des unsubstituierten CDI **59a**. Der Einsatz der analogen *N,N'*-bis-(heptyloctyl)- und *N,N'*-bis-(methylheptyl)-PDIs erbringt auf die gleiche Weise ähnliche Ausbeuten an **59b** und **59c**. Im letzten Fall kann eine analysenreine Substanz durch säulenchromatographische Aufreinigung bedingt durch die schlechte Löslichkeit allerdings nur zu etwa 10 % der Gesamtausbeute erhalten werden. Zur vollständigen Isolierung sind wiederholte Abtrennungen von Verunreinigungen notwendig. Stattdessen durchgeführte Versuche zur Umkristallisation waren auf Grund der vergleichbaren Aggregationseigenschaften des Eduktes und der Nebenprodukte nicht erfolgreich.

Unter vergleichbaren Bedingungen wurde von Fürstner et al. für ortho-alkinylierte Biphenyle neben Hexanellierungen auch eine Ausbildung von Fluorenylidenen durch 5-exo-Cyclisierung beobachtet.^[16,17] Das bei einer solchen Reaktion mit den hier beschriebenen Perylenderivaten zu erwartende Isomer **139** wurde allerdings nicht gefunden. Ähnliche Pentacyclen in der *bay*-Position sind bislang nur als Pyrrolo- oder Thieno[*hik*]perylendiimid in der Literatur bekannt.^[11,18]

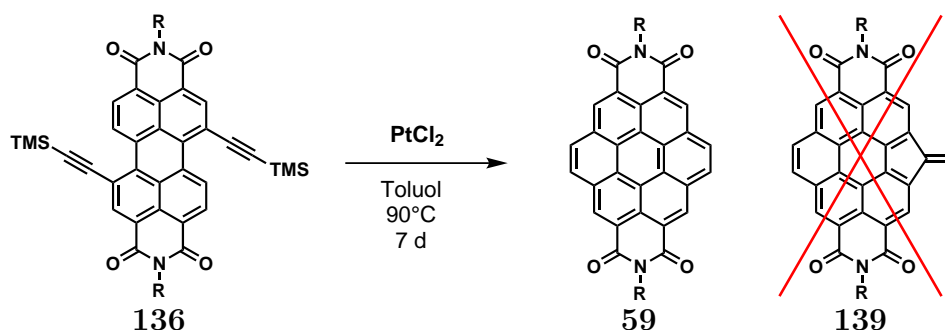


Abbildung 5.9: PtCl₂-katalysierte Cyclisierung der Bis-(trimethylsilylethynyl)-PDIs **136** zum entsprechenden CDI **59** (R = DIPP (a), 1-Heptyloctyl (b), 1-Methylheptyl (c))

Bei der Umsetzung von **136** zeigt die Untersuchung mittels Massenspektrometrie die gewünschte beidseitige Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen. Die anschließende ¹H-NMR-Messung bestätigt die Cyclisierung beider Ethynyl-Substituenten zum Coronendiimid. Die Protonen der durch die Reaktion entstandenen Positionen A erzeugen dabei durch ihre identische Umgebung ein einzelnes Singulettssignal bei 9.23 ppm. Zusammen mit dem zweiten Singulett der vier übrigen Kernprotonen (B) bei 10.10 ppm erkennt man deutlich die hohe Symmetrie des vorliegenden CDIs

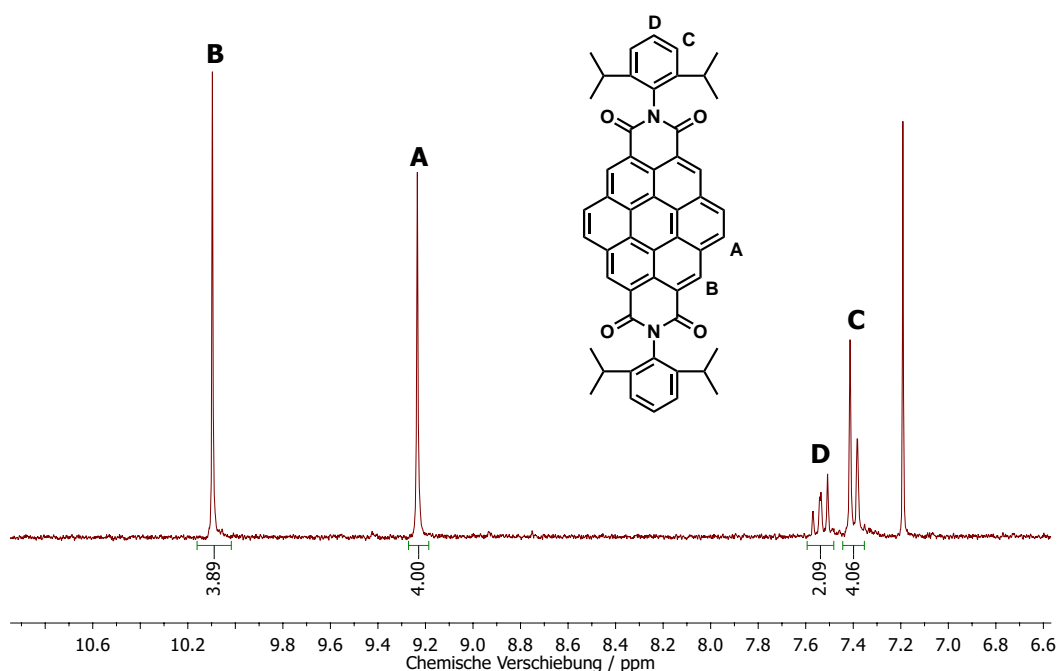


Abbildung 5.10: ^1H -NMR-Spektrum des N,N' -Bis-(Diisopropylphenyl)-CDI **59a** (CDCl_3 , RT, 250 MHz)

(Abbildung 5.10).

Bei geringeren Reaktionszeiten kann jedoch das bereits beschriebene Trimethylsilylethynyl-Benzo-PDI **138** als Zwischenprodukt isoliert werden. Weiterhin ist anzunehmen, dass die Cyclisierung zusammen mit der Trimethylsilyl-Abspaltung in einem Schritt abläuft, da weder entsprechend substituierte CDIs (Ringschluss ohne Abspaltung), noch PDIs mit terminalen Alkinresten (Trimethylsilyl-Abspaltung ohne Ringschluss) als Nebenprodukte gefunden werden.

5.2.4 Synthese der Benzoperylendiimide

Die einseitige *bay*-Vergrößerung des PDI zum Benzo-PDI **142** erfolgt entsprechend der beschriebenen Vorschrift ausgehend vom 1-Brom-PDI **140**. Dieses wird in einer Sonogashira-Reaktion mit einem leichten Überschuss des Trimethylsilylacetyls zum 1-Trimethylsilylethynyl-PDI **141** umgesetzt, welches wiederum mit PtCl_2 cyclisiert wird. Auch in diesem Fall wird keine exocyclische Ringschlussreaktion beobachtet. Durch die geringere Wahrscheinlichkeit für ungewünschte Nebenreaktionen bei der Verwendung des einfach ethynylierten Ausgangsmaterials im Vergleich zur Synthese des CDIs, werden hier größere Ausbeuten von 21 % für **142b** und 25 % für **142c** erzielt.

Zwar werden in der Literatur bereits andere Wege zur Darstellung analoger Benzo-

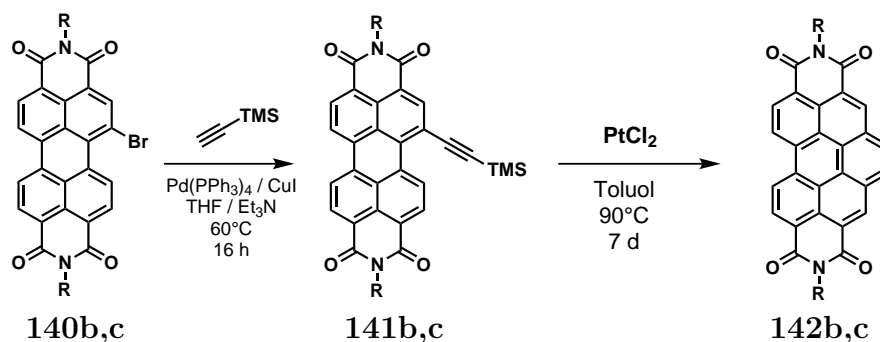


Abbildung 5.11: PtCl_2 -katalysierte Cyclisierung des Trimethylsilylethynyl-PDI **141** zum Benzo-PDI **142** (R = 1-Heptyloctyl (**b**), 1-Methylheptyl (**c**))

perylendiimide beschrieben, jedoch basieren diese auf einer von der Coronensynthese abgeleiteten Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydriden an der *bay*-Position des PDI.^[10,11] Die Elektronenarmut beider Verbindungen führt dabei oft zu geringen Ausbeuten. Zudem sind nachfolgende Reaktionsschritte zur Abspaltung des Anhydrids notwendig, ohne jedoch dabei einen Verlust der Imidgruppen zu riskieren. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nun eine Methode entwickelt werden, mit welcher unter moderaten Reaktionsbedingungen derartige Verbindungen auf direktem Weg erhalten werden können.

5.2.5 Naphthanellierung von Dibrom-PDI

Die Synthese des Dinaphtho-CDI **60a** gelingt in Anlehnung an die bekannte Benzannellierung zum Dibenzo-CDI **39** durch Reaktion des Dibrom-PDIs **37a** mit *in situ* erzeugtem 2,3-Naphthin.^[19,20] Hierzu werden die Edukte zusammen mit $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{P}(o\text{-tol})_3$ und CsF in Toluol und Acetonitril über Nacht umgesetzt. Die Reaktionstemperatur muss in diesem Fall auf Rückflussbedingungen erhöht werden, da es ansonsten zum teilweisen Ausfällen des einfach naphthanellierten Zwischenprodukts kommt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie kann das gewünschte Produkt **60a** in einer Ausbeute von 46 % erhalten werden. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die beschriebene Synthese nur mit 2,6-Diisopropylphenyl-substituierten PDIs erfolgreich verlief. Eine entsprechende Umsetzung des *N,N'*-heptyloctyl-Dibrom-PDI (**37b**) oder des 1-Methylheptyl-Analogons **37c** gelingt nicht. Eine zum Vergleich durchgeführte Benzannellierung zum entsprechenden *N,N'*-(1-heptyloctyl)-dibenzo-CDI ist ebenfalls nicht erfolgreich. Diese Verbindung wurde bislang auf einem anderen Weg dargestellt.^[3] Dennoch konnte mit der Darstellung von **60a** die bislang größte bekannte *bay*-Erweiterung eines Perylendiimids erreicht werden. Während der Anfertigung dieser Arbeit berichteten Li et al. über Versuche zur Synthese entsprechender Anthraceno-CDIs.^[21] Die dabei notwendigen vier Reaktionsschritte ausgehend von bromiertem PDI konnten allerdings nur für eine einseitige Anellierung erfolgreich durchgeführt werden. Einen Nachweis

für die Bildung des im Vergleich zu **60a** um jeweils eine Benzo-Gruppe beidseitig vergrößerten 3,4:9,10-Dianthracenocoronendiimid konnten die Autoren nicht erbringen.

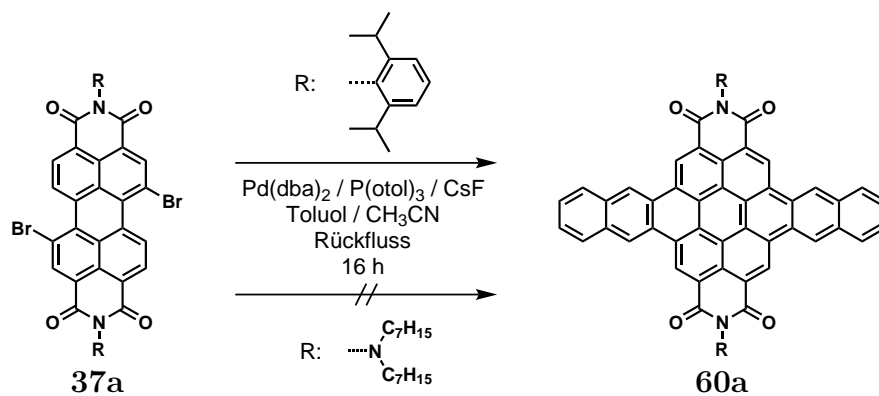


Abbildung 5.12: Naphthanellierung des Dibrom-PDI **37a** zum Dinaphtho-CDI **60a**

5.3 Optische Eigenschaften

5.3.1 Unsubstituierte Coronendiimide

Unter anderem von den Perylendiimiden ist bereits bekannt, dass die Variation der Imidsubstituenten keine nennenswerten Auswirkungen auf die Absorptionseigenschaften in Lösung hat.^[22] Da dies ebenfalls auf die Coronendiimide zutrifft wird auf einen Vergleich der entsprechenden Derivate verzichtet. Auch erkennt man anhand Abbildung 5.13, dass sich das aufgenommene Absorptionsspektrum nur geringfügig von denen der bekannten 1,7-Dialkyl-CDIs unterscheidet.^[3,23]

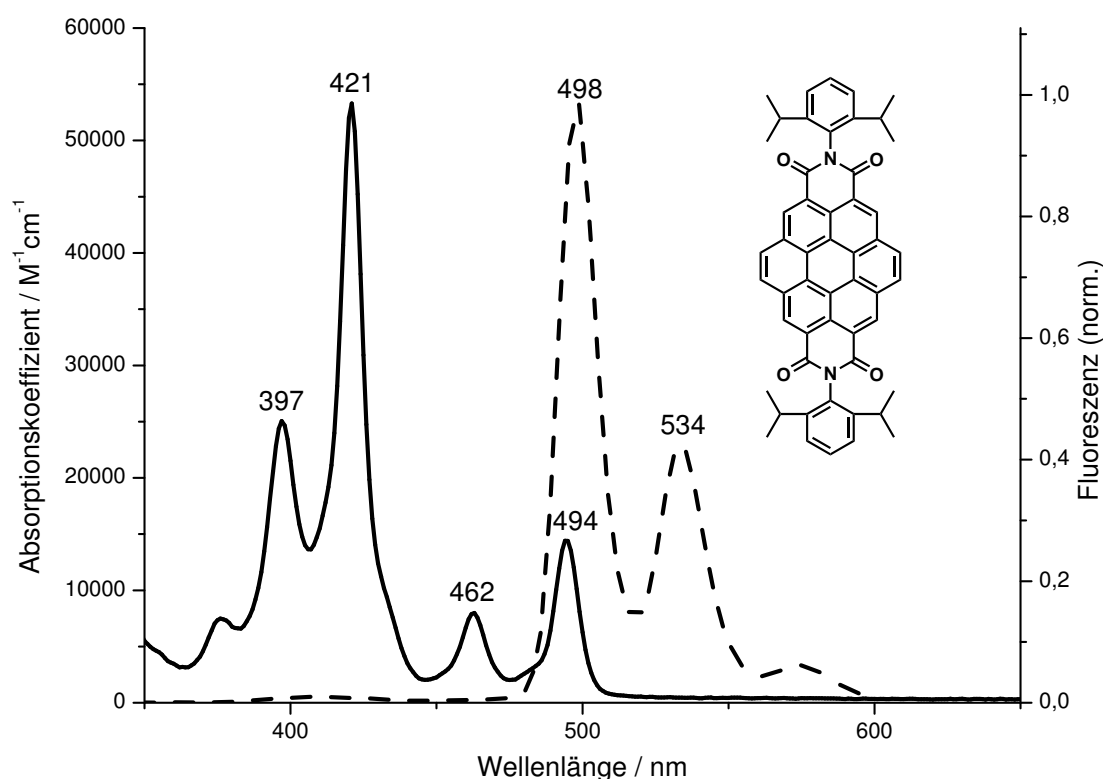


Abbildung 5.13: Absorption (durchgezogen) und Fluoreszenz (gepunktet) von CDI **59a** in Toluol

Die auffällige Bandenverteilung wurde bereits ausführlich in den Dissertationen von Ulrike Rohr und Sibylle Müller diskutiert.^[2,4] Hierbei wurde der Bereich zwischen 450 und 520 nm einem Übergang vom coronenartigen HOMO zum perylenartigen LUMO zugeordnet (Abbildungen 5.13 und 5.14). Die kürzerwellige Bande von 370 bis 450 nm stammt hiernach von einer Anregung der NHOMO-Elektronen ins LUMO. Auf Grund der Ähnlichkeit dieser beiden Orbitale zu Perylendiimid-MOs wird hier die typische Perylen-Feinstruktur beobachtet. Bedingt durch einen erwartungsgemäß kleinen Stokes-Shift von 4 nm findet bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm

eine Emission bei $\lambda_{em} = 498$ und 534 nm statt, was der Fluoreszenzbande die für Coronendiimide typische Spiegelsymmetrie zur Absorption im längerwelligen Bereich verleiht. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt dabei 69 % in Toluol und liegt somit sowohl unter der des Perylendiimids (98 %) [22] als auch des Dibenzo-CDIs (80 %). [2]

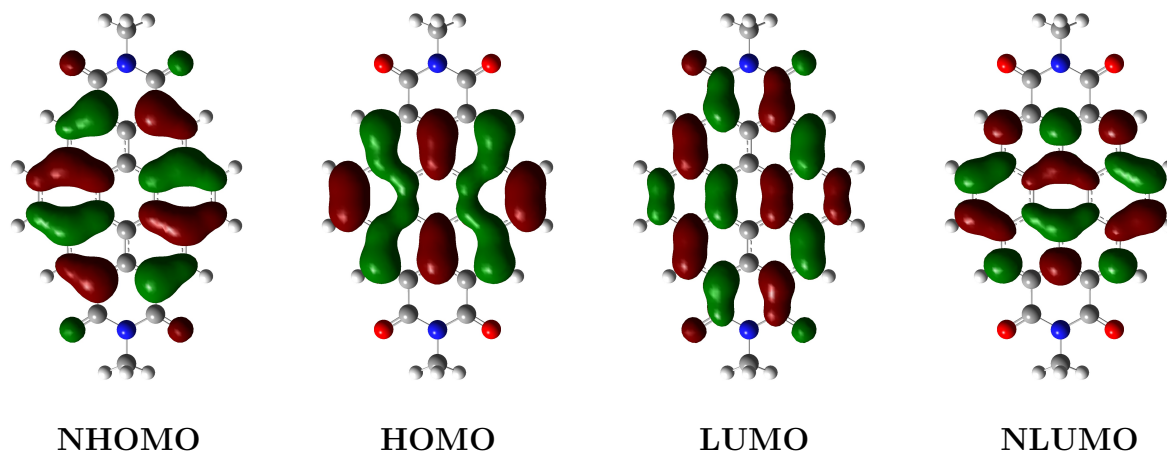


Abbildung 5.14: Berechnete Orbitale des Coronendiimids **59** (GAUSSIAN 03W, AM1) [24]

5.3.2 Benzoperylendiimide

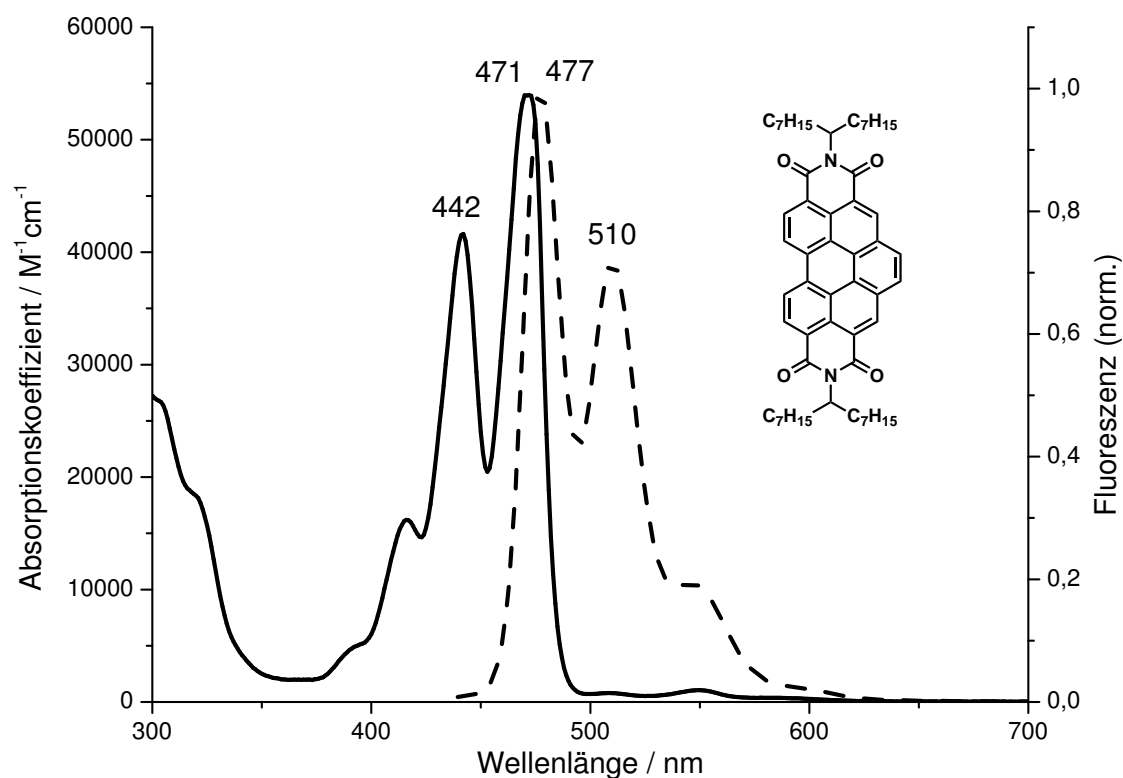


Abbildung 5.15: Absorption (durchgezogen) und Fluoreszenz (gepunktet) von Benzo-PDI **142b** in Toluol

Die Absorptionsspektren der Benzo-PDIs (hier anhand des Beispiels **142b** gezeigt) zeigen im Grunde ein um 60 nm hypsochrom verschobenes PDI-Spektrum (Abbildung 5.15). Man erkennt die typische erwartete vibronische Feinstruktur, welche sich aus den Absorptionsmaxima bei 416, 442 und 471 nm zusammensetzt. Auch die Extinktionskoeffizienten liegen mit etwa $\epsilon_{471} = 54000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Bereich der PDI-Absorptivität. Während im Falle des CDIs **59** Einflüsse eines Coronenorbitals auf die Elektronenstruktur gefunden werden, ähneln sowohl das HOMO als auch das LUMO des Benzoperylendiimids ihren PDI-Analoga und sind somit verantwortlich für die starke Absorption zwischen 380 und 500 nm (Abbildung 5.16). Bei genauerer Betrachtung fallen allerdings zwei weitere, zunächst unerwartete Maxima bei längeren Wellenlängen auf. Die Existenz einer solchen schwach ausgebildeten bathochromen Bande wurde bereits von Adachi und Nagao postuliert,^[25] konnte bislang allerdings noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Als Ursache wurde ein zusätzlicher Elektronenübergang vom NHOMO zum LUMO angegeben. Bereits in der Literatur beschriebene Absorptionmessungen an vergleichbaren Benzo[ghi]perylendiimiden zeigen nur drei Maxima bei 413, 439 und 468 nm, allerdings wurden die Spektren hierbei nur zwischen ca. 250 und 500 nm aufgenommen.^[11] Weiterhin zeigt Verbindung **142b** bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 460 nm eine grünliche Fluoreszenz bei $\lambda_{em} = 477$ und 510 nm, ähnlich der des Coronendiimids. Die Quantenausbeute liegt dabei mit $\phi_{Fl} = 50 \%$ in Toluol sowohl unter der der PDIs^[22] als auch des CDIs.

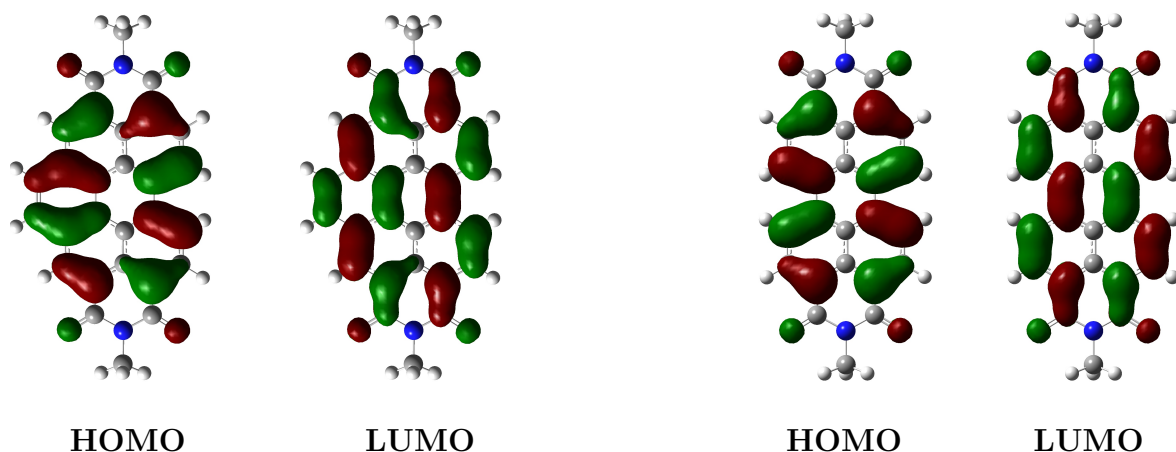


Abbildung 5.16: Grenzorbitale des Benzo[ghi]perylendiimids **142** (links) und des Perylendiimids **32** (rechts). (GAUSSIAN 03W, AM1)^[24]

5.3.3 Dinaphthocoronendiimid

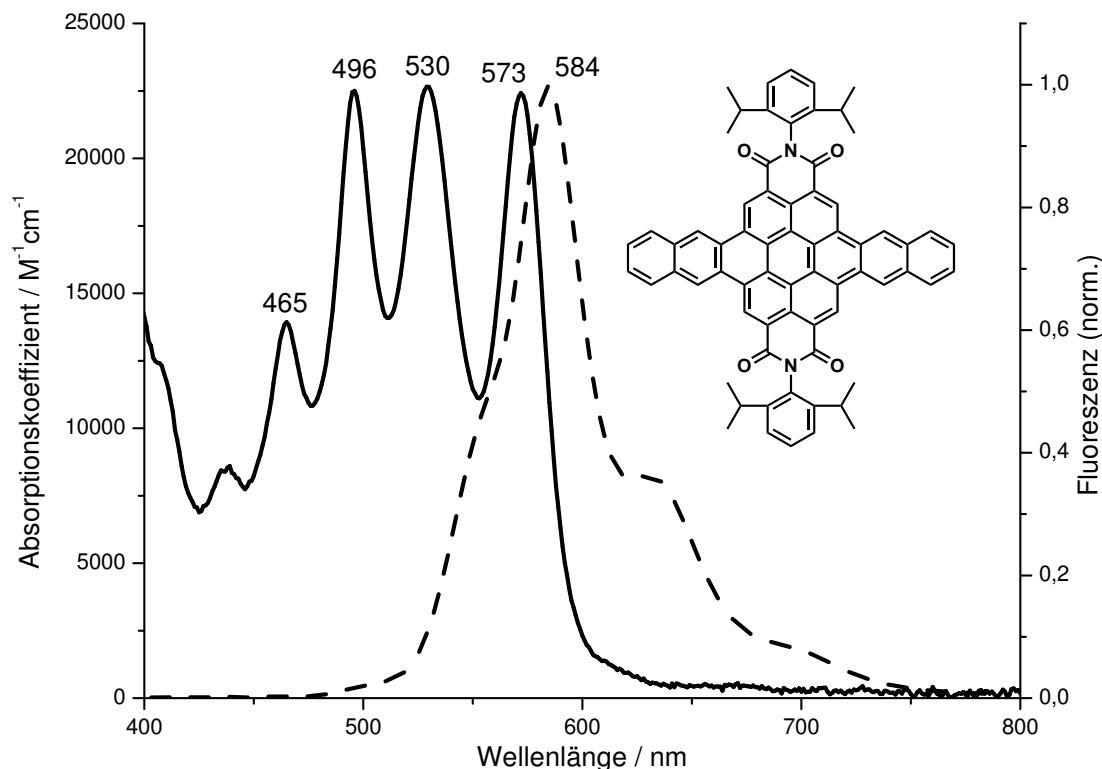


Abbildung 5.17: Absorption (durchgezogen) und Fluoreszenz (gepunktet) von Dinaphtho-CDI **60a** in Toluol

Das als bislang größter Vertreter in der Reihe der Coronendiimide durch *bay*-Erweiterung dargestellte Dinaphthocoronendiimid weist ungewöhnliche Absorptionseigenschaften auf. Zwar wird erwartungsgemäß eine stärkere bathochrome Verschiebung ausgehend vom CDI **59** beobachtet als die bereits bei der bekannten Erweiterung zum Dibenzo-CDI **39** beschriebene. Wie man anhand Abbildung 5.17 erkennen kann, kommt es allerdings zum vollkommenen Verlust der Perylen-Feinstruktur. Stattdessen finden sich Absorptionsmaxima bei $\lambda = 465, 496, 530$ und 573 nm mit jeweils annähernd identischen Extinktionskoeffizienten von etwa $\epsilon = 22500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die letzten drei Signale. Diese neuartige Absorptionsbande erstreckt sich dadurch über einen Bereich von 450 bis 600 nm und verleiht der Verbindung eine rot-violette Färbung.

Vergleicht man das beobachtete Spektrum mit den entsprechenden Daten bekannter aromatischer Verbindungen, so fällt eine deutliche Ähnlichkeit zum Anthracen auf.^[26] Eine Erklärung hierfür erhält man bei der Betrachtung der Grenzorbitale des Dinaphtho-CDIs (Abbildung 5.18). Während das LUMO von **60** in seinen Grundzügen dem des Perylendiimids gleicht, erstreckt sich das HOMO entlang der neuen Heptacen-Achse. Dessen Symmetrie wird allerdings durch die Knotenebene in

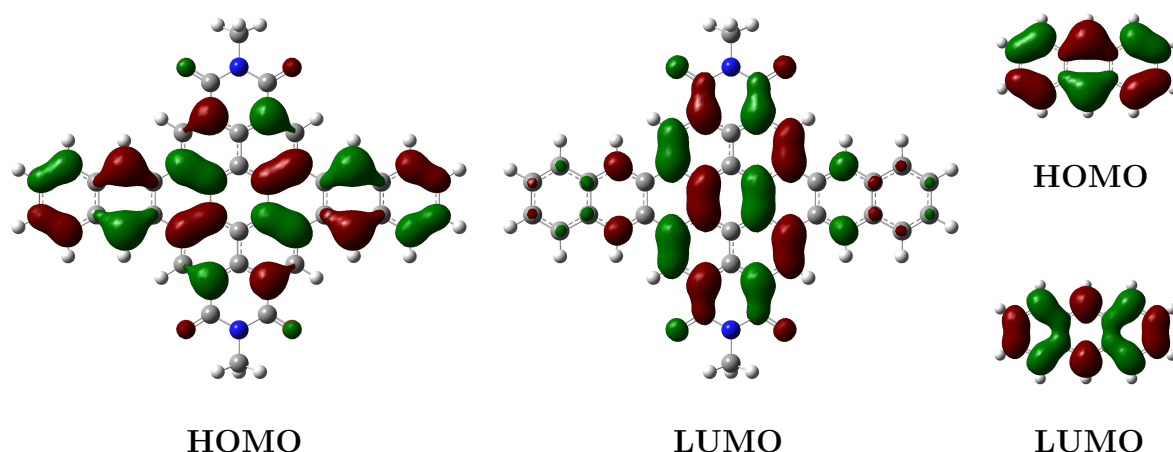


Abbildung 5.18: Grenzorbitale des Dinaphthocoronendiimids (**60**) (links) und des Anthracens (rechts). (GAUSSIAN 03W, AM1)^[24]

der Mitte des Moleküls gestört und man erkennt stattdessen den bereits vermuteten Einfluss des Anthracen-HOMOs. Wie auch bereits bei den kleineren Chromophoren dieser Reihe beobachtet, zeigt das Dinaphtho-CDI eine nur um 11 nm bathochrom zur energieärmsten Absorptionsbande verschobene Emission bei 584 nm. Diese weist dabei auf Grund der Ähnlichkeit des niedrigsten unbesetzten Orbitals des Dinaphthocoronendiimids zu dem des PDI die bereits bekannte Struktur auf. Bei Messungen in Toluol zeigt **60a** dabei eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute auf $\phi_{Fl} = 0,42$ ($\lambda_{ex} = 550$ nm).

5.3.4 Vergleich der optischen Eigenschaften

In Tabelle 5.2 werden abschließend die Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika der vorgestellten und literaturbekannter Perylen- und Coronendiimidderivate zusammengefasst. In Analogie zur homologen Reihe der Rylendiimide erkennt man auch hier deutlich eine stufenweise bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum für jede formale beidseitige Benzanellierung ausgehend vom CDI. Die Chromophore der nun vervollständigten homologen Reihe der Coronendiimide sind dadurch in der Lage, einen Bereich von 370 bis 600 nm des sichtbaren Lichtes abzudecken und stellen somit eine wertvolle Ergänzung zu bekannten Imidfarbstoffen dar (Abbildung 5.19). Die Fluoreszenzquantenausbeuten der neuen Verbindungen erreichen zwar allesamt nicht die hohen Werte der Perylen- oder Terrylendiimide, ein starker Einbruch, wie er bei der Erweiterung des TDI zum QDI beobachtet wird,^[5] tritt bei den Vergrößerungen des π -Systems entlang der kurzen Molekülachse jedoch nicht auf.

Verbindung	λ_{max} /nm	ϵ /M ⁻¹ cm ⁻¹	λ_{em} /nm	ϕ_{Fl}
PDI (32) ^[22]	458	12600	540	0,98
	489	31600	575	
	525	50100		
Benzo[ghi]-PDI (142)	416	16400	477	0,50
	442	41600	510	
	471	54000		
CDI (59)	397	25000	498	0,69
	421	53500	534	
	494	14500		
Dibenzo-CDI (39) ^[2]	432	10000	505	0,80
	460	32000		
	494	66000		
Dinaphtho-CDI (60)	465	13900	584	0,42
	496	22600		
	530	22700		
	573	22400		

Tabelle 5.2: Vergleich der optischen Eigenschaften des PDI (**32**), Benzo-PDI (**142**), CDI (**59**), Dibenzo-CDI (**39**) und Dinaphtho-CDI (**60**) (Messungen in Toluol)

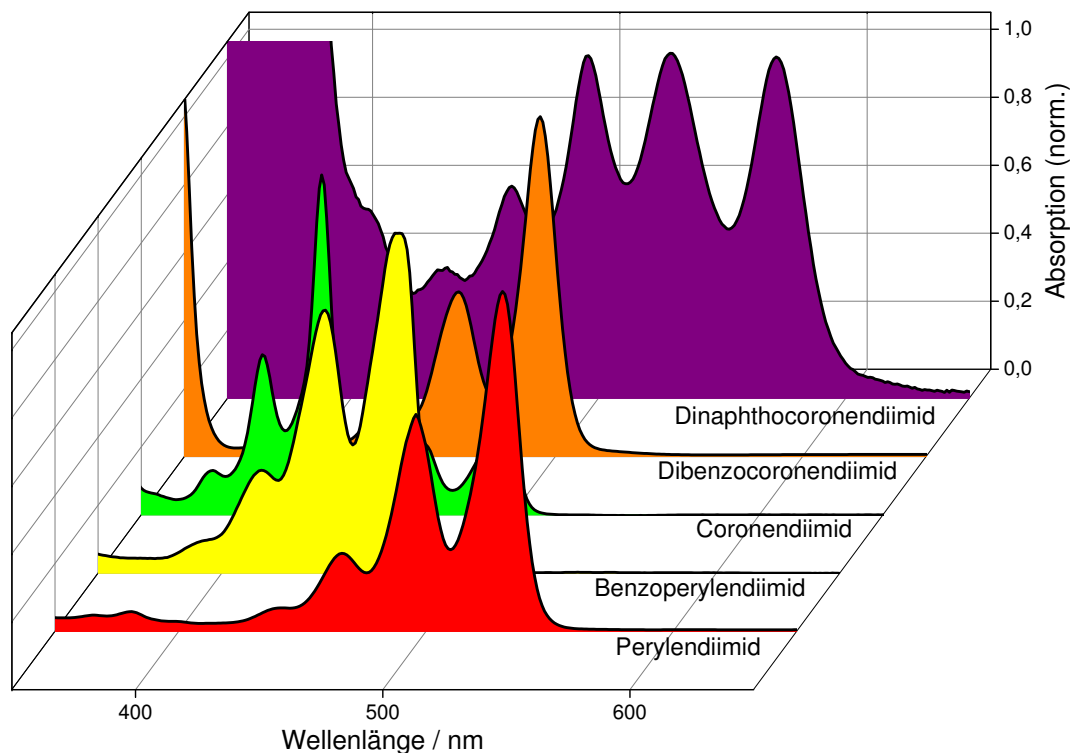


Abbildung 5.19: Änderungen der Absorptionsspektren bei der Erweiterung des Perylendiimids entlang der kurzen Molekülachse (Messungen in Toluol)

5.3.5 Messungen der Photostabilität

Die Synthese des Dibenzocoronendiimids^[3] geschah unter anderem in der Annahme, der partielle Doppelbindungscharakter zwischen den Positionen 5,6 bzw. 11,12 des unsubstituierten Coronendiimids führe zu einer verminderten Stabilität des aromatischen Systems. Das durch die Benzanellierung erfolgte „Einbetten der Bindung in ein aromatisches System“ (Zitat Dissertation Sibylle Müller)^[2] sollte dabei Abhilfe schaffen. Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreiche Darstellung der Verbindungen **59** und **60** ermöglicht nun die direkte Überprüfung dieser Vermutung und einen Vergleich der Coronendiimid-Derivate untereinander.

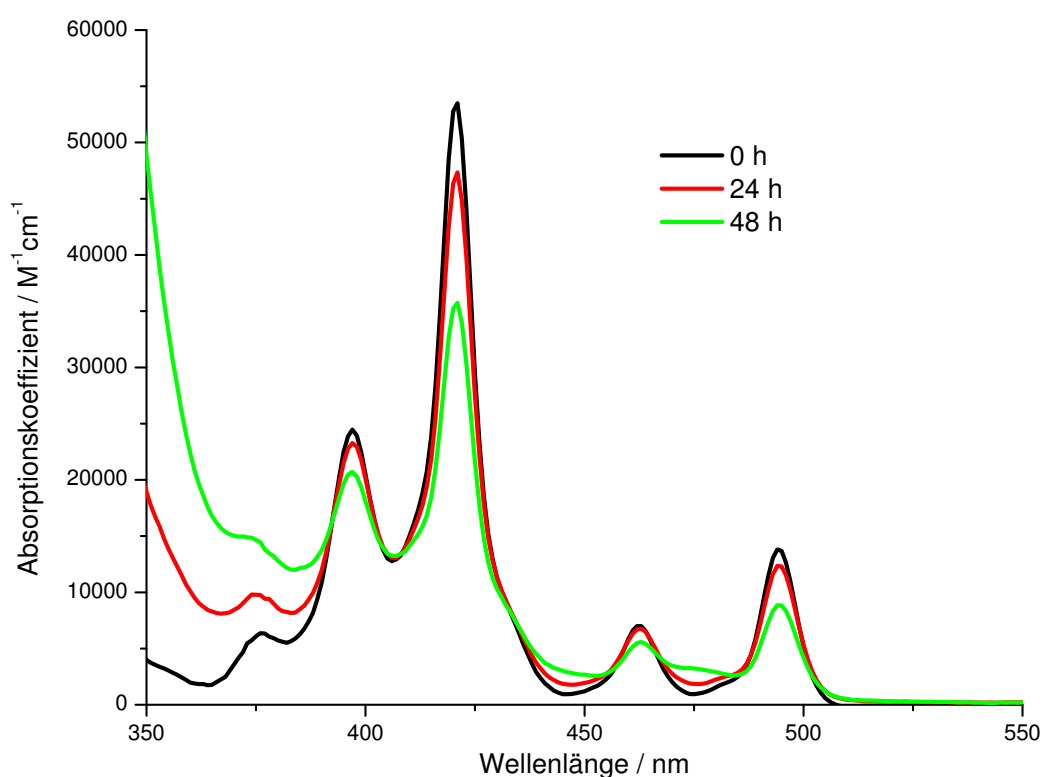


Abbildung 5.20: Absorptionsspektrum des Coronendiimids **59a** in Toluol zu Beginn (schwarz), nach 24 h (rot) und nach 48 h (grün) UV-Belichtung

Die Messungen werden an den Beispielen des CDIs **59a** und des Dinaphtho-CDIs **60a** beschrieben, deren ca. $5 \cdot 10^{-5}$ molare Lösungen in Toluol in einer Quartz-Küvette (1x1 cm) für 24 bzw. 48 Stunden mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt wurden. Man erkennt in diesem Zeitraum eine Abnahme der Intensität des Coronen-Absorptionsspektrums bei 421 nm auf 92 % (24 h) bzw. 67 % (48 h). Die Absorptivität des Dinaphthocoronens verringert sich in derselben Zeit bei 573 nm auf 67 % (24 h) und 39 % (48 h). Zumindest das Coronendiimid weist damit eine dem Dibenzocoronendiimid vergleichbare Stabilität auf, für welches Abnahmen hin zu 86

bzw. 77 % unter den gleichen Bedingungen ermittelt wurden.

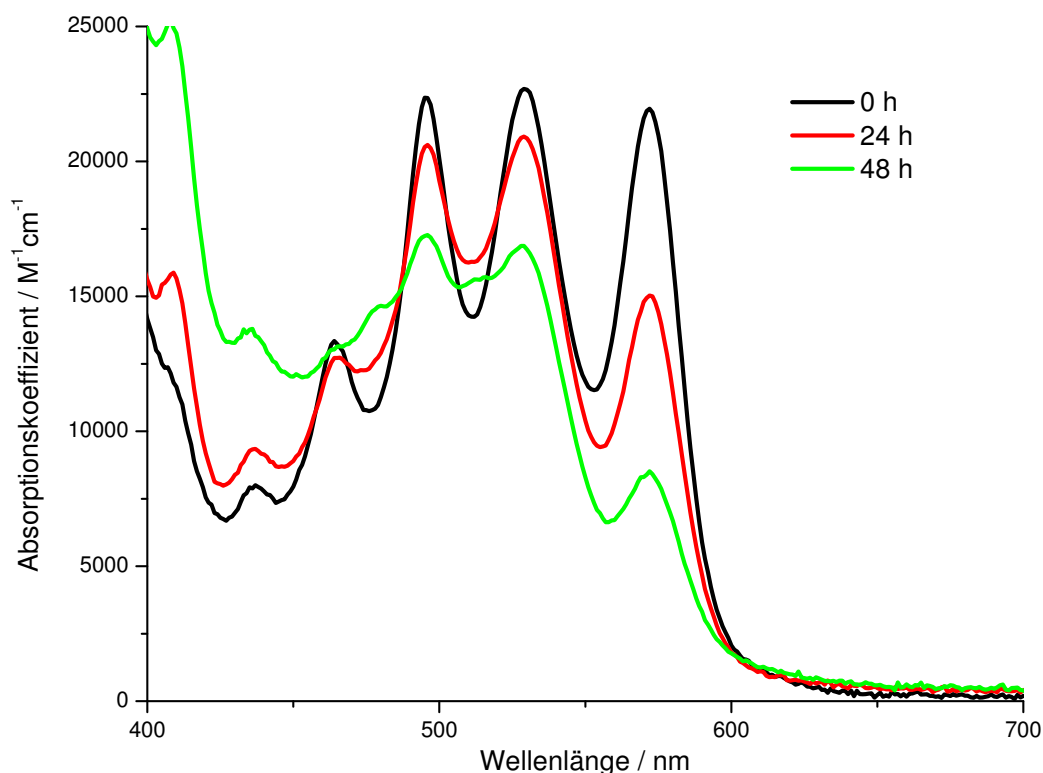


Abbildung 5.21: Absorptionsspektrum des Dinaphthocoronendiimids **60a** in Toluol zu Beginn (schwarz), nach 24 h (rot) und nach 48 h (grün) UV-Belichtung

5.4 Cyclovoltammetrische Messungen

Die Ermittlung der Grenzorbitalenergien der vorgestellten Benzoperylendiimide, Coronendiimide und Dinaphthocoronendiimide erfolgte durch die Aufnahme der entsprechenden Cyclovoltammogramme in Dichlormethan anhand der *onset*-Methode mit Ferrocen als Kalibrationsstandard. Die elektrochemischen Eigenschaften des PDI sind bereits in der Literatur beschrieben,^[27] wurden jedoch zusammen mit den Werten des bekannten Dibenzocoronendiimids zur besseren Vergleichbarkeit im Rahmen dieser Arbeit nochmals unter einheitlichen Bedingungen ermittelt. Man erkennt in Abbildung 5.22 die bereits vom PDI bekannte typische Kurvenform, bestehend aus zwei sich überlagernden Wellen, welche jeweils die erste und zweite reversible Reduktionsreaktion anzeigen. Im Cyclovoltammogramm des Dibenzocoronendiimids **39** findet sich zusätzlich ein drittes schwach ausgeprägtes Signal im kathodischen Bereich. Oxidationsreaktionen können unter den gewählten Bedingungen auf Grund des beschränkten Messbereichs in Dichlormethan in keinem der Fälle beobachtet werden. Alternative Lösungsmittel wie Acetonitril waren bedingt durch die geringe

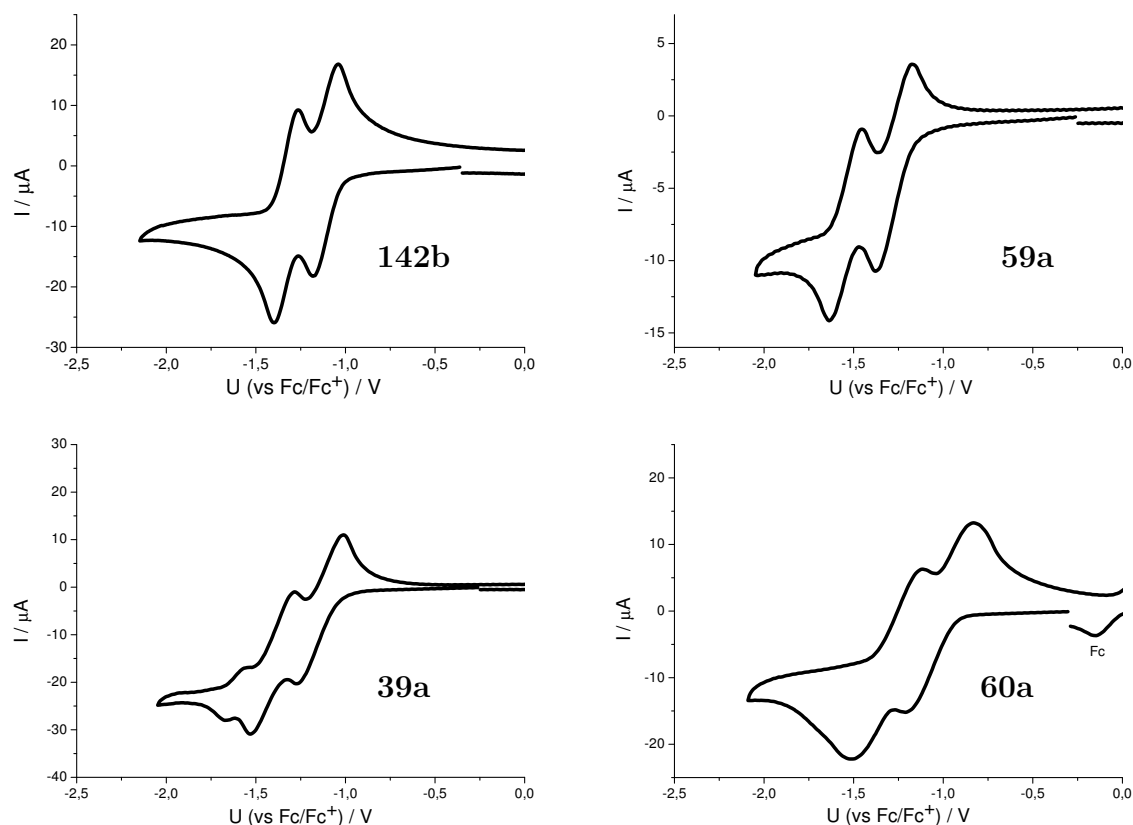


Abbildung 5.22: Cyclovoltammetrische Aufnahmen des Benzo-PDIs **142b**, CDIs **59a**, Dibenzo-CDIs **39a** und des DinaphthoCDIs **60a** in CH_2Cl_2

Löslichkeit der untersuchten Substanzen nicht anwendbar. Stattdessen werden die aus DFT-Berechnungen erhaltenen theoretischen Werte hinzugezogen (Tabelle 5.3). Die auf diese Weise ermittelten LUMO-Energien geben den Trend der experimentellen Daten in guter Näherung wieder. Dabei erkennt man zunächst eine Erhöhung ausgehend vom PDI **32a** über das Benzo-PDI **142b** hin zum CDI **59a**, welches in dieser Reihe ein Maximum darstellt. Bei zunehmender Vergrößerung des π -Systems entlang der kurzen Molekülachse kommt es ausgehend vom Coronendiimid beim Dibenzo- (**39a**) und Dinaphtho-CDI **60a** zu einer stufenweisen leichten Absenkung der Energien der niedrigsten unbesetzten Orbitale. Die Beobachtungen zeigen somit für die Serie der Coronendiimide Unterschiede zu berichteten Daten der Reihe PDI-TDI-QDI.^[25] Ein weiterer Grund für die bereits durch die Verschiebung der Absorptionswellenlängen angedeutete Veränderung der Orbitalenergieunterschiede liegt allerdings auch hier in einer schrittweisen Anhebung des HOMOs, wobei wiederum das Coronendiimid die energetisch niedrigsten Grenzorbitale aufweist.

Verbindung	E_{onset}^{red}	$LUMO_{exp}$	$LUMO_{ber}$	$HOMO_{ber}$	ΔE_{ber}
PDI 32a	-0,94	-3,86	-3,64	-6,16	2,52
Benzo-PDI 142b	-1,03	-3,77	-3,42	-6,31	2,89
CDI 59a	-1,18	-3,62	-3,24	-6,38	3,14
Dibenzo-CDI 39a	-1,05	-3,75	-3,29	-6,04	2,75
Dinaphtho-CDI 60a	-0,96	-3,84	-3,33	-5,65	2,32

Tabelle 5.3: Experimentelle und berechnete Grenzorbitalenergien der Perylen- und Coronendiimidderivate. $\Delta E_{ber} = HOMO_{ber} - LUMO_{ber}$ (Berechnung mit GAUSSIAN 03W, DFT)

5.5 Phasenverhalten des Benzo-PDIs 142b und des CDIs 59b

Es ist bereits bekannt, dass das 1,7-disubstituierte CDI **40** flüssigkristalline Eigenschaften aufweist.^[2] Die Isotropisierungstemperatur für den Übergang aus der Kristall- in die Mesophase liegt dabei unterhalb der Raumtemperatur. Erst bei 285 °C geht die Substanz schließlich in die isotrope Schmelze über. Im Gegensatz dazu zeigen das entsprechende gleichsam N-substituierte Perylendiimid, wie auch das TDI nur einen direkten Übergang aus dem Kristall in die Schmelze.^[28] Das QDI weist allerdings durchaus eine Mesophase ab 188 °C auf.^[28] Die zusätzlichen Alkylgruppen am Kern des Coronendiimids **40** können folglich nicht allein maßgeblich für dessen Phasenverhalten sein. Das nun vorliegende CDI **59b** soll daher an dieser Stelle auf eventuelle flüssigkristalline Eigenschaften untersucht werden. Die Änderungen gegenüber dem Perylendiimid können auf die Vergrößerung des π -Systems entlang der kurzen Molekülachse und die damit verbundene diskotische Form zurückgeführt werden. Unterschiede zum bekannten CDI **40** sollten auf der Anwesenheit der zusätzlichen Alkylgruppen beruhen.

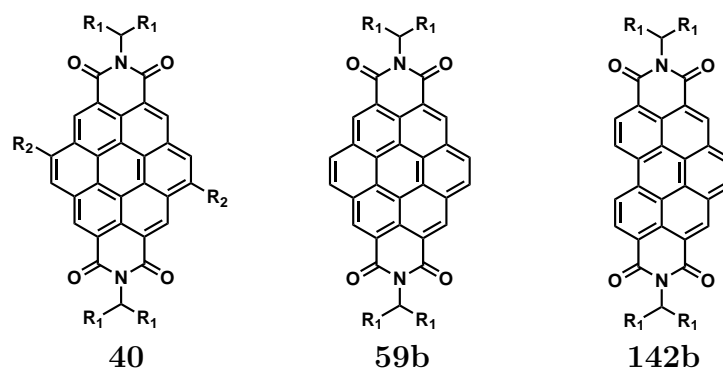


Abbildung 5.23: Perylen- und Coronendiimide mit flüssigkristallinem Phasenverhalten

Die nachfolgende Untersuchung des Benzo-PDI **142b** gibt zusätzlichen Aufschluss über den Einfluss der Topologie des aromatischen Kerns auf die Phasenbildungen und -übergänge. Es kann hierbei überprüft werden, ob die durch eine nur geringe Modifikation des Perylen- bzw. Coronengrundgerüsts bedingte starke Erniedrigung der Symmetrie Auswirkungen auf das Phasenverhalten derartiger Verbindungen hat. So könnte eine direkte Kristallisation ohne Ausbildung einer Mesophase, wie es beim entsprechenden PDI auftritt, verhindert werden.^[29]

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die jeweiligen thermischen Stabilitäten des Benzo-PDI **142b** und des CDI **59b** über thermogravimetrische Analysen bestimmt. Abbildung 5.24 zeigt die ermittelten Massendifferenzen beim langsamen Aufheizen (10 K/min) der Proben unter Stickstoffatmosphäre. Dabei ist der anfängliche leichte Anstieg der Kurven auf über 100 % der Ausgangsmasse auf den Eintrag geringfügiger Mengen Sauerstoff zurückzuführen, welcher unter Zunahme der Molekülmasse mit der Probe reagiert. Erst oberhalb von 370 °C beobachtet man in beiden Fällen signifikante Gewichtsverluste bedingt durch Zersetzungen in flüchtigere Verbindungen.

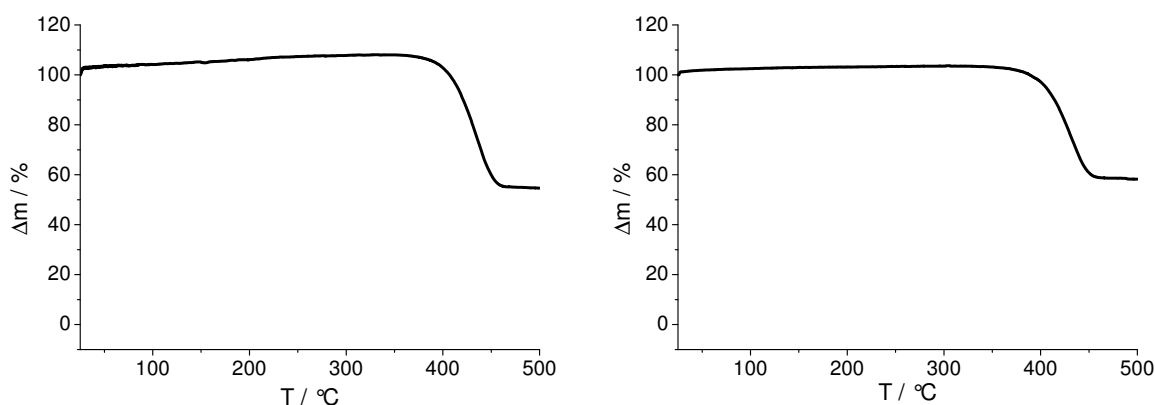
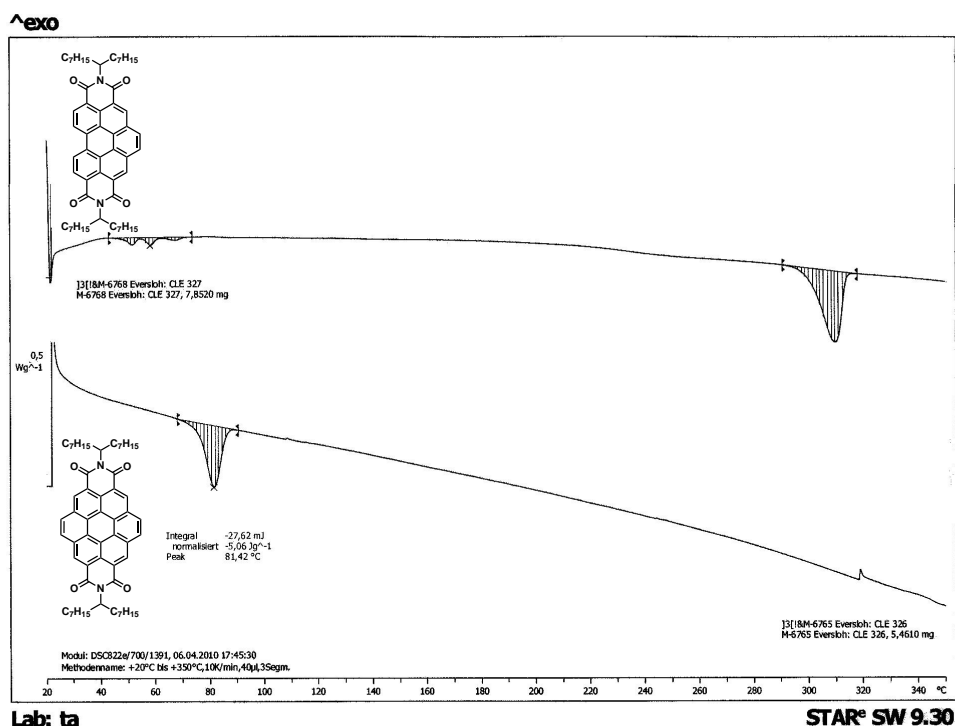


Abbildung 5.24: TGA-Messungen des Benzo-PDI **142b** (links) und des CDI **59b** (rechts)

Auf Basis der TGA-Messungen wurden die anschließenden Differenzwärmeflusskalorimetrie-Spektren (DSC, differential scanning calorimetry) aufgenommen und die daraus resultierenden Phasenübergangstemperaturen der Proben in einem Temperaturbereich von 25 bis 350 °C ermittelt, in welchem eine ausreichende Beständigkeit der Probe gewährleistet ist. Entsprechend zeigt die DSC-Analyse des Benzo-PDI **142b** einen Phasenübergangsbereich zwischen 45 und 70 °C und eine weitere, definierte Phasenumwandlung bei 309 °C, welche einfachen Beobachtungen zufolge den Schmelzpunkt anzeigt. Das Coronendiimid **59b** geht bei 81 °C in die nächste Phase über. Ein Schmelzen dieser Probe unterhalb des Zersetzungspunktes wird nicht beobachtet (Abbildung 5.25).

Abbildung 5.25: Differenzwärmefluss-Diagramme der Verbindungen **142b** und **59b**

Zur weiteren Untersuchung der übergeordneten Struktur wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] (ebenfalls Arbeitsgruppe [REDACTED]) 2D-Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen im entsprechenden Temperaturbereich durchgeführt. Hierzu wurden beide Proben im Vorfeld bei 70 °C extrudiert. Die Aufnahmen bei 30 °C zeigen dabei für das CDI **59b** zwei deutliche Signale, welche auf eine der PDI-Kristallphase analoge orthorhombische Einheitszelle mit den Abmessungen $a = 3,95$ nm und $b = 2,02$ nm schließen lassen.^[28] Die meridionalen Reflexe verdeutlichen dabei die zusätzlich vorliegende kolumnare Struktur. Der Abstand der einzelnen Diskoten wird hierbei zu 0,36 nm bestimmt. Weitere, zu einem Abstand von 1,42 nm korrespondierende Signale zeigen dabei, dass die einzelnen Kolumnen eine helikale Struktur aufweisen, wobei das fünfte Molekül wieder die anfängliche Ausrichtung des ersten Moleküls annimmt. Dieses Verhalten gilt als typisch für derartige Diimiderivate und wird auf verschiedene gegenläufige Effekte zurückgeführt: Das π -System ist bestrebt, eine direkte faciale Packung einzugehen, was im Falle des Coronens bei 0° und 60° gelingen würde. Dagegen wirken repulsive Kräfte und führen zu einer Drehung um 45°. Kleinere Winkel sind auf Grund der starken elektrostatischen Abstoßungen zwischen den Imidgruppen der Nachbarn und des hohen sterischen Anspruchs der Alkylgruppen nicht favorisiert. Der

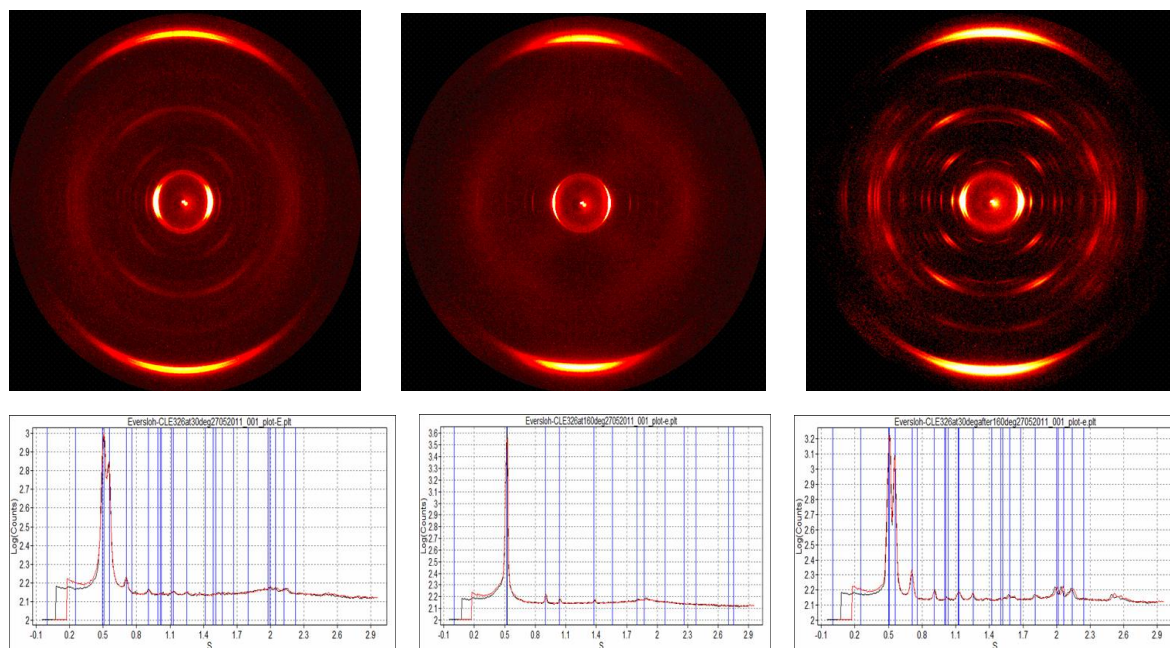


Abbildung 5.26: 2D-WAXS-Aufnahmen und Röntgendiagramme von **59b** bei 30 °C (links), 160 °C (mitte) und nach erneutem Abkühlen auf 30 °C (rechts)

letzte Effekt verhindert gleichermaßen größere Winkel (z.B. 60°) und einen Wechsel des Drehsinns innerhalb der Kolumne. In diesen Fällen würde sich bereits jedes dritte bzw. jedes zweite Molekül in der ursprünglichen Orientierung befinden, wodurch den verzweigten Imidsubstituenten unzureichend Platz zur Verfügung stünde. Bei kontinuierlicher Drehung um 45° befindet sich dagegen nur jedes vierte Molekül in gleicher Richtung. Dies führt zu ausreichendem Raum für die Alkylgruppen und zur Ausbildung einer helikalen Struktur.^[30]

Die nachfolgende Messung bei 160 °C zeigt für das Coronendiimid **59b** einen Wechsel der zweidimensionalen lateralen Ordnung in eine hexagonale Einheitszelle mit $a = 2,2$ nm. Derartige Packungen werden in entsprechender Weise für das flüssigkristalline 1,7-disubstituierte CDI **40** und N,N' -dialkyliertes QDI gemacht.^[28] Gleichzeitig schwindet die helikale Struktur der Kolumnen, ein typisches Anzeichen für eine vorliegende Flüssigkristallphase. Auf Grund der höheren Beweglichkeit der Moleküle in der Mesophase kommt es zu einer Rotation der einzelnen Kolumnen und folglich zu einer Verringerung der Ordnung entlang der kolumnaren Achse.

Nach erneutem Abkühlen auf 30 °C werden sowohl die orthorhombische Einheitszelle wie auch die helikale Struktur wiederhergestellt sogar mit deutlicheren Reflexen, als zu Beginn der Messungen (Abbildung 5.26). Besonders auffällig ist die erstaunliche Übereinstimmung zur theoretischen Berechnung (Cerius2). Abbildung 5.27 zeigt das berechnete und das experimentelle Diffraktogramm des CDIs **59b** im Vergleich. Die theoretisch erwarteten Reflexe können dabei den gefundenen Werten vollständig zugeordnet werden und dienen als weitere Bestätigung der vorliegenden Überstruktur.

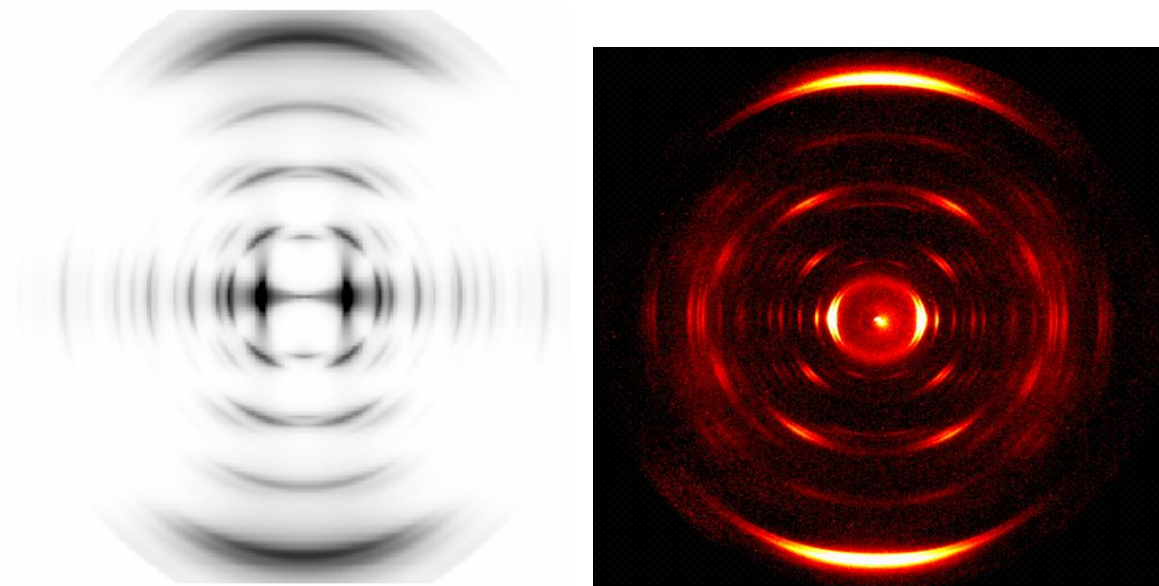


Abbildung 5.27: Berechnetes (Cerius2) und experimentelles Röntgendiffraktogramm von **59b**

Vergleichbare Beobachtungen werden ebenfalls für das Benzoperylendiimid **142b** gemacht, welches ebenfalls bei 30 °C in einer orthorhombischen Anordnung mit $a = 5,50$ und $b = 2,10$ nm vorliegt. Die hierbei ebenfalls ausgebildeten helikalen Kolumnen sind mit einem Abstand von 0,42 nm jedoch nicht so dicht gepackt. Im Gegensatz zum CDI-System führt die Asymmetrie des Benzo-PDIs zudem zu zusätzlichen Reflexen, welche insgesamt acht gestapelten Diskoten entsprechen. Der Grund ist die auch hier

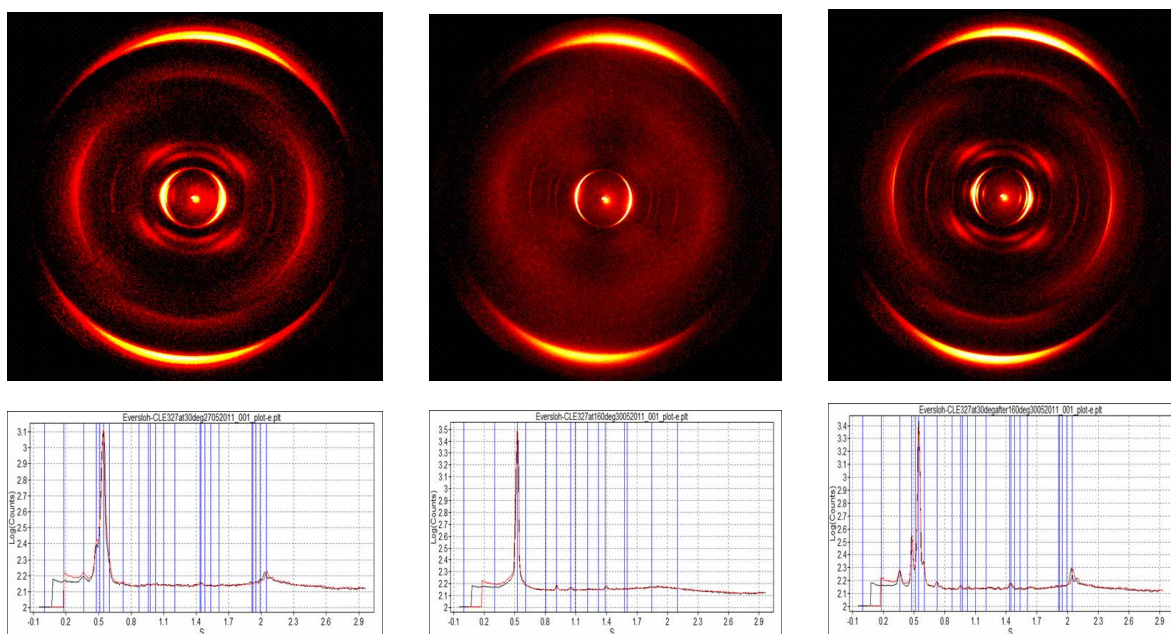


Abbildung 5.28: 2D-WAXS-Aufnahmen und Röntgendiagramme von **142b** bei 30 °C (links), 160 °C (mitte) und nach erneutem Abkühlen auf 30 °C (rechts)

auftretende Drehung der Moleküle innerhalb der Kolumne um jeweils 45° . Deckungsgleichheit mit der ersten Orientierung wird allerdings erst bei einer Gesamttrotation um 360° , also erst im neunten Molekül erreicht. Durch den Übergang in die Mesophase zeigt auch beim Benzoperylendiimid die Messung bei 160°C ein Wechsel in eine hexagonal geordnete Struktur ($a = 3,80\text{ nm}$) mit dem gleichzeitigen Verlust der helikalen Ordnung entlang der Kolumnen, welche jedoch durch erneutes Abkühlen ebenfalls wieder erhalten wird.

Es konnte beim Benzo-PDI **142b** gezeigt werden, dass bereits die geringe Modifikation des Perylendiimid-Systems durch die formale Vergrößerung um eine Doppelbindung in der *bay*-Region die Ausbildung einer zuvor nicht vorhandenen Mesophase ermöglicht. Die bereits beschriebene Desymmetrierung des Moleküls kann dabei als hauptsächlich verantwortlich angesehen werden. Abgesehen von der geringeren Molekülgröße im Vergleich zum CDI **59b** bewirkt die Asymmetrie zudem eine Erniedrigung der Übergangstemperatur um ca. 20°C und ein Absenken des Isotropisierungspunktes unter die Zersetzungstemperatur.

5.6 Zusammenfassung

Die Substanzklasse der Coronendiimide konnte erfolgreich um die Verbindungen **142**, **59** und **60** ergänzt werden. Zusammen mit den bekannten substituierten CDIs **40** und den Dibenzo-CDIs **39** bilden das hier vorgestellte unsubstituierte Coronendiimid **59**, das Benzoperylendiimid **142** und Dinaphthoderivat **60** die nun vervollständigte Reihe der Coronendiimide. Letzteres konnte ähnlich der Synthese der benzanellierten Verbindungen in einer direkten Umsetzung des Dibromperylendiimid-Vorläufers mit Trimethylsilyl-Naphthyltriflat in guten Ausbeuten erhalten werden. Für die Darstellung der neuen Coronen- und Dibenzoperylendiimide konnte eine neue Synthesvorschrift etabliert werden, welche ebenfalls ausgehend vom bromierten PDI über eine Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilyl-Acetylen und anschließender Cyclisierung

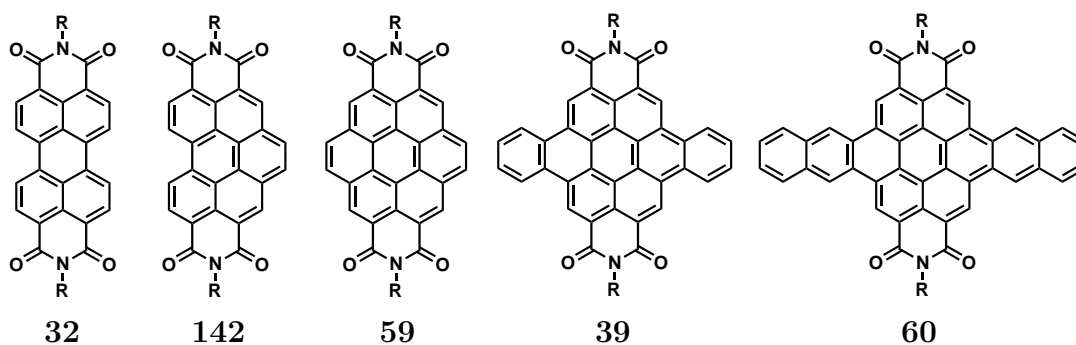


Abbildung 5.29: Entlang der kurzen Molekülachse erweiterte Perylen- und Coronentetracarbonsäurediimide

mit PtCl_2 in nur zwei Schritten zum gewünschten Produkt führt. Die aus der Synthese des Dialkyl-CDIs **40** bekannte Ringschlussmethode unter Einsatz von DBU bzw. die Versuche einer direkten Hexanellierung des Perylendiimids oder des zum Diamin reduzierten Perylenderivats **130** erwiesen sich hier dagegen nicht als erfolgreich.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum des Coronendiimids **59** zeigt die bereits aus dem Alkyl-substituierten Analogon bekannte starke hypsochrome Verschiebung im Vergleich zum Perylendiimid. Die sukzessive Vergrößerung des aromatischen Systems entlang der kurzen Molekülachse bis hin zum Dinaphtho-CDI **60** bewirkt schließlich jedoch auch hier eine schrittweise Rotverschiebung der Absorptionswellenlängen. Auf diese Weise wird ein Bereich von 370 bis 600 nm abgedeckt. Cyclovoltammetrische Messungen in Kombination mit theoretischen Berechnungen zeigen zwei unterschiedliche Gründe für die beobachteten Wellenlängenverschiebungen in verschiedene Richtungen. Während die Ausdehnung des Perylendiimids **32** über das Benzo-PDI **142** bis hin zum Coronendiimid **59** eine energetische Anhebung des jeweiligen LUMOs und somit höhere Orbitalenergiedifferenzen bewirkt, hat eine weitere Vergrößerung des CDIs entlang der kurzen Molekülachse eine Energieerhöhung der HOMOs und somit auch hier eine Entwicklung hin zu kleineren ΔE -Werten und längeren Wellenlängen zur Folge, wie bereits von den Rylentetracarbonsäurediimiden bekannt. Im Gegensatz hierzu ist bei der Betrachtung der Fluoreszenzeigenschaften kein solcher analoger Trend zu verzeichnen. Zwar werden zu anderen Diimidchromophoren vergleichbar kleine Stokes-Shifts beobachtet, eine abrupte Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute, wie beim Quaterrylendiimid, tritt bis hin zum Dinaphtho-CDI nicht auf. Das Benzoperlylendiimid schließlich nimmt in Bezug auf dessen optische Eigenschaften als Hybrid der Coronen- und Perylendiimide eine Stellung zwischen beiden Substanzklassen ein. Die aufgenommenen Absorptionsspektren enthüllten weiterhin eine bislang bei den Benzoperylenen nicht beobachtete längerwellige Absorptionsbande im Bereich um 550 nm.

Weitere Analysen bescheinigen sowohl gute Photostabilitäten wie auch sehr gute thermische Beständigkeiten. Für das Coronendiimid **59b** und das Benzoperlylendiimid **142b** werden zudem flüssigkristalline Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen beobachtet. So zeigen die durchgeführten DSC-Messungen für beide Verbindungen noch unterhalb der Zersetzungstemperatur Übergänge in eine Mesophase. Dabei bilden beide Verbindungen die schon von den Rylentetracarbonsäurediimiden bekannten helikalen Kolumnen aus, welche trotz Wechsel von einer orthorhombischen in eine hexagonale Einheitszelle beim Phasenübergang in beiden Fällen erhalten bleiben. Im Rahmen dieser Arbeit konnten folglich Coronendiimide dargestellt werden, welche auch ohne zusätzliche Alkylketten am Chromophorkern flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Der Zugang zu derartigen Derivaten ermöglicht ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften. Weiterführend steht nun ein in nur einer Molekülrichtung substituiertes Coronendiimid zur Verfügung. Für

analoge Ryleneverbindungen werden „edge-on“-Orientierungen bei einer Selbstorganisation auf einer Glasoberfläche beobachtet, während das 1,7-Dialkyl-CDI eine „face-on“-Stellung einnimmt.^[2] Derartige Unterschiede sind beispielsweise bei der Verwendung in photovoltaischen Zellen oder FETs von entscheidender Bedeutung. Weitere röntgendiffraktometrische Messungen müssen noch zeigen, welche Situation auf die Verbindungen **59b** und **142b** zutrifft.

5.7 Literaturverzeichnis

- [1] U. Rohr, C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warman, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1789–1799.
- [2] S. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.
- [3] S. Müller, K. Müllen, *Chemical Communications* **2005**, 4045–4046.
- [4] U. Rohr, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1999**.
- [5] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3814–3826.
- [6] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9068–9093.
- [7] E. Clar, M. Zander, *Journal of the Chemical Society* **1957**, 4616–4619.
- [8] J. van Dijk, H. A., A. Bleeker, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 1136–1139.
- [9] B. Yang, Y. Li, M. Xie, *Chinese Chemical Letters* **2003**, *14*, 783–785.
- [10] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 1746–1753.
- [11] H. Langhals, S. Kirner, *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 365–380.
- [12] H. Quante, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1994**.
- [13] A. Cammidge, H. Gopee, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 8609–8613.
- [14] H. Hopff, H. Schweizer, *Helvetica Chimica Acta* **1959**, *251*, 2315.
- [15] J. Storch, J. Cermák, J. Karban, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 6814–6816.
- [16] A. Fürstner, V. Mamane, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 6264–6267.

- [17] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 4556–4575.
- [18] H. Qian, C. Liu, Z. Wang, D. Zhu, *Chemical Communications* **2006**, 4587–4589.
- [19] Y. Avlasevich, S. Müller, P. Erk, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 6555–6561.
- [20] Z. Liu, X. Zhang, R. C. Larock, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 15716–15717.
- [21] Y. Li, L. Xu, T. Liu, Y. Yu, H. Liu, Y. Li, D. Zhu, *Organic Letters* **2011**, *13*, 5692–5695.
- [22] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chemische Berichte* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [23] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1434–1437.
- [24] M. J. Frisch et al. , Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [25] M. Adachi, Y. Nagao, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 662–669.
- [26] R. N. Jones, *Chemical Reviews* **1947**, *41*, 353–371.
- [27] G. Battagliarin, Y. Zhao, C. Li, K. Müllen, *Organic Letters* **2011**, *13*, 3399–3401.
- [28] F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3715–3725.
- [29] S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1902–1929.
- [30] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 2245–2253.

6 Versuche zur Synthese eines Tetraketo-CDIs

6.1 Direkte Anellierung mit Oxalylchlorid

Für eine möglichst kurze und direkte Synthese des Tetraketo-Coronendiimids **61** sollten zunächst entsprechende Perylenderivate mit Oxalylchlorid in der *bay*-Region substituiert werden. Auf diese Weise könnten sämtliche vier erforderlichen Ketogruppen in nur einem Schritt eingeführt werden. Im Gegensatz zum Perylen ist von Perylendicarbonsäureimiden allerdings bereits bekannt, dass diese keine Reaktion mit Oxalylchlorid zeigen.^[1] Stattdessen kann ein reduziertes Perylenmonoimid mit Oxalylchlorid unter anschließender Oxidation der Aminogruppe umgesetzt werden. Diese zur Darstellung der Tetraketo-CDIs vergleichbare Synthese wurde bereits von J. Qu im Arbeitskreis Müllen durchgeführt.^[1] Hierdurch konnte ein Cyclopenta-PMI-diketon in einer Ausbeute von 3 % erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beschriebenen Versuchsbedingungen auf das bereits in Kapitel 5.1.1 beschriebene reduzierte PDI **130** angewandt. So sollte sich in einer beidseitigen Anellierung und Wiederherstellung der Imidgruppen durch nachfolgende Oxidation das gewünschte Tetraketo-CDI **61** ausbilden.

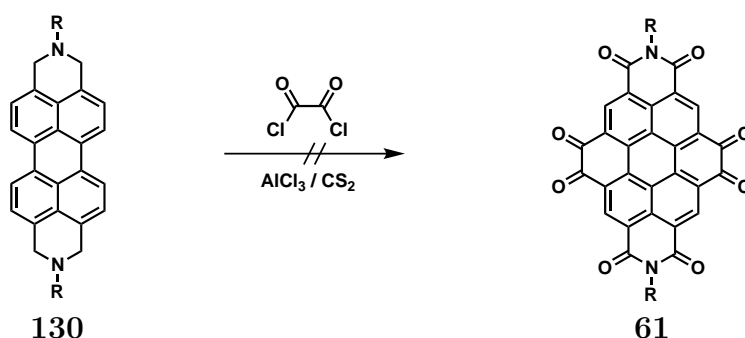


Abbildung 6.1: Versuch der direkten Umsetzung des reduzierten PDI **130** mit Oxalylchlorid (R = 2,6-Diisopropylphenyl)

Im Verlauf der Reaktion zeigt sich allerdings erneut eine nicht ausreichende Stabilität des Diamins **130**. Eine vergleichbare Beobachtung wurde bereits bei den in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Versuchen zur Diels-Alder-Reaktion an dieser Verbindung gemacht. So konnte auch hier nur eine Zersetzung des Ausgangsmaterials festgestellt werden. Das Problem der geringen Umsatzrate bei der Darstellung des Cyclopenta-PMI-Diketons bei nur einmaliger Reaktion mit Oxalylchlorid verstärkt sich bei der hier beschriebenen doppelten Reaktion offensichtlich soweit, dass keine Produkte erhalten werden.

6.2 Oxidation der Coronendiimide

Durch die erfolgreiche Darstellung der in Kapitel 5 vorgestellten unsubstituierten Coronendiimide zusammen mit den bekannten von Ulrike Rohr und Sibylle Müller synthetisierten Dialkyl-CDIs^[2-4] stehen verschiedene Derivate dieser Substanzklasse zur Verfügung, welche bereits das benötigte Coronen-Grundgerüst bereitstellen. Der in Abbildung 6.2 gezeigte Retro-Syntheseplan veranschaulicht die Abfolge der durchzuführenden Reaktionsschritte. Hierbei sollte das gewünschte Tetraketo-CDI **61** durch Oxidation der entsprechenden CDI-Vorstufe erhalten werden. Für die Umsetzung des unsubstituierten Coronendiimids **59** ist hierbei der Einsatz von Rutheniumchlorid und Natriumperodat vorgesehen, welche bereits die erfolgreiche Darstellung eines α -Diketo-Tetrabenzob[*bc,ef,hi,uv*]ovalens ermöglichte.^[5] Die beim Dialkyl-CDI **40** notwendige gleichzeitige Abspaltung der Decylgruppen soll mittels Chrom(VI)oxid in Essigsäure (Fieser Reagenz) erreicht werden. Unter diesen Bedingungen wurden bereits an anderen polycyclischen aromatischen Verbindungen Alkylgruppen-Abspaltungen während der Oxidationsreaktion beobachtet.^[6,7] Als eine weitere Möglichkeit zur Darstellung eines vicinalen Diketons soll hier die Oxidation eines Benzylaromaten mit Abspaltung der Benzylgruppe in Form von Benzoesäure durch die Einwirkung von Chromaten oder Permanganaten untersucht werden. Vergleichbare Reaktionen an Phenanthrenderivaten sind seit mehr als einhundert Jahren bekannt^[8] und wurden

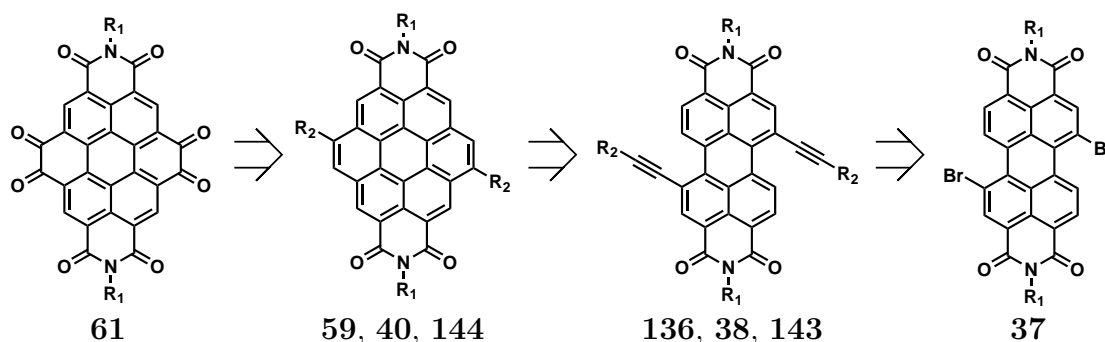


Abbildung 6.2: Retro-Syntheseplan zur Darstellung des Tetraketo-CDI **61** ($R_1 = 2,6$ -Diisopropylphenyl, $R_2 = \text{H}$ (**59, 136**), n -Decyl (**40, 38**), Benzyl (**144, 143**))

seitdem weiterentwickelt.^[9] Zu diesem Zweck soll zusätzlich zu den bereits beschriebenen Verbindungen das Dibenzyl-CDI **144** synthetisiert werden.

6.2.1 Synthese des Dibenzylcoronendiimids

Entsprechend den bekannten zweistufigen Synthesen der Coronendiimide wird Dibromperylendiimid mit 3-Phenylpropin in THF und Triethylamin (1:1) unter Zusatz katalytischer Mengen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und CuI bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wird allerdings nicht das erwartete Sonogashira-Produkt **143** vorgefunden. Tatsächlich erhält man eine gelbe Suspension, aus welcher nach Abfiltrieren der erkalteten Lösung und anschließender Aufreinigung mittels Säulenchromatographie bereits in diesem Schritt das Dibenzylcoronendiimid **144** erhalten werden kann. Derartige direkte Cyclisierungen wurden auch bei anderen Sonogashira-Kupplungen dieser Art am Dibrom-PDI als Nebenreaktionen in geringem Maße beobachtet.^[3,10] Die gezielte Synthese der bekannten Coronendiimide verlief allerdings immer über das entsprechende Dialkynylperylendiimid. In diesem Fall jedoch wird Verbindung **144** als Hauptprodukt zu 62 % erhalten. Das vermutlich auch hier als Zwischenprodukt auftretende 1,7-Bis-(3-Phenylpropinyl)-PDI **143** wird nur in Spuren beobachtet.

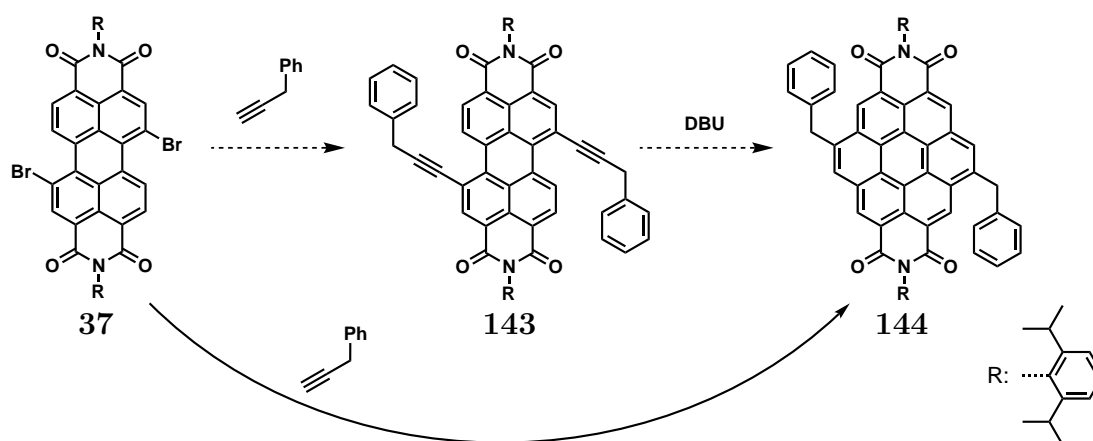


Abbildung 6.3: Darstellung des Dibenzylcoronendiimids **144** (R = 2,6-Diisopropylphenyl)

Abgesehen von der charakteristischen gelben Färbung des erhaltenen Produktes ist die Identität des Dibenzyl-CDIs mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ersichtlich (Abbildung 6.4). Man erkennt deutlich die drei zu erwartenden Singulets der Protonen A, B und C bei 9.93, 10.23 und 8.98 ppm. Ein Multiplett zwischen 7.60 und 7.20 ppm, welches

den Phenyl- und Diisopropylphenylgruppen zugeordnet werden kann, komplettiert den aromatischen Bereich des Spektrum. Die CH₂-Gruppen der Benzylsubstituenten ergeben zusammen ein Singulett bei 5.24 ppm, während die aliphatischen Isopropylreste erwartungsgemäß durch ein Multiplett bei 3.00-2.70 ppm und ein Dublett bei 1.14 ppm identifiziert werden können.

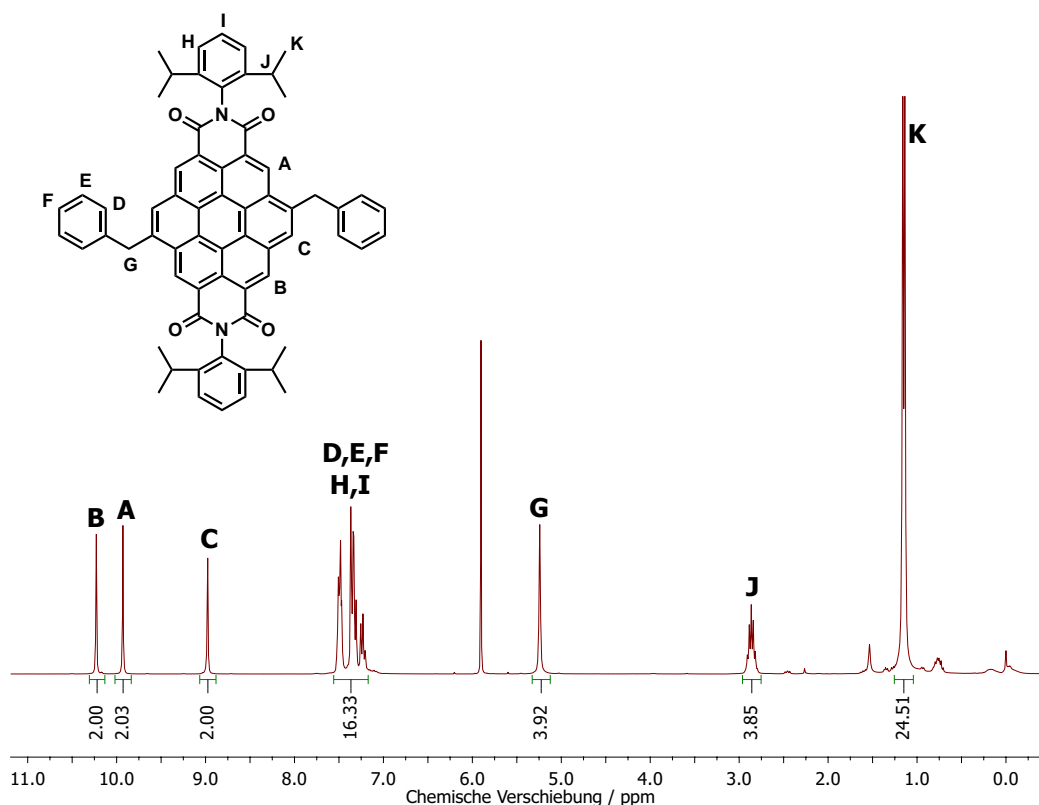


Abbildung 6.4: ¹H-NMR-Spektrum des Dibenzylcoronendiimids **144** (C₂D₂Cl₄, RT, 300 MHz)

6.2.2 Oxidationsreaktionen

Die Syntheseversuche des Tetraketo-CDIs **61** wurden zunächst an den substituierten Coronendiimiden **40** und **144** mit CrO₃ in Essigsäure nach den Methoden von Goldschmiedt^[8] bzw. Pschorr^[7] durchgeführt, welche allerdings in diesem Fall keine Oxidation zeigen. Auch Reaktionsführungen unter Rückfluss erbringen keine Umsetzung der Ausgangsmaterialien nach 48 Stunden, ebensowenig wie die Zugabe von Schwefelsäure zur Erhöhung der Oxidationskraft des Chromtrioxids. Unter den gleichen Bedingungen alternativ verwendetes Bleitetraacetat^[11] führt ebenfalls zu keiner Reaktion. Ein Grund für die Misserfolge könnte in der Verwendung der Essigsäure begründet sein, da von den Coronendiimiden, wie auch von den Perylendiimiden eine starke Aggregationstendenz, insbesondere in polaren Lösungsmitteln bekannt ist.^[12]

Um dieses Problem zu umgehen, wurden alternative Verfahren untersucht, wie der Einsatz von Kaliumpermanganat in Acetonitril^[9] und die Anwendung der von Yulia Fogel beschriebenen Methode mit RuCl_3 und NaIO_4 .^[5] Man erhält jedoch auch hier selbst nach mehreren Tagen nur das Coronendiimid zurück.

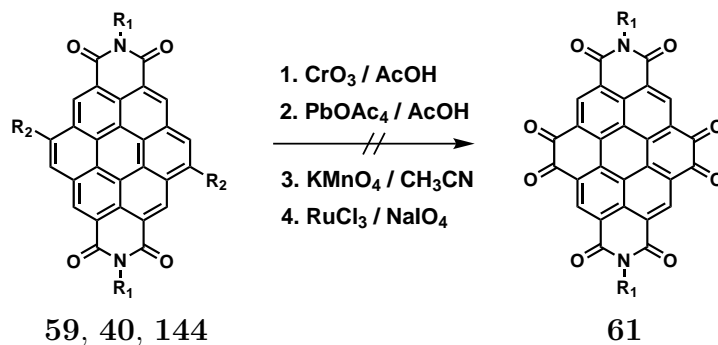


Abbildung 6.5: Syntheseveruche des Tetraketocoronendiimids **61** ($\text{R}_1 = 2,6$ -Diisopropylphenyl, $\text{R}_2 = \text{H}$ (**59**), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (**40**), Benzyl (**144**))

Im Gegensatz zu den Reaktionen an den substituierten CDIs **40** und **144** führen die beschriebenen Oxidationsmethoden beim Einsatz des unsubstituierten Coronendiimids **59** zur vollständigen und raschen Umsetzung des Edukts. In fast allen Fällen bleibt eine Ausbildung von definierten Produkten allerdings aus. Einzig die Verwendung des $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$ -Systems zeigt einen vergleichsweise langsamen Reaktionsfortschritt, was eine zeitliche Verfolgung der Oxidation mittels Dünnschichtchromatographie und Massenspektrometrie ermöglicht. Tatsächlich kann während der Durchführung bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung einer geringen Menge eines neuen orange-roten Produktes beobachtet werden, welches nach Säulenchromatographie in ca. 90 %iger Reinheit isoliert werden kann. Eine weitere Aufreinigung ist nicht ohne größere Materialverluste möglich. Die Ausbeute liegt hierbei unter 1 %, wobei diese durch eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht gesteigert werden kann. Anscheinend ist auch diese Verbindung unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil. Die Untersuchung mittels FD-Massenspektrometrie zeigt ein Molekulargewicht von $794,8\text{ g/mol}$, was zwischen dem des Coronendiimids und dem des Tetraketons liegt. Im zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 6.6) erkennt man neben den erwarteten Signalen der Diisopropylphenylgruppen zusätzlich zwei separate Singulets - eine Beobachtung, welche zunächst auf das Coronendiimid schließen lässt. Die Integration der Signale zeigt jedoch deutlich nur jeweils zwei Protonen anstatt der beim CDI zu erwartenden vier Protonen an. Es muss sich dabei folglich um die Positionen 2,5,8 und 11 handeln, welche auf Grund eines Symmetrieverlustes im ehemaligen CDI-Kern nun nicht mehr in identischer chemischer Umgebung vorliegen und somit bei unterschiedlicher Frequenz absorbieren.

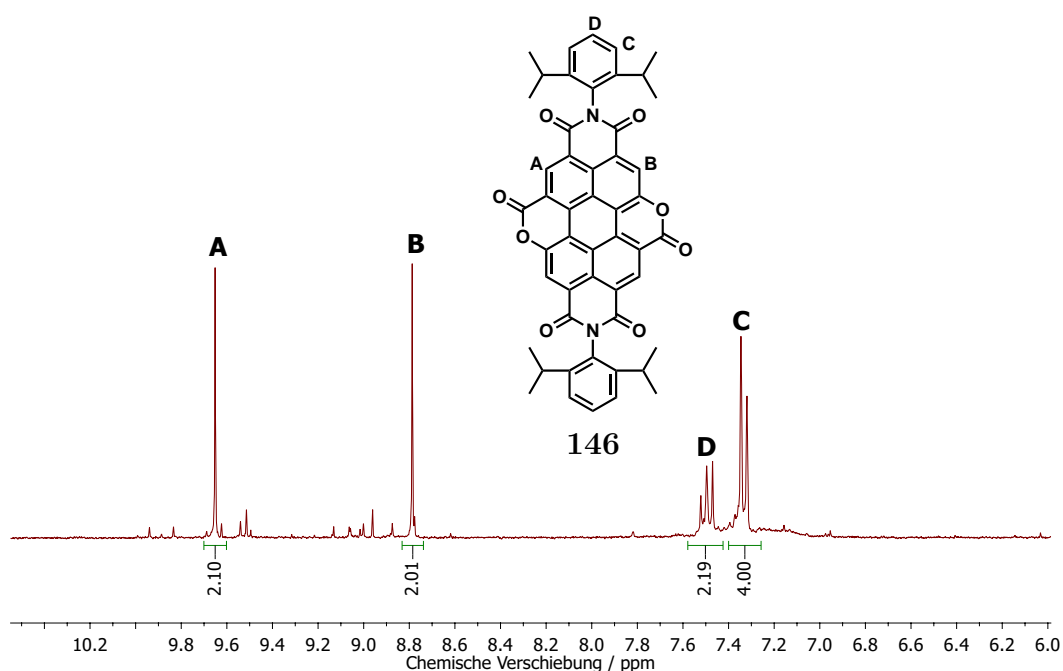


Abbildung 6.6: ^1H -NMR-Spektrum des Nebenproduktes der Oxidation des Coronendiimids **59a** (CD_2Cl_2 , RT, 300 MHz)

Zusammen mit der beschriebenen massenspektrometrischen Analyse lässt sich so auf die Existenz des cyclischen Diesters **146** schließen. Es wird dabei angenommen, dass das Coronen zunächst einer beidseitigen Oxidation unterliegt, welche allerdings nicht auf der Stufe des Tetraketons **61** zum Erliegen kommt. Vielmehr kommt es anscheinend zur Bildung eines Tetracarbonsäure-Derivats **145**. Ein weiterer Hinweis hierauf ist die während der Aufarbeitungen der Reaktionen beobachtete orange-rote Färbung der wässrigen Phase durch das nun stark polare Zwischenprodukt. Eine nachfolgende Ringschlussreaktion unter Abspaltung von Kohlendioxid führt dann zur Bildung des Nebenproduktes **146** (Abbildung 6.7).

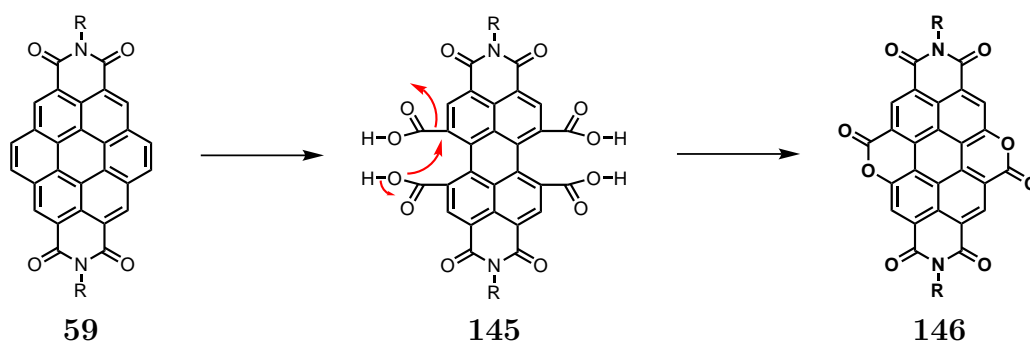


Abbildung 6.7: Angenommene Bildung des Oxidationsproduktes **146** ($\text{R} = 2,6$ -Diisopropylphenyl)

6.3 Zusammenfassung

Es wurden unterschiedliche Methoden zur Synthese eines Tetraketo-CDIs untersucht. Die zunächst in direkter Nachfolge der beschriebenen Synthesen der Coronendiimide versuchten Oxidationen zeigen eine unerwartet hohe Stabilität der substituierten CDIs gegen die verwendeten Oxidationsmittel. Hierzu durchgeführte Untersuchungen am Dibenzylcoronendiimid **144** und dem Dialkyl-CDI **40** zeigten keinerlei Reaktion der Ausgangsverbindungen. Im Vergleich wurde eine stark geminderte Oxidationsstabilität des unsubstituierten CDIs **59** beobachtet. Hier zeigte sich die Oxidationskraft der Reagenzien in allen Versuchen als zu groß und führte größtenteils zur Zersetzung des Edukts. Ein Abfangen der Produkte auf der Stufe des Tetraketons war leider nicht erfolgreich.

Auf der Suche nach geeigneten Coronendiimid-Ausgangsverbindungen wurde jedoch eine neue Möglichkeit zur direkten Synthese derartiger Verbindungen gefunden. Statt der herkömmlichen zweistufigen Reaktionsführung ausgehend vom Dibrom-PDI über entsprechende Diethinyl-Derivate konnte das Dibenzylcoronendiimid **144** in diesem Fall in nur einem Schritt erhalten werden. Da bereits zuvor CDI-Derivate in Spuren bei vergleichbaren Sonogashira-Reaktionen beobachtet wurden,^[3,10] liegt die Vermutung nahe, dass solche Cyclisierungen auch für anderweitig substituierte Coronendiimide anwendbar sind. Zukünftige Untersuchungen mit verschiedenen Alkinylen müssen noch zeigen, in wieweit sich diese Beobachtungen zur Etablierung einer generellen CDI-Synthese übertragen lassen.

6.4 Literaturverzeichnis

- [1] J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2004**.
- [2] S. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.
- [3] U. Rohr, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1999**.
- [4] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1434–1437.
- [5] Y. Fogel, M. Kastler, Z. Wang, D. Andrienko, G. Bodwell, K. Müllen, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11743–11749.
- [6] L. A. Paquette, *Encyclopedia of reagents for organic synthesis*, L. A. Paquette, Ed., Wiley, **1995**, Vol. 2.
- [7] R. Pschorr, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1906**, *39*, 3128–3129.

- [8] G. Goldschmiedt, *Monatshefte für Chemie* **1881**, 443.
- [9] H. Firouzabadi, *Tetrahedron* **1990**, *19*, 6869–6878.
- [10] P. Schlichting, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1998**.
- [11] L. F. Fieser, S. T. Putnam, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 1038.
- [12] C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 5297–5310.

7 Synthese eines optisch aktiven Tetranaphtho-TDI

In diesem Kapitel sollen die Synthese und Charakterisierung eines chiralen Terryendiimid-Derivates vorgestellt werden. Optisch aktive Moleküle, insbesondere solche mit guten Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften, erregen seit einiger Zeit immer stärker das Interesse des organischen Chemikers. So finden solche Verbindungen zum Beispiel Anwendung in der organischen Elektronik oder in der Selbsterkennung von Enantiomeren.^[1,2] In diesem Zusammenhang gibt es bereits verschiedene Ansätze, Chiralität in PDIs einzuführen.^[3] Um in diesem Fall das Chromophorsystem (Perylenkern) mit einzubeziehen, ist eine Funktionalisierung mit optisch aktiven Seitenketten allerdings nicht ausreichend. Vielmehr sollte der Ursprung der Chiralität im Chromophorkern selbst liegen. Am sinnvollsten erreicht man dies durch eine helicale Verdrillung des Perylens, was spätestens seit der Synthese des Tetraphenoxy-PDI bekannt ist.^[4,5] Die eng benachbarten Phenoxygruppen bewirken hierbei eine gegenläufige Verdrehung der beiden Naphthalineinheiten um die gemeinsame C₂-Achse. Die dadurch entstehenden Atropisomere weisen allerdings eine zu geringe Racemisierungsbarriere auf, sodass sie unter Normalbedingungen nicht isoliert werden können.^[5] In dieser Hinsicht bei Raumtemperatur stabile Derivate konnten bislang nur durch die zusätzliche Einführung sterisch sehr anspruchsvoller Gruppen (wie im Fall des Tetrabrom-PDIs) oder durch eine kovalente Fixierung der entsprechenden Konformation erzielt werden.^[5,6] Die Anwendung der bereits in Kapitel 5 vorgestellten Anellierung auf alle vier *bay*-Positionen des TDI-Systems eröffnet dabei neue Möglichkeiten in der Synthese chiraler Chromophore. Zunächst liefert das TDI von sich aus einen Farbstoff mit herausragenden Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. Weiterhin bewirkt eine derartige Erweiterung des π -Systems eine Verdrillung auf beiden Seiten des Moleküls, sodass schließlich drei Isomere zu erwarten sind. Hierbei ist zu beachten, dass **62a** und **62b** ein Diastereomerenpaar bilden, wobei **62b** wiederum nochmals in die Enantiomere (**P**)-**62b** und (**M**)-**62b** unterteilt werden kann (Abb. 7.1)*. Erste Ansätze zur Darstellung des Tetranaphtho-TDI wurden bereits von ██████████ im Arbeitskreis ██████████

*Zur Definition der Stereodeskriptoren siehe^[7,8]

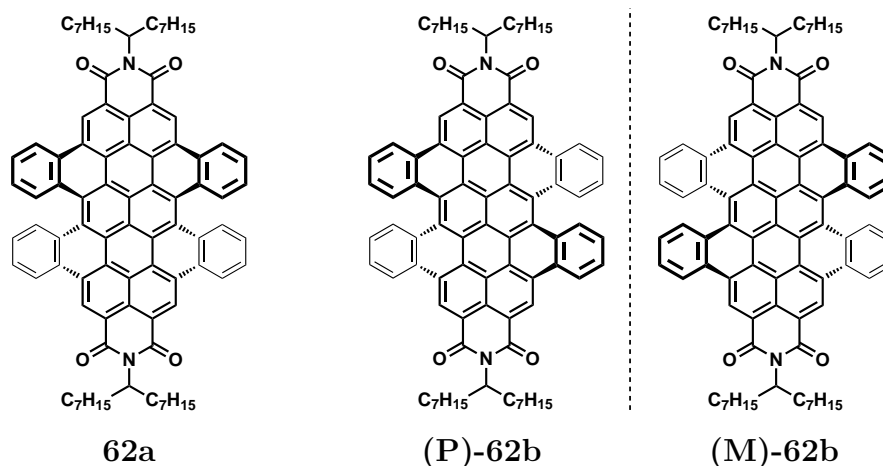


Abbildung 7.1: Mögliche Isomere des Tetranaphtho-TDI

durchgeführt. Eine vollständige Aufreinigung und eindeutige Charakterisierung konnten zu diesem Zeitpunkt allerdings nicht erzielt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Thema daher wieder aufgegriffen und weitergeführt. Auf den folgenden Seiten werden zunächst die Synthese des Tetranaphtho-TDI sowie die Auftrennung der Isomere beschrieben. Hierbei konnten sowohl die Diastereoisomere als auch die Enantiomere isoliert werden. Im Anschluss erfolgt die optische Charakterisierung mittels UV/Vis, Fluoreszenz- und Circular dichroismus-Spektroskopie. Die Zuordnung der jeweiligen Konformationen gelang durch Vergleiche mit quantenmechanischen Berechnungen.

7.1 Synthese und Aufreinigung

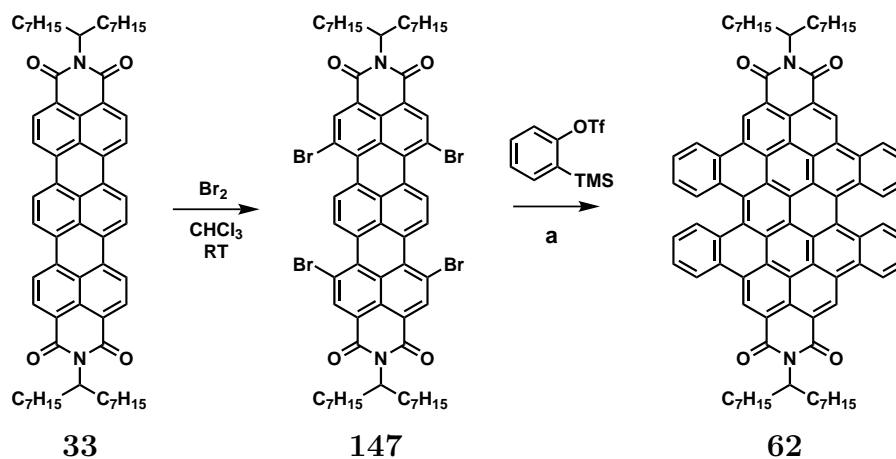


Abbildung 7.2: Synthese des Tetranaphtho-TDI

Die Synthese gelingt in Anlehnung an die Benzanellierung von Dibrom-PDI mit *in situ* erzeugtem Benz-in.^[9,10] Hierzu wird zunächst das literaturbekannte Terpylendiimid mit elementarem Brom in den *bay*-Positionen funktionalisiert. Das resultierende Tetrabrom-TDI wird danach in einer Palladium-katalysierten Reaktion mit *o*-Trimethylsilylphenyltriflat in Toluol und Acetonitril bei 60 °C zum Tetranaphtho-TDI umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgt in drei Schritten. Das Rohprodukt wird zunächst mittels Gel-Permeations-Säulenchromatographie mit Dichlormethan vorgereinigt. Die entsprechende Produktfraktion enthält dabei neben den drei Isomeren eine zusätzliche Verunreinigung durch Tribrom-TDI, welches durch nachfolgende präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) abgetrennt werden kann. Zeitgleich gelingt die Auftrennung des Diastereomerenpaars **62a** und **62b** mit Retentionsfaktoren von $R_f = 0,7$ und $R_f = 0,5$. Die beiden Produktfraktionen werden anschließend mittels chiraler HPLC ihren jeweiligen Konformationen zugeordnet. So erhält man entsprechend den Erwartungen für **62a** nur ein Produktsignal im HPLC-Elugramm der ersten Präp.-DC-Fraktion. Bei der Untersuchung der zweiten Fraktion erkennt man dagegen die Separation der beiden Enantiomere (**P**)-**62b** und (**M**)-**62b** (Abb. 7.3), welche auf diese Weise enantiomerenrein gewonnen werden können.

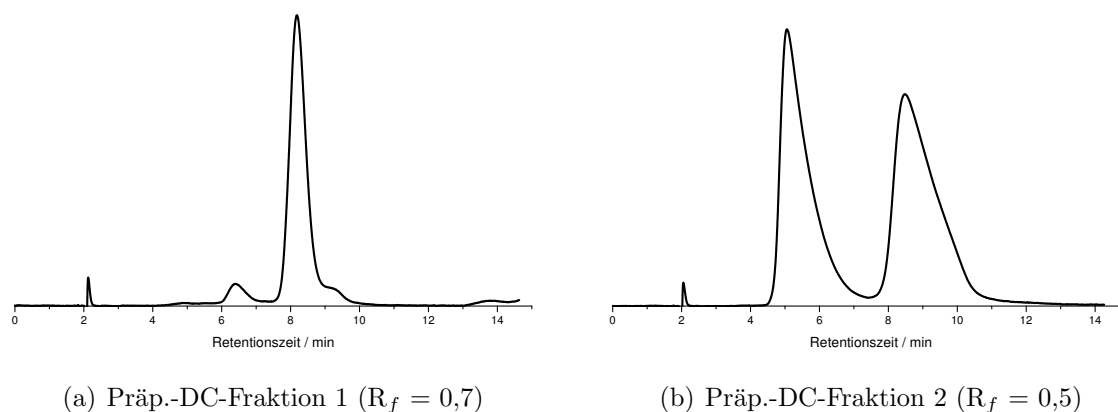
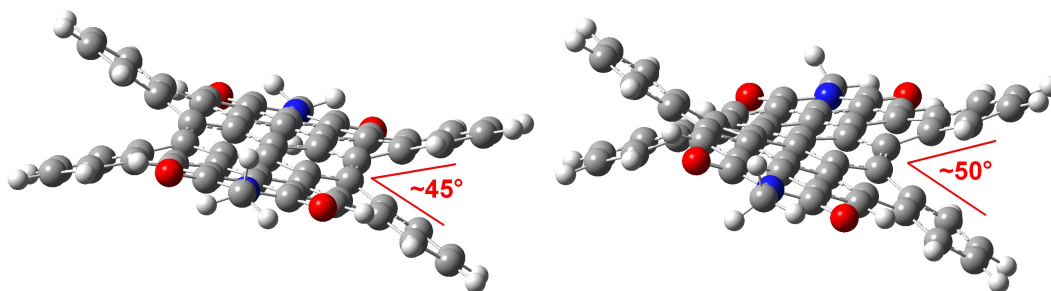
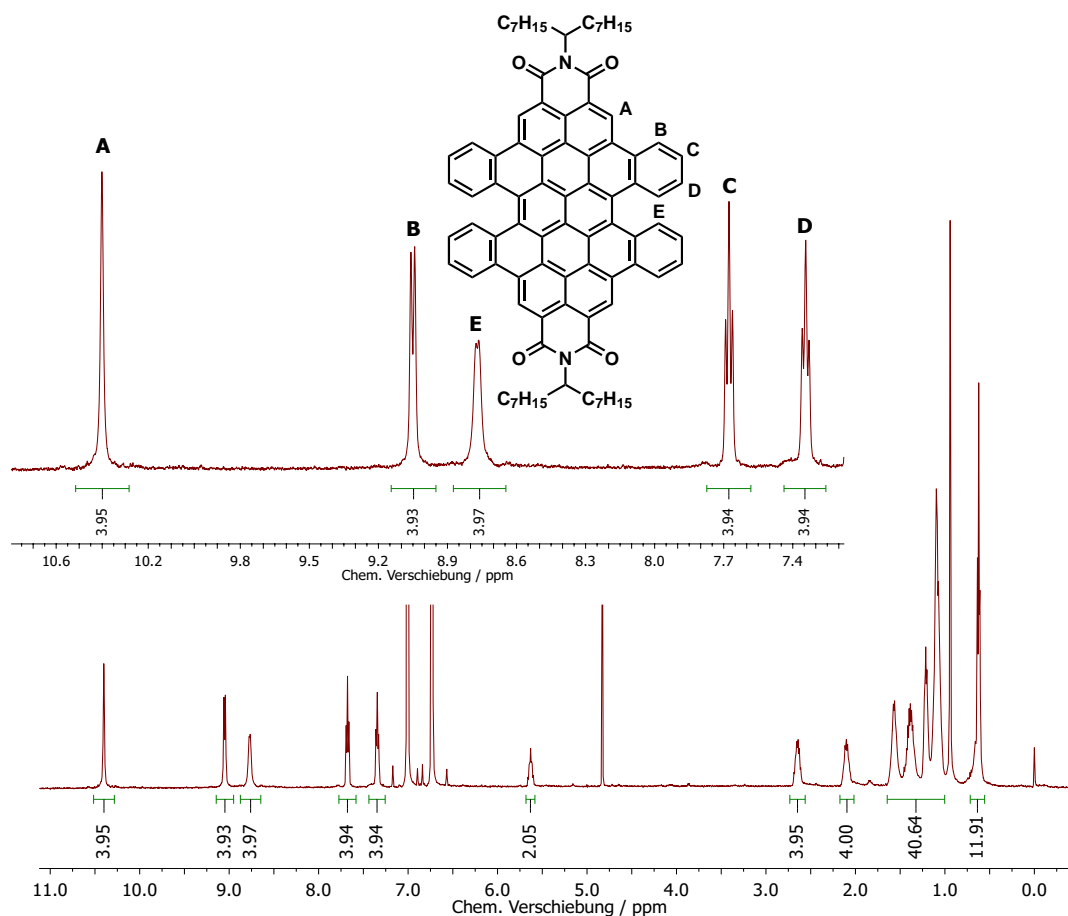


Abbildung 7.3: HPLC-Chromatogramme von **62a** (links) und **62b** (rechts) (Kromasil Chiral DMB, THF/*n*-Hexan 95:5)

Die Ausbeuten nach vollständiger Isolation entsprechen 2 % für **62a** und 5 % für das Stereoisomeregemisch **62b**. Substanzverluste während der Aufreinigung können dabei ausgeschlossen werden, da keine Produkte in anderen Fraktionen nachgewiesen wurden und keine Rückstände auf den Chromatographiematerialien zurückblieben. Die statistische Wahrscheinlichkeit für beide Diastereomere beträgt allerdings theoretisch jeweils 50 %, bzw. 25 % für jedes Enantiomer von **62b**. Eine Erklärung für die unterschiedliche Bildungstendenz findet sich in der energetischen Begünstigung von

Abbildung 7.4: Unterschiedliche Torsionswinkel der Isomere **62a** und **62b**

62b (265,7 kcal/mol gegenüber 272,1 kcal/mol für **62a**) bedingt durch eine geringere sterische Beanspruchung. Abbildung 7.4 veranschaulicht die unterschiedliche starken Torsionen der beiden Isomere. Während das aromatische Grundgerüst von **62b** lediglich schraubenförmig entlang der langen Molekülachse verdreht ist, zeigt **62a** eine zusätzliche, hierzu senkrecht verlaufende Krümmung in der Mitte des Moleküls, welcher eine erhöhte Torsionsenergie nach sich zieht.

Abbildung 7.5: ^1H -NMR-Spektrum von **62a** in *o*-Dichlorbenzol- d_4 bei 373K

Der Nachweis der Bildung der beschriebenen Produkte gelingt mittels NMR- und MALDI-Messungen. Die Zuordnung der aromatischen Protonensignale soll hier anhand des ^1H -NMR-Spektrums von **62a** (Abbildung 7.5) veranschaulicht werden. Man erkennt zunächst ein Singulett im tiefen Feld bei $\delta = 10.44$ ppm, welches auf Grund der isolierten Stellung und der Nähe zur elektronenziehenden Imidgruppe der Position **A** zugeordnet werden kann. Weiterhin erzeugen die äußeren Protonen **B** ein scharfes Dublett bei 9.05 ppm, während ihre nach innen gerichteten Gegenstücke **E** auf Grund der sterischen Hinderung ein verbreitertes Signal bei 8.73 ppm bewirken. Die zu erwartenden Triplets der hierzu ortho- bzw. metaständigen Protonen **C** und **D** finden sich schließlich bei 7.70 und 7.35 ppm.

Zwar konnte auf Grund der schlechten Ionisierbarkeit des Moleküls kein hochaufgelöstes ESI-Massenspektrum erhalten werden, die stattdessen durchgeführte MALDI-Tof-Messung zeigt jedoch die erfolgreiche Bildung und vollständige Isolation des Produkts an (Abbildung 7.6a). Die hierbei beobachtete Isotopenverteilung gibt zudem die theoretischen Werte in guter Genauigkeit wieder (Abbildung 7.6b).

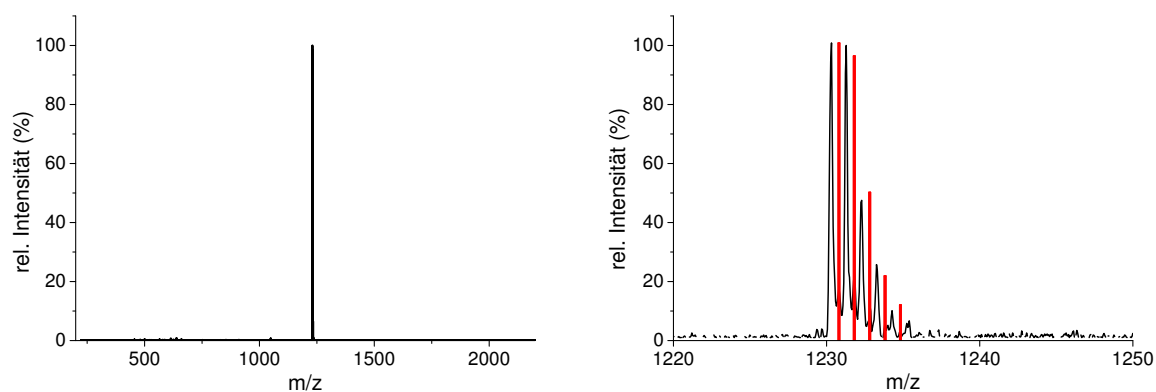


Abbildung 7.6: (a) MALDI-Tof-Spektrum des Tetranaphtho-TDI **62**, (b) Beobachtete (schwarz) und theoretische (rot) Isotopenverteilung

7.2 Cyclisierungsversuche zum Bispentacenderivat

Bereits anhand der Struktur des Tetranaphtho-TDI erkennt man die theoretische Möglichkeit zur weiteren Umsetzung zu einem entsprechenden Bispentacenderivat (Abbildung 7.7). Verbindungen dieser Art versprechen herausragende Eigenschaften in Bezug auf ihre optischen, elektronischen und Packungseigenschaften.^[11,12] Nachfolgend wurden daher verschiedene Ansätze zu Cyclisierung der Benzogruppen versucht. Zunächst wurde das offene TDI entsprechend den bereits in Kapitel 3.1.7 vorgestellten oxidativen Ringschlussreaktionen mit Eisen(III)chlorid umgesetzt. Hierbei konnte

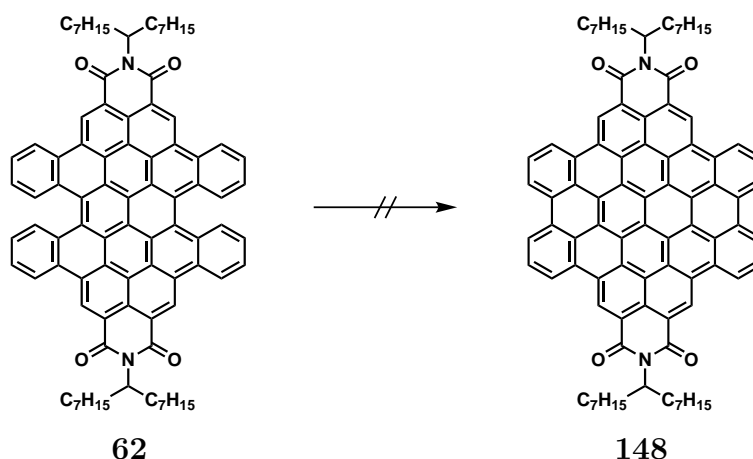


Abbildung 7.7: Versuche zur Cyclisierung des Tetranaphtho-TDI

allerdings auch nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden und Erhöhung der Temperatur auf bis zu 50 °C kein Erfolg erzielt werden. Die Reaktionskontrollen mittels Massenspektrometrie zeigen stattdessen nach einiger Zeit die Bildung von teils mehrfach chlorierten Nebenprodukten an, wie sie bereits für derartige Reaktionsführungen aus anderen Fällen bekannt sind.^[13] Unabhängig durchgeführte photoinduzierte Ringschlussreaktionen sowohl mit UV- als auch mit Sonnenlicht in Toluol bzw. Dichlormethan erbrachten keine Umsetzung des Ausgangsmaterials. Auch der Zusatz von Jod entsprechend einer Vorschrift zur Cyclisierung eines Bispentacenchinons^[14] zeigte keine Veränderungen.

7.3 Optische Charakterisierung

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **62a** und **62b** zeigen im Vergleich zum ursprünglichen TDI eine hypsochrome Verschiebung von ca. 90 nm. Die entsprechenden Absorptionsmaxima finden sich hierdurch bei 566 nm (**62a**) und 557 nm (**62b**) mit Absorptionskoeffizienten von jeweils ca. $70000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Abbildung 7.8). Die typische vibronische Feinstruktur des TDI bleibt dabei im längerwelligen Bereich erhalten. Analoge Beobachtungen wurden bereits für die entsprechenden, in der *bay*-Region erweiterten PDI- und QDI-Derivate berichtet.^[9,15] Vergleicht man die beiden Absorptionsspektren untereinander, so erkennt man unterschiedliche Positionen der Maxima um 9 nm, was auf die ungleiche Verdrillung des Chromophorkerns zurückzuführen ist. Bei einem identischen Stokes-Shift von 18 nm werden die Fluoreszenzemissionen dementsprechend bei 584 und 575 nm beobachtet. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde relativ zu Rhodamin 6G bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm bestimmt und beträgt in beiden Fällen 48 %. Im Vergleich dazu zeigt das durch Verlängerung

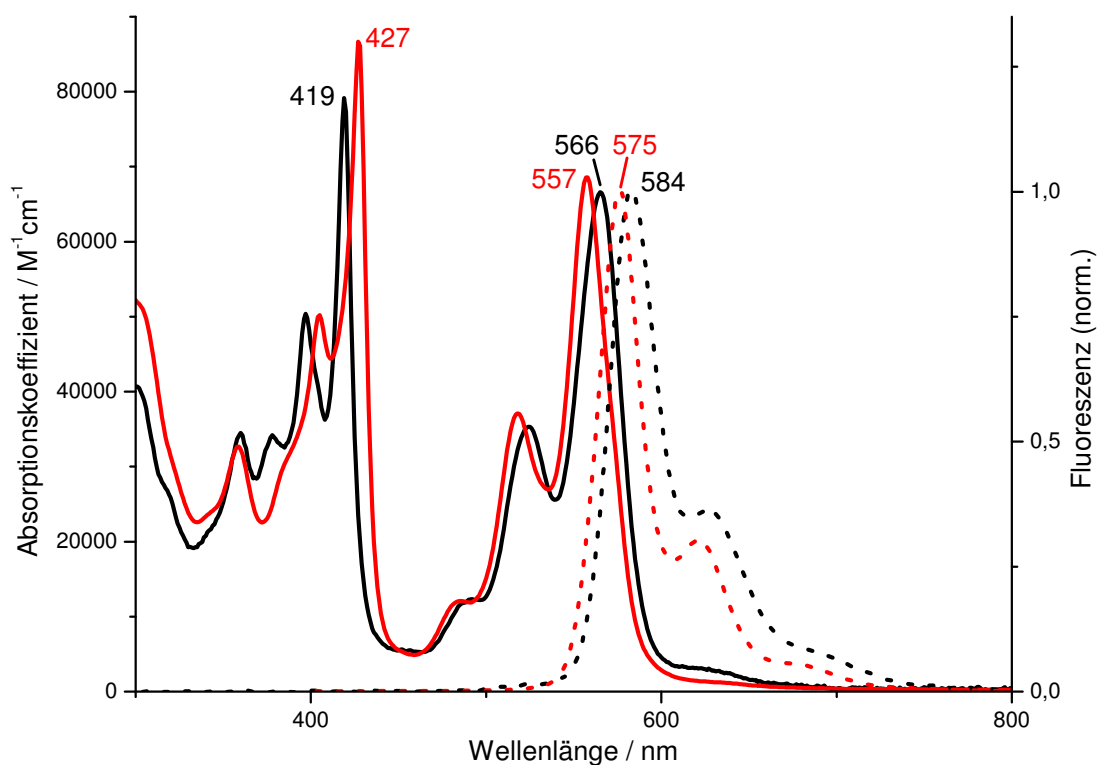


Abbildung 7.8: Absorption (durchgezogen) und Fluoreszenz (gepunktet) von **62a** (schwarz) und **62b** (rot)

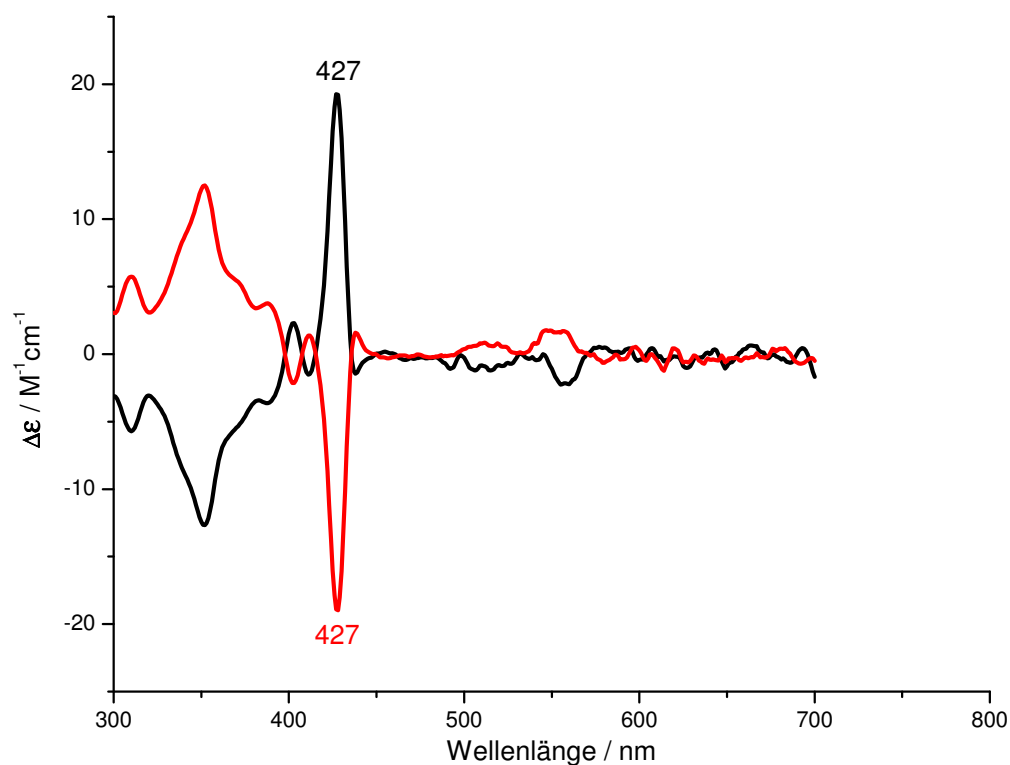


Abbildung 7.9: CD-Spektren der ersten (schwarz) und zweiten (rot) HPLC-Fraktion von **62b** (Toluol, 20 °C)

des TDIs um eine Naphthalineinheit entlang der langen Molekülachse erhältliche Quaterrylendiimid fast keine Emissionen mehr.^[16] In sämtlichen optischen Messungen diente Toluol als Lösungsmittel. Nennenswerte solvatochrome Effekte bei der Verwendung von Chloroform oder THF werden nicht beobachtet.

Weiterführend wurden die beiden Enantiomere **(P)-62b** und **(M)-62b** mittels Circular dichroismus-Spektroskopie auf ihre optische Aktivität untersucht. Bei dieser Technik werden die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der isolierten chiralen Verbindungen mit links- und rechts-polarisiertem Licht ausgenutzt. Unter Einbeziehung des Lambert-Beerschen Gesetzes erhält man als Ergebnis den wellenlängenabhängigen molaren Circular dichroismus als Differenz der Absorptionskoeffizienten beider Polarisationsrichtungen zu:^[17]

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$$

Das Vorzeichen der $\Delta\epsilon$ -Werte einer gegebenen Absorptionsbande, der sogenannte positive oder negative Cotton-Effekt, verhält sich dabei bei zwei stereoisomeren Verbindungen immer entgegengesetzt. Abbildung 7.9 zeigt die entsprechenden Aufnahmen der aus der Auftrennung des Racemats **62b** erhaltenen Fraktionen. Eine Zuordnung der Konformationen erfolgt in Kapitel 7.4. Die beiden CD-Spektren lassen zunächst die für enantiomerenreine Verbindungen zu erwartende Spiegelsymmetrie erkennen. Im sichtbaren Bereich finden sich hierbei zwei ausgeprägte Peaks bei 427 und 352 nm, welche jeweils unterschiedliche Cotton-Effekte aufweisen. DFT-Berechnungen mit GAUSSIAN^[18] zeigen, dass diese größtenteils Übergängen vom HOMO zum dritten LUMO (LUMO+2) bzw. zum fünften LUMO (LUMO+4) zugeordnet werden können. In Abbildung 7.10 ist die Orientierung dieser beiden Orbitale entlang der kurzen Molekülachse illustriert. Im Gegenzug dazu fällt auf, dass im Bereich des HOMO-LUMO-Übergangs bei 500 bis 600 nm im Gegensatz zum Absorptionsspektrum keine Banden mit nennenswerter Intensität zu beobachten sind. Betrachtet man die Simulation dieser beiden Grenzorbitale, so erkennt man, dass diese hauptsächlich entlang der langen Molekülachse ausgerichtet sind. Das Fehlen signifikanter CD-Signale bei

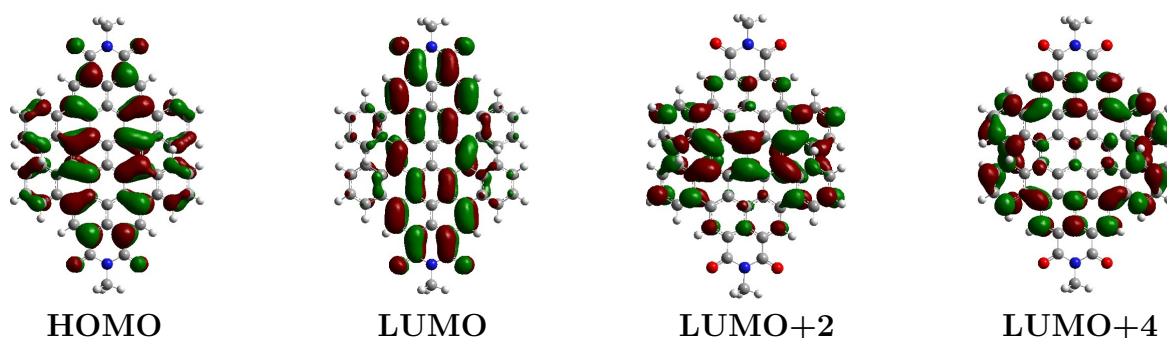


Abbildung 7.10: Berechnung ausgewählter Molekülorbitale (GAUSSIAN 03W, DFT)^[18]

diesen Wellenlängen verdeutlicht die Achiralität des in dieser Richtung orientierten Terrylenkerns und zeigt, dass die optische Aktivität fast ausschließlich durch Verdrillung entlang der kurzen Molekülachse hervorgerufen wird. Ein Maß für diese Asymmetrie läßt sich unter diesen Voraussetzungen aus dem Verhältnis des $\Delta\epsilon$ -Wertes zum Absorptionskoeffizienten ablesen. Der so erhaltene Absorptions-Asymmetriefaktor berechnet sich für die Bande bei 427 nm zu:

$$g_{427} = \frac{\Delta\epsilon_{427}}{\epsilon_{427}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$$

Literaturbekannte Helicene erreichen im Vergleich 30-fach höhere Werte,^[19] auch für makrocyclische PDI-Atropisomere werden um nahezu eine Größenordnung stärkere g -Faktoren berichtet.^[6] Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass es bei bekannten axial-chiralen Perylendiimiden durch sterische Spannungen zu einer Verdrillung zwischen den zwei Naphthalinmonoimid-Einheiten kommt, welche als Konsequenz in Winkeln zwischen 4° und 35° zueinander vorliegen.^[5] Als Folge dessen werden in den zugehörigen CD-Spektren ausgeprägte Cotton-Effekte im Bereich des HOMO-LUMO-Übergangs beobachtet. Da bei den entsprechenden Wellenlängen im Falle des Tetranaphtho-TDI jedoch keine Chiralität festgestellt wird, kann auf eine annähernd planare Geometrie des gesamten Terrylenkerns geschlossen werden. Aus diesem Grund bleiben auch die charakteristischen optischen Eigenschaften des ursprünglichen TDIs erhalten. Stärker getwistete Perylendiimid-Derivate weisen dagegen stärkere Bandenverbreiterung und oftmals eine Verringerung der Absorptionskoeffizienten auf.^[20] Die Aufnahmen der Fluoreszenzeigenschaften belegen weiterhin, dass trotz der Torsion in der kurzen Achse eine sehr starre Molekülstruktur vorliegt. Eine an dieser Stelle vergleichbare Studie von Xie und Würthner an Phenoxy-substituierten Perylendiimiden zeigt bei steigender Flexibilität des aromatischen Kerns eine Zunahme der Stokes-Verschiebung von 10 auf 28 nm.^[21] Während diese jedoch im ebenfalls getwisteten 1,6,9,14-Tetraphenoxy-TDI auf 33 nm ansteigt,^[20] verbleibt sie beim Tetranaphthoterrylendiimid **62** bei einem dem starren TDI vergleichbaren Wert von 18 nm.

7.4 Ermittlung der absoluten Konfiguration

Die Messung des Circular dichroismus erlaubt weiterführend oftmals Aussagen über die absolute Konfiguration chiraler Verbindungen auf Basis des Vorzeichens des beobachteten Cotton-Effektes.^[22] Das Prinzip kann hierbei am Beispiel des [5]-Helicens veranschaulicht werden, welches auf Grund dessen schraubenförmiger Drehung strukturelle Ähnlichkeiten mit dem beschriebenen Tetranaphtho-TDI aufweist. Der Twist der äußeren Benzolringe führt in beiden Fällen zu einer axialen Chiralität. Die charakteristische Bande um 300 nm im CD-Spektrum des [5]-Helicens weist dabei für das (M)-Isomer einen negativen Cotton-Effekt auf und umgekehrt (Abbildung 7.11).^[23,24] Vergleichbare Beobachtungen werden auch für Hexa- und Heptahelicen gemacht.^[24] Die absolute Konfiguration kann so direkt aus dem CD-Spektrum abgelesen werden.^[25]

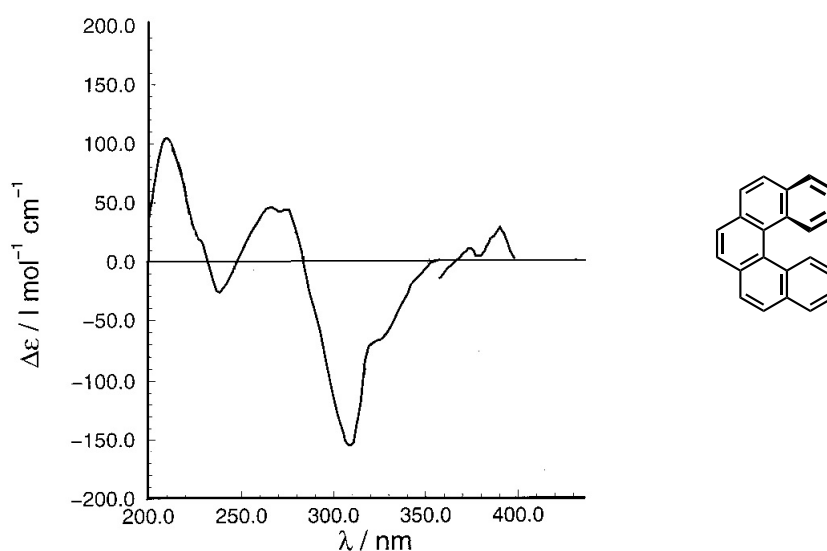


Abbildung 7.11: Circular dichroismus-Spektrum des (M)-[5]-Helicens^[24] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH)

Im Falle komplexerer Strukturen kommen allerdings weitere Faktoren in Form zusätzlicher elektronischer und magnetischer Übergangsdipolmomente zum Tragen, welche die betrachtete Bande überlagern und so das Vorzeichen des Cotton-Effekts beeinflussen können. Der Vergleich mit Helicenen kann daher keine entgültige Gewissheit über die absolute Konfiguration bringen. Direkte experimentelle Zuordnungen der entsprechenden Enantiomere können lediglich über die Exzitonen-Chiralitäts-Methode erfolgen.^[26] Hierbei betrachtet man die Überlagerung der CD-Spektren zweier chiraler Gruppen desselben Moleküls. Dies geschieht allerdings nur, solange die beiden Chromophore nicht in Konjugation stehen, aber dennoch räumlich nahe genug benachbart sind, um zu interagieren. Derartige Effekte wurden bereits bei verschiedenen Biaryl-Derivaten beobachtet, welche ebenfalls strukturelle Ähnlichkeiten

zu dem hier betrachteten System aufweisen.^[27,28] Der Twist innerhalb des Moleküls führt dabei in ausreichendem Maße zu der erforderlichen Trennung der zwei chromophoren Arylgruppen.^[25] Man erhält dabei ein bisignates Signal im Bereich der untersuchten Absorptionsbande, dessen Nulldurchgang bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums liegt. Bei einem Drehwinkel des Moleküls im Uhrzeigersinn (entsprechend (P)-**62b**) beobachtet man dabei einen Übergang aus dem positiven Bereich bei kleineren Wellenlängen ins Negative im längerwelligen Teil der Bande. Der Vergleich der UV/Vis- mit den Circular dichroismus-Messungen verdeutlicht allerdings die identische Lage der Maxima aller Spektren des Tetranaphtho-TDIs **62b**. Ein bisignater Bereich innerhalb einer einzelnen Absorptionsbande wird nicht beobachtet. Der Einfluss einer eventuellen Exzitonenkopplung kann hierdurch ausgeschlossen werden, wodurch eine Zuordnung der Enantiomere mit dieser Methode nicht möglich ist.^[26]

Abgesehen von der bereits gelungenen Identifikation der Meso-Verbindung **62a** durch die Chromatogramme der chiralen HPLC (Kapitel 7.1) kann die eindeutige Zuordnung der absoluten Konfigurationen der beiden Isomere von **62b** folglich nicht allein anhand der experimentellen Daten vorgenommen werden. Zu diesem Zweck erfolgt eine zusätzliche quantenchemische Simulation der CD-Spektren von (P)-**62b** und (M)-**62b** zum Vergleich mit den realen Messungen.^[22] Hierfür werden die jeweiligen Geometrien zunächst mittels DFT-Kalkulation optimiert. Hierbei erweist sich die bereits beschriebene starre Molekülstruktur als vorteilhaft, da hier im Gegensatz zu analogen Studien an axial-chiralen Perylendiimiden mit flexiblen Substituenten exaktere Aussagen über die vorliegende Geometrie gemacht werden können. Dies wiederum führt zu verlässlicheren spektroskopischen Daten, welche im Anschluss mittels TD-SCF/DFT-Energieberechnung für insgesamt jeweils 50 Zustände erzeugt werden. In beiden Fällen wird die B3LYP-Methode mit einem 6-31G-Basissatz ver-

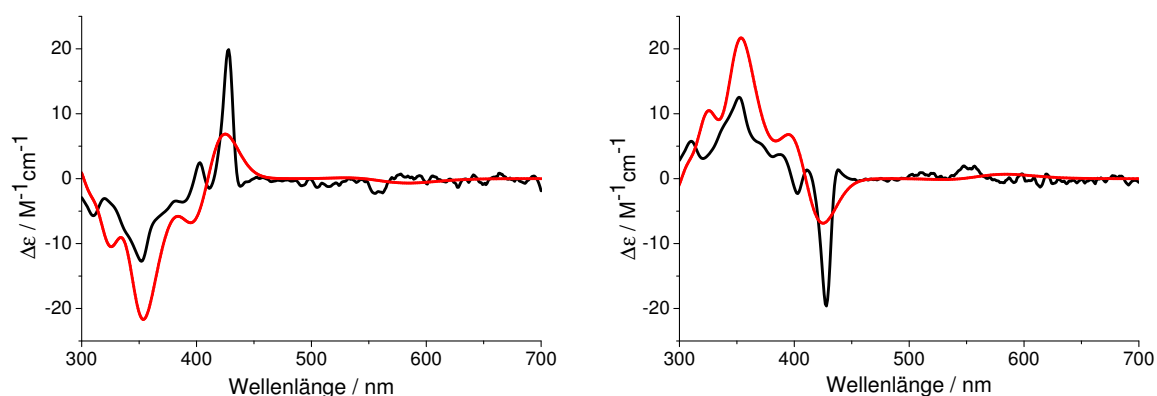


Abbildung 7.12: (a) CD-Spektrum der ersten HPLC-Fraktion (schwarz) und Berechnung für (M)-**62b** (rot), (b) CD-Spektrum der zweiten HPLC-Fraktion (schwarz) und Berechnung für (P)-**62b** (rot)

wendet. Die graphische Auswertung erfolgt mit dem Programm *GaussSum 2.2*^[29] und nachfolgender UV-Korrektur. Der Vergleich mit den aufgenommenen CD-Spektren erlaubt die Bestimmung der jeweiligen Konformation (Abbildung 7.12). So zeigt die Berechnung für **(M)-62b** eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der ersten HPLC-Fraktion. Auf gleichem Wege kann dem zweiten eluierten Enantiomer die P-Konfiguration zugeordnet werden. In beiden kalkulierten Spektren sind die beschriebenen charakteristischen Banden bei 352 und 427 nm mit jeweils gegensätzlichen Cotton-Effekten zu erkennen. Es wird weiterhin deutlich, dass im Falle fehlender Referenzsubstanzen ein Vergleich mit theoretischen Berechnungen unerlässlich ist, solange eine direkte Messung über Exzitonenkopplung nicht möglich ist. So zeigt das in stereochemischer Hinsicht verwandte (M)-[5]-Helicen im Vergleich zum **(M)-62b** exakt entgegengesetzte Cotton-Effekte bei 270 und 310 nm auf (Abbildung 7.11). Dagegen werden für die in analoger Weise verdrehten 4,5-disubstituierten Phenanthrene durchaus vergleichbare CD-Spektren gemessen.^[24]

7.5 Ermittlung der Racemisierungsbarriere

Die in Kapitel 7.1 beschriebene erfolgreiche Auftrennung der Diastereomere durch einfache Chromatographie an Kieselgel lässt bereits vermuten, dass eine Konformationsänderung der Isomere bei Raumtemperatur nur sehr langsam geschieht. Tatsächlich kann in allen drei Fällen (**62a**, **(P)-62b** und **(M)-62b**) auch nach 24 Stunden bei 20 °C keine nennenswerte Umwandlung mittels optischer Spektroskopie oder Dünnschichtchromatographie beobachtet werden. Zur weiteren Untersuchung der Stabilität der Konformere wird die zeitliche Veränderung des CD-Spektrums von **(P)-62b** in Toluol bei erhöhter Temperatur verfolgt. Hierfür wird die Messlösung zunächst in 5 °C-Intervallen auf 80 °C erhitzt, wobei man keine Temperaturabhängigkeit der CD-Signale erkennt. Anschließend wird die Temperatur bei 80 °C konstant gehalten und jede Stunde ein CD-Spektrum aufgenommen. Nach 6 Stunden zeigt sich nur ein leichter Rückgang der Signalintensität um etwa 8 % (Abbildung 7.14a). Die nachfolgende Berechnung der Racemisierungsbarriere basiert auf der Annahme, dass sich das vorliegende Konformer **(P)-62b** zunächst nur in die meso-Form **62a** umwandelt. Eine vollständige Planarisierung des Moleküls im Übergangszustand zur direkten Bildung von **(M)-62b** kann wegen der ungleich größeren Aktivierungsenergie vernachlässigt werden (Abbildung 7.13). Zudem können Rück- oder Folgereaktionen von **62a** auf Grund dessen geringer Konzentration bei kleinem Racemisierungsfortschritt unbeachtet bleiben. Das Geschwindigkeitsgesetz folgt somit einer Reaktion erster Ordnung.

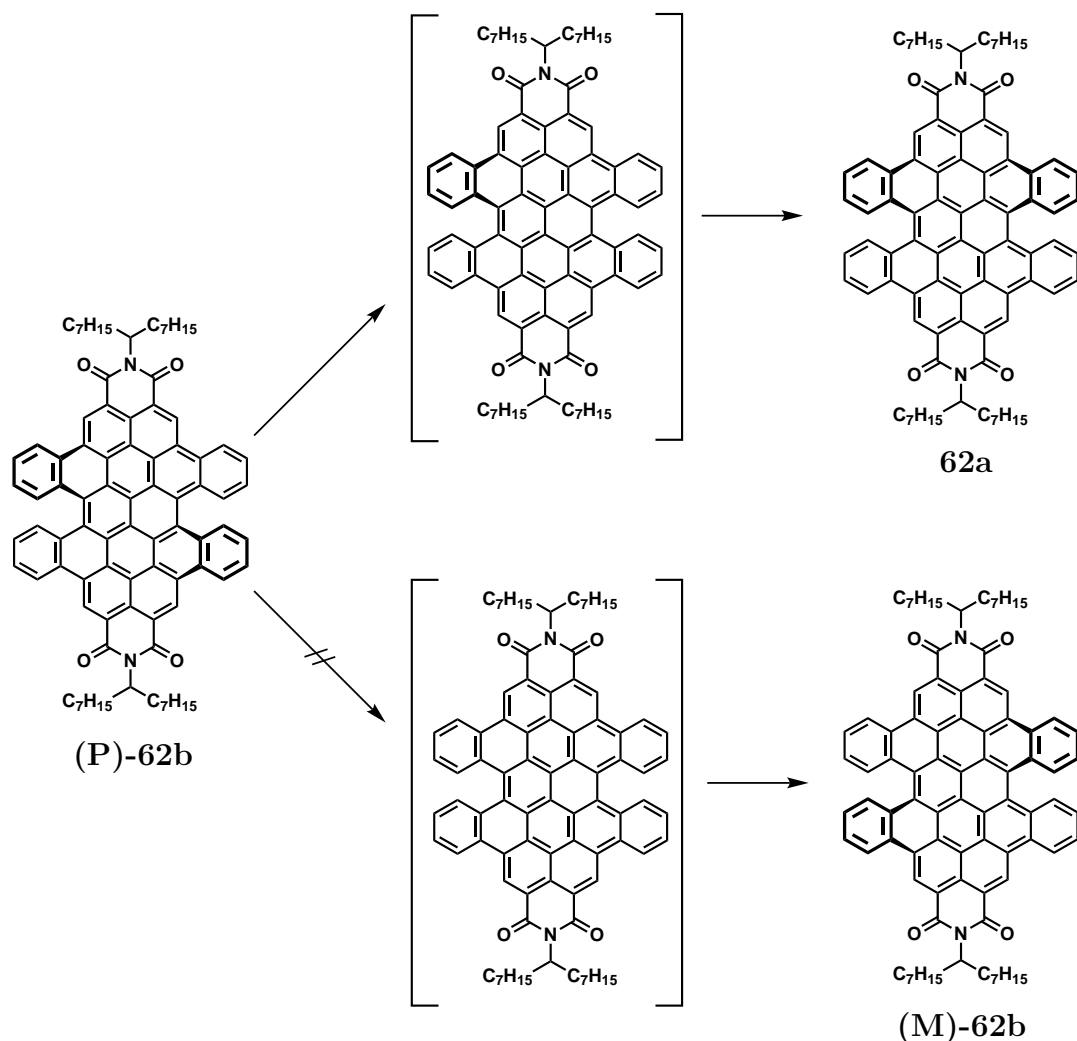


Abbildung 7.13: Konformationsänderung von (P)-62b in 62a (Hauptroute) und in (M)-62b (vernachlässigbar)

Da 62a außerdem keine CD-Aktivität zeigt, ist die Verringerung der $\Delta\epsilon$ -Werte direkt proportional zur Konzentrationsabnahme von (P)-62b, woraus folgt:

$$\frac{d[(\text{P})\text{-62b}]}{dt} = \frac{d\Delta\epsilon}{dt} = k[(\text{P})\text{-62b}]$$

Zur Ermittlung der zeitlichen Abnahme der optischen Aktivität wurden die $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_0$ -Werte bei 310, 350 und 427 nm bestimmt und jeweils der Mittelwert gebildet. Abbildung 7.14b zeigt die Auftragung des natürlichen Logarithmus der entsprechenden Werte gegen die Zeit. Die Geschwindigkeitskonstante kann aus der Steigung der Regressionsgeraden zu $k = 3.94 \cdot 10^{-6} \pm 0.46 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ ermittelt werden.

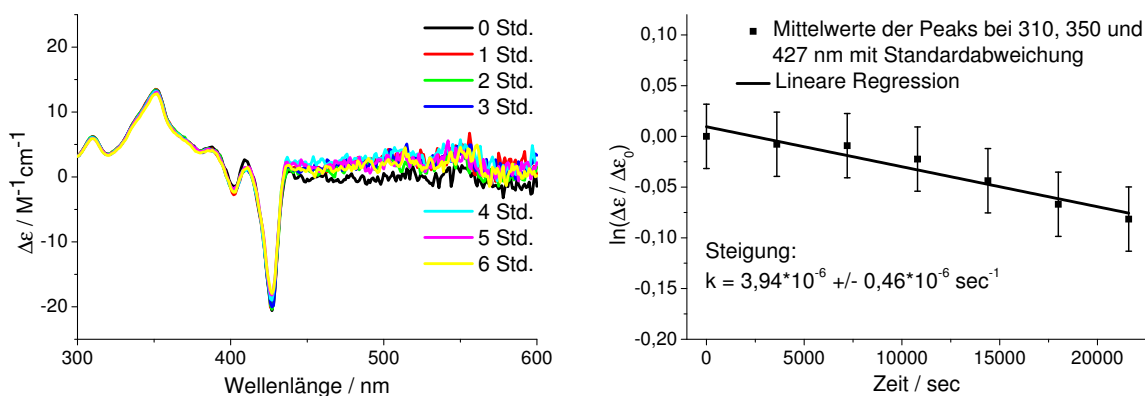


Abbildung 7.14: (a) Zeitliche Abnahme der optischen Aktivität von (P)-62b durch Racemisierung bei 80 °C in Toluol (b) Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k

Nach den Gleichungen von van't Hoff und Eyring gilt:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln(K^\ddagger) \quad (\text{van't Hoff}) \quad \text{mit} \quad K^\ddagger = \frac{k \cdot h}{\kappa \cdot k_b \cdot T} \quad (\text{Eyring})$$

Da ausgehend vom Übergangszustand eine Weiterreaktion zu **62a** bzw. eine Rückreaktion zu (P)-62b gleichermaßen wahrscheinlich sind, wird der Eyring-Gleichung $\kappa = 0,5$ als Korrekturfaktor zugefügt.^[30] Die Freie Aktivierungsenthalpie berechnet sich damit zu

$$\Delta G^\ddagger = 121,4 \pm 0,3 \text{ kJ/mol}$$

Mit einer Halbwertszeit bei 80 °C von

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 48,9 \pm 5,7 \text{ h}$$

Hierbei sei betont, dass nach dieser Zeit Δ_ϵ erst auf die Hälfte des Ursprungswertes zurückgegangen ist, die Racemisierung (vollständig bei $\Delta_\epsilon = 0$) erst zu 50 % fortgeschritten ist. Das Enantiomer (P)-62b liegt folglich noch immer zu 75 % vor. Vergleichbar hohe Werte wurden für sterisch stark gehinderte 1,8-Biarylnaphthaline berichtet.^[31] Für die verwandten Rylentetracarbonsäurediimiden sind derartig hohe Konformationsstabilitäten jedoch bislang nicht bekannt. Eine systematische Studie über tetrasubstituierte Perylendiimide zeigt Freie Aktivierungsenthalpien bis zu 118 kJ/mol beim 1,6,7,12-Tetrabrom-PDI.^[5] Die in der Literatur häufig als vorrangiges Beispiel für der-

artige getwistete Systeme aufgeführten Tetraphenoy-PDI-Derivate weisen dabei sogar nur Werte im Bereich $\Delta G^\ddagger = 60$ kJ/mol auf (1,6,7,12-Tetra-(3-Methoxyphenoxy)-PDI). Die daraus resultierende Halbwertszeit von nur ca. 10 s macht eine Auftrennung der Atropisomere praktisch unmöglich. Über Terrylendiimide sind diesbezüglich bislang keine Daten veröffentlicht. Für das Tetrabrom-TDI ist prinzipiell ebenfalls die Ausbildung von Atropisomeren möglich. Auf Grund der gleichsam substituierten *bay*-Positionen können hierbei zum 1,7-Dibrom-PDI vergleichbare Werte angenommen werden. Diese liegen mit $\Delta G^\ddagger = 40$ kJ/mol allerdings zu niedrig für eine erfolgreiche Isolation.

7.6 Zusammenfassung

In Analogie zur Erweiterung des Perylendiimids entlang der kurzen Molekülachse (vgl. Kapitel 5) konnte gezeigt werden, dass die Vorschrift zur direkten Palladiumkatalysierten Anellierung mit Benz-in ebenfalls auf das Terrylensystem angewendet werden kann. Ausgehend vom Tetrabrom-Derivat konnte hierdurch das Tetranaphtho-TDI **62** erhalten werden. Auf Grund der sterischen Hinderung der vier Naphthogruppen werden hiervon insgesamt drei Isomere beobachtet: Zwei axial-chirale Enantiomere und eine Mesoverbindung. Die Kombination herkömmlicher Säulenchromatographie mit chiraler HPLC ermöglichte die vollständige Auftrennung der Isomere. Eine Charakterisierung mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie bestätigt den Erhalt der beschriebenen Strukturen, während die Untersuchung der optischen Eigenschaften eine bathochrome Verschiebung der Absorption um ca. 90 nm mit starken Ähnlichkeiten der Bandenfeinstruktur zur Terrylen-Ausgangsverbindung zeigt. So erscheint Verbindung **62** in Lösung rot violett mit Absorptionswellenlängen bis zu 600 nm. Weiterhin konnten auch die von Terrylderivaten bekannten guten Emissionseigenschaften aufrecht erhalten werden. Es werden Fluoreszenzquantenausbeuten von 48 % beobachtet. Weiterführende Analysen des Circular dichroismus illustrieren zudem die Chiralitäten der Atropisomere (**P**)-**62b** und (**M**)-**62b**. Die vollständige Ermittlung der absoluten Konfiguration dieser Verbindungen konnte allerdings nicht allein auf der Basis der experimentellen Daten erfolgen. Hierzu wurden quantenmechanische Berechnungen hinzugezogen, welche durch Vergleiche mit den gemessenen CD-Spektren eine zufriedenstellende Zuordnung ermöglichten. Die optisch aktiven Isomere weisen weiterhin bemerkenswert hohe Racemisierungsbarrieren auf. So zeigt sich bei Raumtemperatur kein meßbarer Übergang von einer Konformation in eine andere. Selbst bei erhöhten Temperaturen um 80 °C tritt eine Umwandlung in die Mesoverbindung erst nach mehreren Tagen auf.

Eine weiterführende doppelte Cyclisierung der jeweils benachbarten Benzogruppen zum Peripentacenderivat wurde nicht erreicht. Die bereits in Kapitel 3.1.7 beschriebene oxi-

dative Ringschlussreaktion mit FeCl_3 war wahrscheinlich auf Grund des elektronenarmen Charakters des Tetranaphtho-TDI nicht erfolgreich. Alternativ durchgeführte photoinduzierte Cyclisierungen, welche zum Teil sogar auf Bispentacenchinon^[14] anwendbar sind, führten ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt.

7.7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Rebek, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 10423–10424.
- [2] M. M. Safont-Sempere, P. Osswald, M. Stolte, M. Grüne, M. Renz, M. Kaupp, K. Radacki, H. Braunschweig, F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9580–9591.
- [3] V. Dehm, Z. Chen, U. Baumeister, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, F. Würthner, *Organic Letters* **2007**, *9*, 1085–1088.
- [4] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Kühn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. D. Schryver, *Chemical Physics Letters* **2001**, *333*, 255 – 263.
- [5] P. Osswald, F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14319–14326.
- [6] P. Osswald, M. Reichert, G. Bringmann, F. Würthner, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 3403–3411.
- [7] R. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angewandte Chemie International Edition* **1966**, *5*, 385.
- [8] L. Cross, W. Klyne, *Pure and Applied Chemistry* **1976**, *45*, 11–30.
- [9] Y. Avlasevich, S. Müller, P. Erk, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 6555–6561.
- [10] Z. Liu, X. Zhang, R. C. Larock, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 15716–15717.
- [11] J. E. Anthony, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 452–483.
- [12] J. E. Anthony, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [13] Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1053–1057.
- [14] X. Zhang, J. Li, H. Qu, C. Chi, J. Wu, *Organic Letters* **2010**, *12*, 3946–3949.

- [15] S. Müller, K. Müllen, *Chemical Communications* **2005**, 4045–4046.
- [16] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3814–3826.
- [17] G. Snatzke, Circular Dichroism: An Introduction, *Circular Dichroism 2nd ed.*, Wiley VCH, **2000**, p 1.
- [18] M. J. Frisch et al. , Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [19] K. Phillips, T. Katz, S. Jockusch, A. Lovinger, N. Turro, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11899–11907.
- [20] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9068–9093.
- [21] Z. Xie, F. Würthner, *Organic Letters* **2010**, *12*, 3204–3207.
- [22] I. Warnke, F. Furche, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 150–166.
- [23] A. Brown, C. M. Kemp, S. F. Mason, *Journal of the Chemical Society A* **1971**, 751–755.
- [24] S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *European Journal of Organic Chemistry* **1998**, *1998*, 1491–1509.
- [25] N. Berova, L. D. Bari, G. Pescitelli, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 914–931.
- [26] N. Berova, K. Nakanashi, Exciton Chirality Method: Principles and Applications, *Circular Dichroism 2nd ed.*, Wiley VCH, **2000**, p 337.
- [27] M. Nishizaka, T. Mori, Y. Inoue, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 5488–5495.
- [28] G. Pescitelli, L. Di Bari, N. Berova, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4603–4625.
- [29] N. O’Boyle, A. Tenderholt, K. Langner, *Journal of Computational Chemistry* **2008**, *29*, 839–845.
- [30] G. Schoetz, O. Trapp, V. Schurig, *Electrophoresis* **2001**, *22*, 3185–3190.
- [31] G. Tumambac, C. Wolf, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 2930.

8 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Anwendung Übergangsmetall-katalysierter Anellierungsreaktionen zur Synthese neuartiger Chromophore erfolgreich demonstriert werden. Insbesondere der Einsatz ausgewählter Pd(0)-Komplexe erwies sich als wertvolles Werkzeug bei der Darstellung sowohl benzoider als auch nicht-benzoider Strukturen.

Die in Kapitel 3 beschriebenen Reaktionen bromierter PAKs mit Acetylderivaten bieten neue Möglichkeiten bei der Darstellung bislang unzugänglicher Cyclopenta-PAKs. Es konnten die lediglich einstufige Synthesevorschrift auf einfache, wie auch doppelte Pentanellierungen angewendet werden. Zugleich zeigte sich eine bemerkenswerte Vielfalt der verwendbaren Reaktionspartner. So wurden Umsetzungen mit Alkyl-, Phenyl-, Thiophenyl- und auch Pyridinyl-substituierten Acetylenen mit guten Ausbeuten erreicht. Gleichzeitig konnte die Anwendbarkeit auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pyrene, Acene oder Perylene demonstriert werden. Auf diese Weise ist eine gezielte Synthese pentanellierter Aromaten mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften möglich. Allein nach Einführung nur eines Fünfringes können Absorptionswellenlängen mit $\lambda > 500$ nm erreicht werden. Durch die doppelte Pentanellierung des 9,10-Dibromanthracens wird sogar ein Wellenlängenbereich bis zu

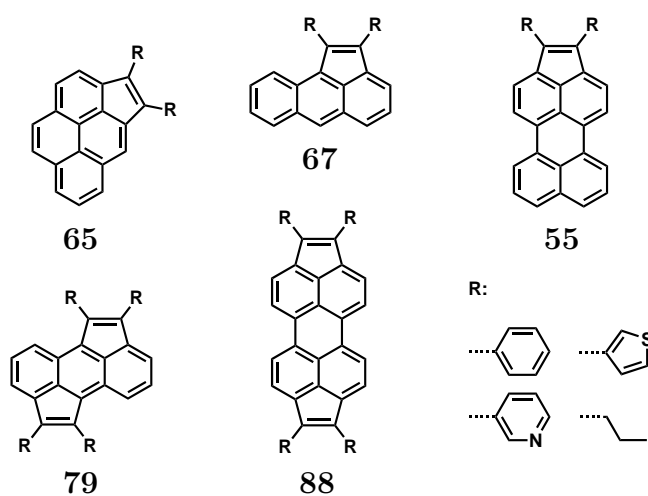


Abbildung 8.1: Ausgewählte Produkte der Pentanellierungen an Pyren, Anthracen und Perylen

780 nm abgedeckt. Das Dicyclopentaperylen **88a** zeigt dagegen die auch beim vielseitig eingesetzten Perylendiimid beobachtbare Absorptionscharakteristik,^[1] allerdings unter Verlust der typischen starken Fluoreszenzemissionen.

Zusätzliche Erweiterungen hin zu vier Fünfringeinheiten wie beim Tetraphenylcyclopentapyren **104** konnten nicht erreicht werden. Die Ermittlung weiterer Veränderungen der optischen Eigenschaften derartiger höherer Homologer der beschriebenen pentanelierten PAKs bleibt daher offen. Allerdings ermöglichen die in Kapitel 3.2 gefundenen Struktur-Absorptionseigenschaft-Beziehungen in Kombination mit der in Kapitel 3.4 beschriebenen PCP-Regel^[2] eine Auswahl weiterer Verbindungen, welche mit potentiell stark bathochrom verschobenen Absorptionsmaxima ein vielversprechendes Ziel zukünftiger Synthesen darstellen (Abbildung 8.2).

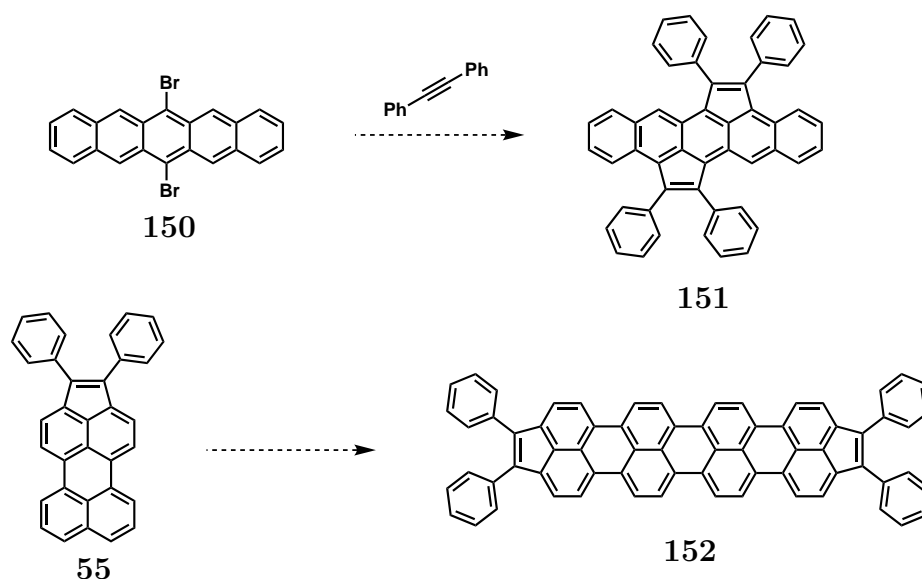


Abbildung 8.2: Synthesepfad weiterer Cyclopenta-PAKs mit potentiell stark bathochrom verschobenem Absorptionsspektrum

Das gezeigte Tetraphenylcyclopentaperylen **151** hat strukturell starke Ähnlichkeiten zum vorgestellten Anthracenderivat **79a** (Kapitel 3.1.2). Berechnungen der Molekülorbitale bestätigen diesen ersten Eindruck. Zudem wird die Anzahl der PCP-Konstellationen auf 4 pro Fünfringeinheit erhöht, wodurch nach der in Kapitel 3.4 beschriebenen Regel eine starke bathochrome Verschiebung zu erwarten ist. Tatsächlich sagen ZIndo-Kalkulationen an HF-optimierten Molekülstrukturen (GAUSSIAN 03W)^[3] Absorptionswellenlängen über 800 nm voraus (Abbildung 8.3). Verbindung **152** stellt das Produkt der Dimerisierung zweier Monocyclopentaperylene dar. Die Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums des doppelt anellierten Perylens zu dem des PDI^[4] (Kapitel 3.2.5) lässt ebenfalls eine Anlehnung der optischen

Eigenschaften des Cyclopentaquaterrylens **152** zu denen des QDI^[5] vermuten. Berechnungen zufolge würde mit diesem ein niedermolekularer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff mit Absorptionswellenlängen von $\lambda_{max} = 660$ nm zur Verfügung stehen (Abbildung 8.3).

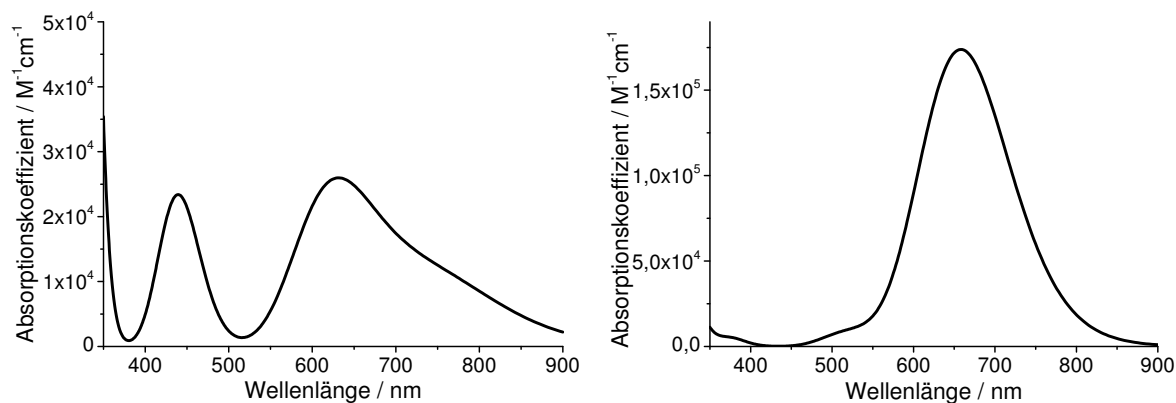


Abbildung 8.3: Berechnete Absorptionsspektren des Tetraphenyldicyclopentapentacens **151** (links) und des Cyclopentaquaterrylens **152** (rechts) (GAUSSIAN 03W, ZIndo, HF)^[3]

Die gefundenen Pentanellierungsbedingungen konnten ebenfalls erfolgreich auf die Synthese der in Kapitel 4 vorgestellten Cyclopenta-PMIs angewendet werden. Einzige Ausnahme bildet das auf diese Weise nicht zugängliche elektronenarme Pyridinylderivat **126**. Alle anderen erhaltenen Produkte zeigen, wie bereits das Dicyclopentaperylen **88**, eine starke Ähnlichkeit der Absorptionseigenschaften zum Perylentetracarbonsäurediimid.^[4] Diesbezüglich scheint der eingeführte Fünfring die gleichen Effekte hervorzurufen wie die Imidstruktur des PDI.

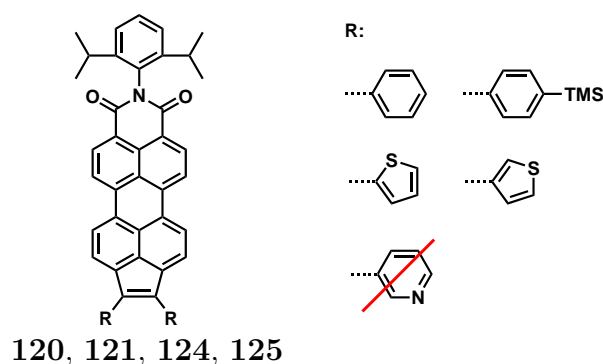


Abbildung 8.4: Produkte der Pentanellierung am Perylendicarbonsäuremonoimid

Abgesehen von der Synthese und der Ermittlung der optischen Eigenschaften der pentanellierten PMIs selbst, ermöglicht insbesondere das Bis-(trimethylsilylphenyl)-cyclopenta-PMI **121** zukünftige Funktionalisierungen, von der Substitution mit weiteren chromophoren Gruppen bis hin zur Einbindung in ein Donor-Akzeptor-Polymergerüst.^[6]

Weitere Wege zur Vergrößerung des aromatischen Systems der Perylendiimide bieten die in Kapitel 5 vorgestellten Anellierungen in den zugehörigen *bay*-Regionen. Im Gegensatz zu den bislang erzielten Fünfring-Einheiten kommt es bedingt durch die vorgegebene Molekülstruktur zur Ausbildung benzoider Strukturen. So konnte durch Cyclisierung eines Bis-(trimethylsilylethynyl)-perylendiimids mittels PtCl_2 das bislang unzugängliche unsubstituierte Coronendiimid **59** synthetisiert werden, ebenso wie das auf vergleichbare Weise darstellbare Benzo-PDI **142**. Untersuchungen mittels DSC und 2D-WAXS zeigten für *N,N'*-dialkylsubstituierte Derivate dieser Verbindungen flüssigkristalline Eigenschaften unter Ausbildung kolumnarer Strukturen mit helikaler Anordnung der einzelnen Moleküle. Durch direkte Anellierung von Dibromperylendiimid mit Trimethylsilylnaphthyltriflat konnte weiterhin das Dinaphtho-CDI **60** als bislang größtes bekanntes Coronendiimid-Derivat erhalten werden. Mit Wellenlängen von 450 bis 600 nm zeigt es dabei ein für diese Chromophorklasse ungewöhnlich strukturiertes Absorptionsspektrum, welches deutliche Ähnlichkeit zum Anthracen aufweist.

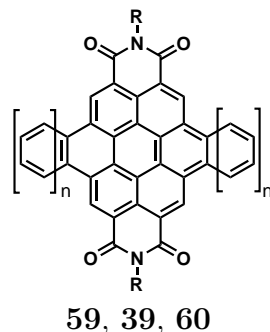
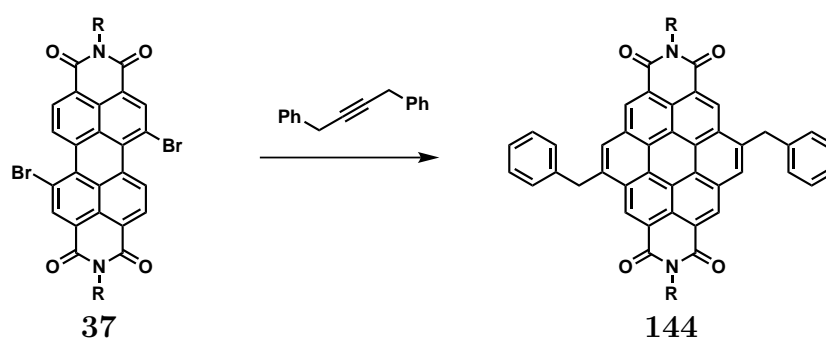
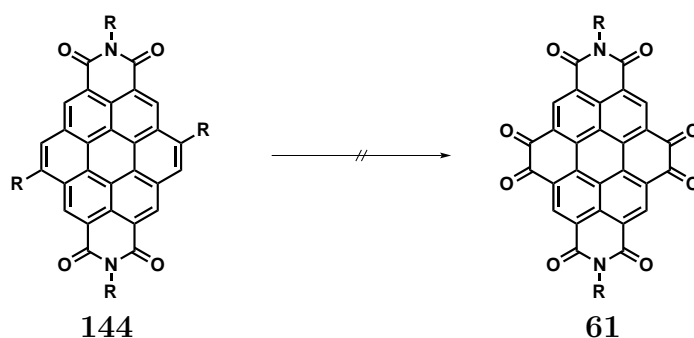


Abbildung 8.5: Verfügbare Strukturen der Reihe der Coronendiimide

Die als Zwischenschritt zur weiteren Umsetzung zum Tetraketo-CDI (Kapitel 6) geplante Synthese des Dibenzyl-Coronendiimids **144** zeigte eine unvorhergesehene direkte Anellierung des eingesetzten Benzylacetyls an Dibrom-PDI, im Gegensatz zur Ausbildung eines Ethinyl-substituierten Perylendiimids über Sonogashira-Kupplung in bislang bekannten Vorschriften (Abbildung 8.6).^[7-9] Auf diese Weise konnte die ansonsten zweistufige Syntheseroute auf nur einen Schritt halbiert werden. Es gilt noch zu prüfen, ob die gefundenen Ergebnisse ebenfalls auf andere Coronendiimide übertragbar sind und somit eine kürzere und effizientere Darstellungsmethode etabliert werden kann.

Abbildung 8.6: Einstufige Synthese des Dibenzylcoronendiimids **144** aus Dibrom-PDI

Die eigentliche Synthese des Tetraketo-CDI war allerdings nicht erfolgreich. Sowohl Oxidationen des Dibenzyl- (**144**), als auch des bekannten Dialkyl-substituierten Coronendiimids^[7] **40** erbrachten nicht das gewünschte Produkt. Der Einsatz des unsubstituierten CDIs **59** unter Zusatz von RuCl_3 und NaIO_4 zeigte zwar Reaktionen an den Positionen 3, 4, 9 und 10 des Coronenkerns, diese konnten jedoch nicht auf der Oxidationsstufe des Ketons abgefangen werden.

Abbildung 8.7: Coronendiimid-Oxidationsversuche zur Synthese des Tetraketo-CDI **61**

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden die Synthese und Charakterisierung eines optisch aktiven Terrylendiimid-Derivates beschrieben. Die bei der vierfachen *bay*-Anellierung des TDI mit Trimethylsilylphenyltriflat entstehenden drei Isomere des Tetranaphtho-TDI konnten dabei vollständig isoliert und identifiziert werden. Während die zueinander diastereomeren Strukturen **62a** und **62b** mittels herkömmlicher Chromatographie aufgetrennt werden konnten, wurde zur Isolierung der Stereoisomere (**P**)-**62b** und (**M**)-**62b** auf eine chirale HPLC-Methode zurückgegriffen. Eine strukturelle Zuordnung dieser beiden Verbindungen konnte durch eine Kombination von Circular dichroismus-Messungen und theoretischen Berechnungen erreicht werden. Wei-

tere CD-spektroskopische Aufnahmen bei erhöhten Temperaturen zeigten zudem eine hohe Stabilität der optischen Aktivitäten bedingt durch eine große Inversionsbarriere der Naphtho-Gruppen. Eine weitere Cyclisierung und Planarisierung des Moleküls zu der dem Peripentacen verwandten Struktur **148** konnte nicht erzielt werden.

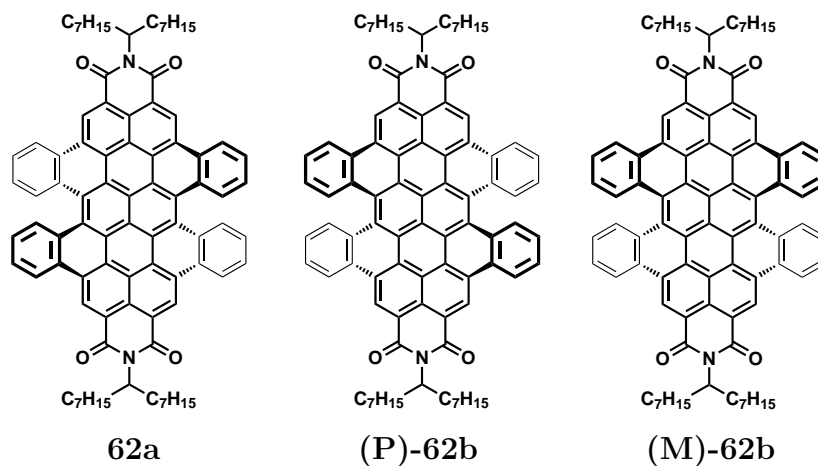


Abbildung 8.8: Isolierte Isomere des Tetranaphthoterrylendiimids **62**

8.1 Literaturverzeichnis

- [1] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9068–9093.
- [2] I. Gutman, J. Durdevic, A. T. Balaban, *Polycyclic Aromatic Compounds* **2009**, *29*, 3–11.
- [3] M. J. Frisch et al. , Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [4] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chemische Berichte* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [5] H. Quante, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1323–1325.
- [6] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. Marks, M. Ratner, M. Wasielewski, S. Marder, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 268–284.
- [7] S. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.
- [8] U. Rohr, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1999**.

- [9] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1434–1437.

9 Experimententeil

9.1 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Geräte „Bruker Avance 250“, „Bruker Avance 300“, „Bruker Avance 500“ und „Bruker Avance 700“ verwendet. Die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel sind bei den entsprechenden Versuchsbeschreibungen aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in der δ -Skala in ppm angegeben und beziehen sich auf den internen Standard Tetramethylsilan, welches dem Lösungsmittel zugesetzt wurde. Die Kopplungskonstanten werden in Hertz ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur weiteren Charakterisierung der Signale werden folgende Abkürzungen für die jeweiligen Spinmultiplizitäten verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mittels DEPT-135 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) ermittelt.

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

Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der FD-Massenspektren stand ein Massenspektrometer des Typs „VG ZAB2 SE FPD“ der Firma Fisons Instruments zur Verfügung. MALDI-Tof-Aufnahmen wurden an einem „Bruker Time-of-flight MS Reflex II“-Gerät unter Verwendung eines N₂-Lasers (337 nm) aufgenommen. Soweit nicht anders angegeben, wurde Tetracyanochinodimethan (TCNQ) als Matrix zugesetzt. Hochauflösende ESI-Massenbestimmungen wurden auf einem „Q-Tof Ultima“ der Firma Waters-Micromass durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Die Messungen der IR-Spektren erfolgten an einem Spektrometer des Typs „Nicolet FT-IR 730“ mittels ATR-Einheit (Zn-Se-Kristall). Die Positionen der Banden werden

in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem „Lambda 900“-Spektrophotometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Messungen im entsprechenden Lösungsmittel mit einer Konzentration von $c \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einer Quarzglasküvette (Schichtdicke: 10 mm) durchgeführt.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahme der Fluoreszenz-Spektren erfolgte an einem „J&M Tidas II“-Fluoreszenzspektrometer mit einer Xenon-Lampe als Anregungslichtquelle. Sofern nicht anders angegeben, wurden Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden relativ zu den folgenden Referenzsubstanzen ermittelt:^[1]

- Coumarin 500 (MeOH, RT, $\Phi_F = 0.68$)
- Rhodamin 6G (EtOH, RT, $\Phi_F = 0.94$)

Circulardichroismus

Die Charakterisierung optisch aktiver Substanzen mittels Circulardichroismus-Spektroskopie erfolgte an einem Jasco J-815 Circular Dichroism Spectropolarimeter in Zusammenarbeit mit Michael Stangl am Institut für Biochemie der Johannes Gutenberg Universität Mainz. Sämtliche Meßwerte wurden in Elliptizitäten θ in der Einheit *mdeg* erhalten. Die Umrechnung in $\Delta\epsilon$ (molarer Circulardichroismus) geschieht entsprechend^[2,3]

$$\Delta\epsilon = \frac{\theta}{33000 \cdot c \cdot b}$$

mit c: Konzentration in mol/L und b: Küvettschichtdicke in cm.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem „Foss Heraeus Vario EL“ am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg Universität durchgeführt.

Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einer „TGA 851“-Apparatur der Firma Mettler durchgeführt. Die Messungen fanden unter N_2 -Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min statt.

Differenzwärmeflusskalorimetrie

Für die DSC-Untersuchungen wurde eine Apparatur des Typs „Mettler DSC 822“ verwendet. Die Messungen wurden unter N₂-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Es wurden jeweils zwei Heiz- und Abkühlkurven aufgenommen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die zweite Heizkurve.

Cyclovoltammetrie

Die Ermittlung der Redox-Potentiale mittels Cyclovoltammetrie erfolgte an einem „EG&G Princeton Applied Research Potentiostat“ (Modell 273). Die Messungen wurden in wasserfreiem Dichlormethan unter Argonatmosphäre und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 mol/L) als Elektrolyt durchgeführt. Weiterhin wurde Ferrocen als externer Standard verwendet. Als Elektroden dienten eine Glaskohle-Arbeits Elektrode, eine Platin-Gegenelektrode und eine Silber-Referenzelektrode. Die Auswertung erfolgte durch die „onset“-Methode. Orbitalenergien wurden aus den aufgenommenen RedOx-Potentialen unter der Annahme berechnet, dass das Ferrocen/Ferrocenium-Potential um 4,8 eV unterhalb des Vakuumlevels liegt.^[4]

2D-WAXS

Die Messungen zur röntgendiffraktometrischen Analyse erfolgten an einem Philips PW 1820 Kristalloflex Diffraktometer. Die zu untersuchenden Substanzen wurden im Vorfeld der Messung im Hochvakuum getrocknet und anschließend bei 70 °C extrudiert. Die 2D-Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme der auf diese Weise mechanisch in einer Kolumnenstruktur orientierten Verbindungen wurden über einen 2D-Siemens-Detektor aufgenommen.

9.2 Verwendete Materialien

Schutzgas

Für Synthesen unter Inertgasatmosphäre wurde Argon der Firma Linde, welches mittels Hyrosorb- und Oxysorbfiltern der Firma Messer-Griesheim getrocknet und gereinigt wurde.

Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen ABCR, Acros, Merck, Sigma Aldrich und VWR bezogen und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, soweit nicht anders angegeben. Die Lösungsmittel wurden in den Reinheitsgraden „zur Analyse (p.A.)“, „Chromasolv“ und „Extra dry“ verwendet.

Chromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumfolien des Typs „Alugram SIL G/UV“ der Firma Machery-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bzw. durch Eigenfluoreszenz mit Anregung bei 365 nm. In der präparativen Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 (0.060 - 0.200 mm) der Firma Machery-Nagel benutzt. Die verwendeten Laufmittel und deren Verhältnisse sind bei den entsprechenden Versuchsbeschreibungen aufgeführt.

9.3 Beschreibung der Synthesen

9.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV1: Pentanellierung von Bromaromaten

Soweit nicht anders angegeben, werden 2 mmol des Bromaromaten in einer Mischung aus 180 mL Toluol, 20 mL Acetonitril und 10 mL Triethylamin gelöst und mit 1.0 - 1.2 Äquivalenten (bezogen auf die Bromfunktionen) des entsprechenden Acetylen versetzt. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten im Argonstrom entgast. Anschließend werden 10 mol-% Pd(dba)₂ und 15 mol-% P(otol)₃ (jeweils bezogen auf die Anzahl der Bromfunktionen) hinzugegeben und erneut für 5 Minuten im Argonstrom entgast. Die Reaktionslösung wird daraufhin über Nacht unter Argon und Lichtausschluss refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert.

AAV1a: Pentanellierung mit leicht flüchtigen Acetylenen

Soweit nicht anders angegeben, werden 2 mmol des Bromaromaten in einer Mischung aus 180 mL Toluol, 20 mL Acetonitril und 10 mL Triethylamin gelöst. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten im Argonstrom entgast und anschließend mit 10 mol-% Pd(dba)₂ und 15 mol-% P(otol)₃ (jeweils bezogen auf die Anzahl der Bromfunktionen) versetzt und erneut für 5 Minuten im Argonstrom entgast. Daraufhin werden 1.0 - 1.2 Äquivalenten (bezogen auf die Bromfunktionen) des entsprechenden Acetylen zugesetzt, und die Reaktionslösung wird über Nacht unter Argon und Lichtausschluss refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert.

AAV2: Oxidative Cyclisierung von Aromaten mit FeCl₃

Soweit nicht anders angegeben, werden 0.3 mmol des zu cyclisierenden Aromaten in 100 mL trockenem Dichlormethan bei 0 °C gelöst und im Argonstrom entgast. Zu der Reaktionslösung werden 10 Äquivalente (bezogen auf die Anzahl der Cyclisierungen) FeCl₃ gelöst in 10 mL Nitromethan zugegeben. Die Reaktionslösung wird für eine bis fünf Stunden bei 0 °C im leichten Argonstrom gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über Dünnschichtchromatographie. Nach vollständiger Umsetzung des Ausgangsmaterials wird mit 200 mL Methanol versetzt, abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen.

AAV3: Bromierung von Rylentetracarboxdiimiden

Soweit nicht anders angegeben, werden 8.0 mmol des zu bromierenden Rylentetracarboxdiimid-Derivates in 500 mL Chloroform gelöst und im Argonstrom entgast. Im Anschluss werden 20.5 mL Brom (50 Äquivalente) langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird unter Lichtausschluss bei 50 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Zur Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie.

AAV4: Sonogashira-Kupplung von terminalen Acetylenen an Bromaromaten

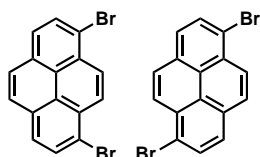
In einen Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum werden Bromaromat (1.0 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 % pro Bromfunktion) und Kupferiodid (5 % pro Bromfunktion) in 120 mL THF gelöst und mit 120 mL Triethylamin versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten im Argonstrom entgast, und anschließend wird das entsprechende terminale Acetylen (2.0-2.5 Äquivalente pro Bromfunktion) über das Septum zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht unter Lichtausschluss bei 60-80 °C gerührt. Im Anschluss wird auf 400 mL eiskalte wässrige Salzsäure gegossen und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie.

AAV5: Cyclisierung von Trimethylsilylethynyl-Aromaten mit PtCl₂

Es werden 0.5 mmol des zu cyclisierenden Trimethylsilylethynyl-Aromaten in 25 mL Toluol gelöst und im Argonstrom 15 Minuten entgast. Im Anschluss wird PtCl₂ (10 Mol-% pro TMS-Ethynyl-Gruppe) im Argongegenstrom zugegeben und die Reaktionslösung 7 Tage bei 90 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird langsam in 100 mL Methanol getropft, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

9.3.2 Versuchsvorschriften zu Kapitel 3

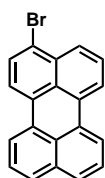
1,6- und 1,8-Dibrompyren



Zu einer Lösung von 10.10 g (50 mmol) Pyren in 200 ml Diethylether und 200 ml Methanol werden langsam 12.45 ml (110 mmol) einer 48 %-igen HBr-Lösung getropft. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 20 Minuten 10.30 ml (100 mmol) einer 30 %-igen H_2O_2 -Lösung getropft. Die entstehende schwach gelbe Suspension wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Produkt wird abfiltriert und mit heißem Ethanol (50 ml) gewaschen. Das erhaltene Isomerengemisch wird ohne weitere Auftrennung weiter verwendet.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[5,6]

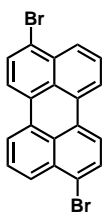
3-Bromperylen



Zu einer Lösung von 5.0 g (20 mmol) Perylen in 300 ml DMF wird unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 3.56 g (20 mmol) NBS in 200 ml DMF langsam zugetropft. Der Ansatz wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag werden 500 ml Wasser zugegeben und der erhaltene gelbe Niederschlag bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Die analytischen Werte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[7]

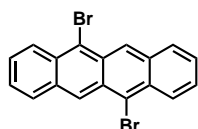
3,9(10)-Dibromperylen



Zu einer Lösung von 12.6 g (50 mmol) Perylen in 315 ml Eisessig werden bei 50 °C innerhalb einer Stunde 5.6 ml (16.5 g; 0.1 mol) Brom in 31 ml Eisessig zugetropft. Der Ansatz wird 5 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und zunächst mit Wasser, dann mit wässriger Natriumbisulfitlösung gewaschen. Zum Schluß wird mit Wasser neutral gewaschen und das ockergelbe Produkt aus Toluol umkristallisiert.

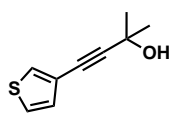
Die analytischen Werte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[8]

5,11-Dibromtetracen

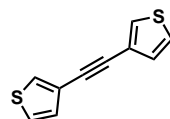


Zu einer Lösung von 3.0 g (13.14 mmol) Tetracen in 1300 ml DMF wird unter Rühren bei 60 °C innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 4.66 g (2 Äq.) NBS in 260 ml DMF langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Am folgenden Tag werden 500 ml Wasser zugegeben und der erhaltene rote Niederschlag bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

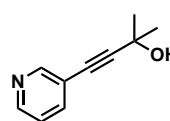
Die analytischen Werte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[9]

2-Methyl-4-(3-thiophenyl)-3-butin-2-ol

Es werden 10.0 g (61.3 mmol) 3-Bromthiophen in einer Mischung aus 80 mL DMF, 17 mL Triethylamin und 16 mL Wasser gelöst und 10 Minuten im Argonstrom entgast. Es werden 129 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂, 48 mg Triphenylphosphin und 35 mg CuI zugefügt, weitere 30 Minuten bei 35 °C unter Argonatmosphäre gerührt und anschließend 7.8 g (92.7 mmol) 2-Methyl-3-buten-2-ol zugetropft. Nach 7 Stunden Rühren bei 95 °C wird die Lösung auf Raumtemp. abgekühlt, mit 40 mL Wasser versetzt, dreimal mit jeweils 100 mL Toluol extrahiert und schließlich mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das aus der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Die analytischen Werte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[10]

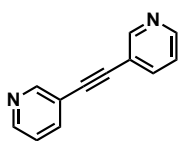
1,2-Bis-(3-thiophenyl)-acetylen

Zu einer Mischung aus 230 mg Benzyltriethylammoniumchlorid, 314 mg CuI und 1.8 g Pd(PPh₃)₄ wird unter Argon eine Lösung aus 5.6 g (33.7 mmol) 2-Methyl-4-(3-thiophenyl)-3-buten-2-ol in 25 mL Toluol (entgast) gegeben und anschließend mit 25 mL NaOH-Lösung (5.5 M) (entgast) versetzt. Nach 10 Minuten Rühren wird eine Lösung von 5.5 g (33.7 mmol) 3-Bromthiophen in 15 mL Toluol (entgast) und die Reaktionslösung über Nacht unter Argonatmosphäre refluxiert. Am nächsten Tag wird auf Raumtemp. abgekühlt, mit 50 mL Wasser versetzt, dreimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert und schließlich mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das aus der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert. Die analytischen Werte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[11]

2-Methyl-4-(3-pyridinyl)-3-butin-2-ol

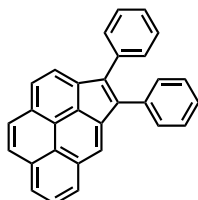
Zu einer Lösung von 7.9 g (50 mmol) 3-Brompyridin in 100 mL Diethylamin werden unter Argonatmosphäre 5.0 g (59.4 mmol) 2-Methyl-3-buten-2-ol, 350 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 50 mg CuI gegeben und die Reaktionslösung über Nacht refluxiert. Am nächsten Tag wird auf Raumtemp. abgekühlt, mit 100 mL Salzsäure (2 M) versetzt, dreimal mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert und schließlich mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das aus der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether / Ethylacetat (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Die analytischen Werte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[12]

1,2-Bis-(3-pyridinyl)-acetylen

Zu einer Mischung aus 280 mg Benzyltriethylammoniumchlorid, 380 mg CuI und 2.2 g Pd(PPh₃)₄ wird unter Argon eine Lösung aus 6.6 g (40.9 mmol) 2-Methyl-4-(3-pyridinyl)-3-buten-2-ol in 30 mL Toluol (entgast) gegeben und anschließend mit 30 mL NaOH-Lösung (5.5 M) (entgast) versetzt. Nach 10 Minuten Rühren wird eine Lösung von (40.9 mmol) 6.46 g 3-Bromthiophen in 19 mL Toluol (entgast) und die Reaktionslösung über Nacht unter Argonatmosphäre refluxiert. Am nächsten Tag wird auf Raumtemp. abgekühlt, mit 50 mL Wasser versetzt, dreimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert und schließlich mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das aus der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wird mit Ethylacetat an Kieselgel chromatographiert.

Die analytischen Werte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[13]

3,4-Diphenylcyclopenta[cd]pyren (65a)

Analog AAV1 werden 1.0 g (3.56 mmol) 1-Brompyren, 760 mg (4.26 mmol) Diphenylacetylen, 300 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 200 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 20 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 1105 mg (2.92 mmol) roter Feststoff (82 %)

Schmelzpunkt: 156 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.40 - 8.32 (m, 2H), 8.26 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H), 8.15 - 8.05 (m, 3H), 8.05 - 7.96 (m, 2H), 7.56 - 7.47 (m, 4H), 7.41 - 7.25 (m, 6H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 142.23, 139.40, 136.89, 136.00, 135.98, 135.96, 132.15, 131.15, 130.73, 130.62, 130.36, 128.87, 128.86, 128.83, 127.81, 127.46, 127.34, 127.19, 127.08, 126.98, 126.49, 124.70, 122.46, 122.36, 120.90

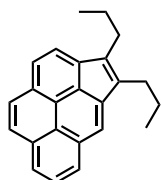
UV-Vis (Chloroform):

λ_{max}(ε) = 380 nm (21000 M⁻¹cm⁻¹), 400 nm (17100 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR): ν [cm^{-1}]: 3025, 1956, 1910, 1881, 1810, 1572, 1510, 771, 757, 740, 717, 697**FD-MS-Spektrum (8 kV):** $m/z = 377.7$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{30}H_{18}$: 378.46)**Elementaranalyse:**

ber.: 95.21 % C, 4.79 % H

gef.: 95.31 % C, 4.67 % H

3,4-Dipropylcyclopenta[cd]pyrene (65b)

Analog AAV1a werden 500 mg (1.78 mmol) 1-Brompyren, 235 mg (2.13 mmol) 4-Oktin, 150 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 100 mg Tri-*o*-tolyphosphin in einer Mischung aus 180 mL Toluol, 20 mL Acetonitril und 10 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 330 mg (1.06 mmol) orangener Feststoff (60 %)**Schmelzpunkt:** 149 °C **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):** δ [ppm]: 8.29 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H), 8.18-8.09 (m, 2H), 8.02-7.84 (m, 5H), 2.85-2.74 (m, 4H), 1.86-1.68 (m, 4H), 1.06-0.95 (m, 6H) **$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):** δ [ppm]: 143.25, 140.64, 137.40, 132.33, 130.38, 130.20, 129.85, 127.82, 127.72, 127.51, 127.00, 126.66, 126.50, 125.32, 124.17, 122.91, 122.26, 120.51, 28.98, 28.42, 24.91, 24.09, 14.61, 14.58**UV-Vis (Chloroform):** $\lambda_{max}(\epsilon) = 340$ nm ($14100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); 356 nm ($16900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 376 ($12400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)**IR-Spektrum (ATR):** ν [cm^{-1}]: 3040, 2968, 2923, 2863, 1938, 1860, 1654, 1593, 1511, 1462, 1380, 882, 835, 767, 748, 689

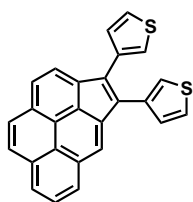
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 309.8$ (100 %) $[M^+]$ (ber. für $C_{24}H_{22}$: 310.43)

Elementaranalyse:

ber.: 92.86 % C, 7.14 % H

gef.: 92.67 % C, 7.05 % H

3,4-Bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[cd]pyren (65c)

Analog AAV1 werden 100 mg (0.36 mmol) 1-Brompyren, 81 mg (0.43 mmol) 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-acetylen, 30 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 20 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 36 mL Toluol, 4 mL Acetonitril und 2 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die

Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 104 mg (0.27 mmol) roter Feststoff (74 %)

 1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K):

δ [ppm]: 8.42-8.34 (m, 2H), 8.29-8.21 (m, 1H), 8.18-7.93 (m, 5H), 7.60-7.55 (m, 1H), 7.54-7.49 (m, 1H), 7.40-7.30 (m, 2H), 7.24-7.16 (m, 2H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K):

δ [ppm]: 139.17, 136.47, 136.29, 136.15, 135.55, 131.83, 131.08, 130.76, 130.19, 130.00, 129.06, 128.81, 128.34, 126.99, 126.85, 126.74, 126.52, 125.67, 125.37, 125.30, 124.36, 124.28, 123.69, 122.24, 121.81, 120.57

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 384$ nm (22700 $M^{-1}cm^{-1}$); 405 nm (19900 $M^{-1}cm^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3098, 3038, 1591, 1511, 1487, 1460, 1383, 1312, 1077, 837, 776, 684

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 389.5$ (100 %) $[M^+]$ (ber. für $C_{26}H_{14}S_2$: 390.52)

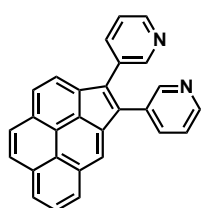
HRMS (ESI):

$m/z = 391.0677$ $[M+H^+]$ (ber. für $C_{26}H_{14}S_2+H^+$: 391.0615)

Elementaranalyse:

ber.: 79.96 % C, 3.61 % H, 16.42 % S

gef.: 80.57 % C, 3.54 % H, 15.38 % S

3,4-Bis-(3-pyridinyl)-cyclopenta[cd]pyren (65d)

Analog AAV1 werden 100 mg (0.36 mmol) 1-Brompyren, 77 mg (0.43 mmol) 1,2-Bis-(3-pyridinyl)-acetylen, 30 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 20 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 36 mL Toluol, 4 mL Acetonitril und 2 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die

Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat an Kieselgel chromatographiert und aus Petrolether / Dichlormethan (4 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 41 mg (0.11 mmol) roter Feststoff (30 %)

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.74 (d, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, 2H), 8.53 (dd, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 2H), 8.42-8.35 (m, 2H), 8.29 (d, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 1H), 8.14 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H), 8.10-7.95 (m, 4H), 7.84-7.74 (m, 2H), 7.31 (dd, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 151.40, 151.18, 149.33, 149.00, 140.26, 138.57, 137.74, 137.53, 135.03, 134.72, 132.11, 131.82, 131.61, 131.55, 131.42, 130.56, 129.70, 127.84, 127.46, 127.43, 127.31, 127.28, 125.15, 124.08, 122.62, 122.48, 121.16

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 382$ nm (22000 $M^{-1}cm^{-1}$); 401 nm (19000 $M^{-1}cm^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3031, 1651, 1617, 1591, 1565, 1509, 1458, 1398, 1316, 1023, 894, 843, 740, 710, 684

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 379.7$ (100 %) $[M^+]$ (ber. für $C_{28}H_{16}N_2$: 380.44)

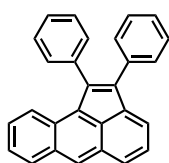
HRMS (ESI):

$m/z = 381.1404$ $[M+H^+]$ (ber. für $C_{28}H_{16}N_2+H^+$: 381.1392)

Elementaranalyse:

ber.: 88.40 % C, 4.24 % H, 7.36 % N

gef.: 87.82 % C, 4.33 % H, 7.32 % N

1,2-Diphenylaceanthrylen (67a)

Analog AAV1 werden 100 mg (0.39 mmol) 9-Bromanthracen, 83 mg (0.47 mmol) Diphenylacetylen, 30 mg Dibenzylidenacetone-Palladium(0) und 20 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 18 mL Toluol, 2 mL Acetonitril und 1 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 105 mg (0.30 mmol) roter Feststoff (76 %)

Schmelzpunkt: 172 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.44 (s, 1H), 8.05-7.94 (m, 2H), 7.76 (dd, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^4J_{HH} = 0.6$ Hz, 1H), 7.67-7.51 (m, 2H), 7.47-7.12 (m, 12H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 141.11, 140.28, 138.44, 137.98, 135.77, 135.51, 134.81, 131.20, 131.16, 130.82, 130.63, 129.50, 128.91, 128.77, 128.63, 128.00, 127.91, 127.87, 127.25, 126.98, 126.42, 126.09, 125.06, 124.68

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 375$ nm (7800 $M^{-1}cm^{-1}$); 417 nm (6400 $M^{-1}cm^{-1}$), 439 (5100 $M^{-1}cm^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3042, 2922, 2851, 1950, 1821, 1598, 1523, 1443, 1420, 1219, 1151, 1014, 876, 842, 776, 732, 696

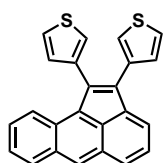
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 353.7$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{28}H_{18}$: 354.44)

Elementaranalyse:

ber.: 94.88 % C, 5.12 % H

gef.: 93.31 % C, 5.13 % H

1,2-Bis-(3-thiophenyl)-aceanthrylen (67c)

Analog AAV1 werden 100 mg (0.39 mmol) 1-Bromanthracen, 89 mg (0.47 mmol) 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-acetylen, 30 mg Dibenzylidenacetone-Palladium(0) und 20 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 36 mL Toluol, 4 mL Acetonitril und 2 mL Triethylamin unter Rückfluss

über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 97 mg (0.26 mmol) roter Feststoff (68 %)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.41 (s, 1H), 8.05-7.95 (m, 2H), 7.90 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 1H), 7.68 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H), 7.62-7.54 (m, 1H), 7.50-7.45 (m, 1H), 7.35-7.13 (m, 6H), 6.95 (d, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 1H)

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 139.69, 138.29, 136.24, 135.27, 135.15, 134.80, 133.54, 130.95, 130.29, 130.22, 129.16, 129.00, 128.73, 127.90, 127.65, 126.71, 126.39, 126.12, 125.84, 125.30, 125.01, 124.76, 124.32, 123.84

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 376$ nm ($7900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); 417 nm ($7300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 440 ($5800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3105, 3059, 3038, 1622, 1561, 1470, 1436, 1423, 1364, 1272, 1182, 1142, 1084, 1026, 880, 846, 817, 711

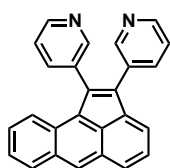
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 365.5$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{24}H_{14}S_2$: 366.50)

Elementaranalyse:

ber.: 78.65 % C, 3.85 % H, 17.50 % S

gef.: 78.73 % C, 3.84 % H, 17.33 % S

1,2-Bis-(3-pyridinyl)-aceanthrylen (67d)

Analog AAV1 werden 100 mg (0.39 mmol) 1-Bromanthracen, 84 mg (0.47 mmol) 1,2-Bis-(3-pyridinyl)-acetylen, 30 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 20 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 36 mL Toluol, 4 mL Acetonitril und 2 mL Triethylamin unter Rückfluss

über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat an Kieselgel chromatographiert und aus Petrolether / Dichlormethan (4 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 55 mg (0.15 mmol) roter Feststoff (40 %)

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.63 (d, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H), 8.59 (dd, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1H), 8.55-8.48 (m, 2H), 8.40 (dd, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H), 8.09-8.01 (m, 2H), 7.82-7.73 (m, 2H), 7.66-7.51 (m, 3H), 7.38-7.23 (m, 3H), 7.22-7.14 (m, 1H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 151.37, 151.22, 149.34, 148.38, 139.11, 138.31, 137.59, 135.78, 135.30, 133.53, 131.31, 130.96, 130.63, 130.40, 129.39, 128.50, 127.77, 126.82, 126.70, 125.96, 125.14, 124.03, 123.67, 123.54

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 374$ nm (9400 $M^{-1}cm^{-1}$), 420 nm (7400 $M^{-1}cm^{-1}$), 443 nm (6300 $M^{-1}cm^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

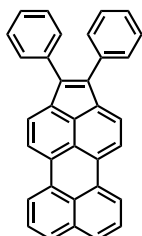
ν [cm^{-1}]: 3047, 1621, 1561, 1522, 1481, 1437, 1406, 1222, 1168, 1104, 1013, 888, 760, 712

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 355.4$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{26}H_{16}N_2$: 356.42)

HRMS (ESI):

$m/z = 357.1389$ $[M+H^+]$ (ber. für $C_{26}H_{16}N_2+H^+$: 357.1392)

1,2-Diphenylcyclopenta[cd]perylene (55a)

Analog AAV1 werden 662 mg (2.0 mmol) 3-Bromperylen, 427 mg (2.4 mmol) Diphenylacetylen, 115 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 91 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 180 mL Toluol, 20 mL Acetonitril und 10 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt.

Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 255 mg (0.6 mmol) roter Feststoff (30 %)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.44 (dd, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 8.29 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.84 (dd, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 2H), 7.80 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.63 - 7.45 (m, 2H), 7.46 - 7.39 (m, 4H), 7.37 - 7.21 (m, 6H)

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 138.45, 137.57, 135.96, 134.79, 132.13, 130.42, 130.24, 129.96, 128.76, 128.62, 127.41, 127.13, 126.97, 125.35, 124.05, 123.05, 120.66

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 480$ nm ($30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 507 nm ($28500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3027, 1870, 1800, 1595, 1439, 1377, 1286, 1172, 1129, 1074, 812, 803, 731, 693

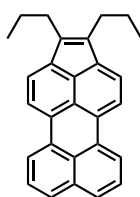
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 427.4$ (100 %) $[M^+]$ (ber. für $C_{34}H_{20}$: 428.52)

Elementaranalyse:

ber.: 95.30 % C, 4.70 % H

gef.: 95.02 % C, 4.61 % H

1,2-Dipropylcyclopenta[cd]perylene (55b)

Analog AAV1a werden 500 mg (1.51 mmol) 3-Bromperylen, 200 mg (1.81 mmol) 4-Oktrin, 115 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 75 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 180 mL Toluol, 20 mL Acetonitril und 10 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 87 mg (0.24 mmol) roter Feststoff (16 %)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.34 (dd, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 8.14 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 7.76 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.62 - 7.45 (m, 4H), 2.69 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H), 1.68 (sext, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H), 0.97 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 6H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 140.01, 138.53, 134.88, 130.79, 130.32, 129.55, 128.91, 127.24, 126.85, 123.47, 122.56, 122.23, 120.31, 28.43, 24.60, 14.55

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 456$ nm (34100 M⁻¹cm⁻¹); 484 nm (24900 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3037, 2953, 2926, 2866, 1483, 1453, 1376, 1289, 1260, 1188, 1026, 816, 804, 764, 758, 701

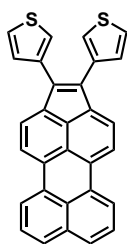
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 360.7$ (100 %) [M⁺] (ber. für C₂₈H₂₄: 360.49)

Elementaranalyse:

ber.: 93.29 % C, 6.71 % H

gef.: 92.53 % C, 7.37 % H

1,2-Bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[cd]perylene (55c)

Analog AAV1 werden 100 mg (0.30 mmol) 3-Bromperylen, 69 mg (0.36 mmol) 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-acetylen, 23 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 15 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 36 mL Toluol, 4 mL Acetonitril und 2 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 36 mg (0.08 mmol) roter Feststoff (27 %)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K):

δ [ppm]: 8.41 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 8.26 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.87 - 7.77 (m, 4H), 7.57 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 7.44-7.39 (m, 2H), 7.35 - 7.26 (m, 2H), 7.11 (dd, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 2H)

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, CDCl_3 , 298 K):

δ [ppm]: 138.19, 136.20, 134.45, 131.88, 131.86, 129.82, 129.78, 128.91, 126.57, 125.22, 124.72, 123.77, 123.63, 122.58, 120.29

UV-Vis (Chloroform):

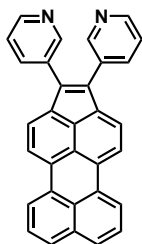
$\lambda_{max}(\epsilon) = 480$ nm (29000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); 507 nm (27700 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3103, 3044, 1597, 1471, 1454, 1432, 1374, 1289, 1257, 1062, 818, 788, 761, 698, 655

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 437.5$ (100 %) [M^+] (ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{S}_2$: 440.58)

1,2-Bis-(3-pyridinyl)-cyclopenta[*cd*]perylene (55d)

Analog AAV1 werden 200 mg (0.60 mmol) 3-Bromperylen, 130 mg (0.72 mmol) 1,2-Bis-(3-pyridinyl)-acetylen, 50 mg Dibenzylidenacetone-Palladium(0) und 33 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 72 mL Toluol, 8 mL Acetonitril und 4 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit rot färbt. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat an Kieselgel chromatographiert und aus Petrolether / Dichlormethan (4 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 21 mg (0.05 mmol) roter Feststoff (8 %)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.69 - 8.62 (m, 2H), 8.53 - 8.43 (m, 4H), 8.32 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2H), 7.91 - 7.79 (m, 4H), 7.71 (dt, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2H), 7.60 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 7.28 (dd, $^4J_{HH} = 4.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 151.05, 148.75, 137.40, 137.30, 132.89, 131.43, 130.72, 129.67, 127.08, 125.67, 123.83, 123.57, 120.76

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 488$ nm (15900 M⁻¹cm⁻¹), 513 nm (15600 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3032, 2922, 2852, 1731, 1660, 1567, 1455, 1377, 1289, 1261, 1066, 1024, 941, 824, 760, 711, 701

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 429.7$ (100 %) [M⁺] (ber. für C₃₂H₁₈N₂: 430.50)

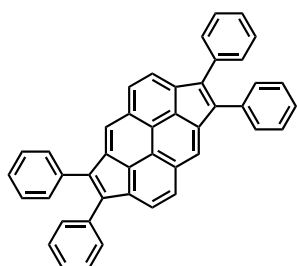
HRMS (ESI):

$m/z = 431.1569$ [M+H⁺] (ber. für C₃₂H₁₈N₂+H⁺: 431.1548)

Elementaranalyse:

ber.: 89.28 % C, 4.21 % H, 6.51 % N

gef.: 88.96 % C, 4.55 % H, 6.39 % N

1,2,6,7-Tetraphenyldicyclopenta[*cd,jk*]pyren (70a)

Analog AAV1 werden 1.0 g (2.78 mmol) Dibrompyren (1,6- und 1,8-Isomere, 1:1), 990 mg (5.56 mmol) Diphenylacetylen, 430 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 280 mg Tri-*o*-tolyphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 20 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der

Zeit bronze färbt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, zunächst mit Dichlormethan (10 ml), dann mit Methanol und Wasser gewaschen und aus Dichlormethan umkristallisiert.

Anm.: Im Filtrat findet sich das in gleicher Ausbeute entstandene 3,4,5,6-Tetraphenyldicyclo[*cd,fg*]pyren.

Ausbeute: 415 mg (0.75 mmol) roter Feststoff (54 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K):

δ [ppm]: 7.68 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.53-7.43 (m, 4H), 7.40-7.31 (m, 8H), 7.31-7.15 (m, 12H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K):

δ [ppm]: 142.13, 141.79, 141.10, 140.26, 135.11, 135.07, 132.28, 130.62, 129.66, 129.60, 129.18, 128.36, 128.31, 127.50, 127.35, 125.46, 122.07, 121.74, 120.42

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 398 \text{ nm} (20500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 419 \text{ nm} (22000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3062, 3020, 1944, 1875, 1799, 1650, 1598, 1524, 1440, 1321, 1310, 1179, 1100, 1069, 1028, 975, 897, 816, 744, 690

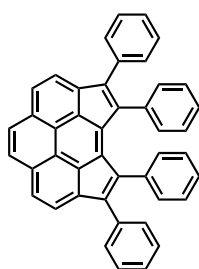
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 553.4 (100 \%) [M^+]$ (ber. für C₄₄H₂₆: 554.68)

Elementaranalyse:

ber.: 95.28 % C, 4.72 % H

gef.: 95.21 % C, 4.76 % H

3,4,5,6-Tetraphenyldicyclopenta[*cd,fg*]pyren (71a)

Analog AAV1 werden 1.0 g (2.78 mmol) Dibrompyren (1,6- und 1,8-Isomere, 1:1), 990 mg (5.56 mmol) Diphenylacetylen, 430 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 280 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 20 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit bronze färbt. Nach Abkühlen

auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und mit Dichlormethan (10 ml) gewaschen. Das im Filtrat befindliche Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert.

Anm.: Im Filtrerrückstand findet sich das in gleicher Ausbeute entstandene 1,2,6,7-Tetraphenyldicyclo[*cd,jk*]pyren.

Ausbeute: 415 mg (0.75 mmol) brauner Feststoff (54 %)

Schmelzpunkt: 293 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ [ppm]: 7.63 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.47 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.22-7.12 (m, 6H), 7.10-7.00 (m, 4H), 6.84-6.77 (m, 4H), 6.74-6.66 (m, 2H), 6.64-6.54 (m, 4H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ [ppm]: 147.00, 140.63, 140.32, 139.74, 135.33, 134.80, 131.93, 130.53, 130.14, 129.56, 128.02, 127.36, 127.29, 127.05, 122.72, 121.15

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 406 \text{ nm} (31500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 430 \text{ nm} (34300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3048, 3022, 1642, 1590, 1443, 1373, 1358, 1157, 1074, 1026, 927, 912, 841, 781, 714, 693

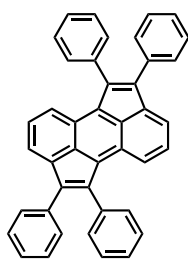
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 553.7 (100 \%) [M^+]$ (ber. für C₄₄H₂₆: 554.68)

Elementaranalyse:

ber.: 95.28 % C, 4.72 % H

gef.: 95.05 % C, 4.74 % H

1,2,6,7-Tetraphenylcyclopenta[hi]aceanthrylen (79a)

Analog AAV1 werden 1.0 g (2.98 mmol) 9,10-Dibromanthracen, 1.06 g (5.96 mmol) Diphenylacetylen, 460 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 300 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 20 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit grün färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 696 mg (1.31 mmol) grüner Feststoff (44 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 323 K):

δ [ppm]: 7.68 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H), 7.62 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.51-7.48 (m, 4H), 7.40-7.30 (m, 12H), 7.23 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H), 7.20-7.15 (m, 2H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 323 K):

δ [ppm]: 141.17, 140.06, 139.12, 138.46, 137.67, 135.40, 131.18, 130.63, 128.81, 128.63, 128.46, 127.85, 127.20, 126.46, 126.23, 125.57

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon)$ = 393 nm (20400 M⁻¹cm⁻¹), 441 nm (11800 M⁻¹cm⁻¹), 468 (10800 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3057, 3025, 1950, 1884, 1828, 1598, 1518, 1459, 1430, 1385, 1298, 1244, 1158, 1072, 982, 914, 800, 761, 730, 715, 696

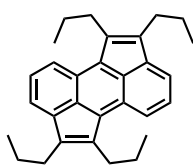
FD-MS-Spektrum (8 kV):

m/z = 529.7 (100 %) [M⁺] (ber. für C₄₂H₂₆: 530.66)

Elementaranalyse:

ber.: 95.06 % C, 4.94 % H

gef.: 95.06 % C, 4.88 % H

1,2,6,7-Tetrapropylcyclopenta[hi]aceanthrylen (79b)

Analog AAV1a werden 1.0 g (2.98 mmol) 9,10-Dibromanthracen, 657 mg (5.96 mmol) 4-Oktrin, 460 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 300 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 20 mL Triethylamin unter

Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit grün färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (8:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 400 mg (1.01 mmol) grüner Feststoff (34 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.04 (dd, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2H), 7.54-7.40 (m, 4H), 2.99-2.89 (m, 4H), 2.73-2.62 (m, 4H), 1.84-1.58 (m, 8H), 1.08-0.93 (m, 12H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 142.64, 140.13, 138.04, 137.42, 128.80, 128.48, 124.80, 124.17, 122.23, 29.90, 27.88, 25.16, 24.72, 14.57

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 382$ nm (15800 M⁻¹cm⁻¹), 424 nm (5900 M⁻¹cm⁻¹), 450 (5000 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3072, 3030, 2956, 2927, 2862, 1912, 1852, 1789, 1519, 1454, 1431, 1379, 1307, 1226, 1172, 1087, 1054, 896, 885, 792, 702, 661

FD-MS-Spektrum (8 kV):

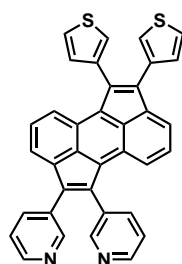
$m/z = 393.5$ (100 %) [M⁺] (ber. für C₃₀H₃₄: 394.59)

Elementaranalyse:

ber.: 91.32 % C, 8.68 % H

gef.: 90.35 % C, 8.86 % H

1,2-Bis-(3-pyridinyl)-6,7-bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[hi]aceanthrylen (79cd)



Analog AAV1 werden 300 mg (0.88 mmol) 9,10-Dibromanthracen, 168 mg (0.88 mmol) 1,2-Bis-(3-thiophenyl)acetylen, 160 mg 1,2-Bis-(3-pyridinyl)acetylen (0.88 mmol), 140 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 90 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 110 mL Toluol, 12 mL Acetonitril und 6 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit grün färbt. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat an Kieselgel chromatographiert und aus Petrolether / Dichlormethan (4 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 35 mg (0.06 mmol) grüner Feststoff (7 %)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.80-8.30 (m, 4H), 7.86-7.80 (m, 2H), 7.77-7.67 (m, 2H), 7.64-7.55 (m, 2H), 7.55-7.17 (m, 9H), 7.03-6.95 (m, 1H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 151.52, 151.19, 149.48, 148.57, 140.94, 140.03, 139.75, 138.37, 137.55, 137.48, 137.34, 136.74, 136.72, 135.80, 135.57, 134.25, 130.28, 129.60, 129.10, 128.92, 128.32, 128.25, 126.93, 126.85, 126.40, 126.39, 125.99, 125.60, 125.42, 125.28, 125.22, 124.57, 123.67

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 395 \text{ nm} (17700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 448 \text{ nm} (10800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 472 (10100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

IR-Spektrum (ATR):

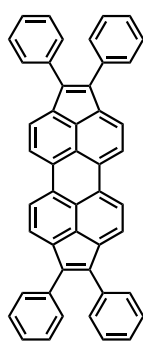
ν [cm⁻¹]: 3069, 2922, 2853, 1612, 1563, 1517, 1480, 1433, 1389, 1018, 994, 919, 798, 780, 713, 690

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 543.8 (100 \%) [M^+]$ (ber. für C₃₆H₂₀N₂S₂: 544.69)

HRMS (ESI):

$m/z = 545.1155 [M+H^+]$ (ber. für C₃₆H₂₀N₂S₂+H⁺: 545.1146)

1,2,7,8-Tetraphenyldicyclopenta[*cd,lm*]perylene (88a)

Analog AAV1 werden 1.0 g (2.44 mmol) 3,9-Dibromperylen, 870 mg (4.88 mmol) Diphenylacetylen, 380 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 250 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 40 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Petrolether und Methanol gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert.

Anm.: Das Filtrat enthält geringe Mengen (ca. 20 mg) des 7-(1,2-Diphenylvinyl)-1,2-diphenylcyclopenta[*cd*]perylen.

Ausbeute: 200 mg (0.33 mmol) roter Feststoff (14 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K):

δ [ppm]: 7.93 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H), 7.43 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H), 7.33 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H), 7.30 - 7.18 (m, 12H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K):

δ [ppm]: 141.54, 138.90, 135.10, 131.68, 130.62, 129.67, 128.31, 127.25, 124.91, 122.41, 120.42

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon)$ = 462 nm (10700 M⁻¹cm⁻¹), 493 nm (20800 M⁻¹cm⁻¹), 530 nm (26500 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3060, 3032, 1954, 1883, 1651, 1591, 1535, 1462, 1421, 1356, 1258, 1107, 1015, 831, 789, 722, 692

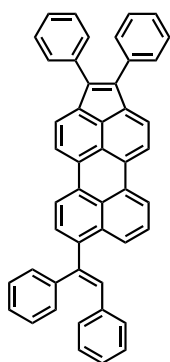
FD-MS-Spektrum (8 kV):

m/z = 604.2 (100 %) [M⁺], 301.9 (35 %) [M²⁺] (ber. für C₄₈H₂₈: 604.22)

Elementaranalyse:

ber.: 95.33 % C, 4.67 % H

gef.: 95.17 % C, 4.52 % H

7-(1,2-Diphenylvinyl)-1,2-diphenylcyclopenta[cd]perylene (96)

Analog AAV1 werden 1.0 g (2.44 mmol) 3,9-Dibromperylen, 870 mg (4.88 mmol) Diphenylacetylen, 380 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 250 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 20 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 150 mg (0.25 mmol) roter Feststoff (10 %)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.24-8.37 (m, 2H), 8.28-8.22 (m, 2H), 8.14 (d, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, 1H), 7.79-7.75 (m, 2H), 7.5 (d, $^3J_{HH} = 4.6$ Hz, 1H), 7.46 (t, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, 1H), 7.44-7.39 (m, 4H), 7.34-7.11 (m, 16H), 6.81 (s, 1H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 144.54, 141.64, 141.40, 138.41, 137.66, 137.59, 136.00, 133.28, 132.91, 132.25, 132.06, 130.43, 130.15, 129.89, 129.47, 128.85, 128.78, 128.66, 128.49, 127.84, 127.67, 127.50, 127.42, 126.83, 125.44, 123.87, 123.05, 122.67, 120.74, 120.60

UV-Vis (Chloroform):

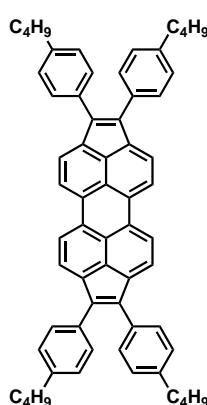
$\lambda_{max}(\epsilon) = 492$ nm (36000 M⁻¹cm⁻¹), 515 nm (36300 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3051, 3023, 1595, 1573, 1487, 1442, 1413, 1377, 1288, 1258, 1157, 1057, 1026, 945, 821, 761, 738, 694

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 605.2$ (100 %) [M⁺], 302.4 (10 %) [M²⁺] (ber. für C₄₈H₃₀: 606.75)

1,2,7,8-Tetrakis-(4-butylphenyl)-dicyclopenta[*cd,lm*]perylene (88e)

Analog AAV1 werden 1.0 g (2.44 mmol) 3,9-Dibromperylen, 1.42 g (4.88 mmol) 1,2-Bis-(4-butylphenyl)-acetylen, 380 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 250 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 40 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Anm.: Im Vorlauf befinden sich geringe Mengen (ca. 35 mg) des 1,2,8,9,10,11-hexakis(4-butylphenyl)benzo[*b*]cyclopenta[*lm*]perylen.

Ausbeute: 350 mg (0.42 mmol) roter Feststoff (17 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 323 K):

δ [ppm]: 7.85 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H), 7.39 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H), 7.23 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 8H), 7.08 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 8H), 2.58 (t, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 8H), 1.59 (quint, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 8H), 1.34 (sext, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 8H), 0.89 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 12H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 323 K):

δ [ppm]: 141.83, 141.43, 138.20, 132.45, 131.37, 130.55, 129.48, 128.27, 124.63, 124.56, 122.13, 35.47, 33.38, 22.41, 13.85

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 462$ nm (24300 M⁻¹cm⁻¹), 493 nm (55500 M⁻¹cm⁻¹), 530 nm (75000 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3021, 2952, 2925, 2856, 1538, 1515, 1464, 1424, 1356, 1255, 1108, 1012, 825, 800, 758

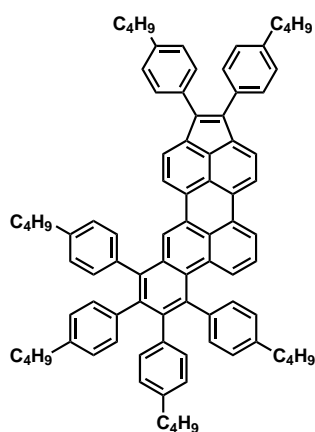
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 827.3$ (100 %) [M⁺], 413.6 (15 %) [M²⁺] (ber. für C₆₄H₆₀: 828.47)

Elementaranalyse:

ber.: 92.71 % C, 7.29 % H

gef.: 92.79 % C, 7.29 % H

1,2,8,9,10,11-hexakis(4-butylphenyl)-benzo[b]cyclopenta[*lm*]perylene (97)

Analog AAV1 werden 1.0 g (2.44 mmol) 3,9-Dibromperylen, 7.1 g (10 Äquivalente) 1,2-Bis-(4-butylphenyl)-acetylen, 380 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 250 mg Tri-*o*-tolyolphosphin in einer Mischung aus 360 mL Toluol, 40 mL Acetonitril und 40 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Petrolether und Dichlormethan (9:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 135 mg (0.12 mmol) dunkelgrüner Feststoff (5 %)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.47 (s, 1H), 8.26 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 1H), 8.16 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H), 7.77-7.68 (m, 3H), 7.61 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H), 7.31-7.25 (m, 4H), 7.13-7.00 (m, 9H), 6.93-6.87 (m, 4H), 6.66 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2H), 6.63-6.55 (m, 6H), 2.60-2.53 (m, 6H), 2.50 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 2.30 (dt, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 2.2$ Hz, 4H), 1.62-1.45 (m, 8H), 1.36-1.16 (m, 12H), 1.14-1.03 (m, 4H), 0.92-0.83 (m, 12H), 0.81-0.74 (m, 6H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 142.85, 142.27, 141.65, 141.30, 141.00, 140.96, 140.20, 140.09, 139.91, 138.83, 138.58, 138.49, 138.44, 138.38, 137.38, 137.16, 137.10, 133.35, 133.31, 132.49, 132.22, 131.97, 131.94, 131.62, 131.41, 131.39, 130.69, 130.26, 130.21, 130.18, 129.45, 128.79, 128.75, 128.43, 128.06, 127.58, 127.29, 126.94, 126.85, 125.43, 125.08, 125.00, 123.80, 123.46, 122.41, 120.69, 120.51, 35.84, 35.83, 35.70, 35.58, 35.38, 34.08, 34.03, 34.01, 33.95, 33.93, 33.81, 22.91, 22.88, 22.59, 22.35, 22.29, 22.24, 14.24, 14.19, 14.16, 14.13, 14.11

UV-Vis (Chloroform):

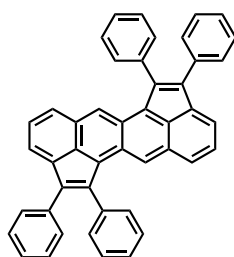
$\lambda_{max}(\epsilon) = 493$ nm (39000 M⁻¹cm⁻¹), 523 nm (39300 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3023, 2955, 2925, 2855, 1514, 1450, 1429, 1376, 1255, 1182, 1062, 1020, 1001, 933, 888, 819, 758

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 1119.1$ (100 %) [M^+], 558.8 (15 %) [M^{2+}] (ber. für $C_{86}H_{86}$: 1119.60)

1,2,7,8-Tetraphenyldicyclopenta[*de,mn*]tetracen (82a)

Analog AAV1 werden 500 mg (1.3 mmol) 5,11-Dibromtetracen, 550 mg (3.1 mmol) Diphenylacetylen, 200 mg Dibenzylidenacetone-Palladium(0) und 130 mg Tri-*o*-tolyphosphin in einer Mischung aus 160 mL Toluol, 18 mL Acetonitril und 9 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelgrün bis schwarz färbt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Petrolether und Methanol gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 220 mg (0.38 mmol) dunkelgrüner Feststoff (29 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 373 K):

δ [ppm]: 8.39 (s, 2H), 7.67 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 2H), 7.54 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H), 7.52-7.48 (m, 4H), 7.45-7.37 (m, 8H), 7.33 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 4H), 7.22 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 4H), 7.15 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 373 K):

δ [ppm]: 138.60, 137.54, 136.89, 135.76, 131.83, 131.32, 130.70, 129.31, 128.78, 128.38, 127.95, 127.90, 127.58, 127.01, 126.72, 126.06, 124.97, 120.84

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 414$ nm (13600 $M^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3050 (mb), 1951 (w), 1888 (w), 1818 (w), 1745 (w), 1458 (s), 1442 (s), 878 (s), 751 (vs), 697 (vs)

FD-MS-Spektrum (8 kV):

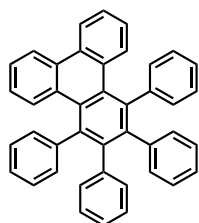
$m/z = 581.2$ (100 %) $[M^+]$ (ber. für $C_{46}H_{28}$: 580.71)

Elementaranalyse:

ber.: 95.14 % C, 4.86 % H

gef.: 93.99 % C, 5.14 % H

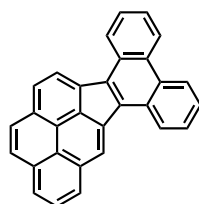
Anmerkung: Bei der Elementaranalyse von PAKs kann es auf Grund des hohen Kohlenstoffanteils zu einer unvollständigen Verbrennung (Rußen) kommen, wodurch eine zu niedrige Kohlenstoffmenge gemessen wird.

1,2,3,4-Tetraphenyltriphenylen (95)

Analog AAV1 werden 100 mg (0.39 mmol) 9-Bromphenanthren, 167 mg (0.94 mmol) Diphenylacetylen, 30 mg Dibenzylidenacetone-Palladium(0) und 20 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 18 mL Toluol, 2 mL Acetonitril und 1 mL Triethylamin unter Rückfluss über Nacht umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 41 mg (0.08 mmol) farbloser Feststoff (20 %)

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[14]

Dibenzo[4,5:6,7]indeno[*cd*]pyren (111)

Analog AAV2 werden 1.0 g (2.64 mmol) 3,4-Diphenylcyclopenta[*cd*]pyren in 500 mL trockenem Dichlormethan gelöst und im Argonstrom entgast. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C werden 4.28 g (10 Äquivalente) $FeCl_3$ gelöst in 50 mL Nitromethan zugegeben. Nach ca. 2 Stunden zeigt die Reaktionskontrolle

mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Daraufhin wird auf 1 L Methanol gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 730 mg (1.94 mmol) roter Feststoff (73 %)

¹H-NMR-Spektrum (700 MHz, CDCl₃, 298 K):

δ [ppm]: 9.11 (s, 1H), 9.03 (d, $^3J_{HH} = 10.5$ Hz, 1H), 9.01 ((d, $^3J_{HH} = 10.5$ Hz, 1H), 8.85 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H), 8.79-8.74 (m, 2H), 8.45 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H), 8.24 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H), 8.21 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H), 8.08 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 1H), 8.03-8.00 (m, 2H), 7.78-7.71 (m, 2H), 7.69-7.61 (m, 2H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 141.53, 140.52, 132.63, 129.24, 128.08, 127.30, 127.27, 122.42, 118.57

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 366$ nm (25500 M⁻¹cm⁻¹), 394 nm (23800 M⁻¹cm⁻¹), 415 nm (27800 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3081, 3041, 1938, 1910, 1878, 1820, 1643, 1617, 1592, 1559, 1511, 1465, 1446, 1430, 1380, 1325, 1240, 1153, 1041, 940, 871, 829, 751, 711

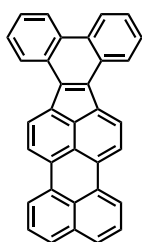
MALDI-Tof:

$m/z = 376.3$ [M⁺] (ber. für C₃₀H₁₆: 376.13)

Elementaranalyse:

ber.: 95.72 % C, 4.28 % H

gef.: 95.72 % C, 4.14 % H

Dibenzo[4,5:6,7]indeno[cd]perylene (112)

Analog AAV2 werden 600 mg (1.4 mmol) 1,2-Diphenylcyclopenta[cd]perylene in 500 mL trockenem Dichlormethan gelöst und im Argonstrom entgast. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C werden 2.27 g (10 Äquivalente) FeCl₃ gelöst in 50 mL Nitromethan zugegeben. Nach ca. 2 Stunden zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Daraufhin wird auf 1 L Methanol gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 510 mg (1.2 mmol) dunkelroter Feststoff (85 %)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.88 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H), 8.76 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 8.62 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 8.48 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H), 8.42 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 7.85 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H), 7.76-7.56 (m, 6H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K):

δ [ppm]: 130.22, 130.12, 127.70, 127.11, 126.36, 125.38, 124.17, 122.82, 121.16, 121.16, 120.82

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 485$ nm (26800 M⁻¹cm⁻¹), 515 nm (29800 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3081, 3046, 2921, 2852, 1932, 1859, 1786, 1595, 1558, 1509, 1487, 1450, 1425, 1373, 1334, 1291, 1181, 1134, 1066, 1039, 945, 804, 744, 712

MALDI-Tof:

m/z = 426.1 [M⁺] (ber. für C₃₄H₁₈: 426.14)

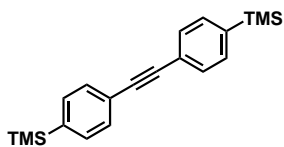
Elementaranalyse:

ber.: 95.75 % C, 4.25 % H

gef.: 94.92 % C, 4.41 % H

9.3.3 Versuchsvorschriften zu Kapitel 4

4,4'-Bis-(trimethylsilyl)-diphenylacetylen



Es werden 3.0 g (9.0 mmol) 4,4'-Dibromdiphenylacetylen in 60 mL trockenem Diethylether suspendiert und unter Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Daraufhin werden 13.5 mL einer 1.6 molaren n-Butyllithium-Lösung in THF langsam zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Kühlung entfernt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und es werden langsam 4.6 mL (36 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, gibt diese daraufhin auf 100 mL Wasser und extrahiert mit Diethylether. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 2.1 g (6.5 mmol) farblose Kristalle (72 %)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 7.47-7.40 (m, 8H), 0.20 (s, 18H)

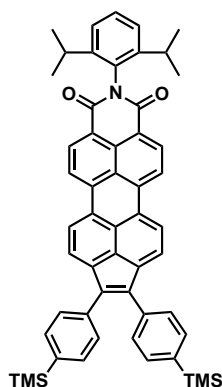
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 142.89, 134.91, 132.15, 125.02, 91.39, 0.00

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 322.0$ (100 %) [M^+] (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Si}_2$: 322.6)

N-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2-bis-(4-trimethylsilylphenyl)-cyclopenta[*cd*]perylene-7,8-dicarbonsäureimid (121)



Analog AAV1 werden 500 mg (0.89 mmol) *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid, 290 mg (0.90 mmol) 4,4'-Bis-(trimethylsilyl)-diphenylacetylen, 51 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 41 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 80 mL Toluol, 9 mL Acetonitril und 4.5 mL Triethylamin unter Argonatmosphäre für 6 Stunden refluxiert, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 400 mg (0.5 mmol) roter Feststoff (56 %)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.57 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H), 8.45 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H), 8.25 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.67 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.55-7.47 (m, 4H), 7.47-7.36 (m, 5H), 7.28 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 2.71 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H), 1.07 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H), 0.25 (s, 18H)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 165.34, 147.56, 143.00, 141.40, 140.14, 137.40, 136.49, 134.96, 133.00, 132.81, 131.64, 131.21, 130.78, 130.47, 130.33, 127.05, 126.42, 125.43, 125.20, 125.15, 123.65, 123.43, 30.54, 25.14, 0.00

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 467$ nm ($21500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 498 nm ($53200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 536 nm ($76600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2959, 2871, 1701, 1664, 1581, 1468, 1409, 1359, 1245, 1107, 991, 834, 753, 693

FD-MS-Spektrum (8 kV):

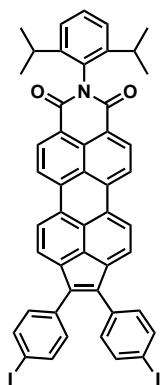
$m/z = 801.0$ (100 %) [M^+] (ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{NO}_2\text{Si}_2$: 802.2)

Elementaranalyse:

ber.: 80.85 % C, 6.41 % H, 1.75 % N

gef.: 80.61 % C, 6.36 % H, 1.87 % N

***N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2-bis-(4-iodphenyl)-cyclopenta[*cd*]perylene-7,8-dicarbonsäureimid (122)**



chromatographiert.

Es werden 486 mg (0.61 mmol) *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2-bis-(4-trimethylsilylphenyl)-cyclopenta[*cd*]perylene-7,8-dicarbonsäureimid unter Argonatmosphäre in 300 mL Dichlormethan gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Daraufhin werden 1.6 mL Iodmonochlorid-Lösung (1 M in Dichlormethan) zugetropft und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 20 Minuten) werden 100 mL Natriumthiosulfatlösung zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (1:2) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 480 mg (0.53 mmol) roter Feststoff (87 %)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 8.60 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 8.47 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 8.31 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.74-7.65 (m, 6H), 7.43 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.28 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 7.17-7.10 (m, 4H), 2.71 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H), 1.07 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H)

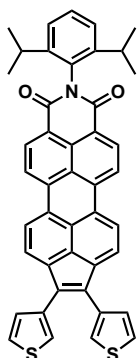
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 163.90, 146.13, 140.71, 137.99, 137.90, 137.85, 135.92, 134.01, 131.75, 131.54, 131.32, 130.32, 129.37, 129.02, 125.75, 125.19, 125.16, 124.00, 122.51, 122.40, 29.68, 23.72

FD-MS-Spektrum (8 kV):

m/z = 909.1 (100 %) [M⁺], 454.5 (35 %) [M²⁺] (ber. für C₄₈H₃₃I₂NO₂: 909.6)

***N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2-bis-(3-thiophenyl)-cyclopenta[*cd*]perylene-7,8-dicarbonsäureimid (125)**



Analog AAV1 werden 500 mg (0.89 mmol) *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonäureimid, 203 mg (1.2 Äquivalente) 1,2-Bis-(3-thiophenyl)-acetylen, 51 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 41 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 80 mL Toluol, 9 mL Acetonitril und 4.5 mL Triethylamin unter Argonatmosphäre für 6 Stunden refluxiert, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden

im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 250 mg (0.37 mmol) roter Feststoff (42 %)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K):

δ [ppm]: 8.61 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 8.44 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 8.25 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.73 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.46-7.38 (m, 3H), 7.36-7.31 (m, 2H), 7.29 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.07 (d, ⁴J_{HH} = 5.0 Hz, 2H), 2.73 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K):

δ [ppm]: 162.39, 144.17, 140.05, 134.56, 133.74, 131.81, 130.41, 129.28, 128.82, 128.38, 128.07, 127.57, 127.04, 124.26, 124.20, 123.26, 122.71, 122.56, 122.30, 122.28, 120.72, 120.48, 27.68, 22.54

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon)$ = 464 nm (19100 M⁻¹cm⁻¹), 498 nm (48300 M⁻¹cm⁻¹), 535 nm (70600 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3118, 2967, 2869, 1697, 1658, 1580, 1469, 1454, 1408, 1360, 1346, 1243, 1197, 1111, 998, 919, 902, 832, 796, 723

FD-MS-Spektrum (8 kV):

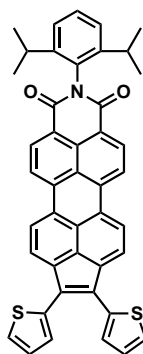
m/z = 670.4 (100 %) [M⁺] (ber. für C₄₄H₃₁NO₂S₂: 669.9)

Elementaranalyse:

ber.: 78.89 % C, 4.66 % H, 2.09 % N, 9.57 % S

gef.: 78.08 % C, 4.11 % H, 2.09 % N, 9.14 % S

***N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2-bis-(2-thiophenyl)-cyclopenta[*cd*]perylene-7,8-dicarbonsäureimid (124)**



Analog AAV1 werden 500 mg (0.89 mmol) *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid, 203 mg (1.2 Äquivalente) 1,2-Bis-(2-thiophenyl)-acetylen, 51 mg Dibenzylidenaceton-Palladium(0) und 41 mg Tri-*o*-tolylphosphin in einer Mischung aus 80 mL Toluol, 9 mL Acetonitril und 4.5 mL Triethylamin unter Argonatmosphäre für 6 Stunden refluxiert, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit dunkelrot färbt. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Vakuum eingengt und der erhaltene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 250 mg (0.37 mmol) roter Feststoff (42 %)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, 298 K):

δ [ppm]: 8.61 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 8.24 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz), 7.79 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 7.46-7.38 (m, 3H), 7.32-7.22 (m, 4H), 7.11 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 2H), 2.73 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H), 1.13 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, 298 K):

δ [ppm]: 163.83, 145.73, 141.19, 135.92, 135.90, 132.23, 131.87, 130.84, 130.18, 129.54, 128.15, 127.59, 126.92, 125.28, 124.03, 123.76, 122.43, 122.16, 29.20, 24.01

UV-Vis (Chloroform):

$\lambda_{max}(\epsilon)$ = 470 nm (21600 M⁻¹cm⁻¹), 502 nm (51300 M⁻¹cm⁻¹), 540 nm (71000 M⁻¹cm⁻¹)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 3118, 2967, 2869, 1697, 1658, 1580, 1454, 1408, 1360, 1346, 1243, 1197, 1111, 998, 919, 902, 832, 796, 723

FD-MS-Spektrum (8 kV):

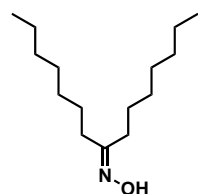
m/z = (100 %) [M⁺] (ber. für C₄₄H₃₁NO₂S₂: 669.9)

Elementaranalyse:

ber.: 78.89 % C, 4.66 % H, 2.09 % N, 9.57 % S
gef.: 78.21 % C, 4.54 % H, 2.16 % N, 9.22 % S

9.3.4 Versuchsvorschriften zu Kapitel 5

1-Heptyloctanonoxim

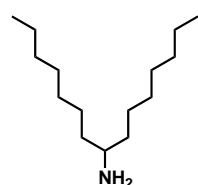


Es werden 22.6 g (0.1 mol) 8-Pentadecanon zusammen mit 15.3 g (0.22 mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 400 mL Methanol suspendiert. Anschließend wird mit einer Lösung von 15.3 g (0.275 mol) Kaliumhydroxid in 50 mL Wasser versetzt und 48 Stunden refluxiert.

Das entstandene Produkt wird mit *tert.*-Butylmethylether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[15]

1-Heptyloctylamin

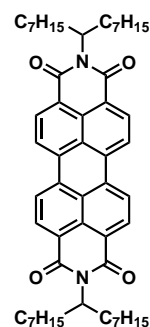


Zu 120 ml (400 mmol) einer 65 %-igen Lösung von Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)-dihydroaluminat in Toluol werden 23 g (95 mmol) 1-Heptyloctanonoxim bei 140 °C zugetropft und vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Eis gekühlt. In die erkaltete Lösung werden langsam 100 mL 20 %-ige Schwefelsäure getropft und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird mit 100 mL 50 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt und kurz zum Rückfluss erhitzt.

Das abgeschiedene Produkt wird mittels Scheidetrichter abgetrennt.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[15]

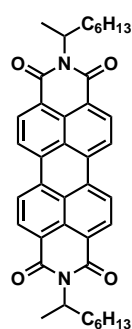
N,N'-Bis-(1-heptyloctyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (32b)



Es werden 5.0 g (12.7 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäureanhydrid mit 45 g Imidazol fein vermischt und anschließend mit 12.0 g (52.8 mmol) 1-Heptyloctylamin versetzt. Das Gemisch wird unter Argonatmosphäre bei 140 °C über Nacht gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wird auf ca. 95 °C abgekühlt, und anschließend werden 50 mL Wasser vorsichtig in das noch flüssige Imidazol gegeben. Die entstandene Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert.

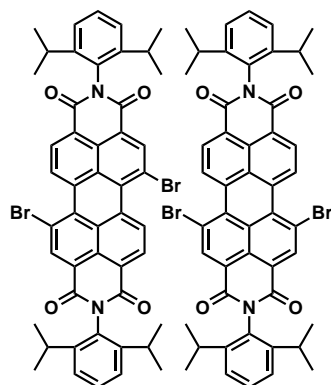
Zur weiteren Aufreinigung wird der durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff in 2 M NaOH-Lösung aufgeschlämmt und kurz aufgeköcht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[16]

***N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (32c)**

Es werden 5.0 g (12.7 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäureanhydrid mit 45 g Imidazol fein vermischt und anschließend mit 8.2 g (63.5 mmol) 2-Aminooctan versetzt. Das Gemisch wird unter Argonatmosphäre bei 140 °C über Nacht gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wird auf ca. 95 °C abgekühlt, und anschließend werden 50 mL Wasser vorsichtig in das noch flüssige Imidazol gegeben. Die entstandene Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Zur weiteren Aufreinigung wird der durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff in 2 M NaOH-Lösung aufgeschlämmt und kurz aufgeköcht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

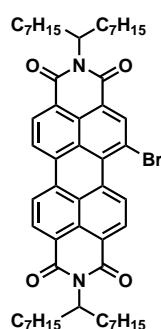
Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[17]

***N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (37a)**

Es werden 10.0 g (18.18 mmol) 1,6- und 1,7-Dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid (Isomerengemisch) zusammen mit 32.1 g (10 Äquivalente) 2,6-Diisopropylanilin in 75 mL Propionsäure suspendiert und über Nacht bei 160 °C gerührt. Im Anschluss wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam auf 400 mL wässrige Salzsäure gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Es wird ein Isomerengemisch der 1,6- und 1,7-Dibromderivate (ca. 40:60) erhalten.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[18]

***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1-brom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (140b)**

Analog AAV3 werden 9.0 g (11.1 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid in 500 mL Chloroform gelöst und unter Argonatmosphäre langsam mit 28.0 mL (50 Äquivalente) Brom versetzt. Nach 2 Tagen Rühren bei 50 °C zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials an. Das nach wässriger Aufarbeitung mit Natriumthiosulfat-Lösung erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether

und Dichlormethan (2:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 8.0 g (9.0 mmol) roter Feststoff (81 %)

Anm.: Es können zusätzlich 1.1 g (1.1 mmol) des Dibrom-Derivates gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 9.70 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H), 8.79 (bs, 1H), 8.65-8.48 (m, 5H), 5.15-4.99 (m, 2H), 2.25-2.05 (m, 4H), 1.85-1.65 (m, 4H), 1.33-1.05 (m, 40H), 0.80-0.67 (m, 12H)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 134.23, 133.87, 129.32, 129.13, 128.53, 128.45, 127.42, 124.19, 123.41, 121.14, 55.13, 54.92, 32.71, 32.63, 32.17, 29.88, 29.85, 29.60, 27.30, 22.98, 14.19

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2921, 2853, 1701, 1657, 1592, 1457, 1400, 1386, 1326, 1242, 1177, 826, 744

FD-MS-Spektrum (8 kV):

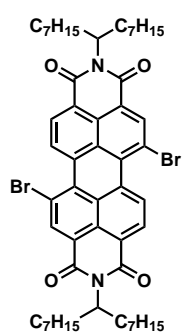
$m/z = 890.2$ (100 %) [M^+] (ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{69}\text{Br}_1\text{N}_2\text{O}_4$: 890.04)

Elementaranalyse:

ber.: 72.87 % C, 7.81 % H, 3.15 % N

gef.: 72.59 % C, 7.30 % H, 3.20 % N

***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäure-diimid (37b)**

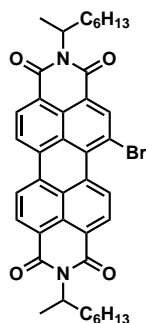


Analog AAV3 werden 9.0 g (11.1 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäure-diimid in 500 mL Chloroform gelöst und unter Argonatmosphäre langsam mit 28.0 mL (50 Äquivalente) Brom versetzt. Nach 5 Tagen Rühren bei 50 °C zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials sowie des als Zwischenprodukt entstandenen Monobrom-Derivates an. Das nach wässriger Aufarbeitung mit Natriumthiosulfat-Lösung erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (2:1) an Kieselgel chromatographiert.

Anm.: Das erhaltene Produkt enthält geringe Mengen (~ 5 %) des 1,6-Isomers.

Die analytischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[19]

***N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1-brom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (140c)**



Analog AAV3 werden 5.0 g (8.1 mmol) *N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid in 500 mL Chloroform gelöst und unter Argonatmosphäre langsam mit 20.7 mL (50 Äquivalente) Brom versetzt. Nach 2 Tagen Rühren bei 50 °C zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials an. Das nach wässriger Aufarbeitung mit Natriumthiosulfat-Lösung erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 4.3 g (6.2 mmol) roter Feststoff (77 %)

Anm.: Es können zusätzlich 900 mg (1.2 mmol) des Dibrom-Derivates gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 9.69 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.60-8.47 (m, 5H), 5.25-5.08 (m, 2H), 2.22-2.03 (m, 2H), 1.90-1.74 (m, 2H), 1.50 (dd, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz, 6H), 1.33-1.07 (m, 16H), 0.76 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 164.07, 163.80, 163.71, 162.90, 139.10, 133.93, 133.60, 133.54, 133.47, 131.00, 130.43, 129.03, 128.83, 128.22, 127.10, 124.32, 124.13, 123.99, 123.85, 123.52, 123.22, 121.05, 50.48, 50.27, 33.89, 33.82, 32.17, 29.56, 29.53, 27.45, 27.42, 22.98, 18.41, 18.35, 14.20

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2924, 2855, 1697, 1646, 1592, 1455, 1399, 1388, 1333, 1245, 1181, 1140, 1101, 966, 848, 809, 745

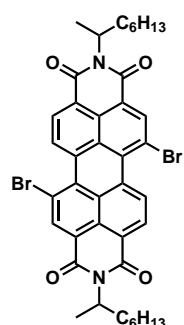
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 690.9$ (100 %) [M^+] (ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{BrN}_2\text{O}_4$: 693.67)

Elementaranalyse:

ber.: 69.26 % C, 5.96 % H, 4.04 % N

gef.: 69.68 % C, 6.43 % H, 4.14 % N

***N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylentetracarbonsäure-diimid (37c)**

Analog AAV3 werden 5.0 g (8.1 mmol) *N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid in 500 mL Chloroform gelöst und unter Argonatmosphäre langsam mit 20.7 mL (50 Äquivalente) Brom versetzt. Nach 5 Tagen Rühren bei 50 °C zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials sowie des als Zwischenprodukt entstandenen Monobrom-Derivates an. Das nach wässriger Aufarbeitung mit Natriumthiosulfat-Lösung erhaltene Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Anm.: Das erhaltene Produkt enthält geringe Mengen (~ 5 %) des 1,6-Isomers.

Ausbeute: 5.5 g (7.1 mmol) roter Feststoff (89 %)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 9.23 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.46 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2H), 5.21-5.04 (m, 2H), 2.18-1.98 (m, 2H), 1.86-1.70 (m, 2H), 1.49 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6H), 1.33-1.05 (m, 16H), 0.75 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 163.49, 162.95, 138.04, 132.89, 132.74, 129.99, 129.38, 128.64, 127.30, 123.98, 123.53, 121.79, 120.94, 50.50, 33.82, 32.16, 29.52, 27.41, 22.98, 18.38, 14.20

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 2925, 2856, 1697, 1653, 1592, 1453, 1399, 1388, 1330, 1245, 1180, 1140, 1101, 969, 848, 809, 745

FD-MS-Spektrum (8 kV):

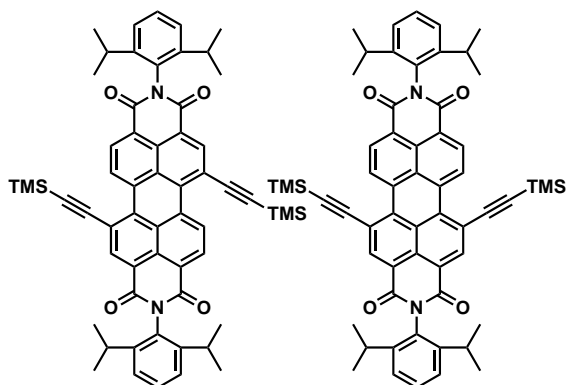
$m/z = 771.4$ (100 %) [M⁺] (ber. für C₄₀H₄₀Br₂N₂O₄: 772.56)

Elementaranalyse:

ber.: 62.19 % C, 5.22 % H, 3.63 % N

gef.: 62.05 % C, 5.34 % H, 3.67 % N

***N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-di-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (136a)**



Analog AAV4 werden 565 mg (0.65 mmol) *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylendiimid (Isomerengemisch der 1,6- und 1,7-Dibromderivate) zusammen mit 75 mg (10 Mol-%) Pd(PPh₃)₄ und 12 mg (10 Mol-%) CuI in 75 mL THF gelöst und mit 75 mL Triethylamin versetzt. Durch ein Septum werden 323 mg (3.3 mmol) Trimethylsilylacetylen unter

Argon zugetropft und die resultierende Lösung über Nacht unter Lichtausschluss bei 60 °C gerührt. Nach der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt besteht aus einem Isomerengemisch der 1,6- und 1,7-funktionalisierten Derivate und enthält zudem bereits geringe Mengen des halbseitig geschlossenen Benzoperylendiimids und wird ohne zusätzliche Aufreinigung weiter verwendet.

Ausbeute: 437 mg (0.48 mmol) roter Feststoff (74 %)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 10.21-10.14 (m, 2H), 8.76-8.71 (m, 2H), 8.62-8.54 (m, 2H), 7.35 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.19 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H), 2.57 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H), 0.97 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 24H), 0.22 (s, 18H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 164.28, 164.06, 163.87, 163.66, 146.82, 146.78, 139.56, 139.17, 136.11, 135.51, 135.25, 134.61, 131.66, 131.58, 131.28, 130.31, 129.42, 129.19, 128.66, 128.60, 128.36, 124.84, 124.38, 124.05, 122.90, 122.57, 121.46, 120.89, 106.16, 106.10, 29.89, 24.43, 0.00

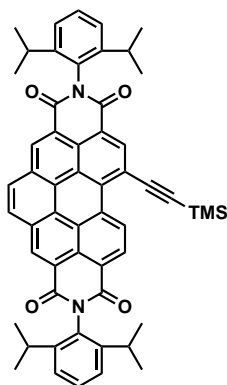
IR-Spektrum (ATR):

ν [cm⁻¹]: 2961, 2930, 2870, 1709, 1670, 1594, 1459, 1332, 1249, 1200, 839, 831, 739

FD-MS-Spektrum (8 kV):

m/z = 903.0 (100 %) [M⁺] (ber. für C₅₈H₅₈N₂O₄Si₂: 903.26)

***N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-6-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-1,12-benzo-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (138)**



Die Verbindung wird als Nebenprodukt bei der Synthese des *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-di-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylendiimids erhalten und wird zusammen mit diesem ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt. Durch sorgfältige Auftrennung des Produktgemisches mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel kann das Produkt zur Charakterisierung isoliert werden.

Ausbeute: 35 mg (0.04 mmol) orangefarbener Feststoff (6 %)

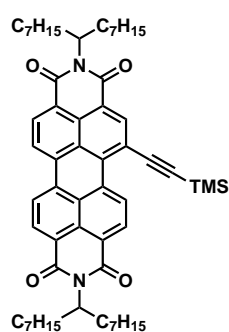
¹H-NMR-Spektrum (700 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 11.40 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 9.62-9.59 (m, 2H), 9.39 (s, 1H), 9.19 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 8.95-8.89 (m, 2H), 7.57 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 7.42 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 4H), 2.92-2.83 (m, 4H), 1.22-1.18 (m, 24H), 0.53 (s, 9H)

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 831.3$ (100 %) [M⁺] (ber. für C₅₅H₅₀N₂O₄Si: 831.08)

***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (141b)**



Analog AAV4 werden 1.0 g (1.12 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1-brom-3,4:9,10-perylendiimid zusammen mit 65 mg (5 Mol-%) Pd(PPh₃)₄ und 11 mg (5 Mol-%) CuI in 100 mL THF gelöst und mit 100 mL Triethylamin versetzt. Durch ein Septum werden 218 mg (2.20 mmol) Trimethylsilylacetylen unter Argon zugetropft und die resultierende Lösung über Nacht unter Lichtausschluss bei 80 °C gerührt. Nach der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Petrolether und Dichlormethan (2:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 960 mg (1.06 mmol) roter Feststoff (94 %)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ [ppm]: 10.23 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.56-8.40 (m, 5H), 5.15-4.95 (m, 2H), 2.26-2.06 (m, 4H), 1.86-1.68 (m, 4H), 1.35-1.05 (m, 40H), 0.80-0.68 (m, 12H), 9.36 (s, 9H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 134.90, 134.61, 134.23, 129.61, 129.23, 127.60, 127.06, 123.99, 123.55, 120.22, 108.05, 106.62, 55.29, 55.20, 33.02, 32.95, 32.51, 30.21, 29.92, 27.66, 27.63, 23.30, 14.51, 0.00

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2924, 2854, 1698, 1655, 1591, 1448, 1408, 1331, 1248, 843, 809, 746

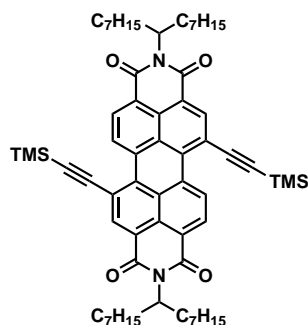
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 906.9$ (100 %) [M^+] (ber. für $\text{C}_{59}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$: 907.35)

Elementaranalyse:

ber.: 78.10 % C, 8.66 % H, 3.09 % N

gef.: 77.27 % C, 8.37 % H, 3.05 % N

***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,7-bis-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (136b)**

Analog AAV4 werden 2.0 g (2.06 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylendiimid zusammen mit 138 mg (10 Mol-%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 39 mg (10 Mol-%) CuI in 200 mL THF gelöst und mit 200 mL Triethylamin versetzt. Durch ein Septum werden 800 mg (8.15 mmol) Trimethylsilylacetylen unter Argon zugetropft und die resultierende Lösung über Nacht unter Lichtausschluss bei 80 °C gerührt.

Nach der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Petrolether und Dichlormethan (2:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.84 g (1.83 mmol) roter Feststoff (89 %)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 10.18-10.08 (m, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.62-8.45 (m, 2H), 5.14-5.00 (m, 2H), 2.26-2.06 (m, 4H), 1.85-1.65 (m, 4H), 1.34-1.04 (m, 40H), 0.82-0.65 (m, 12H), 0.32 (s, 18H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 134.88, 134.56, 128.65, 128.24, 128.11, 120.33, 106.41, 55.30, 32.99, 32.51, 30.20, 29.93, 27.60, 23.32, 14.53, 0.00

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2925, 2856, 1699, 1655, 1601, 1590, 1408, 1342, 1328, 1248, 841, 811, 756, 706, 644

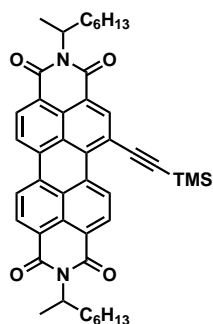
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 1002.8$ (100 %) [M^+] (ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$: 1003.55)

Elementaranalyse:

ber.: 76.60 % C, 8.64 % H, 2.79 % N

gef.: 76.39 % C, 8.77 % H, 2.94 % N

***N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1-(2-(trimethylsilyl)ethinyl)-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (141c)**

Analog AAV4 werden 1.0 g (1.44 mmol) *N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1-brom-3,4:9,10-perylendiimid zusammen mit 83 mg (5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 14 mg (5 Mol-%) CuI in 100 mL THF gelöst und mit 100 mL Triethylamin versetzt. Durch ein Septum werden 280 mg (2.85 mmol) Trimethylsilylacetylen unter Argon zugetropft und die resultierende Lösung über Nacht unter Lichtausschluss bei 80 °C gerührt. Nach der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 940 mg (1.32 mmol) roter Feststoff (92 %)

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 10.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.48-8.31 (m, 5H), 5.23-5.08 (m, 2H), 2.22-2.02 (m, 2H), 1.93-1.76 (m, 2H), 1.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 6H), 1.34-1.12 (m, 16H), 0.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H), 0.38 (s, 9H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 164.02, 163.80, 163.26, 139.01, 138.88, 134.18, 133.91, 133.52, 131.00, 130.75, 130.68, 129.01, 128.67, 127.05, 126.85, 126.27, 123.47, 123.09, 119.85, 108.80, 106.47, 50.66, 50.55, 34.25, 32.50, 29.89, 27.82, 23.33, 18.53, 14.53, 0.00

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2926, 2856, 1698, 1654, 1591, 1449, 1408, 1332, 1248, 929, 841, 809, 746

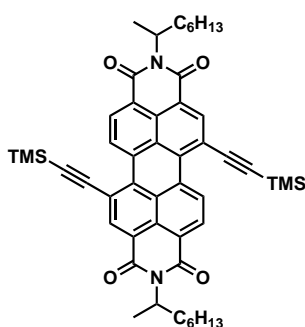
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 709.6$ (100 %) $[M^+]$ (ber. für $C_{45}H_{50}N_2O_4Si$: 710.35)

Elementaranalyse:

ber.: 76.02 % C, 7.09 % H, 3.94 % N

gef.: 76.68 % C, 7.29 % H, 3.94 % N

***N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1,7-bis-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid (136c)**

Analog AAV4 werden 1.0 g (1.29 mmol) *N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylendiimid zusammen mit 149 mg (10 Mol-%) $Pd(PPh_3)_4$ und 25 mg (10 Mol-%) CuI in 100 mL THF gelöst und mit 100 mL Triethylamin versetzt. Durch ein Septum werden 500 mg (5.09 mmol) Trimethylsilyl-cetylen unter Argon zugetropft und die resultierende Lösung über Nacht unter Lichtausschluss bei 80 °C gerührt. Nach

der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 770 mg (0.95 mmol) roter Feststoff (74 %)

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K):

δ [ppm]: 10.11-10.05 (m, 2H), 8.70-8.65 (m, 2H), 8.55-8.48 (m, 2H), 5.29-5.14 (m, 2H), 2.26-2.06 (m, 2H), 1.94-1.74 (m, 2H), 1.61-1.52 (m, 6H), 1.34-1.10 (m, 16H), 0.77 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6H), 0.33 (s, 18H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K):

δ [ppm]: 164.04, 163.70, 138.46, 134.54, 134.28, 130.84, 128.17, 127.91, 127.72, 127.65, 123.95, 122.77, 120.67, 120.12, 106.59, 106.07, 50.48, 33.89, 32.13, 29.51, 27.41, 22.96, 18.71, 14.42, 0.00

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2926, 2856, 1701, 1655, 1601, 1590, 1458, 1408, 1342, 1329, 1247, 840, 810, 756, 706, 643

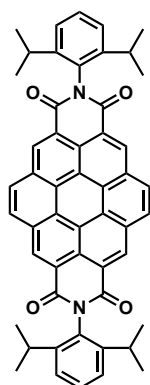
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 806.2$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{50}H_{58}N_2O_4Si_2$: 806.39)

Elementaranalyse:

ber.: 74.40 % C, 7.24 % H, 3.47 % N

gef.: 74.39 % C, 7.54 % H, 3.44 % N

***N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,12:6,7-coronentetracarbonsäurediimid (59a)**

Entsprechend AAV5 werden 685 mg (0.76 mmol) *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylendiimid in 35 mL Toluol gelöst und unter Argon mit 40 mg (20 Mol-%) $PtCl_2$ versetzt. Nach 7 Tagen Rühren bei 90 °C unter Argon und Lichtausschluss wird auf 150 mL Methanol gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 100 mg (0.13 mmol) oranger Feststoff (17 %)

 1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K):

δ [ppm]: 10.10 (s, 4H), 9.23 (s, 4H), 7.54 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H), 7.40 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 2.94 (spet, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 4H), 1.23-1.16 (m, 24H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 373 K):

δ [ppm]: 164.66, 146.12, 131.48, 131.02, 130.27, 129.52, 124.27, 124.11, 122.46, 120.42, 29.48, 24.05

UV-Vis (Toluol):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 397$ nm (25200 $M^{-1}cm^{-1}$), 421 nm (53300 $M^{-1}cm^{-1}$), 463 nm (8100 $M^{-1}cm^{-1}$), 494 nm (14500 $M^{-1}cm^{-1}$)

Fluoreszenz: (Toluol, Anregungswellenlänge: 410 nm)

$\lambda_{max} = 498$ nm, 534 nm ($\Phi_{Fl} = 0.69$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3081, 2965, 2929, 2868, 1703, 1664, 1608, 1489, 1361, 1304, 1247, 1203, 1058, 903, 823, 794, 726

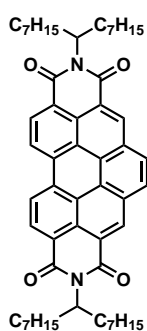
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 757.1$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{52}H_{42}N_2O_4$: 758.9)

Elementaranalyse:

ber.: 82.30 % C, 5.58 % H, 3.69 % N

gef.: 81.90 % C, 5.72 % H, 3.62 % N

***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,12-benzo-3,4:9,10-perylentetracarbonsäure-diimid (142b)**

Entsprechend AAV5 werden 800 mg (0.88 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylendiimid in 35 mL Toluol gelöst und unter Argon mit 23 mg (10 Mol-%) $PtCl_2$ versetzt. Nach 7 Tagen Rühren bei 90 °C unter Argon und Lichtausschluss wird auf 150 mL Methanol gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 152 mg (0.18 mmol) oranger Feststoff (21 %)

Schmelzpunkt: 309 °C (DSC-Messung)

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 9.13 (bs, 2H), 8.98 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H), 8.90-8.76 (m, 2H), 8.48 (s, 2H), 5.25-5.15 (m, 2H), 2.36-2.19 (m, 4H), 1.97-1.79 (m, 4H), 1.43-1.08 (m, 40H), 0.78-0.68 (m, 12H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 133.05, 130.29, 129.33, 127.37, 124.57, 123.64, 123.15, 55.13, 32.84, 32.22, 29.96, 29.67, 27.47, 23.00, 14.19

UV-Vis (Toluol):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 416$ nm (16300 $M^{-1}cm^{-1}$), 442 nm (41700 $M^{-1}cm^{-1}$), 471 nm (54100 $M^{-1}cm^{-1}$)

Fluoreszenz: (Toluol, Anregungswellenlänge: 460 nm)

$\lambda_{max} = 477$ nm, 510 nm ($\Phi_{Fl} = 0.50$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2923, 2854, 1700, 1657, 1596, 1457, 1360, 1315, 1258, 1162, 1120, 929, 808, 746, 642

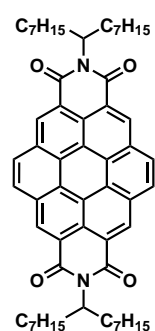
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 836.9$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{56}H_{70}N_2O_4$: 835.2)

Elementaranalyse:

ber.: 80.53 % C, 8.45 % H, 3.35 % N

gef.: 80.62 % C, 9.09 % H, 3.33 % N

***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,12:6,7-coronentetracarbonsäurediimid (59b)**

Entsprechend AAV5 werden 800 mg (0.80 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylendiimid in 35 mL Toluol gelöst und unter Argon mit 43 mg (20 Mol-%) $PtCl_2$ versetzt. Nach 7 Tagen Rühren bei 90 °C unter Argon und Lichtausschluss wird auf 150 mL Methanol gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 100 mg (0.12 mmol) oranger Feststoff (15 %)

Schmelzpunkt: > 350 °C (DSC-Messung)

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 9.28 (bs, 4H), 8.48 (s, 4H), 5.46-5.33 (m, 2H), 2.54-2.36 (m, 4H), 2.17-2.00 (m, 4H), 1.65-1.05 (m, 40H), 0.83-0.65 (m, 12H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 128.92, 128.54, 122.56, 121.94, 119.22, 55.42, 33.03, 32.30, 30.10, 29.79, 27.74, 23.04, 14.22

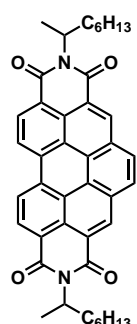
UV-Vis (Toluol):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 397$ nm (25000 $M^{-1}cm^{-1}$), 421 nm (53500 $M^{-1}cm^{-1}$), 464 nm (8000 $M^{-1}cm^{-1}$), 494 nm (14500 $M^{-1}cm^{-1}$)

Fluoreszenz: (Toluol, Anregungswellenlänge: 410 nm) $\lambda_{max} = 498 \text{ nm}, 534 \text{ nm}$ ($\Phi_{Fl} = 0.69$)**IR-Spektrum (ATR):** ν [cm^{-1}]: 2922, 2853, 1701, 1659, 1610, 1488, 1404, 1353, 1289, 1246, 1176, 1122, 924, 809, 750, 723, 605**FD-MS-Spektrum (8 kV):** $m/z = 859.7$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{58}H_{70}N_2O_4$: 859.2)**Elementaranalyse:**

ber.: 81.08 % C, 8.21 % H, 3.26 % N

gef.: 80.32 % C, 9.47 % H, 3.19 % N

***N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1,12-benzo-3,4:9,10-perylentetracarbonsäure-diimid (142c)**

Entsprechend AAV5 werden 900 mg (1.26 mmol) *N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylendiimid in 40 mL Toluol gelöst und unter Argon mit 35 mg (10 Mol-%) $PtCl_2$ versetzt. Nach 7 Tagen Rühren bei 90 °C unter Argon und Lichtausschluss wird auf 150 mL Methanol gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 200 mg (0.32 mmol) oranger Feststoff (25 %) **1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):** δ [ppm]: 8.72 (s, 2H), 8.45 (d, $^3J_{HH} = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 8.33 (d, $^3J_{HH} = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 8.09 (s, 2H), 5.34-5.20 (m, 2H), 2.31-2.11 (m, 2H), 2.06-1.88 (m, 2H), 1.69 (d, $^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H), 1.41-1.15 (m, 16H), 0.79 (t, $^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H) **^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):** δ [ppm]: 163.85, 163.75, 132.66, 131.35, 129.07, 128.54, 127.87, 125.98, 122.83, 121.95, 121.85, 50.51, 34.07, 32.27, 29.66, 27.67, 23.07, 18.41, 14.27

UV-Vis (Toluol):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 416 \text{ nm (15900 M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 442 \text{ nm (40500 M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 471 \text{ nm (53200 M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

IR-Spektrum (ATR):

$\nu [\text{cm}^{-1}]: 2924, 2855, 1697, 1651, 1595, 1499, 1409, 1361, 1316, 1256, 1113, 928, 842, 808, 747, 642$

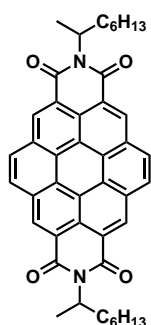
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 638.3 (100 \%) [M^+]$ (ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$: 638.8)

Elementaranalyse:

ber.: 78.97 % C, 6.63 % H, 4.39 % N

gef.: 78.39 % C, 6.60 % H, 4.48 % N

***N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1,12:6,7-coronentetracarbonsäurediimid (59c)**

Entsprechend AAV5 werden 590 mg (0.73 mmol) *N,N'*-Bis-(1-methylheptyl)-1-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-3,4:9,10-perylendiimid in 30 mL Toluol gelöst und unter Argon mit 40 mg (20 Mol-%) PtCl_2 versetzt. Nach 7 Tagen Rühren bei 90 °C unter Argon und Lichtausschluss wird auf 100 mL Methanol gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 68 mg (0.10 mmol) oranger Feststoff (14 %)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl}_3, 323 \text{ K):}$

$\delta [\text{ppm}]: 9.10 \text{ (s, 4H)}, 8.30 \text{ (s, 4H)}, 5.49 \text{ (sext, } ^3J_{HH} = 7.3 \text{ Hz, 2H)}, 2.43\text{-}2.33 \text{ (m, 2H)}, 2.19\text{-}2.09 \text{ (m, 2H)}, 1.88 \text{ (d, } ^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz, 6H)}, 1.57\text{-}1.15 \text{ (m, 16H)}, 0.82 \text{ (t, } ^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz, 6H)}$

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl}_3, 323 \text{ K):}$

$\delta [\text{ppm}]: 163.38, 128.18, 127.29, 127.01, 120.84, 120.51, 120.20, 117.48, 49.65, 33.00, 30.92, 28.30, 26.41, 21.66, 17.62, 13.02$

UV-Vis (Toluol):

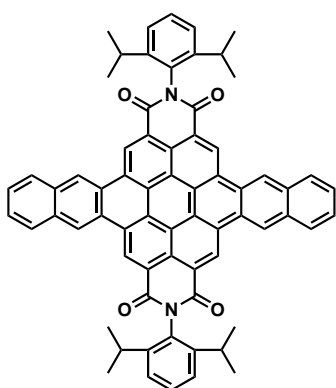
$\lambda_{max}(\epsilon) = 397 \text{ nm (24700 M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 421 \text{ nm (53000 M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 464 \text{ nm (7800 M}^{-1}\text{cm}^{-1}), 494 \text{ nm (14100 M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2925, 2855, 1699, 1654, 1609, 1489, 1404, 1354, 1291, 1247, 1182, 1116, 923, 810, 793, 749, 602

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 662.7$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{44}H_{42}N_2O_4$: 662.8)

***N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4:9,10-dinaphtho-1,12:6,7-coronen-tetracarbonsäurediimid (60a)**

Es werden 400 mg (0.46 mmol) *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylendiimid in 60 mL Toluol und 6 mL Acetonitril gelöst und im Argongegenstrom mit 53 mg (20 Mol-%) $Pd(dba)_2$, 42 mg (30 Mol-%) $P(otol)_3$ und 700 mg (10 Äquivalente) CsF versetzt. Nach 15 Minuten Rühren werden 580 mg (4 Äquivalente) 3-(Trimethylsilyl)-2-naphthyltriflat zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss refluxiert. Im Anschluss

wird auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam in 250 mL Methanol gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach mit Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird anschließend mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 203 mg (0.21 mmol) oranger Feststoff (46 %)

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 393 K):

δ [ppm]: 10.72 (s, 4H), 10.03 (s, 4H), 8.52-8.48 (m, 4H), 7.90-7.80 (m, 4H), 7.60-7.44 (m, 6H), 3.11-3.00 (m, 4H), 1.35-1.25 (m, 24H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 393 K):

δ [ppm]: 164.50, 146.24, 133.01, 128.52, 127.67, 126.84, 124.07, 120.43, 29.57, 24.05

UV-Vis (Toluol):

$\lambda_{max}(\epsilon) = 465$ nm (14000 $M^{-1}cm^{-1}$), 496 nm (22600 $M^{-1}cm^{-1}$), 530 nm (22700 $M^{-1}cm^{-1}$), 573 nm (22500 $M^{-1}cm^{-1}$)

Fluoreszenz: (Toluol, Anregungswellenlänge: 550 nm)

$\lambda_{max} = 584$ nm ($\Phi_{Fl} = 0.42$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2961, 2927, 2869, 1711, 1670, 1605, 1461, 1426, 1320, 1255, 1207, 997, 875, 849, 810, 758

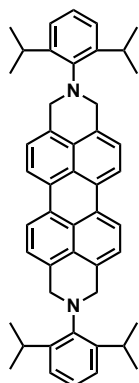
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 958.4$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{68}H_{50}N_2O_4$: 959.1)

Elementaranalyse:

ber.: 85.15 % C, 5.25 % H, 2.92 % N

gef.: 85.29 % C, 5.23 % H, 2.95 % N

9.3.5 Versuchsvorschriften zu Kapitel 6***N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,8,10-tetrahydro-2,9-diazadibenzo[*cd,lm*]perylene (130)**

Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss werden 3.0 g (4.2 mmol) *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäurediimid in 100 mL trockenem THF mit 50 mL BH_3 -THF-Lösung (1 M) versetzt und unter Rückfluss gerührt. Im Abstand von 12 Stunden werden jeweils zusätzlich 10 mL BH_3 -THF-Lösung (1 M) zugegeben, bis die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials zeigt (ca. 7 Tage). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vorsichtig auf 300 mL Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Das erhaltene Rohprodukt wird mit

Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

⚠ Bei der Verwendung der BH_3 -THF-Lösung besteht Explosionsgefahr!

Ausbeute: 2.3 g (3.5 mmol) brauner Feststoff (84 %)

 1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.07 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 4H), 7.20-7.05 (m, 10H), 4.50 (s, 8H), 3.29 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 4H), 1.10 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 24H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

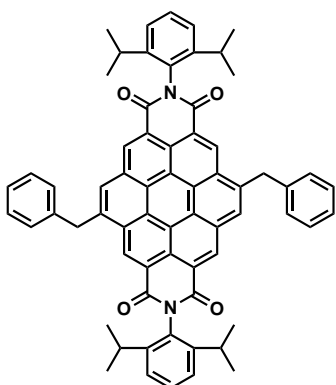
δ [ppm]: 149.92, 145.63, 134.52, 130.12, 129.43, 129.00, 127.34, 124.57, 122.56, 119.51, 28.90, 24.46

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2961, 2926, 2865, 2764, 1661, 1588, 1454, 1440, 1379, 1302, 1244, 1184, 1111, 1036, 967, 932, 817, 760

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 653.2$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{48}H_{50}N_2$: 654.9)

***N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-3,9-dibenzyl-1,12:6,7-coronentetracarbonsäurediimid (144)**

Zu einer Lösung von 500 mg (0.57 mmol) *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibrom-3,4:9,10-perylendiimid in 100 mL THF und 100 mL Triethylamin werden im Argongegenstrom 66 mg (10 Mol-%) $Pd(PPh_3)_4$ und 11 mg (10 Mol-%) CuI gegeben und 15 Minuten unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Durch ein Septum wird daraufhin eine Lösung von 265 mg (4 Äquivalente) 3-Phenylpropin in 2 mL THF zugetropft. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre und

Lichtausschluss bei 60 °C über Nacht gerührt. Der nach Abkühlen entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Dichlormethan und Petrolether (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 331 mg (0.35 mmol) gelber Feststoff (62 %)

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K):

δ [ppm]: 10.23 (s, 2H), 9.93 (s, 2H), 8.98 (s, 2H), 7.6-7.2 (m, 16H), 5.24 (s, 4H), 3.00-2.70 (m, 4H), 1.14 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 24H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 164.90, 164.71, 145.74, 140.25, 139.48, 131.34, 131.12, 130.03, 129.41, 129.12, 127.64, 127.01, 124.67, 124.28, 123.42, 121.92, 121.78, 121.73, 40.11, 29.34, 24.31

UV-Vis (Chloroform):

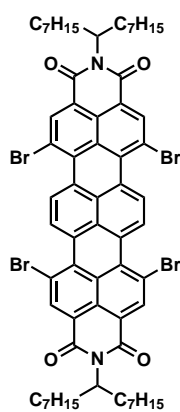
$\lambda_{max}(\epsilon) = 405$ nm (31900 $M^{-1}cm^{-1}$), 429 nm (67700 $M^{-1}cm^{-1}$), 476 nm (10900 $M^{-1}cm^{-1}$), 509 nm (20400 $M^{-1}cm^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 3064, 3028, 2961, 2928, 2868, 1710, 1667, 1605, 1469, 1399, 1346, 1309, 1245, 1224, 1199, 1056, 926, 848, 812, 740

FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 937.1$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{66}H_{54}N_2$: 938.4)

9.3.6 Versuchsvorschriften zu Kapitel 7***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,6,9,14-tetrabrom-3,4:11,12-terrylentetracarbonsäurediimid (147)**

Gemäß AAV3 werden 300 mg (0.32 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-3,4:11,12-terrylentetracarbonsäurediimid in 120 mL Chloroform gelöst und unter Argonatmosphäre langsam mit 1.6 mL (100 Äquivalente) Brom versetzt. Nach 3 Tagen Rühren bei 50 °C zeigt die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials an. Das nach wässriger Aufarbeitung mit Natriumthiosulfat-Lösung erhaltene Rohprodukt wird mit Dichlormethan und Methanol (99:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 195 mg (0.16 mmol) blauer Feststoff (49 %)

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 8.91 (s, 4H), 8.54 (s, 4H), 5.12-4.98 (m, 2H), 2.28-2.10 (m, 4H), 1.93-1.73 (m, 4H), 1.38-1.10 (m, 40H), 0.85-0.70 (m, 12H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ [ppm]: 133.45, 129.81, 128.45, 128.11, 127.47, 126.50, 120.69, 55.44, 32.70, 32.26, 29.96, 29.70, 27.48, 23.05, 14.25

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2922, 2853, 1701, 1657, 1584, 1457, 1407, 1343, 1307, 1237, 917, 845, 808, 765, 690

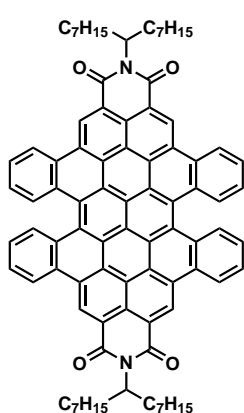
FD-MS-Spektrum (8 kV):

$m/z = 1252.0$ (100 %) [M^+] (ber. für $C_{64}H_{70}Br_4N_2O_4$: 1250.87)

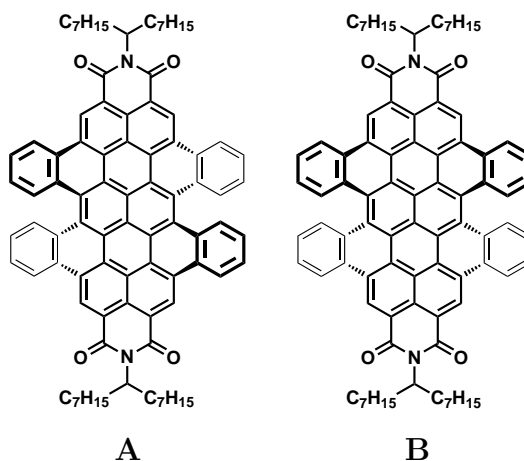
Elementaranalyse:

ber.: 61.45 % C, 5.64 % H, 2.24 % N

gef.: 61.09 % C, 5.35 % H, 2.31 % N

***N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,17:6,7:8,9:14,15-tetranaphtho-3,4:11,12-terrylentetracarbonsäurediimid (62)**

Es werden 100 mg (0.08 mmol) *N,N'*-Bis-(1-heptyloctyl)-1,6,9,14-tetrabrom-3,4:11,12-terrylendiimid in 25 mL Toluol und 2.5 mL Acetonitril gelöst und im Argongegenstrom mit 9 mg (20 Mol-%) $Pd(dba)_2$, 7 mg (30 Mol-%) $P(otol)_3$ und 152 mg (10 Äquivalente) CsF versetzt. Nach 15 Minuten Rühren werden 238 mg (10 Äquivalente) 2-(Trimethylsilyl)phenyltriflat zugegeben und die Reaktionslösung für 60 Stunden unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wird auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam in 100 mL Methanol gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach mit Methanol gewaschen. Das so erhaltene Produktgemisch wird zunächst mittels GPC-Chromatographie mit Dichlormethan aufgereinigt. Im nächsten Schritt werden die vereinigten Produktfraktionen mit Petrolether und Dichlormethan (1:1) über präparative Dünnschichtchromatographie in die entstandenen Diastereoisomere aufgetrennt. Die Isolierung der Stereoisomere erfolgt durch chirale HPLC an einer Kromasil Chiral DMB mit THF und *n*-Hexan (95:5).



Ausbeute: Isomer A: 5 mg (0.004 mmol) violetter Feststoff (5 %)

Isomer B: 2 mg (0.002 mmol) violetter Feststoff (2 %)

$^1\text{H-NMR-Spektrum (500 MHz, o-Dichlorbenzol, 393 K):$

Isomer A:

δ [ppm]: 10.27 (s, 4H), 8.97 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 4H), 8.64-8.51 (m, 4H), 7.66 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 4H), 7.30-7.22 (m, 4H), 5.69-5.59 (m, 2H), 2.75-2.63 (m, 4H), 2.24-2.09 (m, 4H), 1.67-1.02 (m, 40H), 0.68-0.60 (m, 12H)

Isomer B:

δ [ppm]: 10.44 (s, 4H), 9.05 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 8.73 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 7.70 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 7.35 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 5.65-5.56 (m, 2H), 2.66-2.56 (m, 4H), 2.13-2.03 (m, 4H), 1.65-1.02 (m, 40H), 0.68-0.60 (m, 12H)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (125 MHz, o-Dichlorbenzol, 393 K):$

δ [ppm]: 165.48, 130.87, 129.68, 127.56, 125.78, 125.48, 124.70, 124.50, 124.27, 122.90, 122.38, 120.35, 55.55, 33.62, 33.44, 32.15, 30.09, 30.06, 29.62, 27.84, 22.78, 13.95

UV-Vis (Toluol):

Isomer A:

$\lambda_{max}(\epsilon) = 426$ nm (69600 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 519 nm (32300 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 557 nm (55600 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Isomer B:

$\lambda_{max}(\epsilon) = 419$ nm (66000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 525 nm (29300 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 566 nm (55900 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

CD (Toluol):

(P)-62b:

$\lambda_{max}(\Delta\epsilon) = 310$ nm (+5,9 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 352 nm (+12,6 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 427 nm (-19,0 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

(M)-62b:

$\lambda_{max}(\Delta\epsilon) = 310$ nm (-5,8 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 352 nm (-12,8 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 427 nm (+19,4 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektrum (ATR):

ν [cm^{-1}]: 2922, 2853, 1698, 1656, 1609, 1439, 1410, 1328, 1298, 1236, 913, 756, 706

MALDI-Tof (Isotopenverteilung):

ber.: 1230.6 (100.0 %), 1231.6 (95.2 %), 1232.6 (44.8 %), 1233.6 (13.9 %), 1234.6 (3.2 %)

gef.: 1230.3 (100.0 %), 1231.3 (99.0 %), 1232.3 (47.1 %), 1233.3 (25.2 %), 1234.3 (10.3 %)

9.4 Literaturverzeichnis

- [1] K. Rurack, *Springer Series on Fluorescence* **2008**, *5*, 101–145.
- [2] N. Berova, L. D. Bari, G. Pescitelli, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 914–931.
- [3] G. Snatzke, Circular Dichroism: An Introduction, *Circular Dichroism 2nd ed.*, Wiley VCH, **2000**, p 1.
- [4] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Advanced Materials* **1995**, *7*, 551–554.
- [5] W. Y. Heng, J. Hu, J. H. K. Yip, *Organometallics* **2007**, *26*, 6760–6768.
- [6] J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1972**, 1622–1623.
- [7] Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1053–1057.
- [8] P. Schlichting, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1998**.
- [9] Y. Avlasevich, K. Müllen, *Chemical Communications* **2006**, 4440–4442.
- [10] K. Yokota, Y. Aga, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP2005232129A, **2005**.
- [11] S. C. Ng, I. Novak, L. Wang, H. H. Huang, W. Huang, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13339–13350.
- [12] J. Gonzalo Rodriguez, R. Martin-Villamil, F. H. Cano, I. Fonseca, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1997**, 709–714.
- [13] Z. Novák, P. Nemes, A. Kotschy, *Organic Letters* **2004**, *6*, 4917–4920.
- [14] R. A. Pascal, D. Van Engen, B. Kahr, W. D. McMillan, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 1687–1689.
- [15] C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**.
- [16] L. X. Chen, S. Xiao, L. Yu, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 11730–11738.

- [17] T. Schnitzler, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2011**.
- [18] U. Rohr, C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warman, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1789–1799.
- [19] S. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.

Danksagung

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Lütke Eversloh
Geburtsdatum: 10.09.1981
Geburtsort: Wiesbaden

Schulausbildung

August 1988 - Juli 1992 Grundschole Hohenstein-Breithardt
August 1992 - Juli 2001 IGS Obere Aar Taunusstein-Hahn
Abschluss: Abitur (Gesamtnote: 2,0)

Zivildienst

August 2001 - April 2002 Werkstätten für Behinderte, Hohenstein-Breithardt

Hochschulausbildung

April 2002 - Februar 2008 Chemiestudium an der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Thema der Diplomarbeit:
„Palladium-katalysierte Indolsynthesen“
Gesamtnote: gut
März 2008 - November 2011 Promotion am Fachbereich Organische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz,
durchgeführt am Max-Planck-Institut