

Synthese von π -konjugierten Oligomeren und deren Selbstorganisation zu Nanoaggregaten

Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn

vorgelegt von

Ivonne Wallmann

geboren in Aurich

Bonn, 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis August 2010 am Institut
am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der
Universität Bonn unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arne Lützen angefertigt.

Erstreferent: Prof. Dr. Arne Lützen
Korreferent: Prof. Dr. Sigurd Höger

Tag der Promotion: 17.12.2010

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Erscheinungsjahr: 2011

Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. Arne Lützen für die interessante Themenstellung, für die hervorragende Betreuung, das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Anfertigung der Arbeit und für dessen Begutachtung.

Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Klaus Wandelt für die Übernahme des fachnahen Gutachters und Herrn Prof. Dr. Michael Gütschow für die des fachangrenzenden Gutachters.

Für die Aufnahme der NMR- und Masse-Spektren sowie für die Anfertigung der Elementaranalysen bedanke ich mich bei der analytischen Abteilung des Kekulé-Instituts der *rheinischen Wilhelms Universität* Bonn.

Herrn Dr. Gregor Schnakenburg danke ich für die Röntgenstrukturanalysen der Kristallproben. Herrn Dr. Rainer Koch möchte ich für die unternommenen DFT-Rechnungen danken.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Horst-Günther Rubahn für die Möglichkeit zur Durchführung der Experimente zur Herstellung und Analyse der Nanoaggregate bedanken.

Herrn Dr. Jonathan Brewer danke ich für die Untersuchung der nichtlinearen optischen Eigenschaften meiner Verbindungen. Bei Herrn Xuhai Liu, Herrn Dr. Henri Boudinov und Herrn Dr. Jakob Kjelstrup-Hansen möchte ich mich für deren Arbeit bezüglich der Elektrolumineszenzeigenschaften meiner Verbindungen bedanken.

Herrn Dr. Frank Balzer danke ich ganz herzlich für die Durchführung der physikalischen Messungen bezüglich des Faserwachstums.

Bei Frau Dr. Manuela Schiek möchte ich mich besonders für die jahrelange gute Zusammenarbeit, für die interessanten Diskussionen, für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und für die Korrektur meiner Arbeit bedanken.

Ganz besonders möchte ich den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreis Lützen für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre danken.

Herrn Dr. Holger Staats möchte ich für Einführung in den Arbeitskreis während meines Vertiefungspraktikums und für die daraus entstandene erste Veröffentlichung danken, Frau Dipl.-Chem. Susanne Heinze danke ich für die gemeinsame Zeit im Labor und für Ihren ausgeprägten Ordnungssinn. Herrn Dr. Ulf Kiehne danke ich für seine humorvolle Art, mit der er für Auflockerung an manchen Labortagen sorgen konnte. Herrn Torsten Piehler danke ich für seine ständige Hilfsbereitschaft und dafür, dass wir die Zeit in der Arbeitsgruppe als die letzten Mitglieder der Oldenburger Generation gemeinsam beenden konnten. Danken möchte ich auch Herrn Rainer Hovorka für viele angenehme Gespräche und für seine Unterstützung bei computerspezifischen Fragestellungen.

Herrn Jens Bunzen danke ich besonders für seine Freundschaft, die vielen gesprächsreichen Stunden und seine Unterstützung bei der einen oder anderen Krisenbewältigung.

Herrn Andreas Schäfer danke ich für die gute Zusammenarbeit sowohl in Bonn als auch in Sønderborg und für die Weiterführung meiner Arbeit.

Herrn Riccardo Behr, Christoph Gütz, Christian Benkhäuser-Schunk, Georg Meyer-Eppler, Christopher Kremer sowie Frau Sophie Hytteballe, Caroline Stobe, Andrea Liesenfeld, Anke Laures, Lea Kuchler und Kirstin Urbahn möchte ich für die vielen netten Stunden und die lebhaften Diskussionen während der Kaffee- und Mittagspausen danken. Ich wünsche Ihnen für Ihre Zukunft alles Gute und hoffe, dass Sie eine ebenso schöne Zeit im Arbeitskreis verbringen wie ich.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Freunden und insbesondere bei meinen Eltern, bei meiner Schwester Sandra und bei Herrn Peter M. Bayer für die stetige Unterstützung während dieser Zeit bedanken.

Aus dieser Arbeit bereits publizierten Ergebnisse:

M. Hapke, H. Staats, I. Wallmann, A. Lützen,
Synthesis **2007**, *17*, 2711-2719,
"Synthesis of Amino-functionalized 2,2'-bipyridines",

I. Wallmann, M. Schiek, R. Koch, A. Lützen,
Synthesis **2008**, *15*, 2446-2450,
"Synthesis of monofunctionalized p-quaterphenyls",

J. Brewer, M. Schiek, I. Wallmann, H.-G. Rubahn,
Optics Communications **2008**, *281(14)*, 3892-3896,
"First order optical nonlinearities for organic nanofibers from functionalized para-phenylenes",

I. Wallmann, G. Schnakenburg, A. Lützen,
Synthesis **2009**, *01*, 79–84,
"Synthesis of Functionalized Oligophenylenes and Oligoarylenes Bearing Heteroaryl Groups"

Xuhai Liu, Ivonne Wallmann, Henri Boudinov, Jakob Kjelstrup-Hansen, * Manuela Schiek, Arne Lützen, and Horst-Günter Rubahn,
Organic electronics **2010**, *11*, 1096-1102,
"AC-biased Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors From Naphthyl End-Capped Oligothiophenes"

Beiträge zu nationalen und internationalen TagungenVorträge

I. Wallmann, Arbeitsgruppentreffen Albrecht/Lützen/Schalley im Rahmen des SFB 624 *"Template - Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung"*, Bonn, 20.07.-22.07.2006, „Synthesis from monofunctionalised para-Quaterphenylenes“

I. Wallmann, AK-Seminar Rubahn/Lützen, Sønderborg, Dänemark, 03.09.2009, *"Light Emitting Nanofibers from Carbazoles and Naphthylthiophenes"*

Posterbeiträge

U. Kiehne, J. Bunzen, S. Heize, T. Piehler, M. Schiek, H. Staats, I. Wallmann, A. Lützen, *SFB 624 Templates "Complex Molecular Architectures on Surfaces"*, Bonn, 12.10.**2006**,
"Approaching supramolecular functionality"

I. Wallmann, M. Schiek, R. Koch, J. Brewer, F. Balzer, H.-G. Rubahn, A. Lützen, Summerschool, Mads Clausen Institute, NanoSYD, University of Southern Denmark, Sønderborg 06.-14.08.**2007**,
"Light Emitting Nanofibers from monofunctionalised para-Quaterphenylenes and Thiophenylphenylenes"

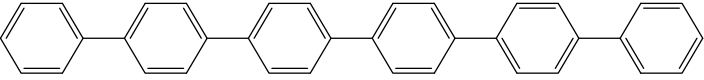
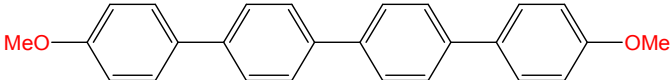
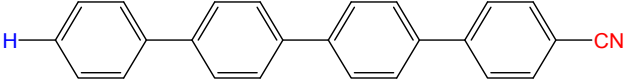
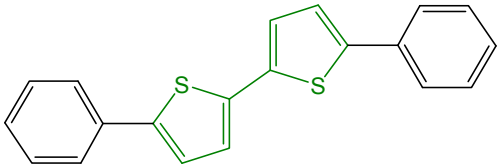
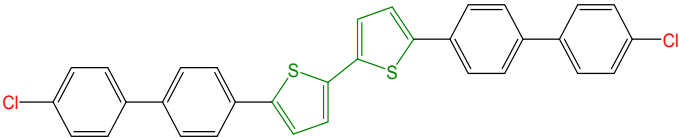
I. Wallmann, M. Schiek, R. Koch, J. Brewer, F. Balzer, G. Schnakenburg, H.-G. Rubahn, A. Lützen, 2nd Euchems Chemistry Congress, Turin, 16.09-20.09.**2008**, „*Light Emitting Nanofibers from monofunctionalised para-Quaterphenylenes and Phenylcarbazoles*“.

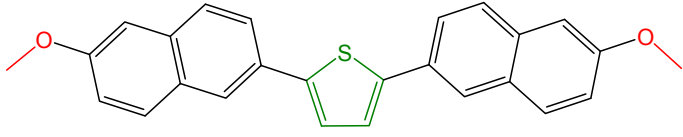
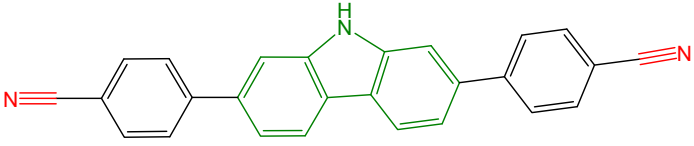
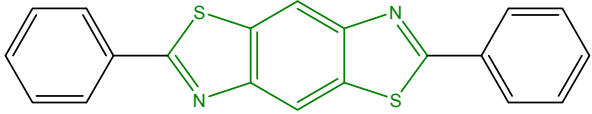
I. Wallmann, M. Schiek, G. Schnakenburg, H.-G. Rubahn, A. Lützen
KOPO, Blaubeuren, 13.-16.09.**2009**.
"Light Emitting Nanofibers from functionalised 2,7-phenylcarbazoles and thiophenylnaphthenes or -phenylenes"

In der vorliegenden Arbeit werden häufig Abkürzungen für die vorliegenden Verbindungen verwendet. Um das Verständnis für den Leser zu verbessern, soll an dieser Stelle das dahinter stehende Prinzip kurz illustriert werden.

In der folgenden Tabelle ist die Namensgebung an einigen Beispielen erläutert.

P steht dabei für „Phenyl“, die Zahl 6 beschreibt dabei die Anzahl der vorhandenen Phenylringe, hier also sechs Phenylringe. p steht für die Art der Verknüpfung der Ringe. Alle sind hier also über die *para*-Position miteinander verbunden.

Strukturformel der Verbindung und entsprechende Abkürzung	Erklärung
 <p style="text-align: center;">p6P</p>	<p>P= Phenyl 6 = Anzahl der Ringe p = <i>para</i>-Verknüpfung der Phenylringe</p>
 <p style="text-align: center;">MOP4</p>	<p>MO = Methoxygruppe, zweifach symmetrische <i>para</i>-Substitution P4 = 4 x Phenyl</p>
 <p style="text-align: center;">CNHP4</p>	<p>CN = Cyanogruppe H = Monosubstitution P4 = 4 x Phenyl</p>
 <p style="text-align: center;">PT2P</p>	<p>P = 1 x Phenyl T2 = Bithiophen P = 1 x Phenyl</p>
 <p style="text-align: center;">ClBPT2</p>	<p>BP = 2 x Biphenyl T2 = Bithiophen (zentral) Cl = Chlor, zweifach symmetrische <i>para</i>-Substitution</p>

	<p>Na = 2 x Naphtyl T = Thiophen OMe = 2 x Methoxy, symmetrisch substituiert</p>
 <p>CNCarbP4</p>	<p>Carb = zentrale Carbazoleinheit, P4 = 4 x Phenyl CN = 2 x CN, para- substituiert</p>
 <p>PBT</p>	<p>PBT = Benzobisthiazol, zentral 2 x Phenyl</p>

Im Anhang befindet sich eine Auflistung aller Endverbindungen mit den dazugehörigen Abkürzungen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	6
3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle	12
3.1 Reinigung der Produkte durch Sublimation	12
3.2 Synthese der funktionalisierten Tetraphenylene.....	14
3.3 Synthese der Thiophenylphenylene	24
3.4 Synthese der Naphthylthiophene	30
3.5 Synthese des Benzobisthiazols.....	33
3.6 Synthese der Carbazole	34
3.7 Lineare optische Eigenschaften der Moleküle in Lösung	41
3.7.1 Lineare optische Eigenschaften der funktionalisierten Tetraphenylene in Lösung	42
3.7.2 Lineare optische Eigenschaften der Thiophenphenylene in Lösung	43
3.7.3 Lineare optische Eigenschaften der Naphthylthiophene in Lösung	46
3.7.4 Lineare optische Eigenschaften des Benzobisthiazols in Lösung	48
3.7.5 Lineare optische Eigenschaften der Carbazole in Lösung	49
4. Aggregatbildung und Funktionsanalyse	52
4.1 Bildung von Nanoaggregaten	52
4.1.1 Aggregatbildung auf Muscovit-Mica	56
4.1.2 Aggregatbildung in Alumina-Templaten	79
4.3 Nichtlineare optische Eigenschaften.....	90
4.4 Naphthylthiophene in organisch lichtemittierenden Feldeffekttransistoren (OLEFET).....	95
5. Zusammenfassung.....	98
6. Ausblick.....	101
7. Experimenteller Teil	104
7.1 Allgemeine Angaben	104
7.2 Synthese von Edukten zur Darstellung der Tetraphenylene	108
7.3 Synthese der Tetraphenylene	117
7.6 Synthese des Benzobisthiazols und der Carbazole	137
8. Anhang.....	153

Inhaltsverzeichnis

8.1	Tabelle der synthetisierten und untersuchten Verbindungen:	153
8.2	Tabelle der untersuchten Verbindungen aus vorherigen Arbeiten.....	156
8.3	Daten der Röntgenstrukturanalysen der Kristallproben	157
8.3.1	Daten der Röntgenstrukturanalyse (CarbP4)	157
8.3.2	Daten der Röntgenstrukturanalyse (OMeCarbP4).....	162
8.3.3	Daten der Röntgenstrukturanalyse (ClCarbP4).....	166
8.3.4	Daten der Röntgenstrukturanalyse (F5HP4)	171
9	Literatur.....	175

1. Einleitung

„There´s Plenty of Room at the Bottom“^[1]. Mit diesem Satz hat Richard P. Feynman im Jahre 1959 den Grundstein für die heutige Nanotechnologie gelegt. Im gleichnamigen Vortrag, den er an der California Institute of Technology hielt, sprach Feynman erstmals öffentlich über eine Vielzahl technischer Anwendungen, die zukünftig möglich sein würden. So ging es darum, wie es möglich sein könnte, sehr klein zu schreiben, die damaligen Elektronenmikroskope um das Hundertfache zu verbessern oder die riesigen Computersysteme möglicherweise durch Aufdampfen von z.B. Metallen zu miniaturisieren. „Im Jahre 2000, so Feynman, wird man sich fragen, warum erst 1960 jemand ernsthaft begann, in diese Richtung zu forschen“. Am Ende seines Vortrags trieb er es für damalige Verhältnisse auf die Spitze indem er mutmaßte, es könne „in ferner Zukunft“ möglich sein, einzelne Atome oder Moleküle neu anzuordnen.

Heute, ein halbes Jahrhundert später, wurden viele der Mutmaßungen umgesetzt. Der Begriff „Nano“ abstammend vom griechischen „nanos“, was „Zwerg“ bedeutet, hat Einzug in nahezu alle Lebensbereiche erhalten. Von Oberflächenveredelung (z.B. Schutzlacke) über chemische Reaktionsbeschleunigung (z.B. Katalysatoroberflächen), in der Energieumwandlung (LED, Brennstoffzellen), Computertechnik bis hinzu Kosmetika und Lebensmitteln^[2]. Allein in Deutschland sind über 50.000 Menschen in ca. 800 Unternehmen der „Nanoindustrie“ beschäftigt.

Es gibt zwei unterschiedliche Verfahren, um Nanostrukturen aufzubauen. Bei der „Top-down“-Methode werden große Bauteile nach und nach in kleine zerteilt, auf diese Weise werden beispielsweise Mikrochips hergestellt. Eine andere Methode, welcher sich auch die Natur bedient, stellt das „Bottom-up“-Verfahren^[3] dar. Hierbei werden aus Atomen oder Moleküle schrittweise definierte Nanostrukturen aufgebaut. Dabei spielen Selbstorganisationsprozesse^[4], also die Fähigkeit der eigenständigen Neuordnung der Atome bzw. Moleküle eine sehr wichtige Rolle. Neben vielen anderen wird diese Methode auch bei der Herstellung von OLED´s^[5] (**O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iodes) angewandt.

Die Verwendung dieser organischen Leuchtdioden reicht heute von Bildschirmen und Displays bis hin zu selbstleuchtenden Tapeten. Nachteil dieser organisch halbleitenden Polymere ist zur Zeit noch ihre im Verhältnis zu den anorganischen LED's (Light Emitting Diodes) nur kurze Lebensdauer und ihre Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie z.B. Luft und Feuchtigkeit. Jedoch wird mit Hochdruck daran gearbeitet, diese Problematik zu minimieren. Ein großer Vorteil der OLEDs ist die deutlich kostengünstigere Herstellung dieser. Außerdem ist im Vergleich zu den LEDs deren Lumineszenzeffizienz höher und sie sind in ihren chemischen Eigenschaften besser modifizierbar.

Die interessanten und sehr vielfältigen optischen Eigenschaften, wie z.B. Fluoreszenz und die Leitung von Licht in organisch halbleitenden Molekülen^[6] wie den Oligophenylenen^[7-9], Oligothiophenen^[10-13] und Pentacenen^[14] machen diese zu sehr vielversprechenden Bausteinen für den Aufbau von OLEDs. Die Fähigkeit zur Selbstorganisation solch organischer Moleküle, die über ein ausgedehntes π -Elektronensystem verfügen, führt häufig zu Nanostrukturen, welche eine solche Anwendung ermöglichen.

Ein weiterer Anwendungsbereich für halbleitende organische Materialien ist mittlerweile auch die Herstellung von Solarzellen. Zwar sind diese aus ähnlichen Gründen wie die OLEDs noch entfernt davon, ihre anorganischen Mitstreiter wie z.B. die immer noch am meisten genutzten Siliziumzellen oder die halbleitenden GaAs-Zellen vom Markt zu verdrängen, doch ziehen diese immer mehr Interesse auf sich. Der gezielte Aufbau wohldefinierter Nanostrukturen ist auch hier eine wichtige Voraussetzung, insbesondere die Oligothiophene mit ihren Halbleitereigenschaften und auch eine bisher noch nicht genannte Verbindungsklasse, die Carbazole^[15, 16] finden in diesem Forschungszweig bereits Anwendung.

Da diese wie auch die bisher betrachteten Strukturen ein delokalisiertes π -Elektronensystem besitzen und zudem mit anderen Baueinheiten, wie den Phenylenen zu neuen Verbindungsklassen verknüpfbar sind, stellen diese für das Bestreben, Nanoaggregate mit möglichst optimierten optischen Eigenschaften zu erzeugen, eine neue und interessante Möglichkeit dar.

Der Arbeitskreis von *H.-G. Rubahn* begann vor einigen Jahren sich mit dem Aufbau von Nanoaggregaten auseinanderzusetzen und entdeckte dabei, dass das *para*-Hexaphenylen p6P überaus geeignet für die Bildung von Nanofasern durch oberflächeninduzierte Selbstorganisation ist^[17, 18]. Die Moleküle wurden dazu im Ultrahochvakuum auf einem speziellen Substrat, dem Muscovit-Glimmer abgeschieden und bildeten dabei blau fluoreszierende, bis zu einem Millimeter lange Nanofasern.

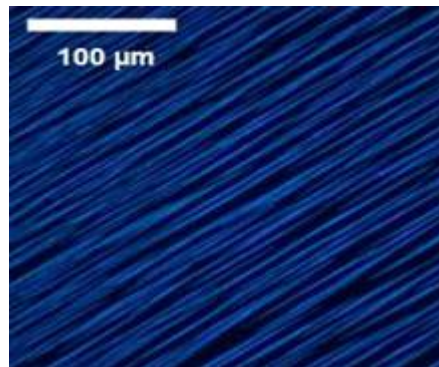


Abb. 1. 1 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von *para*-Hexaphenylen p6P auf Glimmer.^[17]

Der Muscovit-Glimmer ist ein Schichtsilikat, das zuvor so gespalten wird, dass eine atomar glatte Oberfläche entsteht (Abb. 1.2). Die Spaltung findet dabei in der Schicht der Kaliumionen statt, wobei einige der Ionen jedoch auf der Oberfläche zurück bleiben. Dadurch bildet sich ein Dipolmoment aus, das auf der Oberfläche ausgerichtete, elektrische Felder induziert.

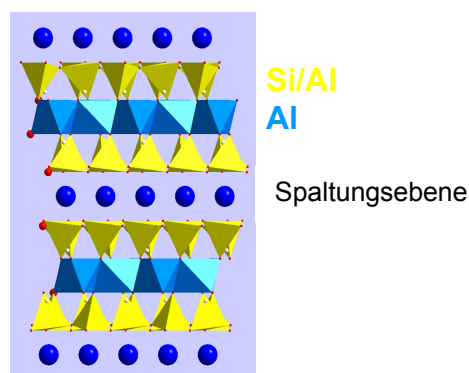


Abb. 1.2 Schematischer Aufbau des Muskovit-Glimmer

Neben diesen Wechselwirkungen mit der Oberfläche bedingen anisotrope Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und die Kristallstruktur der Nanofasern die zur Ausbildung der Aggregate verantwortlichen

Selbstorganisationsprozesse. Die genauen Abläufe dieser Prozesse sind jedoch noch nicht vollständig geklärt. Es konnte jedoch durch Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten gezeigt werden, dass die mikrokristallinen Nanofasern die gleiche Struktur aufweisen wie die makroskopischen Kristalle des *para*-Hexaphenylens^[17, 19]. Die länglichen Moleküle orientieren sich dabei entlang der elektrischen Felder auf der Oberfläche und damit beinahe senkrecht zur Richtung der Nanofaser. Die blaue Fluoreszenz, welche unter UV-Licht emittiert wird, breitet sich dabei in Richtung der Faserachse aus (siehe Abb. 1.3).

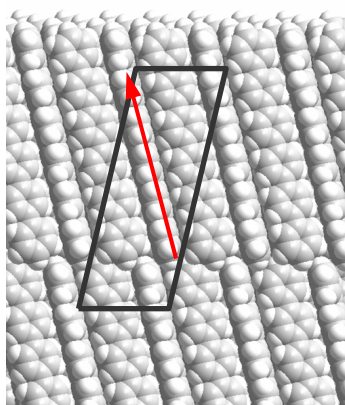


Abb. 1.3 Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle der Nanofasern des p6P. Der rote Pfeil zeigt die Richtung des elektrischen Feldes an.

Die auf diese Weise entstehenden Nanoaggregate stellten sich als thermisch und chemisch stabil heraus, außerdem lassen sich die Fasern problemlos von einer Oberfläche auf eine andere transferieren. Die optischen Eigenschaften reichen von anisotroper Photolumineszenz^[20] bis zur Weiterleitung von Licht^[21, 22], was es denkbar erscheinen lässt, die Nanoaggregate in der Entwicklung von Nanolasern einzusetzen. Nachdem das p6P eingehend untersucht wurde, stellte sich die Frage, ob eine Funktionalisierung dieses Moleküls nicht zu weiteren, neuen und sogar besseren Ergebnissen führen könnte. Bisher waren beispielsweise nur die linearen optischen Eigenschaften betrachtet worden.

Die nicht weniger interessanten nichtlinearen optischen Eigenschaften, wie die Frequenzverdopplung^[23, 24], welche durch Anregung eines SHG-Signals (**second harmonic generation**) (siehe Kap. 4.3) entsteht, setzt eine nicht-zentrosymmetrische Anordnung in den kristallinen Strukturen voraus. Um dies zu

gewährleisten, muss der Grundbaustein für diese Strukturen, in unserem Fall also die Oligophenylene unsymmetrisch aufgebaut sein.

An dieser Stelle kommt die organische Synthese ins Spiel. Durch die Einführung verschiedener funktioneller Gruppen lassen sich neben symmetrischen Bausteinen auch die für diese Eigenschaft besonders interessanten unsymmetrischen Moleküle darstellen. Im Falle einer regelmäßig bestehenden Kopf-Schwanz-Verknüpfung (Abb. 1.4) in den entstehenden Aggregaten sollten diese zur Frequenzverdopplung befähigt sein.

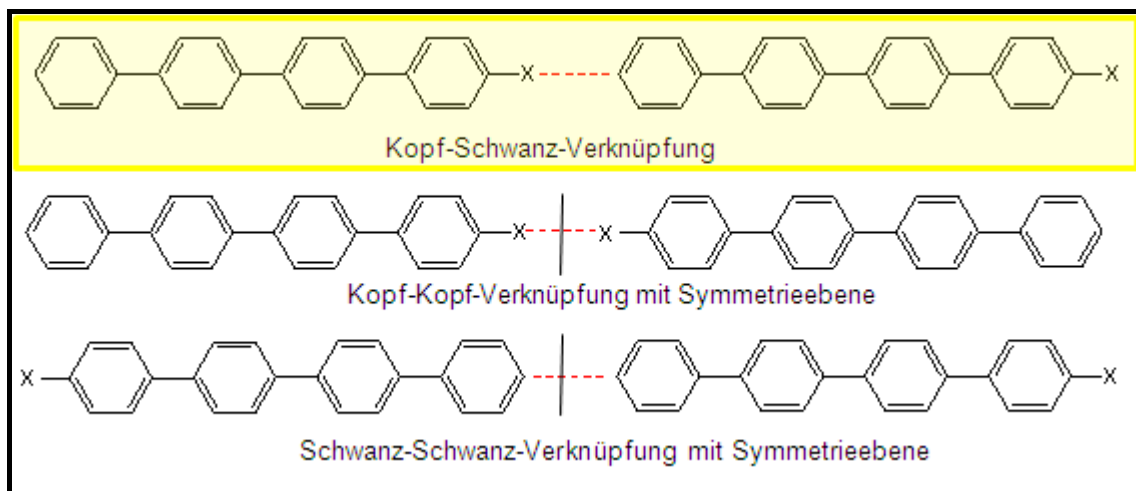


Abb. 1.4 Vergleich der Symmetrieeigenschaften bei Kopf-Schwanz bzw. Kopf-Kopf-Verknüpfung.

2. Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung schon angedeutet, lassen sich die Eigenschaften der Bausteine durch organische Synthese gezielt verändern. Bevor dies jedoch umgesetzt werden konnte, mussten einige Überlegungen angestellt werden: Ist das bisher betrachtete p6P der geeignete Grundbaustein für die Einführung von funktionellen Gruppen? Welche funktionellen Gruppen sind geeignet, um einerseits die linearen optischen Eigenschaften, z.B. die Lumineszenz, und andererseits die nichtlinearen optischen Eigenschaften, wie die Frequenzverdopplung zu optimieren? In welcher Position am Phenylring ist eine Funktionalisierung sinnvoll?

Die Löslichkeit der Oligophenylene ist direkt abhängig von der Anzahl der enthaltenen Phenylringe, je größer die Anzahl dieser, desto schlechter die Löslichkeit. Das p6P mit seinen sechs Phenylringen zeigt schon eine sehr schlechte Löslichkeit, was bei der Synthese mit diesem als Grundbaustein unweigerlich zu Problemen führen würde. Deshalb war es sinnvoll, nicht mit dem Sechserbaustein, sondern mit dem Viererbaustein, dem Tetraphenylen zu arbeiten, welches zumindest etwas bessere Lösungseigenschaften zeigt. Bei Aufdampfen des unfunktionalisierten Tetraphenylens auf Muscovit-Glimmer entstanden zwar keine sonderlich schönen Strukturen, die Hoffnung war jedoch, dies durch die Einführung funktioneller Gruppen deutlich zu verbessern. Die Einführung der Gruppen sollte ausschließlich in *para*-Position erfolgen, denn in anderen Positionen würde es bei der Aggregatbildung vermutlich zu einer Störung des Packungsmusters der Moleküle kommen, die eher zur Bildung strukturell undefinierter Inseln auf der Oberfläche als zur hochgradig geordneten Bildung von Fasern führen würde.

Mit Hilfe von computergestützten DFT-Rechnungen (**d**ensity **f**unctional **t**heory) sollten sowohl die linearen als auch die nichtlinearen Eigenschaften von unterschiedlichen Molekülen besser eingeschätzt werden. Anhand dieser Rechnungen konnte *R. Koch* folgende Aussagen treffen^[25, 26]:

Die Größe der HOMO-LUMO-Lücke der jeweiligen Moleküle ist für deren Lumineszenzeigenschaften besonders interessant. Ein verhältnismäßig kleiner Abstand zwischen HOMO und LUMO ist deshalb wünschenswert.

Die HOMO-LUMO-Lücke wird mit zunehmender Kettenlänge kleiner, die Zunahme pro Phenyleinheit nimmt aber schnell ab, so dass der Unterschied zwischen p4P und p6P nur noch gering ist.

Die Hyperpolarisierbarkeit β , welche als Richtgröße für die Frequenzverdopplung - einer nichtlinearen Eigenschaft (siehe Kapitel 4.3), bedeutend ist, nimmt mit steigender Kettenlänge zu, die Zunahme pro Phenyleinheit wird jedoch auch hier geringer und irgendwann wird ein Plateau erreicht. Die Hyperpolarisierbarkeit der Tetraphenylene ($n=4$) ist danach ebenfalls nur geringfügig niedriger als die der Hexaphenylene ($n=6$). Wenn man gleichzeitig die bessere Löslichkeit der Tetraphenylene bedenkt, stellen p-Tetraphenylene daher den für unsere Zwecke besten Kompromiss dar.

Die Hyperpolarisierbarkeit ist weiterhin abhängig von den eingesetzten funktionellen Gruppen. Als besonders vielversprechend stellte sich, wie erwartet, die Kombination aus einer elektronenschiebenden Gruppe auf der einen und einer elektronenziehenden Gruppe auf der anderen Seite des Moleküls heraus.

Auf Basis dieser unterschiedlichen Überlegungen konnte *M. Schiek* unter Anwendung der *Suzuki*-Kreuzkupplung als Schlüsselschritt in der Synthesesequenz zahlreiche sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch in *para*-Position funktionalisierte Tetraphenylene herstellen^[27] und erfolgreich auf Glimmer aufwachsen.

Das Dimethoxytetraphenylene MOP4^[19, 28] bildete z.B. sehr schöne definierte und blau fluoreszierende Nanofasern aus, wie in Abb. 2. 1 (b) zu sehen ist. Ebenfalls abgebildet ist das unsubstituierte Tetraphenylene (a). Eindeutig ist hier zu erkennen, dass erst die Funktionalisierung des Grundbausteins p4P, in diesem Fall mit Methoxy-Gruppen, zu einem Wachstum von recht ansehnlichen Nanofasern führt. Somit konnte hier durch Funktionalisierung des im Vergleich zum p6P deutlich kleineren, aber synthetisch leichter zugänglichen Grundkörpers p4P gute Ergebnisse bezüglich des Faserwachstums erreicht werden.

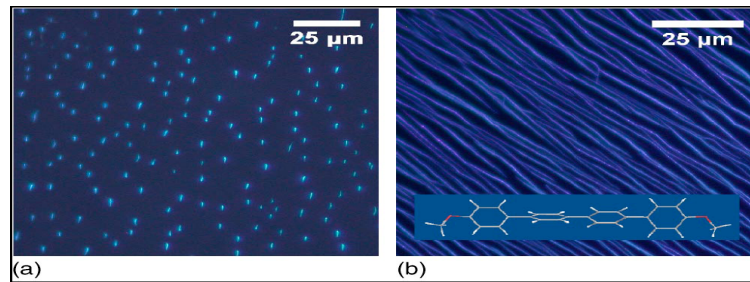


Abb. 2. 1 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von a) p4P und b) MOP4^[28].

Als ebenfalls für das Faserwachstum geeignet stellte sich das symmetrisch zweifach Chlor-substituierten Tetraphenylene heraus^[29].

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde das Tetraphenylene ausschließlich auf beiden Seiten funktionalisiert. Nachfolgend beschäftigten wir uns deshalb in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit mit der Synthese von einigen monofunktionalisierten Tetraphenylene^[30], bei der auch die *Suzuki*-Reaktion den zentralen Reaktionsschritt darstellte. Diese waren wiederum zur Bildung von fluoreszierenden Nanofasern befähigt^[31, 32]. Ein Beispiel hierfür ist das einfach Chlor-funktionalisierte Tetraphenylene ClHP4, welches bei Aufdampfen ebenfalls definierte blau fluoreszierende Fasern bildet.

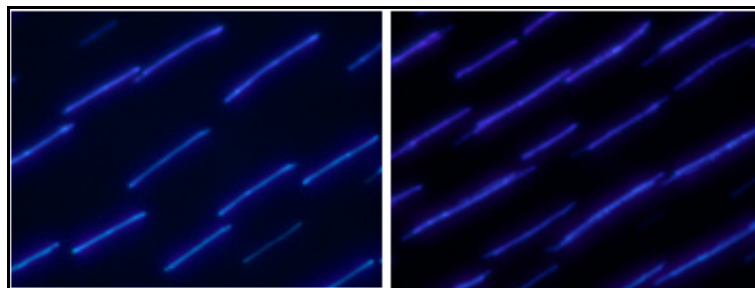


Abb. 2. 2 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme ($\lambda = 365 \text{ nm}$) von CLHP4 auf Glimmer, Substrattemperatur 360 K. links: $60 \times 45 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke: 4 nm; mitte: $60 \times 45 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke: 8 nm

Da sich das Tetraphenylene, wie wir gesehen haben, mehrfach bewährt hat, sollte uns dies auch weiterhin als Grundkörper dienen. Eines der Ziele dieser Arbeit war deshalb, weitere Tetraphenylenebausteine zu synthetisieren, diese jedoch mit neuen, bisher noch nicht untersuchten funktionellen Gruppen, wie z.B. Pyridineinheiten oder Fluoratomen zu versehen.

Besonders interessante optische wie elektronische Eigenschaften zeigen auch oligomere Heteroaryle wie z.B. Oligothiophene. Tatsächlich wurde auch schon deren Eignung zur Bildung von Nanofasern durch Gasphasenabscheidung

untersucht. Dabei stellte sich allerdings heraus, dass diese Verbindungen eine deutlich geringere Tendenz zur Bildung geordneter Strukturen aufweisen.

Die Idee war daher, ob man die guten Eigenschaften beider Verbindungsklassen durch die Bildung von Hybridstrukturen mit Phenylenen und Heteroaryleinheiten kombinieren könnte.

Ein weiteres Ziel ist daher die Synthese neuer funktionalisierter wie unfunktionalisierter Thiophenylphenylene, welche vielversprechende Wachstumseigenschaften zeigen. *Yanagi et al.*^[12] konnten einige dieser Verbindungen z.B. auf einen Kaliumchlorid-Kristall aufbringen, wodurch gitterartige, grün bzw. blau fluoreszierende Strukturen gebildet wurden. Auch *M. Schiek* konnte in ersten Arbeiten durch Aufdampfen von zwei verschiedenen Molekülen auf Glimmer die Bildung von definierten Strukturen beobachten^[32]. Das 5,5'-Di-4-biphenyl-2,2'-bithiophen BPT2 bildete dabei gitterförmige Strukturen, während das 4,4'-Di-2,2'-bithiophenyl-biphenyl BTP2 tannennadelförmige Nanoaggregate bildet. Beide zeigten überdies eine starke, grüne Fluoreszenz.

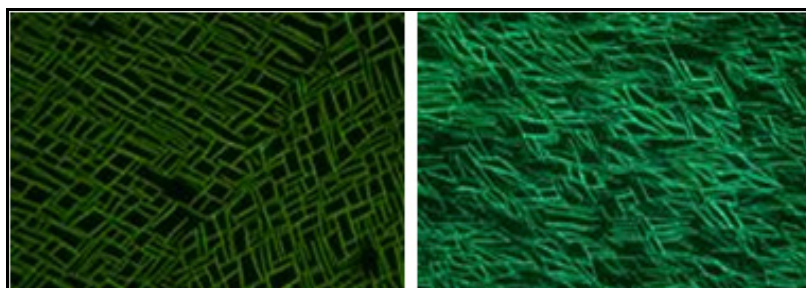


Abb. 2. 3: a) 5,5'-Di-(4-biphenyl)-2,2'-bithiophen, Größe 113x85 μm und b) 4,4'-Di-2,2'-bithiophenyl-biphenyl, Größe 250x188 μm .^[32]

Somit konnten also wie gehofft durch Verknüpfen von Thiophenringen mit Phenyleinheiten sowohl strukturelle als auch farbliche Varianten im Vergleich zu den bisher von *Schiek* untersuchten Oligophenylene ermöglicht werden.

Die Synthese dieser Verbindungsklasse wurde in der vorangegangenen Diplomarbeit begonnen und soll hier nun fortgesetzt werden^[31].

Bis heute beschränkten wir uns auf die Verknüpfung der Thiophene mit Phenylbausteinen, eine andere Möglichkeit stellt aber auch die Kombination mit Naphthylbausteinen dar. *Tian et al.* untersuchten einige dieser Naphthyl-Oligothiophenen bereits auf ihre Eigenschaften als organische Halbleiter^[33], der

Einsatz solcher Verbindungen in OFET's (**o**rganic **f**ield **e**ffect **t**ransistors) ist ebenfalls möglich^[34].

Somit ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit gesetzt – die effiziente Synthese solcher Verbindungen und die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften. Erstmals sollen hier auch die Elektrolumineszenzeigenschaften untersucht werden.

Die Darstellung von stäbchenförmigen, mit Phenylringen in 2,7-Position substituierten Carbazolen ist ebenfalls interessant und soll deshalb auch ein Ziel dieser Arbeit sein. In anderen Arbeiten erfolgt die Verknüpfung eines Carbazols mit weiteren Phenylenen häufig in anderen Positionen, z.B. in 3,6-Position^[15], was für uns aus den bereits geklärten Gründen jedoch keine Option darstellt.

In vielen der bisher synthetisierten Verbindungen sind sowohl Stickstoff, wie z.B. bei den Carbazolen als auch Schwefel in den Thiophenen gern verwendete Heteroatome, die sich mehrfach bewährt haben. Eine weitere Spezies, in der die beiden eben genannten Heteroatome kombiniert werden, stellen die Benzobisthiazole dar. Durch Verknüpfung dieser mit Phenylringen entstehen auch hier ausgedehnte π -Elektronensysteme. Eine Verbindung dieser Klasse, das 1,4-Dibenzthiazolylbenzen wurde von *B. Jose und S.S. Manoharan* synthetisiert und anschließend mittels Absorptionsspektren auf ihre optischen Eigenschaften überprüft^[35], auch die Fluoreszenz solcher Verbindungen ist bereits Gegenstand von Untersuchungen gewesen^[36]. Diese Verbindung zeigt in amorpher Form starke blaue Fluoreszenz. Weiterhin zeigen geeignet funktionalisierte Verbindungen dieser Art auch nichtlineare optische Aktivität^[37, 38]. Auch konnten mit Verbindungen dieser Art positive Ergebnisse bezüglich ihrer Aktivität als elektrolumineszierendes Material erzielt werden^[39-41]. Diese Informationen bestärken das Vorhaben, die Synthese von Benzobisthiazolen in Angriff zu nehmen, um sie später auf die genannten Eigenschaften zu untersuchen. Dieses soll das letzte synthetische Ziel dieser Arbeit sein.

Ein weiteres Ziel ist es, die dargestellten Verbindungen zu kristallisieren, um mittels Röntgenstrukturanalyse Aussagen über das Packungsmuster der Moleküle treffen zu können, denn die Struktur der aus Lösung gewonnenen Kristalle stimmt, wie für das p6P beschrieben, oft mit der Kristallstruktur der später generierten Nanofasern überein. Aufgrund der Unlöslichkeit einiger der im Verlauf dieser

Arbeit synthetisierten Verbindungen ist die Kristallisation aus Lösung ein sehr schwieriges Unterfangen. Alternativ besteht die Möglichkeit der Kristallisation durch Sublimation. Mit Hilfe einer geeigneten Sublimationsapparatur soll die Kristallisation und somit auch die Reinigung der schwerlöslichen Endverbindungen gelingen (siehe Kap. 3.1).

Bisher fanden die Experimente zur Ausbildung von definierten Nanostrukturen aus den zuvor synthetisierten Verbindungen fast ausschließlich durch Sublimation auf Muscovit-Glimmer als Substrat statt, also durch Selbstanordnung der Moleküle auf Einkristallobereflächen. Grundsätzlich ist aber auch der Einsatz von Templatmethoden^[42, 43] möglich, bei denen zunächst durch Benetzung der Template mit organischen Lösungen Templat-Hybridsysteme, also Verbunde von Templat und organischen Molekülen gebildet werden, welche erst nach selektiver Entfernung des Templates die dem Templat entsprechenden Nanostrukturen freigeben.

Kommerziell erhältliche poröse Aluminiumoxidschichten (Al_2O_3), sogenannte Alumina-Templates werden diesbezüglich u.a. erfolgreich für die Bildung von organischen Nanoröhrchen oder -stäbchen eingesetzt^[44-50], z.B. für die Bildung von organischen Nanoröhrchen aus Fullerenen^[45]. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher, die Bildung von Nanostrukturen nicht nur durch Sublimation auf Glimmer, sondern auch durch Abscheidung aus Lösung mit Hilfe von Alumina-Templates zu erreichen. Diese Methode setzt jedoch eine ausreichende Löslichkeit der jeweiligen Verbindungen voraus, die durch die Wahl der richtigen Oligomere gewährleistet sein muss.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

3.1 Reinigung der Produkte durch Sublimation

Bei der Darstellung der Produkte, gestaltet es sich aufgrund der schlechten Löslichkeit oft schwierig, diese zu reinigen. So musste es oft genügen, das Produkt solange mit verschiedenen Lösungsmitteln zu waschen, bis Verunreinigungen und Reste der Edukte verschwunden waren.

Entstandene Nebenprodukte mit höherer Molmasse als das Produkt oder anorganische Salze, welche ebenso unlöslich wie das Produkt waren, blieben jedoch manchmal als Verunreinigung zurück, dies zeigten die durchgeführten Elementaranalysen.

Verunreinigungen durch anorganische Salze sind in der Regel unproblematisch für die Entstehung der Nanofasern, da sie unter den Bedingungen der Abscheidung nicht sublimiert werden können und daher im Verdampfungssofen verbleiben.

Allerdings können andere oligomere Nebenprodukte ein Problem darstellen.

Durch den Aufbau einer Sublimationsapparatur, welche eine Hochvakuumpumpe (bis 10^{-8} mbar) und ein bis 500°C beheizbares Sandbad beinhaltet und somit die Umstände des späteren Aufdampfens auf Glimmer simuliert, können wir die schwerlöslichen Produkte sublimieren und somit reinigen. Der Aufbau dieser Apparatur ist in Abb. 3. 1 gezeigt.

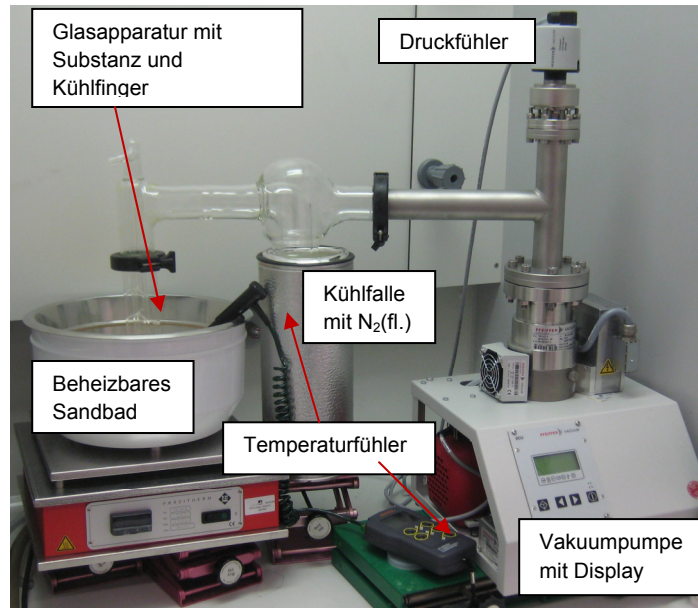


Abb. 3. 1 Aufbau einer Sublimationsapparatur

Mit Hilfe dieses Aufbaus kann die Sublimation, wie sie später auf das Substrat stattfinden soll, im Vorfeld durchgeführt werden. Außerdem kann hier das sublimierte Produkt durch eine anschließende massenspektrometrische und elementaranalytische Untersuchung auf Reinheit überprüft werden. So kann geklärt werden, ob eventuell vorhandene Verunreinigungen im ungünstigsten Fall zusammen mit dem Produkt sublimiert werden. Außerdem können durch die Sublimation möglicherweise Einkristalle gewonnen werden, die dann wiederum durch Röntgenstrukturanalyse Aufschluss über die Struktur geben können.

Desweiteren lässt sich ebenfalls durch das von der sublimierten Substanz aufgenommene Massenspektrum feststellen, ob das Produkt erhalten bleibt oder ob es sich möglicherweise bei den gegebenen Bedingungen, wie z.B. hohen Temperaturen zersetzt.

Auf die verschiedenen hier besprochenen Aspekte soll später im Einzelfall noch einmal eingegangen werden.

3.2 Synthese der funktionalisierten Tetraphenylene

Bevor mit der synthetischen Arbeit begonnen werden konnte, wurden für sämtliche Synthesen retrosynthetische Überlegungen angestellt, um die jeweilige Darstellung der gewünschten Moleküle zu planen. Dazu wurde das Zielmolekül zunächst in seine einzelnen funktionellen Einheiten zerlegt und auf seine Grundbausteine zurückgeführt. Daraufhin wurde überlegt und recherchiert, auf welchem Wege sich diese möglichst effizient zum Zielmolekül verknüpfen lassen. Nachdem dies geschehen war, konnte mit den Synthesearbeiten begonnen werden.

Das erste darzustellende Zielmolekül sollte das (4-Pyridyl)-(4,1':4,1'')-terphenyl PyrP3 sein.

Die hierfür zunächst notwendige Einführung einer Pyrrolschutzgruppe über eine *Paal-Knorr*-Synthese in den Grundbaustein 4-Aminoiodbenzol **1** ist in unserer Arbeitsgruppe von *Thiemann et al.* ein bereits etablierter Reaktionsschritt^[51], welcher mit quantitativer Ausbeute durchgeführt werden konnte. Die Kupplung von diesem pyrrolgeschützten Baustein **2** mit dem 4-Pyridinboronsäurepinakolester **3** zur pyrrolgeschützten Pyridineinheit **4** konnte mit einer guten Ausbeute von 89% durchgeführt werden. Der darauffolgenden Entschützung zum 4-(4-Iodphenyl)pyridin **5**, welche nach den in Abb. 3. 2 angegebenen Bedingungen durchgeführt und so zufriedenstellend erstmals mit einer Ausbeute von 30% erreicht werden konnte, folgte abschließend eine weitere *Suzuki*-Kreuzkupplung mit der Biphenylboronsäure **6**, welche zu dem gewünschten Produkt (4-Pyridyl)-(4,1':4,1'')-terphenylens PyrP3 mit einer Ausbeute von 57% führte. Dieses konnte so erstmalig dargestellt werden (Abb. 3.3).

Das Iodid **5** ließe sich auch über eine Diazotierung des freien Amins mit anschließender Iodierung darstellen, wie *A. N. Khlobystov et al.*^[52] zeigen konnten. Da wir jedoch bereits gute Ergebnisse auf dem von uns gewählten Weg erreichen konnten, war dies für uns die bessere Alternative.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

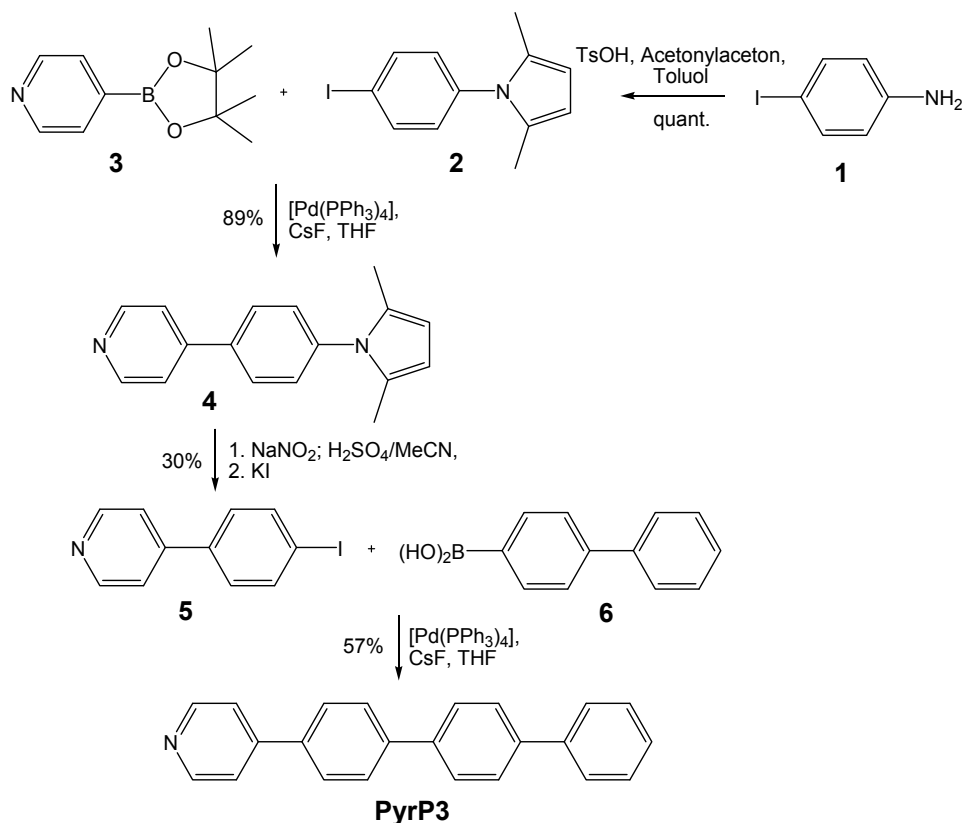


Abb. 3. 2 Synthese des (4-Pyridyl)-(4,1':4,1'')-terphenyl PyrP3.^[53]

Außerdem erschien es interessant, eine Pyridineinheit nicht nur wie wir hier gesehen haben, unsymmetrisch einzubauen, sondern eine Bipyridineinheit in die Mitte des Moleküls zu setzen, um so ein symmetrisches Endprodukt zu erhalten (Abb. 3. 3).

Dazu wurde in einem ersten Schritt, welcher von *J. C. Daab und F. Bracker*^[54] im Jahre 2003 veröffentlicht wurde, zunächst der Zweierbaustein 2-Amino-5-phenylpyridin **7** aus 2-Amino-5-iodpyridin **8** und der Phenylboronsäure **9** über eine Kreuzkupplung generiert, um dann die bestehende Aminofunktion durch eine Sandmeyer-ähnliche Reaktion zum Bromid **10** umzusetzen. Folgend ließ sich durch eine in unserer Gruppe etablierte Homokupplung^[55] das Zielmolekül 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyridin PBiPyrP mit einer Ausbeute von 49% synthetisieren.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

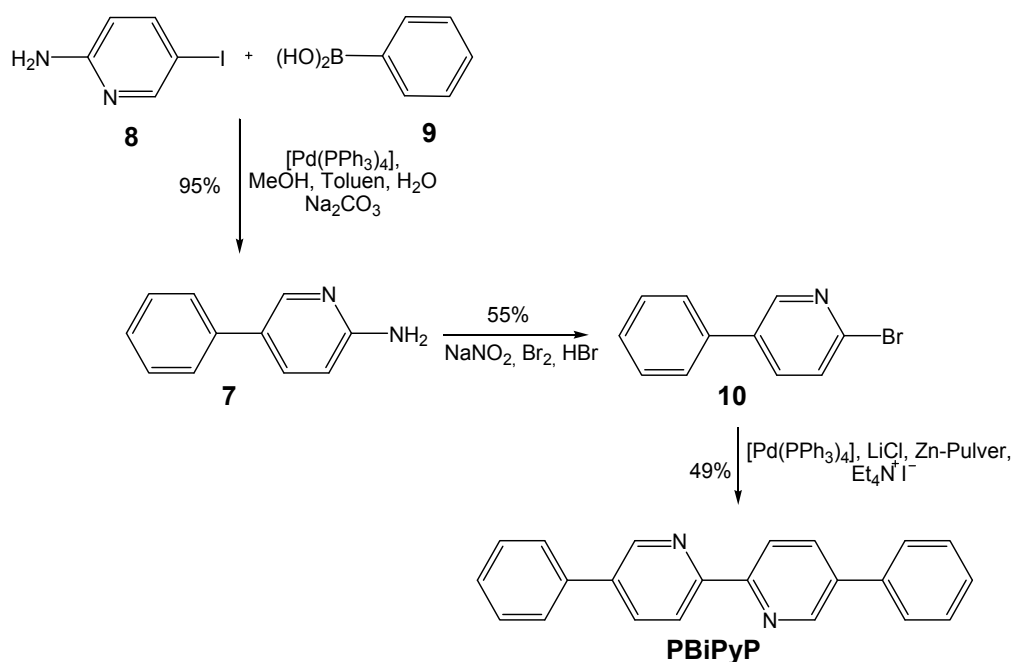


Abb. 3. 3: Darstellung des symmetrischen 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyridins PBiPy^[54].

In der vorangegangenen Diplomarbeit^[31] und auch schon zuvor in der Arbeit von M. Schiek^[27] wurde Stickstoff in Form einer Aminofunktion als funktionelle Einheit bereits eingesetzt.

Über zwei *in-situ* geschaltete *Suzuki*-Kreuzkupplungen konnte so u.a. das 4-Amino-*p*-tetraphenylen hergestellt werden^[31]. Diese Sequenz wurde ausgewählt, da sie im Vergleich zum alternativen Syntheseweg, der über das pyrrolgeschützte Biphenyl läuft (Abb. 3. 2) deutlich kürzer ist. Auf diesem Weg (Abb 3. 4) wurde hier nun auch eine weitere Verbindung, das 4-Aminomethyltetraphenylen NH₂MeHP4 synthetisiert. Dieses Benzylamin ist auch deswegen besonders interessant, weil es verglichen mit den deutlich weniger aktiven (nucleophilen) Anilinen ein deutlich höheres Potential für eine nachfolgende Funktionalisierung (z.B. auch der Nanofasern) hat und zudem andere optische Eigenschaften als die Aniline verspricht.

Die Einführung einer Boc-Schutzgruppe in die freie Aminofunktion des käuflich zu erwerbenen 4-Brombenzylamins **11**, welche mit sehr guter Ausbeute von 99% gelang^[56], stellte hier den ersten Schritt der Synthesesequenz dar. Auf diese Weise sollte die Löslichkeit des Zwischenproduktes verbessert werden, so dass die dann folgenden *in-situ* geschalteten *Suzuki*-Kupplungen des Boc-geschützten Benzylamins **12** zum Viererbaustein **1** effizienter durchgeführt werden konnte.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

Wieder wurde hier der Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)-Komplex als sich häufig bewährtes Katalysatorsystem zusammen mit Natriumcarbonat als Base und einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Methanol und Wasser eingesetzt.

Leider war die Löslichkeit des so erhaltenen Boc-geschützten Viererbausteins nicht so gut wie erwartet, so dass an dieser Stelle bereits ein unlöslicher, brauner Feststoff erhalten wurde, der leider nicht wie erhofft durch Säulenchromatographie gereinigt werden konnte. In einem ersten Ansatz wurde daher mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen und das Produkt dann ohne weitere Aufreinigung unter Einsatz von Trifluoressigsäure in das freie Amin überführt. Nach Umkristallisieren aus DMSO konnten schließlich 27% des Produktes NH₂MeHP4 erhalten werden.^[30]

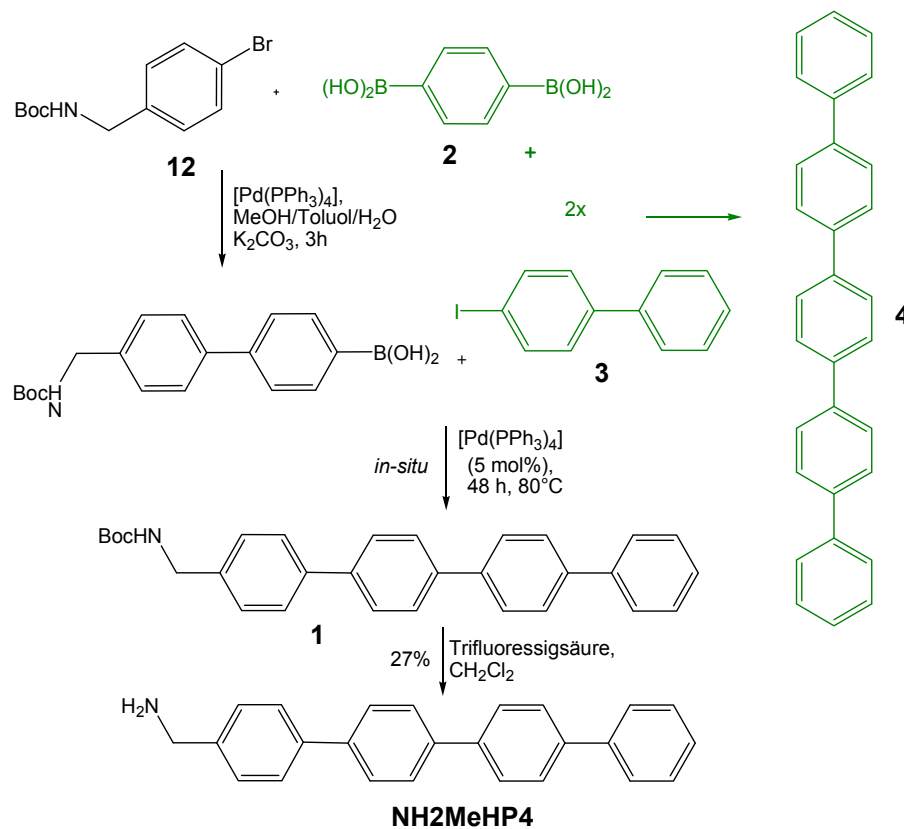


Abb 3. 4 Synthese des 4-Aminomethylquaterphenylens NH₂MeHP4^[30].

Das Problem bei diesem Syntheseweg ist aber, dass die 1,4-Phenyldiboronsäure 2 mit dem im zweiten Schritt zugefügten 4-Iodbiphenyl 3 bevorzugt zum Nebenprodukt *para*-Pentaphenylene 4 reagiert (in Abb 3. 4 grün eingezeichnet). Obwohl die beiden Edukte im ersten Schritt nur im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden, fand der Umsatz an dieser Stelle nicht vollständig statt. Bei Erhöhung der

Reaktionszeit im ersten Schritt auf mehr als drei Stunden wurde die Boronsäure **2** wiederum zu einem großen Teil beidseitig umgesetzt, was zum Reaktionsabbruch führte, bevor das Iodbiphenyl **3** addiert werden konnte. Das unweigerlich entstehende Pentaphenyl **4** war durch alleiniges Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht zu beseitigen und verblieb auch nach Umkristallisieren stets zu geringen Anteilen im Produkt.

Da die Masse des Pentaphenyls über der des Produktes liegt, wurden trotzdem einige Versuche mit dieser Substanz bezüglich des Wachstums von Nanofasern auf Muscovit-Glimmer durchgeführt, wobei es tatsächlich zur Ausbildung von recht ansehnlichen, blau fluoreszierenden Fasern kam. Es stellte sich bei der Untersuchung der nichtlinearen optischen Eigenschaften, die aufgrund der fehlenden Symmetrie im Molekül prinzipiell vorhanden sein sollte, jedoch heraus, dass hier entgegen der Erwartung so gut wie keine Frequenzverdopplung stattfand.

An dieser Stelle kam deswegen die Sublimationsapparatur zum Einsatz, um festzustellen, ob und wie sauber die Substanz sublimiert wird. So wurde das 4-Aminomethylquaterphenyl NH_2MeHP_4 mittels der gezeigten Apparatur sublimiert und anschließend wie besprochen mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht. Den erhaltenen Spektren konnte folgendes entnommen werden:

Das Nebenprodukt **4** wird leider zusammen mit dem Produkt NH_2MeHP_4 sublimiert. Auch nach wiederholter Sublimation bei langsamem Temperaturanstieg konnte das Produkt nicht isoliert werden, sondern das gewünschte Produkt erwies sich thermisch als so wenig stabil, dass eine teilweise Zersetzung beobachtet wurde. Dadurch wurde der Anteil des thermisch sehr stabilen Nebenprodukts sogar noch weiter erhöht.

Bei den Aufdampfexperimenten scheint es also so zu sein, dass bevorzugt das $p5P$ auf dem Glimmer abgeschieden wird und das NH_2MeHP_4 in diese Aggregate eingebracht wird. Dies geschieht dann offensichtlich nicht mehr in einer definierten Orientierung der Moleküle, so dass sich in der Summe eine statistische zentrosymmetrische Anordnung ergibt, die keine nicht-linearen optischen Eigenschaften zeigt.

Diese Ergebnisse sind zwar auf diesen Fall bezogen nicht sonderlich erfreulich, da sich das NH₂MeHP₄ zumindest wie hier dargestellt als nicht geeignet zur Bildung von Nanoaggregaten herausgestellt hat, doch konnten wir hier zeigen, dass es mit Hilfe der Sublimationsapparatur möglich ist, einen „Eignungstest“ für die von uns ausgewählten Substanzen durchzuführen. So kann nun anders als zuvor eine Vorauswahl der Substanzen getroffen werden, die aufgedampft werden sollen, was auch eine gewisse Zeitersparnis beinhaltet, denn das Sublimieren mit der gezeigten Apparatur ist deutlich weniger zeitaufwendig als das spätere Aufdampfen auf das Substrat. Zudem kann an Material und somit an Kosten eingespart werden, denn der Muscovit-Glimmer kommt hier natürlich noch nicht zum Einsatz.

Das monofunktionalisierte Tetraphenylen CNHP₄ wurde auf dem gleichen Weg wie das Aminomethylquaterphenylen NH₂MeHP₄ synthetisiert. Auch hier war nach Reinigung durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln ein sehr geringer Anteil des Nebenprodukts Pentaphenylen vorhanden. Jedoch konnte hier bei den Fasern im Gegensatz zu der Verbindung NH₂MeHP₄ eine sehr starke Frequenzverdopplung beobachtet werden. Um jedoch Verunreinigungen in den Aggregaten vollkommen auszuschließen, wurde das CNHP₄ noch einmal über den für andere monofunktionalisierte Tetraphenylen bereits angewandten vierstufigen Syntheseweg dargestellt^[30]. Ausgehend vom Pyrrol-geschützten 4-Iodphenyl **2** konnte über eine erste Suzuki-Reaktion mit der 4-Cyanophenylboronsäure **5** und die folgende Entschützung über eine *Sandmeyer*-analoge Reaktion das 4-Cyano-4'-iodbiphenyl **6** erhalten werden, welches dann, wie in Abb. 3. 5 gezeigt, mit der Biphenylboronsäure **6** zum CNHP₄ zur Reaktion gebracht werden konnte.

Die anschließende Sublimation des braunen Feststoffes im Hochvakuum (vgl. Abschnitt 3.1) führte zu 47% eines weißen Feststoffes, dessen EI-Massespektrum keinerlei Verunreinigungen mehr zeigte.

Anhand dieser beiden Beispiele konnte gezeigt werden, dass die Sublimationsapparatur zur Reinigung der Endprodukte sehr effektiv und sinnvoll eingesetzt werden konnte.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

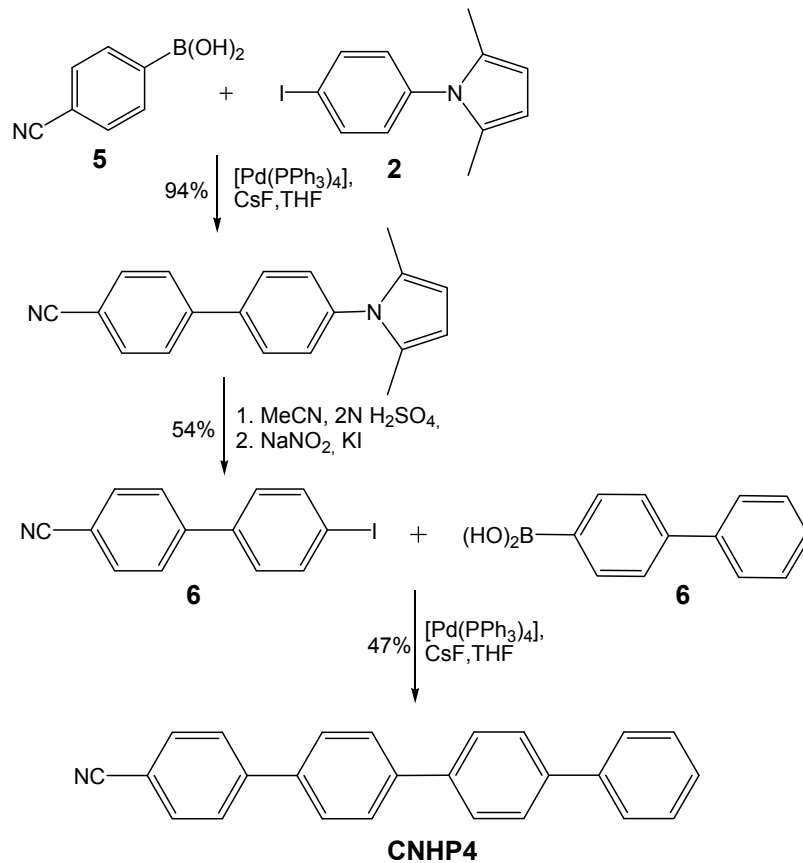


Abb. 3. 5 Verbesserte Synthese des CNHP4.

Kommen wir nun zu zwei weiteren neuen Endbausteinen, die ebenfalls das Tetraphenylen als Grundeinheit besitzen. Hier war das Ziel, Fluoratome in 2,3,4,5,6-Position als stark elektronenziehende Gruppen einzuführen. Diese Funktionalisierung an mehreren Positionen widerspricht im Prinzip unserer bisherigen Annahme, dass dies zu Verzweigungen der Moleküle bei der Aggregatbildung führt. Jedoch gilt diese Einschränkung nicht in diesem Maße für das Fluoratom, da es der Größe eines Wasserstoffatoms von allen bisher eingesetzten funktionellen Gruppen am nächsten kommt und daher die Packung und damit Nanofaserbildung nur unwesentlich mehr beeinflussen sollte. Hinzu kommt, dass durch den starken elektronenziehenden Effekt ein sehr starker Einfluss auf die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften ausgeübt werden kann.

Zunächst sollte das symmetrische 4,4'-Bis(pentafluorphenyl)biphenyl F10P4 dargestellt werden. Dies Produkt ist außerdem interessant, da für Mischungen aus elektronenreichen Aromaten und elektronenarmen mehrfachfluorierten Aromaten interessante π -Stapel packungen beobachtet wurden.

Das gewünschte Produkt ließ sich in einem Schritt aus 4,4'-Diiodbiphenyl **10** und der Pentafluorphenylboronsäure **7** abermals mittels einer Suzuki-Kreuzkupplung darstellen (Abb. 3. 6), wobei hier anders als bisher Silber(I)oxid zur zusätzlichen Aktivierung der Pentafluorphenylboronsäure **7** eingesetzt werden musste, um es überhaupt zur Reaktion kommen zu lassen. Die Reaktionsträgheit dieser Boronsäure ist vermutlich auf das durch die Fluoratome verursachte Elektronendefizit zurückzuführen, wodurch die Transmetallierung zum Palladium stark erschwert wird. Diese Art der Aktivierung in einer *Suzuki-Miyaura*-Kupplung wurde 2003 von *Chen und Cammers-Goodwin* beschrieben^[57] und 2005 von *Korenga* weiterentwickelt^[58]. Schließlich gelang die Synthese mit akzeptablen 56% Ausbeute^[53]. Leider konnten hier jedoch bislang weder durch Sublimation noch durch Umkristallisieren Kristalle gewonnen werden, um diese einer Röntgenstrukturanalyse zu unterziehen.

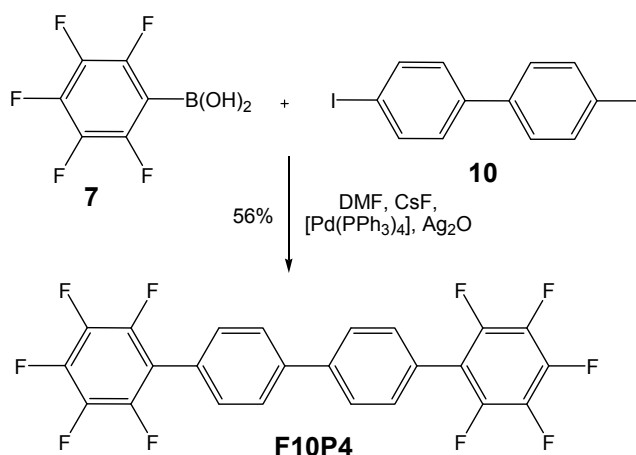


Abb. 3. 6 Synthese des 4,4'-Bis(pentafluorphenyl)biphenyls F10P4.^[53]

Das nächste darzustellende Produkt ist das 1-(Pentafluorphenyl)-(4,1':4',1)-terphenylen F5HP4. In Abb. 3. 7 ist der Syntheseweg beschrieben.

Ausgehend von der Pentafluorphenylboronsäure **7** und der pyrrolgeschützten Phenyleinheit **2** bestand der nächste Schritt aus der Kupplung zum Biphenyl **8**, wobei auch hier wieder der Einsatz von Silberoxid notwendig war. Auf diese Weise konnte das Zwischenprodukt **8** mit einer Ausbeute von 76% erhalten werden. Die darauffolgende Umwandlung ins Iodid **9**, welches auf anderem Weg von *Frohn et al.* dargestellt wurde^[59], verlief wie üblich ohne Schwierigkeiten mit 47% Ausbeute.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

Die abschließende *Suzuki-Kupplung* zum Endprodukt F5HP4 (54%) konnte dann auch ohne Einsatz von Silber(I)oxid durchgeführt werden.^[53]

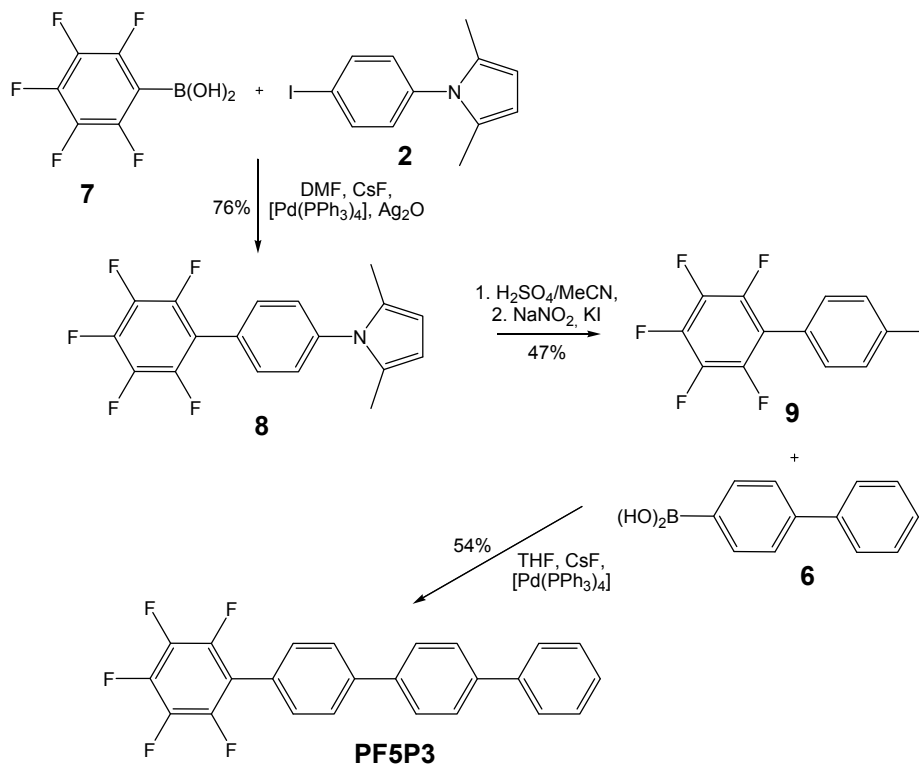


Abb. 3. 7 Darstellung des 1-(Pentafluorphenyl)-(4,1':4',1)-terphenyls F5HP4^[53]

Auch dieses Produkt F5HP4 wurde im UHV sublimiert, um auf diese Weise das Produkt zu reinigen, denn auch hier reichte die Löslichkeit für eine säulenchromatographische Reinigung nicht aus. Erfreulicherweise konnten dabei sehr feine, farblose Kristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. In Abb. 3. 8 ist das Ergebnis zu sehen. Der Kristall ist orthorombisch angeordnet.

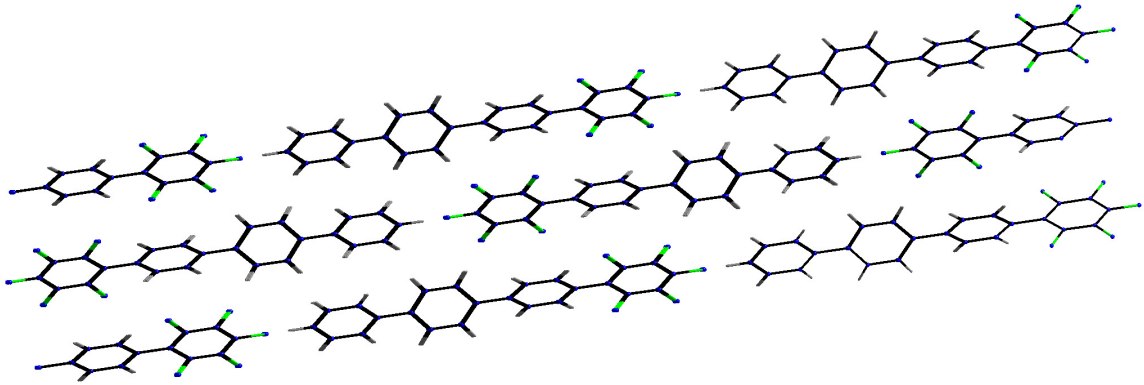


Abb. 3. 8 Kristallstruktur des 1-(Pentafluorophenyl)-(4,1':4',1)-terphenyls F5HP4.

Interessanterweise ist das Packungsmuster hier anders. Das typische fischgrätenartige Packungsmuster anderer Oligophenylene mit optimalen CH- π -Bindungen wird hier zugunsten einer optimierten π -Stapelung zwischen den elektronenreichen Phenylenen (blau eingekreist) – und den elektronenarmen Pentafluorophenyleneinheiten (grün) verändert, die nun eher an eine im Verbund gemauerte Wand erinnert. Zusätzlich treten nicht klassische CH-F-Wasserstoffbrücken auf (Abb. 3. 9). Die roten Linien zeigen diese H-Brücken zwischen den übereinander liegenden Schichten, die blauen zeigen die Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls, was zu einer Verdrillung der beiden Phenylringe um ca. 45° zueinander führt. Die grün eingezeichneten CH-F-Wasserstoffbrücken führen dagegen zu einer koplanaren Anordnung des Fluor-funktionalisierten Phenylrings mit dem benachbarten Phenylring des folgenden Moleküls.

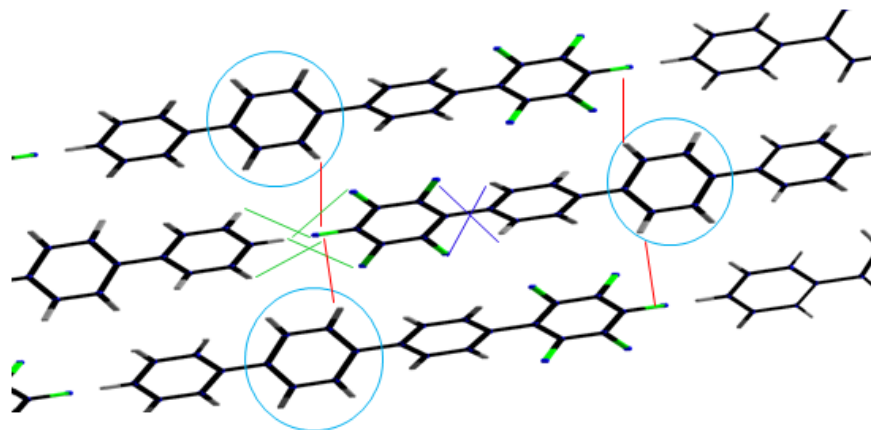


Abb. 3. 9 Kristallstruktur des F5HP4. Vernetzung der Moleküle über die CH-F-Wasserstoffbrücken.

Nimmt man diese Kristallstruktur als Grundlage für eine Vorhersage bezüglich des Wachstums dieser Verbindung auf Glimmer, würde man erwarten, dass keine einzelnen Nanofasern gebildet werden, sondern sich ebenso ein Netzwerk zwischen den Molekülen bildet und inselartige Gebilde auf der Oberfläche entstehen. Ob dies tatsächlich der Fall ist, soll in Kap. 4.2 untersucht werden.

3.3 Synthese der Thiophenylphenylene

Nach der Synthese dieser Reihe von Oligophenylene mit verschiedenen funktionellen Einheiten nun zu einer anderen ebenfalls für das Wachstum von Nanoaggregaten interessante Verbindungsklasse – den Thiophenen. Wie auch die Tetraphenylene sollen die Thiopheneinheiten mit anderen Bausteinen verknüpft werden. In der Vergangenheit hat sich unter anderem die Kombination mit Phenylringen als erfolgreich herausgestellt^[12, 32].

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Diplomarbeit wurde eine Reihe von Thiophenylphenylene hergestellt.

Das Thiophenylphenylen 4,4'-Bis(2-thienyl)biphenyl TP2T ist ein erster interessanter Baustein. Anders als *L.A. Estrada et al.*^[60], welche diese Verbindung mit Hilfe einer Stille-Kupplung (8% Ausbeute) oder *Hotta et al.*^[61] durch eine Grignard-Reaktion (22% Ausbeute) synthetisierten, wurde dieser von uns wieder über eine *Suzuki*-Reaktion der Thiophen-2-boronsäure **11** mit dem Diiodbiphenyl **10** dargestellt, wodurch eine deutlich verbesserte Ausbeute von 45% erreicht werden konnte. Abb. 3. 10 zeigt den von uns gewählten Syntheseweg.

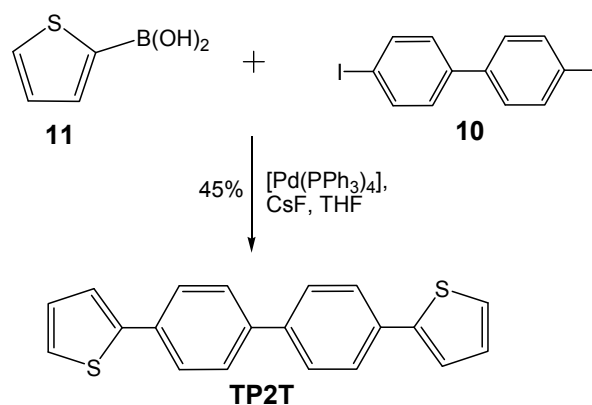


Abb. 3. 10: Synthese des Thiophenylphenylens TP2T.

Das Thiophenylphenylen PT2P wurde schon mehrfach synthetisiert, so z.B. von *J.J. Apperloo et al.* ausgehend vom 5,5'-Diod-2,2'-bithiophen **12** und der Phenylboronsäure **9**, welche über eine *Suzuki*-Reaktion zum Produkt gekuppelt wurde^[62]. Wir nutzten hierzu den gleichen Reaktionstyp, jedoch mit dem 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13** als Ausgangsverbindung, da diese eine ähnlich gute Reaktivität aufweist, jedoch deutlich kostengünstiger zu erwerben ist. Als Base setzten wir Cäsiumfluorid anstelle von Kaliumcarbonat ein und als Lösungsmittel THF statt Chlorbenzol ein. So konnte eine zufriedenstellenden Ausbeute von 54% erhalten werden, die somit um 10% gegenüber *Apperloo*^[62] verbessert werden konnte.

Das PT2P (Abb. 3. 11) wurde in der Diplomarbeit mit einer Methoxy-Gruppe und Chlor in *para*-Stellung funktionalisiert. Da sich für uns auch die Cyano-Gruppe als Substituent mehrfach als geeignet herausgestellt hat, wurde der Grundkörper PT2P nun auch mit dieser funktionellen Gruppe versehen. Wie auch in den anderen Fällen konnte dies relativ einfach über die Anwendung einer *Suzuki*-Kupplung des 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophens **13** mit der 4-Cyanophenylboronsäure **5** geschehen. Das Produkt CNPT2P konnte mit einer Ausbeute von 58% synthetisiert werden, was dem Ergebnis von *W. Porzio et al.*^[63] sehr nahe kam, die ebenfalls mit der *Suzuki*-Reaktion gearbeitet hatten, jedoch von 4-Brombenzonnitril **14** und dem entsprechenden Bithiophen als Boronsäurepinakolester ausgegangen waren. Außerdem wurde dort mit Kaliumcarbonat als Base in wässriger Lösung und THF als Lösungsmittel gearbeitet. Durch die zusätzliche Phasentransferkatalyse mit Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) konnte eine

Ausbeute von 63% erreicht werden. Die Synthese dieser Verbindung über eine Stille-Kupplung ist außerdem bekannt^[64].

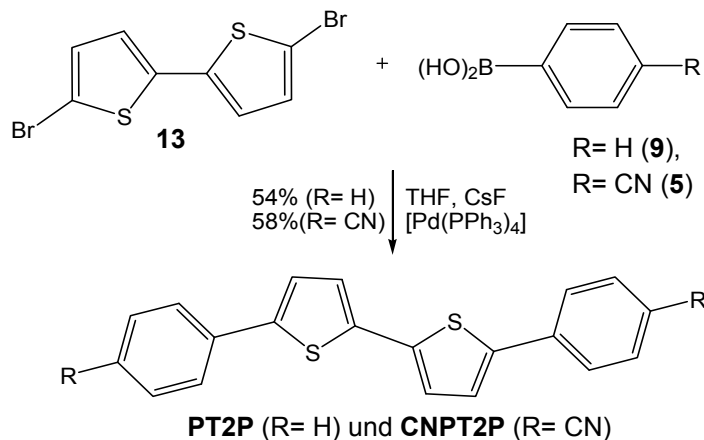


Abb. 3. 11 Synthese der Thiophenylphenylens PT2P und CNPT2P.

Wie schon anfangs erwähnt, konnten mit den Verbindungen BPT2 und BTP2 von *M. Schiek* gute Ergebnisse beim Aufdampfen auf Glimmer erzielt werden. Deshalb war es naheliegend, diese Bausteine als Grundlage für erneute Funktionalisierung zu verwenden. So war es das Ziel, diese wiederum mit Chlor- bzw. einer Methoxy-Gruppe als Substituenten zu funktionalisieren.

In Abb. 3. 12 ist der Syntheseweg dieser Moleküle beschrieben. Ausgegangen wurde hierbei wieder von der jeweiligen in *para*-substituierten Phenylboronsäure **15** bzw. **16** und dem Pyrrol **2**, wobei nach Verknüpfung zum Biphenyl die Pyrrolschutzgruppe wieder abgespalten wurde^[27].

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

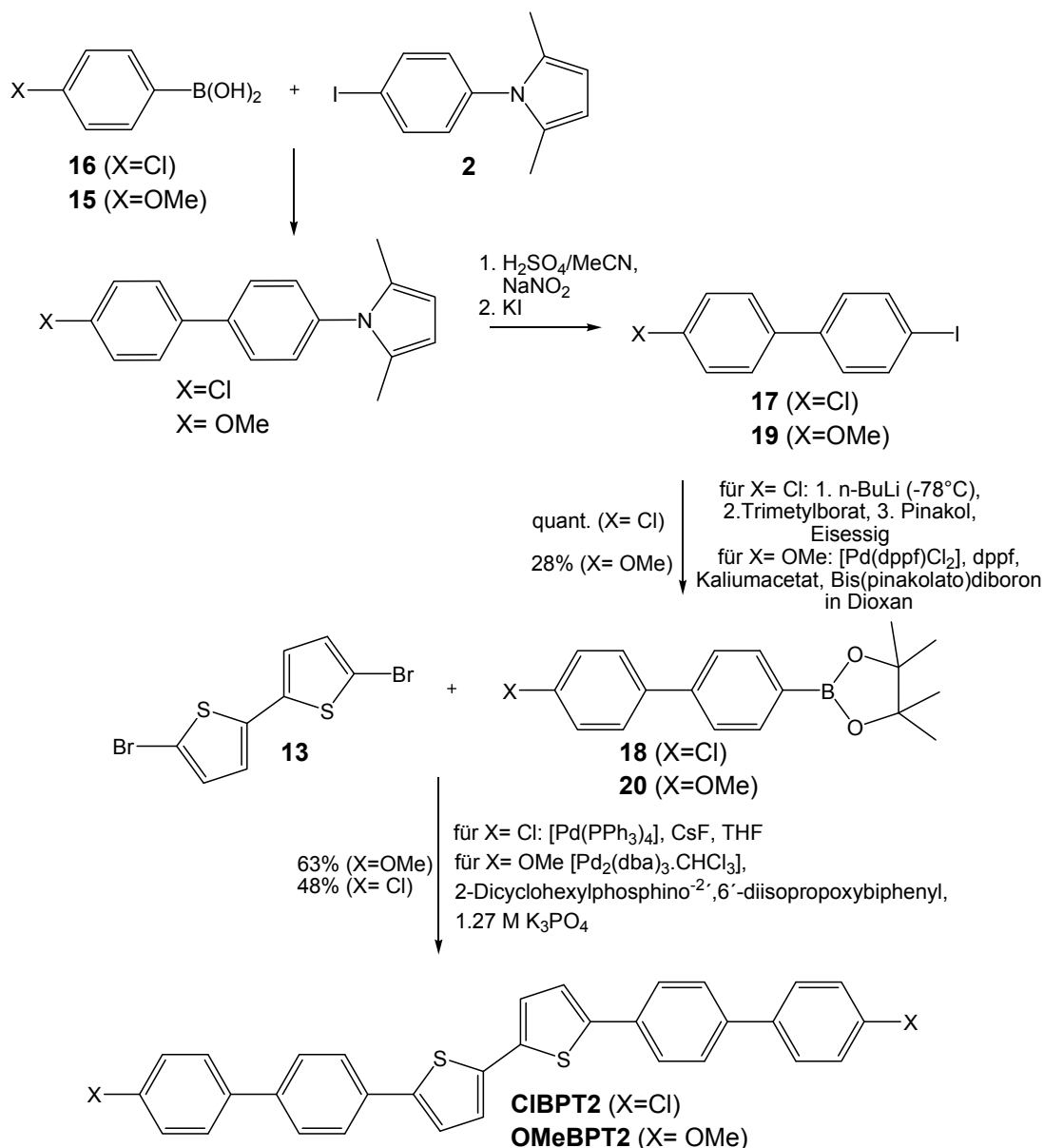


Abb. 3. 12 Darstellung der funktionalisierten Thiophenphenylene **CIBPT2** und **OMeBPT2**^[65].

Nun wurde das Chlor-substituierte Iodbiphenyl **17** unter Einsatz von *n*-BuLi, Trimethylborat und Pinakol zum Boronsäurepinakolester **18**^[66] umgesetzt, was mit einer ausgezeichneten Ausbeute von 99% gelang^[53]. Bei der Umsetzung des Methoxy-substituierten Iodbiphenyl **19** konnte auf diesem Wege jedoch kein Umsatz beobachtet werden. Deshalb wurde an dieser Stelle ein Syntheseprotokoll aus der Doktorarbeit von *Kiehne*^[67] adaptiert, der dieses zur Borylierung eines mit Brom substituierten Bipyridins erfolgreich einsetzen konnte. Diese Reaktion läuft palladiumkatalysiert mit [Pd(dppf)Cl₂] und Bis(pinacolato)diboron ab. Auf diese Weise konnte zwar keine gute, aber immerhin eine Ausbeute von 28% zum

methoxysubstituierten Boronsäurepinakolester **20** erreicht werden. Diese Verbindung war bisher nur in geringfügigen Mengen als monogekuppeltes Nebenprodukt einer Kreuzkupplungsreaktion ausgehend vom 1,4-Phenyldiboronsäurepinakolester mit dem entsprechenden methoxyfunktionalisierten Phenylodid erhalten worden^[65].

Der finale Reaktionsschritt gelang mit 2-(4'-Chlor[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **18** abermals durch die Kupplung des Bithiophens **13**, wobei wie so oft Tetrakis(triphenylphosphan)palladium -Katalysator neben Cäsiumfluorid als Base in THF eingesetzt wurden. Nach Erhitzen unter Rückfluss konnte nach 48 Stunden das Produkt 5,5'-Bis(4'-chlorbiphenyl-4-yl)2,2'-bithiophen CIBPT2 erstmals in einer Ausbeute von akzeptablen 48% gewonnen werden^[53].

Wie schon bei der vorangegangenen Borylierung stellte sich der Umsatz der Methoxy-substituierten Spezies 2-(4'-Methoxy[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **20** als deutlich schwieriger heraus. Beim Versuch, die gerade beschriebene Synthese auch hier anzuwenden, war auch nach 2 Tagen nach DC-Kontrolle noch kein Umsatz zu sehen. Stattdessen wurde im Laufe der Reaktion eine Braunfärbung der Lösung beobachtet, die letztendlich in schwarz umschlug. Scheinbar findet hier eine teilweise Zersetzung statt, denn auch das Edukt konnte nicht zurück gewonnen werden.

Der zweite Versuch, die Kreuzkupplung erfolgreich ablaufen zu lassen, bestand darin, die eingesetzte Base Cäsiumfluorid gegen Kaliumcarbonat einzutauschen und gleichzeitig von THF in ein Gemisch von Methanol, Toluol und Wasser als Lösemittel zu wechseln, denn damit wurden von uns schon mehrfach gute Ergebnisse erzielt^[30]. Aber leider brachte uns das ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg.

Nach diesen Fehlschlägen war es naheliegend, das Katalysatorsystem zu variieren. In diesem Fall wurde das Katalysatorsystem $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3]$ unter zusätzlicher Verwendung des Buchwald-Liganden 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-diisopropoxybiphenyl und wässriger Kaliumphosphat-Lösung in Dioxan erfolgreich eingesetzt, denn bereits nach 24 Stunden konnten 63% des orange-gelben 5,5'-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl) 2,2'-bithiophen OMeBPT2 erhalten werden.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

Als nächstes sollten die gerade beschriebenen Verbindungen variiert werden, indem statt eines Bithiophens nur ein Thiophenring zentral verknüpft wird. Die Synthese des unfunktionalisierten Grundkörpers über eine Kreuzkupplungsreaktion ist bereits bekannt^[68, 69].

Der schon zuvor eingesetzte Chlor-substituierte Biphenylboronsäureester **18** konnte so mit dem 2,5-Dibromthiophen **21** unter gleichen Bedingungen zu einem weiteren Thiophenylphenylen, dem 2,5-Bis(4'-chlorbiphenyl-4-yl)thiophen CIBPT erstmals mit einer Ausbeute von 60% dargestellt werden.

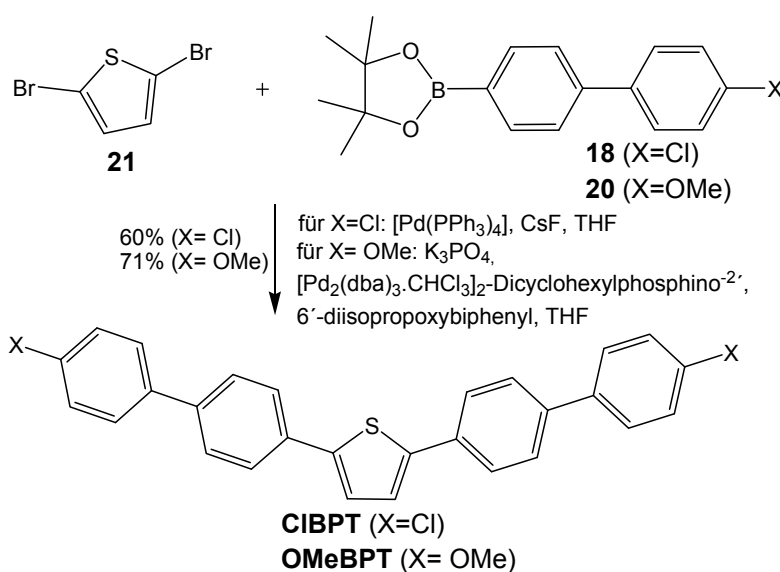


Abb. 3. 13 Synthese der Thiophenylphenylene **OMeBPT** und **CIBPT**.

Weiterhin sollte das methoxysubstituierte 2,5-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)thiophen **OMeBPT** dargestellt werden. Diese Verbindung ist bereits bekannt. *Yamaha et al.* synthetisierten diese Verbindung bereits auf unterschiedliche Weisen^[70], u.a. in einer Suzuki-Kupplung mit dem Dibromthiophen **21**, der freien Methoxybiphenylboronsäure und dem Tetrakis(triphenylphosphan)palladium als Katalysatorsystem. Dabei gelangten sie zu einer Ausbeute von 50%.

Bei unserem ersten Versuch dieses Produkt zu erhalten, gingen wir wieder von dem Boronsäureester **20** und dem Dibromthiophen **21** aus, die Umsetzung mit dem Tetrakis(triphenylphosphan)palladium-Katalysator schlug jedoch fehl. Da diese Problematik bezüglich der Kupplung des Edukts 2-(4'-Methoxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **20** vertraut waren, setzten wir dieses in einem weiteren Versuch mit dem Katalysatorsystem

([Pd₂(dba)₃·CHCl₃] + Buchwaldligand) um, welches auch im Falle der Kupplung von mit dem Dibromthiophen **21** zum Erfolg führte. (siehe Abb. 3. 13).

Das Ergebnis war auch hier ähnlich erfreulich, denn nach bereits 24 h konnte das gewünschte Produkt als orangefarbener Feststoff mit einer guten Ausbeute von 71% gewonnen werden.

3.4 Synthese der Naphthylthiophene

Eine weitere für unsere Zwecke interessante Klasse von Hybridmaterialien aus Thiophenen und anderen π -konjugierten Systemen der Oligothiophene stellen die Naphthylthiophene dar.

Die Synthese einiger Moleküle dieser Verbindungsklasse ist bereits literaturbekannt^[33]. Mittels einer *Stille*-Kupplung^[71, 72] wurden dort eine dieser Verbindungen hergestellt.

Da dieser Weg aufgrund der dort verwendeten sehr giftigen Zinn-Organyle, eine wenig attraktive Möglichkeit darstellt, entschlossen wir uns ein weiteres Mal für die *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung der folgenden Naphthyl-(Oligo)thiophene (Abb 3. 14). Zunächst sollte das 2,5-Dibromthiophen **21** beidseitig mit unfunktionalisierten Naphthyleinheiten verknüpft werden.

Durch Kupplung von **21** mit der Naphthylboronsäure **22** unter Einsatz des Tetrakis(triphenylphosphan)palladiums konnte das Produkt 2,5-Di-2-naphthalenylthiophen NaT mit einer Ausbeute von 84% synthetisiert werden. Diese Verbindung ist bisher nur in einigen Patenten genannt^[73-75]. Desweiteren wurde **21** auf dem selben Wege mit der 6-Methoxynaphthylboronsäure **23** zum funktionalisierten Produkt, dem 2,5-(6-Methoxynaphthalen-2-yl)thiophen NaTOMe erfolgreich umgesetzt. Die Ausbeute betrug hier 43% (Abb 3. 14)^[53].

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

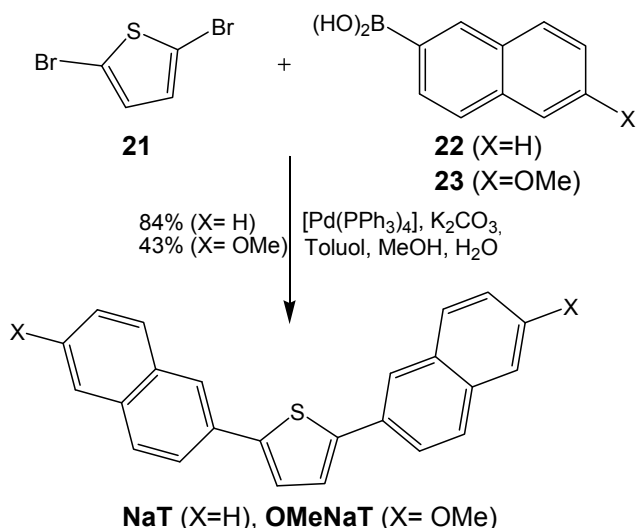


Abb. 3. 14 Synthese der Naphthylthiophene **NaT** und **OMeNaT**^[53].

Als nächstes wurden sowohl die unsubstituierte als auch die mit Methoxygruppen funktionalisierte Naphthylboronsäure mit der Dibrombithiopheneinheit **13** umgesetzt, wobei das unsubstituierte 5,5'-Di-2-naphthalenyl-2,2'-bithiophen **NaT2** bereits literaturbekannt ist^[33] und hier mit 42% synthetisiert werden konnte. Das funktionalisierte 5,5'-Bis(6-methoxynaphtalen-2-yl)-2,2'-bithiophen **OMeNaT2** konnte hier erstmalig durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung mit sehr guter Ausbeute von 79% dargestellt werden^[53].

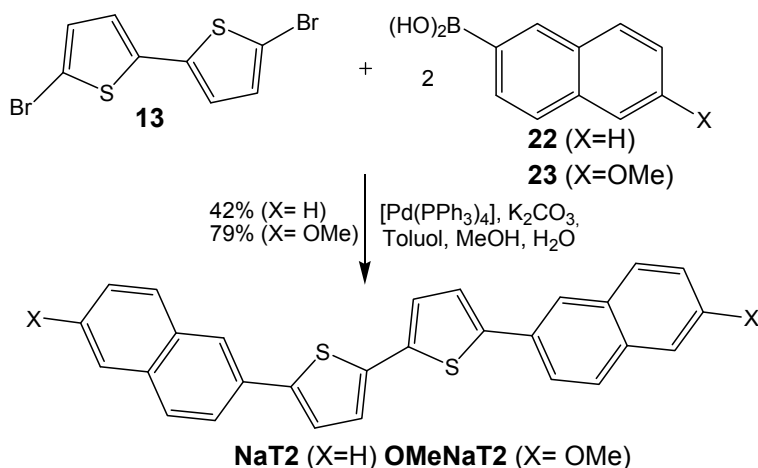


Abb. 3. 15 Synthese der Naphthylbithiophene **NaT2** und **OMeNaT2**^[53]

Eine letzte Verbindung dieser Art, dessen Synthese wir uns annahmen, war das **NaT3** sein, welches sich ebenfalls über eine Kreuzkupplung des kommerziell erhältlichen Dibromterthiophen **24** mit der Naphthylboronsäure **22** unter den in

Abb. 3. 16 genannten Bedingungen problemlos umsetzen ließ. Mit 85% Ausbeute konnte diese um 23% gegenüber den von *Tian*^[33] publizierten Ergebnissen verbessert werden, der das Produkt über die *Stille*-Kupplung darstellte.

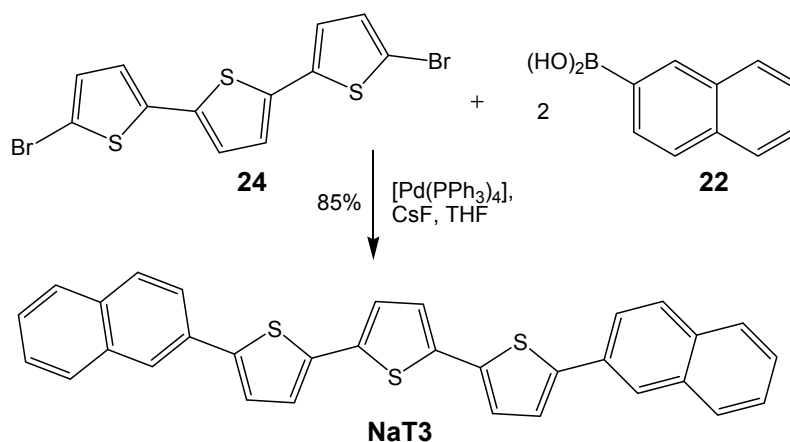


Abb. 3. 16 Synthese des Naphthylthiophens **NaT3**.

Neben den beschriebenen Naphthylthiophenen könnte ebenso die Kombination von Naphthenen mit Phenylringen einer Verbesserung der optischen Eigenschaften zuträglich sein. *Cheon et al.*^[76] beschäftigten sich mit der Darstellung von Naphthenen, welche eine zentrale Biphenyleinheit beeinhalten. Dafür nutzen sie den Tetrakis(triphenylphosphan)palladium-Katalysator im Rahmen der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion und konnten so das Diiodbiphenyl **10** mit der Naphthenboronsäure **22** mit einer Ausbeute 42% zum gewünschten Produkt **NaP2** kuppeln. Wir nutzen hingegen das entsprechende Diiodbiphenyl **10** und die Reaktionsbedingungen, wie in Abb. 3. 17 beschrieben und konnten auf diese Weise eine deutlich bessere Ausbeute von 75% erreichen.

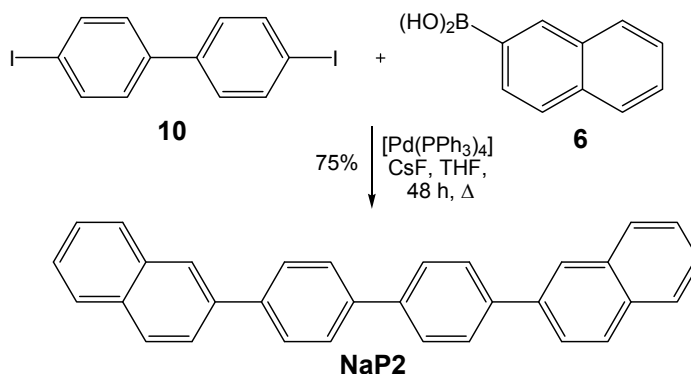


Abb. 3. 17 Synthese des 4,4'-Di(2-naphthyl)biphenyl **NaP2**.

3.5 Synthese des Benzobisthiazols

Hier befassten wir uns mit der Darstellung einer weiteren Verbindung, des Benzobisthiazols. Nach bekannten Arbeitsvorschriften wurde zunächst ausgehend von 4,4'-Diaminobenzol **25** über zwei Stufen das aminsubstituierte Benzobisthiazol-Grundgerüst **28** synthetisiert^[77, 78] (Abb. 3. 18). Die darauffolgende Sandmeyerreaktion zum bromierten Benzobisthiazol **28** gelang mit einer Ausbeute von 46%^[79, 80]. In einer Kreuzkupplungsreaktion konnte diese Verbindung dann mit der Phenylboronsäure **9** mit einer Ausbeute von 40% zum Produkt 2,6-Diphenylbenzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazol PBT umgesetzt werden. Die Synthese des Endprodukts ist auf anderem Wege bereits bekannt^[39, 81, 82], war jedoch auch auf dem hier vorgestellten, neuem Wege ebenso zugänglich. Die Kristallstruktur dieser Verbindung konnte 1981 von *Wellman* untersucht und beschrieben werden.^[83]

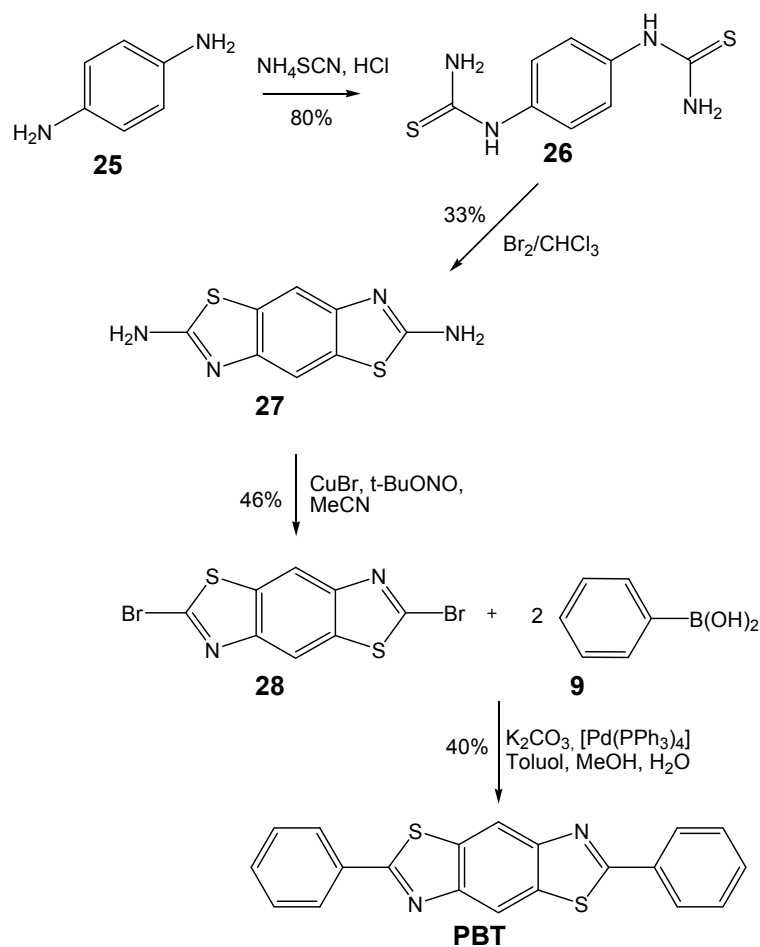


Abb. 3. 18 Synthese des 2,6-Diphenylbenzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazols PBT^[77, 80].

Die Kombination zwei verschiedener Heteroatome in einem konjugierten Ringsystem im Hinblick auf mögliches Wachstum von Nanoaggregaten gehört zu einer bisher noch nicht untersuchten Spezies. Auch das Benzobisthiazol bietet natürlich viele Möglichkeiten zur Modifikation. Bevor jedoch weitere Verbindungen dieser Klasse synthetisiert werden, soll diese zunächst einmal in unsubstituierter Form auf ihre Wachstumseigenschaften auf Glimmer untersucht werden.

3.6 Synthese der Carbazole

Wie in der Aufgabenstellung angekündigt, schließen wir den Syntheseteil mit der Darstellung verschiedener in 2,7-Position funktionalisierter Carbazole^[84], welche mit ihrer Struktur einen für die Bildung von Nanoaggregaten potentiell sehr vielversprechenden Kandidaten darstellt. Durch seine N-H-Funktion ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass im Gegensatz beispielsweise zu den Tetraphenylenen eine deutlich bessere Löslichkeit vorhanden ist, was sich wiederum einerseits positiv auf die Reinigung der Endprodukte auswirken sollte, andererseits evtl. eine Kristallbildung erlaubt.

In Anlehnung an die Tetraphenylene^[27, 30, 53] wurde als Grundeinheit wieder der Viererbaustein gewählt, um diesen in der Mitte mit der Carbazolfunktion zu versehen. Der Syntheseweg ist in Abb. 3. 19 beschrieben.

Nach adaptieren bekannter Versuchsvorschriften konnte zunächst die Nitrierung des 4,4'-Dibrombiphenyls **29** mit einer Ausbeute von sehr guten 86% zum 4,4'-Dibrom-2-nitrobiphenyl **30** und der anschließende Ringschluss mit 74% Ausbeute zum 2,7-Dibrom-9*H*-carbazol **31** durchgeführt werden^[85, 86]. Der darauffolgende Versuch, das 2,7-Dibrom-9*H*-carbazol **31** direkt mit der Phenylboronsäure **9** umzusetzen, schlug jedoch fehl. Wir vermuteten, dass der Grund dafür die freie Carbazolfunktion im Molekül war, welche einerseits selbst aryliert werden könnte, andererseits an das Palladium binden und dieses so deaktivieren könnte. So lag es nahe, diese Carbazolfunktion mit einer Boc-Schutzgruppe zu versehen, um dieses Hindernis zu umgehen. Dies gelang nach literaturbekannter Vorschrift^[87] mit einer Ausbeute von 82%.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

Mit diesem Boc-geschützte Zwischenprodukt **32** gelang der zweite Anlauf einer *Suzuki*-Reaktion mit zwei Äquivalenten der Phenylboronsäure **9** nun problemlos unter den angegebenen Bedingungen (Abb. 3. 19).

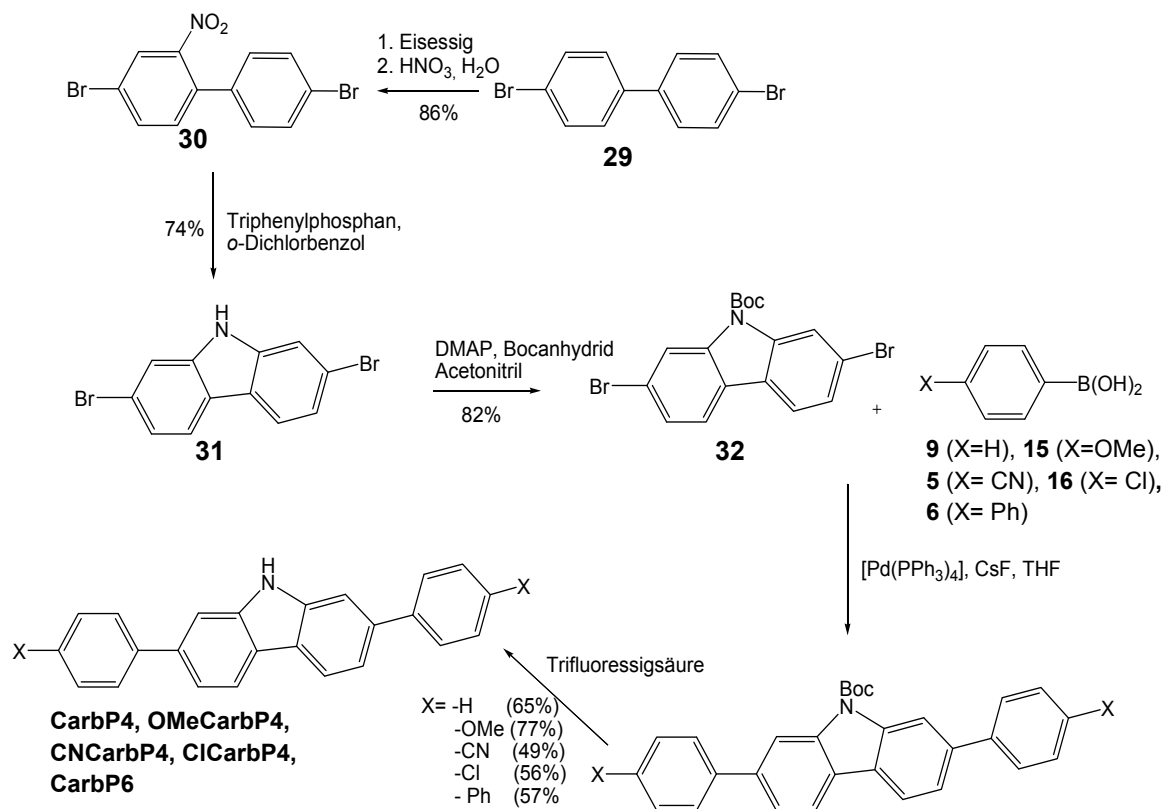


Abb. 3. 19 Darstellung der Carbazole **CarbP4**, **CarbP4OMe**, **CarbP4CN**, **CarbP4Cl** und **CarbP6**^[53].

Ein weiterer sehr großer Vorteil der zuvor eingeführten Schutzgruppe bestand nun darin, dass das Produkt relativ gut löslich war, dass eine Aufreinigung durch Säulenchromatographie möglich war. So gelang es uns, vorhandene Eduktreste sowie Reste des Katalysators und sonstige Verunreinigungen vorab zu entfernen. Leider ließ sich das Produkt mit dem verwendeten Laufmittelgemisch (PE/EE) nur sehr mühsam von der festen Phase der Säule spülen, denn nachdem die Produktfraktion zunächst eine deutlich zu geringe Ausbeute ergab, wurde festgestellt, dass ein Teil des Produktes auf der Säule liegen blieb. Da die vorhandenen Verunreinigungen aber deutlich vor dem Produkt entfernt werden konnten, ließ sich das auf der Säule verbliebene, saubere Produkt mit reinem Dichlormethan von der Säule spülen, nachdem zuvor mit einem Lösungsmittelgemisch von Cyclohexan und Ethylacetat im Verhältnis 2:1 gesüßt

wurde. Das Boc-geschützte Diphenylcarbazol **33** konnte auf diese Weise mit einer Ausbeute von guten 70% dargestellt werden^[53].

Erst im jetzt folgenden Schritt wurde die Boc-Schutzgruppe unter Zugabe von Trifluoressigsäure entfernt. Trotz der jetzt nicht mehr vorhandenen löslichkeitsfördernden Boc-Gruppe war das CarbP4 noch so gut löslich, dass es uns durch Umkristallisation aus DMF erstmals möglich war, ein kristallines Endprodukt zu erhalten. Zudem war es mittels Röntgenstrukturanalyse möglich, die Struktur der Kristalle aufzuklären^[53]. Das Ergebnis ist in Abb. 3. 20 gezeigt.

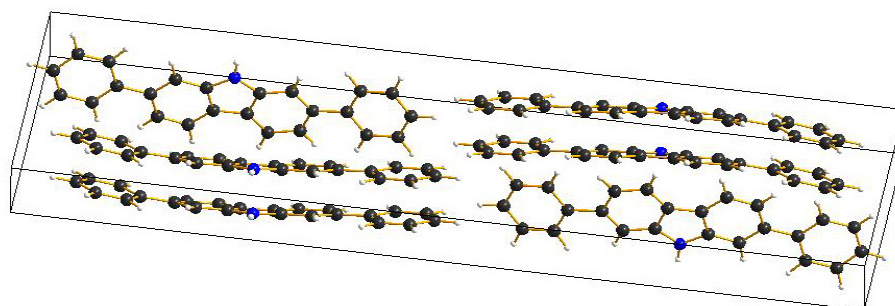


Abb. 3. 20 Kristallstruktur des Diphenylcarbazols CarbP4^[53].

Die Kristallstruktur ist laut Analyse monoklin. In der Elementarzelle liegen jeweils drei Moleküle übereinander, wobei zwei parallel übereinander liegen, das Dritte jedoch in die entgegengesetzte Richtung gekippt ist. Das Molekül ist in sich durch die Carbazolfunktion in der Mitte leicht gewinkelt, die Phenylringe eines Moleküls sind jedoch koplanar zueinander angeordnet, was eine besonders gute π -Delokalisation bewirken sollte, was wiederum im Vergleich zu z. B. alternierenden oder helikalen Anordnungen der Phenylringe zu verbesserten optischen Eigenschaften. Außerdem ist das dritte Molekül um ca. einen halben Phenylring zu den anderen beiden verschoben, was zu der Ausbildung von CH- π -Wechselwirkungen führt. Der Erhalt der Kristallstruktur ist in Anbetracht dessen von großer Wichtigkeit, da die Festkörperstruktur der angestrebten nanonadelförmigen Aggregate in vielen Punkten denen der Einkristalle entspricht, wie das im Falle des *para*-Hexaphenylens beschrieben wurde (siehe Abb. 1.3). So lassen sich also Vorhersagen bezüglich der Struktur in den Kristallen der Nanoaggregate treffen.

Auf demselben Wege wie beschrieben (Abb. 3. 19) wurden außerdem das Methoxy-substituierte und das Cyano-substituierte Carbazol synthetisiert. Das zuvor beschriebene Problem bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde auch bei diesen Verbindungen beobachtet, war jedoch ebenso leicht durch Spülen der stationären Phase mit Dichlormethan zu beseitigen. So wurde für das Methoxycarbazol CarbP4OMe eine Ausbeute von sehr guten 77% und für das Cyano-funktionalisierte Carbazol ClCarbP4 eine Ausbeute von akzeptablen 49% erreicht.

Nach Entfernen der Schutzgruppe und anschließender Umkristallisieren aus DMF konnten im Falle des Methoxycarbazols OMeCarbP4 erneut Kristalle gewonnen werden, während dies beim Cyanocarbazol CNCarbP4 leider nicht gelang.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt nun keine monokline sondern eine orthorhombische Kristallstruktur, im Gegensatz zum Diphenylcarbazol liegen hier vier Moleküle übereinander, wobei zwei davon jeweils mit der konkaven Seite in gleicher Richtung leicht versetzt übereinander liegen und die anderen beiden mit der konkaven Seite in die entgegengesetzte Richtung verdreht sind. Über die Methoxygruppen findet keine Verbindung zu den benachbarten Molekülen statt (Abb. 3. 21 und Abb. 3. 22).

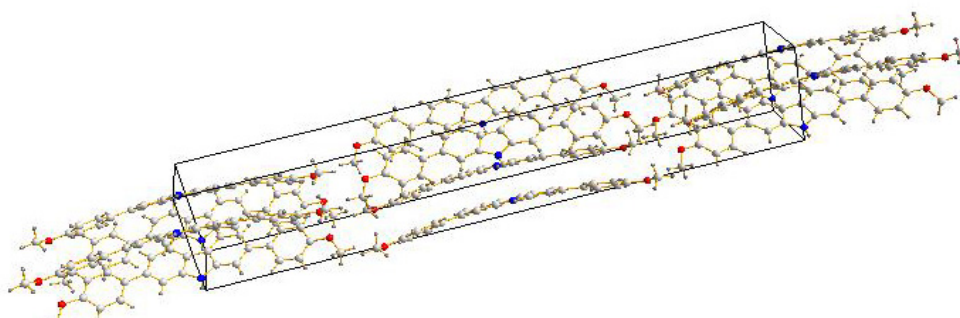


Abb. 3. 21 Kristallstruktur des Carbazols OMeCarbP4.

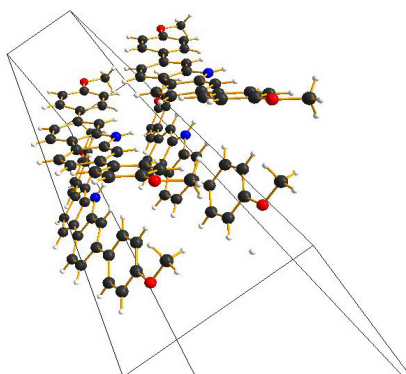


Abb. 3. 22 Kristallstruktur des Carbazols OMeCarbP4

Ein weiteres von uns dargestelltes Carbazol ist das ClCarbP4 (Abb. 3. 19). Dieses konnte mit einer Ausbeute von 56% erhalten werden, wobei hier diesmal auf die Reinigung des Boc-geschützten Zwischenprodukts verzichtet wurde, da bisher alle synthetisierten Carbazole ausreichend löslich waren, um sie durch Umkristallisieren zu reinigen. So wurde das Abspalten der Schutzgruppe *in situ* durchgeführt und das Produkt anschließend aus DMF umkristallisiert. Auch hier war eine Untersuchung der Kristalle mittels Kristallstrukturanalyse erfolgreich (siehe Abb. 3. 23).

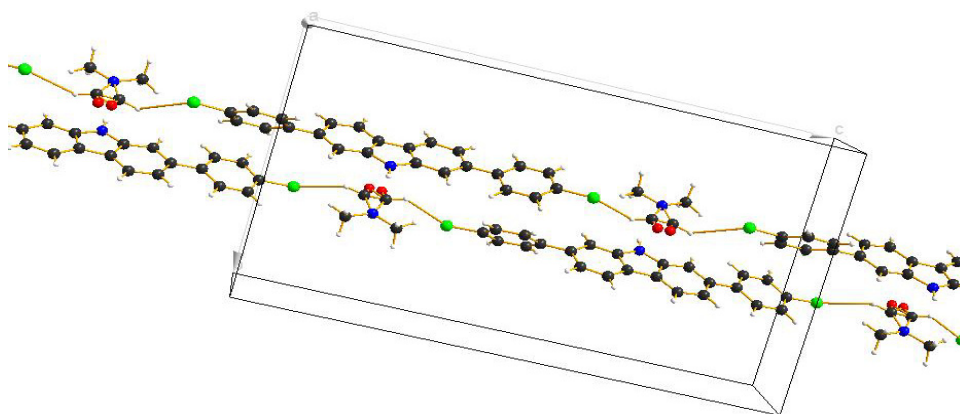


Abb. 3. 23 Kristallstruktur des Chlorcarbazols ClCarbP4.

Diese zeigt diesmal jedoch ein etwas anderes Bild. Zwar haben wir hier auch eine orthorhombische Kristallstruktur, jedoch ist hier zwischen zwei Molekülen jeweils ein DMF-Molekül über die benachbarten Chloratome der Carbazole eingelagert, wodurch eine endlos lange Kette entsteht. Zwei dieser Ketten verlaufen dabei parallel zueinander, dabei sind diese so gegeneinander verschoben, dass die Carbazolfunktion eines Moleküls über das eingelagerte DMF-Molekül der

benachbarten Kette liegt. Weiterhin liegen innerhalb eines Moleküls drei der vier Phenylringe nahezu koplanar zueinander, das Vierte jedoch ist um etwa 45° aus der Ebene herausgedreht.

Das DMF ist hier fehlgeordnet. Es kann sowohl auf der einen Seite als auch zur anderen Seite eine Bindung zu den benachbarten Chloratomen eingehen. Durch diese hohe Flexibilität begründet sich die gute Löslichkeit des Carbazols.

Bei Sublimation dieser Verbindung auf Muscovit-Glimmer würde das DMF vermutlich verdampfen und man bekäme wahrscheinlich wieder eine Anordnung, wie wir sie bei den zuvor betrachteten Carbazolen CarbP4 und OMeCarbP4 sehen konnten.

Das 2,7-Biphenyl-9*H*-carbazol CarbP6 stellt für uns eine weitere Möglichkeit dar, Nanostrukturen mit interessanten optischen Eigenschaften zu generieren. Die Darstellung der unterschiedlichen Carbazole zeigte, dass diese generell deutlich bessere Lösungseigenschaften besitzen als die Oligophenylene. So war es naheliegend, nicht nur, wie bisher den Viererbaustein mit einer Carbazoleinheit zu funktionalisieren, sondern nun auch den um zwei Phenylringe erweiterten Baustein, das CarbP6 in Betracht zu ziehen, also letztlich das vielbesagte *p*-Hexaphenylene zu funktionalisieren, in der Hoffnung, dass dieses ebenfalls noch eine akzeptable Löslichkeit aufzeigt, um evtl. auch dort eine Kristallisation zu erreichen.

Als Ausgangsverbindung diente hier der bereits synthetisierte dibromierte und Boc-geschützte Carbazolbaustein **33**. Dieser wurde unter gewohnten Bedingungen (Abb. 3. 19) mit der käuflich zu erwerbenden Biphenylboronsäure **6** umgesetzt. Nach 50 Stunden Erhitzen unter Rückfluss konnte das nun allerdings wieder feste CarbP6 abfiltriert werden, um es anschließend *in situ* zu entschützen. Der Versuch dieses aus DMF umzukristallisieren schlug leider fehl. Zwar löste sich ein Teil des Produktes nach einiger Zeit in siedendem DMF, jedoch fiel dieser nach Entfernen des Rückstandes durch heiße Filtration als hell-graues Pulver wieder aus. Somit konnten leider keine Kristalle erhalten werden.

Bisher wurde die Boc-Schutzgruppe nach der Kupplungs-Reaktion wieder entfernt, da eine solche große Gruppe dem Wachstum von Nanofasern aus bereits besprochenen Gründen nicht zutragend wäre. Es stellte sich jedoch die Frage, ob die Einführung einer (Schutz-)gruppe möglich wäre, die ein Stattfinden der Kupplungsreaktion gestattet und klein genug ist, das Wachstum von Nanoaggregaten nicht zu stören oder ein Wachstum möglicherweise im Gegensatz zur freien Carbazolfunktion noch verbessert.

Dieses Vorhaben wäre eventuell durch den Einbau der eher kleinen Methylgruppe möglich. Die Einführung von Alkylgruppen in diese Position ist nicht neu^[88-92]. Bei einer Literaturrecherche stießen wir auf eine Arbeitsvorschrift, in der unterschiedliche Indole und unter anderem auch ein Carbazol mit **Dimethylcarbonat** (DMC) und dem als Katalysator fungierenden 1,4-**Diazabicyclo[2.2.2.]octan** (DABCO) methyliert wurde^[93]. Das DMC wird so in ein aktiviertes Methylierungsreagenz umgewandelt. Da dies eine recht elegante Möglichkeit im Vergleich zu der auch oft eingesetzten Methylierung durch das sehr giftige Methyljodid^[94] darstellt, wählten wir diesen Weg, um das wie beschrieben synthetisierte Carbazol **31** zu methylieren, was mit sehr guter Ausbeute von 94% gelang.

Die darauffolgende Kupplung des methylgeschützten Dibromcarbazols mit der Phenylboronsäure **9** stellte sich jedoch als schwierig heraus. Es bedurfte ganze vier Anläufe um letztlich das gewünschte Produkt zu erhalten (Abb. 3. 24). Durch den Einsatz des Katalysators $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ und des Buchwald-Liganden 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diisopropoxybiphenyl konnte das Produkt 9-Methyl-2,7-diphenyl-9*H*-carbazol CarbMeP4 nach Reinigung durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester erstmals mit einer Ausbeute von 21% gewonnen werden.

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

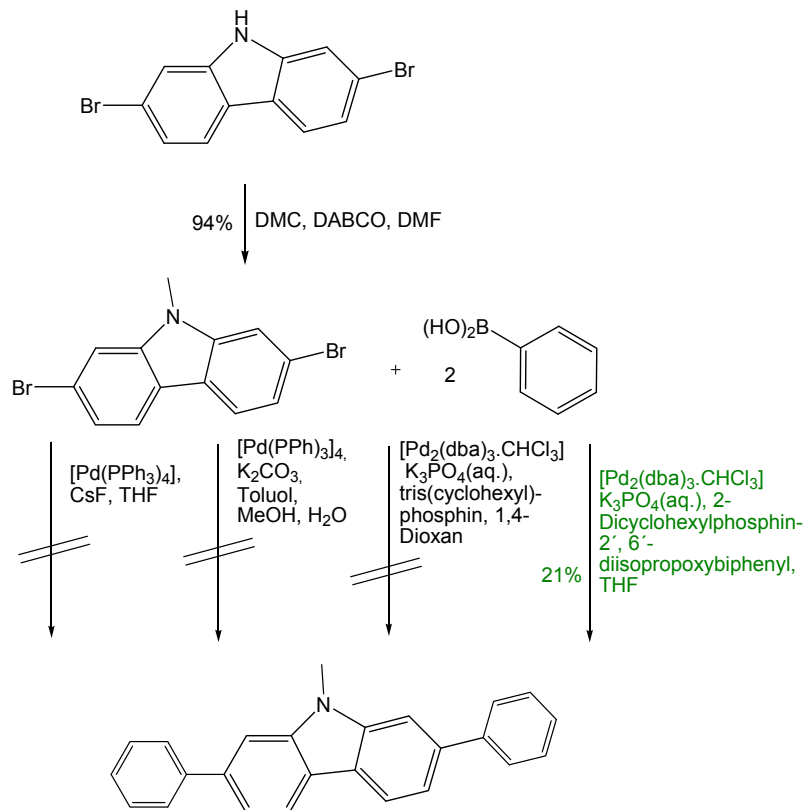


Abb. 3. 24 Synthese des 9-Methyl-2,7-diphenyl-9H-carbazols CarbMeP4^[93].

3.7 Lineare optische Eigenschaften der Moleküle in Lösung

Um nun zunächst Information über die linearen optischen Eigenschaften aller synthetisierten Moleküle zu erhalten, wurden an dieser Stelle erst einmal sowohl Emissions- als auch Absorptionsspektren der Moleküle in Lösung aufgenommen.

Über die Aufnahme von UV-Absorptionsspektren wird diejenige Wellenlänge ermittelt, die zur Anregung der Moleküle notwendig ist, damit sie Fluoreszenz zeigen. Anschließend wurden mit diesen Werten als Anregungswellenlänge Fluoreszenzemissionsspektren aufgenommen. Da die meisten der synthetisierten Verbindung nur sehr schwer löslich sind, war es nicht möglich, alle Lösungen gleich zu konzentrieren, um so den Extinktionskoeffizienten mit der notwendigen Genauigkeit zu bestimmen, was jedoch die Voraussetzung für eine quantitative Betrachtung wäre. Aus diesem Grund lassen sich bei allen folgenden Spektren lediglich qualitative, jedoch keine quantitativen Aussagen treffen.

3.7.1 Lineare optische Eigenschaften der funktionalisierten Tetraphenylene in Lösung

Wir beginnen mit den UV/VIS-Spektren der verschieden substituierten Tetraphenylene. Alle Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf mit nur einem Maximum, so wie es für diese Art der Verbindungen bekannt ist^[32], die Maxima sind in Tabelle 3.7. 1 aufgeführt.

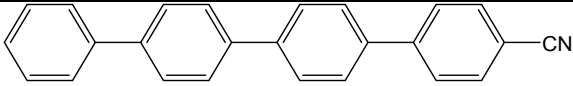
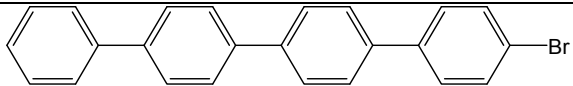
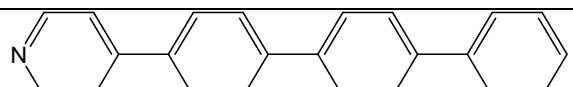
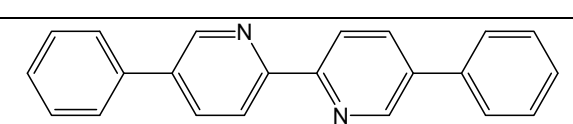
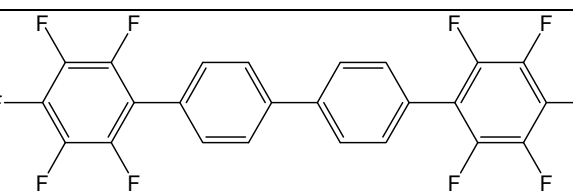
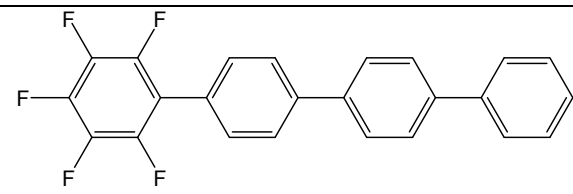
Struktur	Bezeichnung	λ (absorb.-max.) [nm]
	CNHP4	312
	BrHP4	301
	PyrP3	303
	PBPYP	350
	F10P4	381
	F5HP4	293

Tabelle 3.7. 1 Absorptionsmaxima der modifizierten Tetraphenylene in Lösung. Die Spektren wurden in Dichlormethan aufgenommen. Die Konzentrationen betragen <1 mmol.

Mit Hilfe dieser Werte wurden nun auch die Emissionsspektren aufgenommen. Alle Spektren zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf mit nur einem Maximum (Abb. 3.7. 1), dies wurde auch in vorherigen Arbeiten für Tetraphenylene beobachtet^[31, 32].

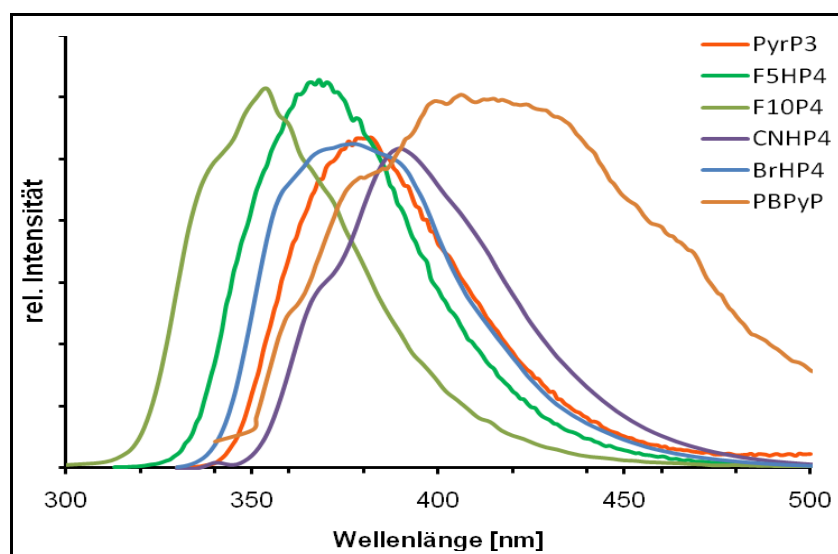


Abb. 3.7. 1 Emissionsspektren der Tetraphenylene in CH₂Cl₂.

Die 10-fach mit Fluor substituierte Spezies F10P4 liegt entsprechend des starken –I-Effektes mit 351 nm am weitesten im blauen Bereich des Spektrums. Es folgt der unsymmetrische fünffach fluorierte Grundkörper F5HP4 mit einem Maximum bei 365 nm, als nächstes folgt das mit Brom monofunktionalisierte Tetraphenylene BrHP4^[31]. Das elektronenarme Terphenylene mit einem *para*-verknüpften Pyridinring PyrP3 liegt mit 383 nm ungefähr gleich auf mit dem BrHP4. Es folgt das Spektrum des uns schon bekannten CNHP4^[31], was an dieser Stelle zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt werden soll. Hier findet eine Vergrößerung des π -Elektronensystems durch die zusätzliche Dreifachbindung der Cyanogruppe statt. Somit ist dieses Spektrum relativ weit in den roten Bereich verschoben. Mit 404 nm ist das Spektrum des PBPYP am weitesten rotverschoben. Dies lässt sich durch die koplanare Anordnung des Bipyridins erklären, welche im Gegensatz zu allen anderen hier aufgeführten Verbindungen besteht. Die Konjugation im Ringsystem wird dadurch deutlich verbessert, was trotz der Elektronenarmut im Ring zu einer Rotverschiebung führt.

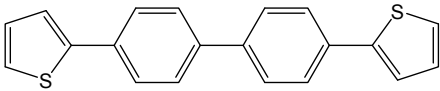
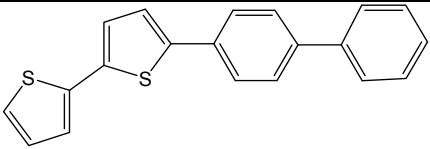
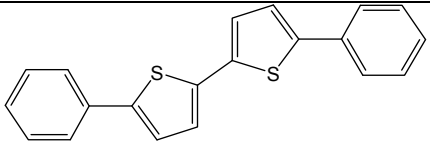
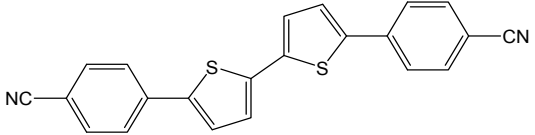
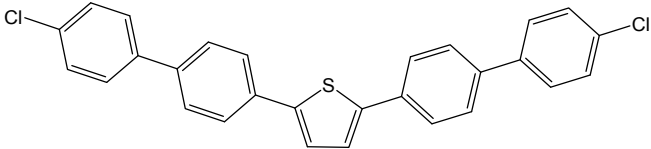
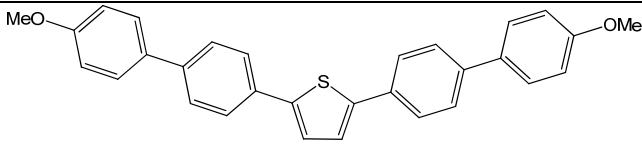
3.7.2 Lineare optische Eigenschaften der Thiophenphenylene in Lösung

Als nächstes wollen wir uns die Absorptions- und Emissionsspektren der Thiophenylphenylene ansehen. Die Maxima der UV/VIS-Spektren sind in Tabelle

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

3.7. 2 dargestellt. Die unterschiedlich starke Verschiebung der Absorptionsmaxima der jeweiligen Moleküle kann durch die Lage der Thiophen- und Phenylringe im Molekül zueinander erklärt werden. Liegen im Molekül zwei Phenylringe nebeneinander, sind diese zueinander verdreht, was dazu führt, dass die Konjugation verschlechtert wird, was eine Blauverschiebung zufolge hat. Wenn hingegen Phenyl- neben Thiophenring liegt^[95], ist die Konjugation uneingeschränkt, und das Spektrum ist rotverschoben. Aus diesem Grund ist das Maximum der Verbindung T2P2, welches in früheren Arbeiten hergestellt wurde^[31], weniger stark in den roten Bereich verschoben als das des PT2P.

Die Verbindung TP2T wurde auf ihre Absorptionseigenschaften bereits von *L. Estrada et al.* untersucht^[60]. Unsere Ergebnisse, wie sie in Tabelle 3.7. 2 aufgeführt sind, stimmen mit diesen überein.

Struktur	Bezeichnung	λ (absorb.-max.) [nm]
	TP2T	335
	T2P2	353
	PT2P	374
	CNPT2P	398
	CIBPT	364
	OMeBPT	360

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

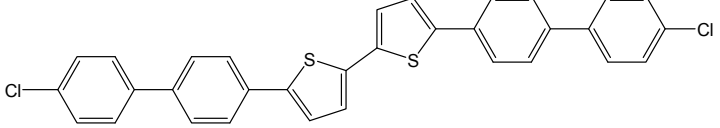
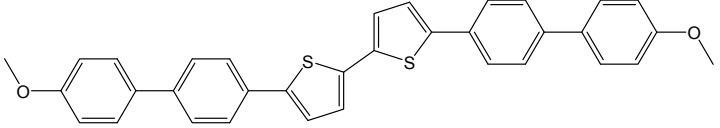
	CIBPT2	398
	OMeBPT2	375

Tabelle 3.7. 2 Absorptionsmaxima der Thiophenylphenylene in CH_2Cl_2 .

Nachdem nun die UV/VIS- Maxima ermittelt wurden, folgte nun die Aufnahme der Fluoreszenzspektren.

Die Spektren der verschiedenen substituierten Thiophenylphenylene sind im folgenden Diagramm aufgeführt. Die drei hier aufgeführten Verbindungen besitzen ein für Thiophene typisches Spektrum^[31, 60, 95]. Der stark vibronische Verlauf mit zwei Maxima und einer Schulter wird durch die Anregung verschiedener Schwingungszustände verursacht. Die bei den UV-Spektren gegebene Erklärung für die unterschiedliche Verschiebung von T2P2 und PT2P ist hier ebenfalls anzuführen. Durch die Cyanogruppen ist das CNPT2P zusammen mit dem TP2T am weitesten rotverschoben (Abb. 3.7. 2).

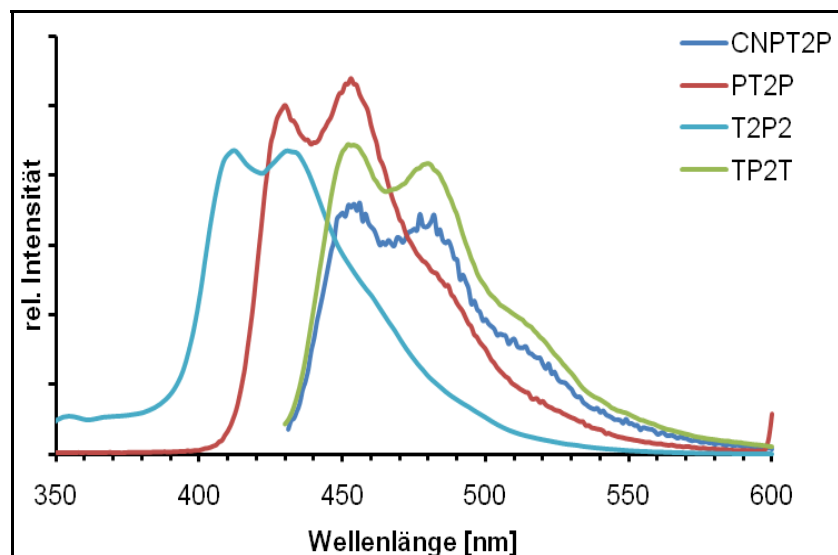


Abb. 3.7. 2 Emissionsspektren der Thiophenylphenylene in CH_2Cl_2 .

In dem nachfolgenden Diagramm sind die Emissionsspektren weiterer längerkettiger Thiophenylphenylene gezeigt. Auch hier beobachten wir die gleiche vibronische Struktur. Die Verbindungen mit nur einem Thiophenring (CIBPT und

OMeBPT) sind am weitesten blauverschoben, die Emissionsspektren der beiden Verbindungen mit zwei zentralen Thiophenringen CIBPT2 und OMeBPT2 liegen am weitesten im roten Sichtbereich, was durch das deutlich vergrößerte Elektronensystem dieser Verbindungen durch den zusätzlichen Thiophenring zu erklären ist. Bei dem mit Chlor substituierten CIBPT2 kommen zwei unterschiedliche Effekte zum Tragen. Zum einen besitzt Chlor einen negativen induktiven Effekt und zum anderen einen durch die freien Elektronenpaare bedingt +M-Effekt. Der mesomere Effekt scheint hier deutlich zu überwiegen, denn nur so erklärt sich die Rotverschiebung im Gegensatz zum OMeBPT2.

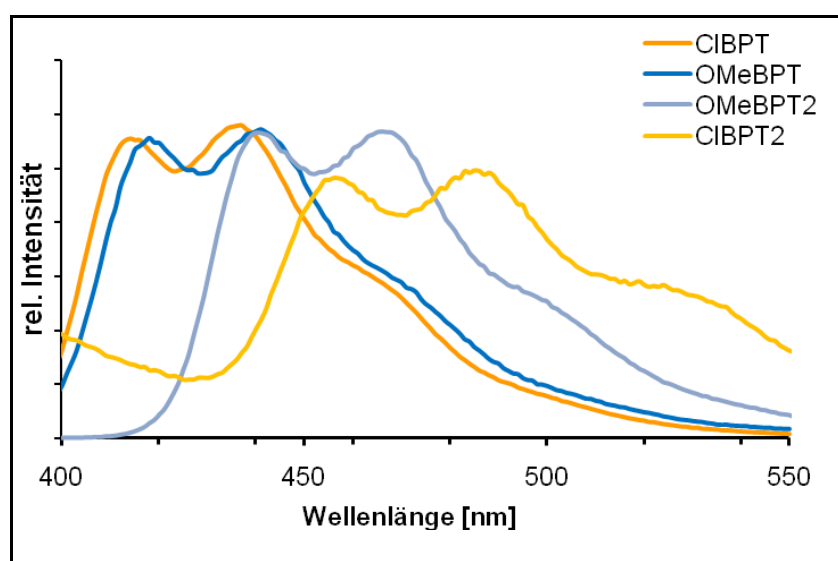


Abb. 3.7. 3 Emissionsspektren der Thiophenylphenylene in CH_2Cl_2 .

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Maxima der Thiophenylphenylene z.T. deutlich weiter im langwelligeren Bereich absorbieren als die der Tetraphenylene, wodurch die Wahrscheinlichkeit groß ist, dass wir bei späterer Aggregatbildung grüne und nicht wie beispielsweise bei den Tetraphenylene blauer Fluoreszenz beobachten, zumal sich die Effekte, die hier zu der starken Rotverschiebung führen sich durch kristalline Struktur in den Aggregaten noch verstärken.

3.7.3 Lineare optische Eigenschaften der Naphthylthiophene in Lösung

Es folgt nun die Betrachtung der Naphthylthiophene. Sieben verschiedene Verbindungen dieser Spezies wurden wie beschrieben synthetisiert und dann wie

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

die bisher besprochenen Verbindungen erst einmal auf ihre Absorptionsfähigkeit in Lösung untersucht. Die Absorptionsmaxima sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

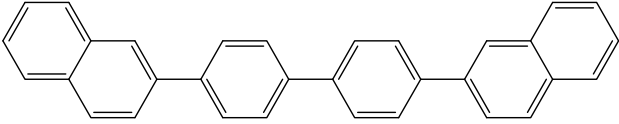
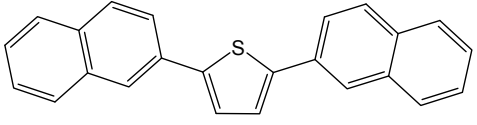
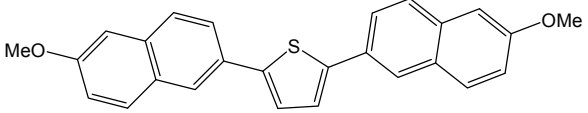
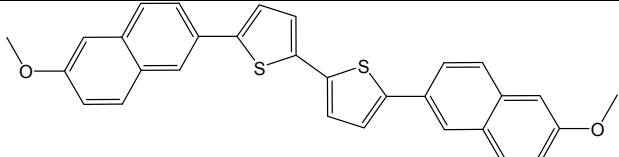
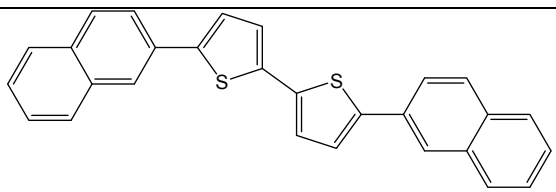
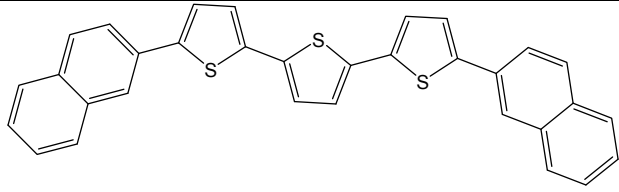
Struktur	Bezeichnung	$\lambda_{(\text{absorb. max.})}$ [nm]
	NaP2	322
	NaT	355
	OMeNaT	360
	OMeNaT2	375
	NaT2	392
	NaT3	415

Tabelle 3.7. 3 Absorptionsmaxima der Naphtylthiophene in CH_2Cl_2 .

Als nächstes folgt wiederum die Betrachtung der Emissionsspektren. Alle Naphthyloligothiophene bzw. -phenylene zeigen auch hier stark vibronische Strukturen mit zwei Maxima und einer Schulter^[96]. Bei dieser Verbindungsklasse ist eine sehr geordnete und gut nachvollziehbare Abfolge der Spektren erkennbar (Abb. 3.7. 4).

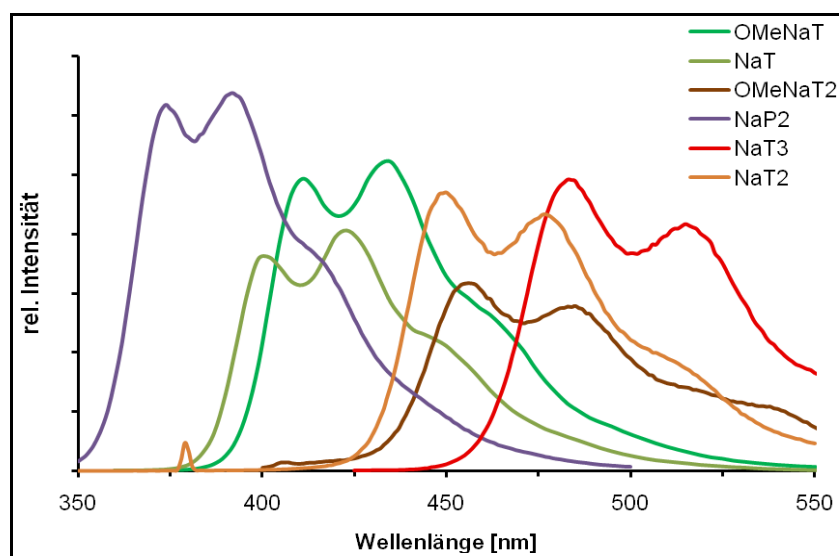


Abb. 3.7. 4 Emissionsspektren der Naphthylthiophene in CH_2Cl_2 .

Das einzige Naphthylphenylen NaP2 ist am weitesten im blauen Bereich anzufinden, denn dieses besitzt im Vergleich aufgrund der fehlenden Heteroatome die geringste Elektronendichte. Es folgen NaT und OMeNaT, welche eine Vergrößerung des Elektronensystems durch die Thiopheneinheit erfahren. Dieser Effekt verstärkt sich in der Reihenfolge NaT2, OMeNaT2 und NaT3.

3.7.4 Lineare optische Eigenschaften des Benzobisthiazols in Lösung

Neben den verschiedenen Thiophenylphenylenen und Naphthylthiophenen sollen nun auch das Benzobisthiazol BTP auf seine optischen Eigenschaften in Lösung untersucht werden. Die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen sind in Tabelle 3.7.4 aufgeführt, das Emissionsspektrum in Abb. 3.7.5 dargestellt.

Struktur	Bezeichnung	$\lambda_{\text{(absorb-max.)}}$ [nm]
	BTP	395

Tabelle 3.7.4 Absorptionsmaxima des Benzobisthiazol in CH_2Cl_2 .

In der folgenden Abbildung ist das Fluoreszenzspektrum des Benzobisthiazols gezeigt. Dieses zeigt ebenfalls eine vibronische Struktur, anders als bei den

Thiophenen sind hier jedoch drei Maxima zu sehen, das Hauptmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 395 nm.

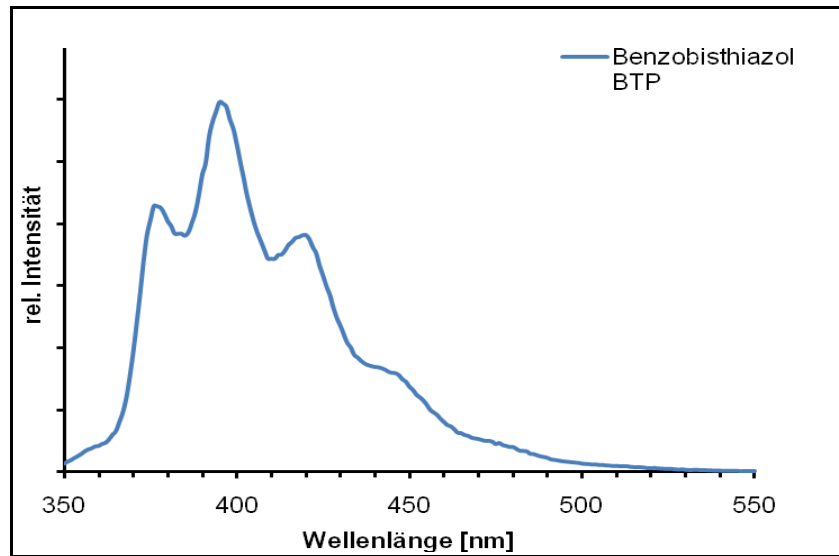


Abb. 3.7. 5 Emissionsspektrum des Benzobisthiazols BTP in CH_2Cl_2 .

3.7.5 Lineare optische Eigenschaften der Carbazole in Lösung

Abschließend sollen nun die Carbazole auf ihre molekularen linearen optischen Eigenschaften untersucht werden. In der folgenden Tabelle sind die Absorptionsmaxima der UV/VIS-Spektren aufgetragen, in der Abb. 3.7.6 die Fluoreszenz-Emissionsspektren.

Struktur	Bezeichnung	λ (absorb-max.) [nm]
	CarbP4	350
	OMeCarbP4	328

3. Synthese und molekulare Eigenschaften der Moleküle

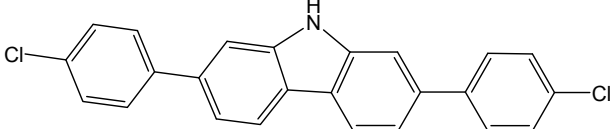
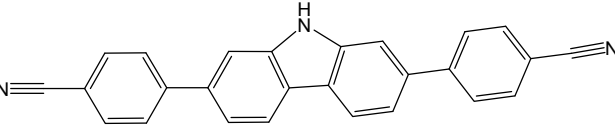
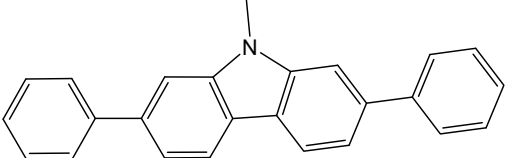
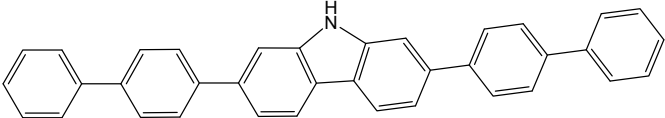
	ClCarbP4	325
	CNCarbP4	335
	CarbMeP4	325
	CarbP6	362

Tabelle 3.7.4 Absorptionsmaxima der Carbazole in CH_2Cl_2 .

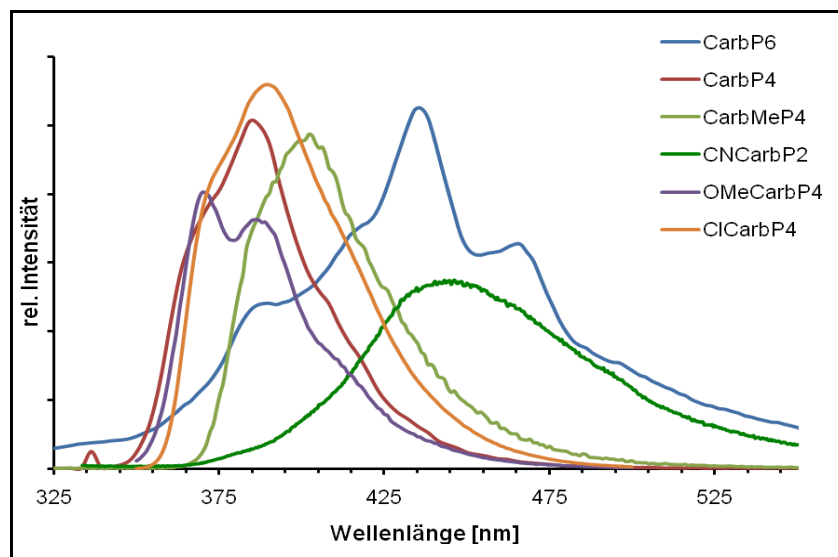


Abb. 3.7. 7 Emissionsspektren der Carbazole in CH_2Cl_2 .

Der Verlauf der Spektren ist unterschiedlich. Das unsubstituierte Carbazol CarbP4 hat sein Emissionsmaximum bei 387 nm. Sowohl das ClCarbP4 als auch das OMeCarbP4 liegen nur sehr leicht abweichend von diesem, wobei das OMeCarbP4 als einziges zwei Maxima zeigt. Dieser Verlauf ist der den Thiophenen sehr ähnlich. Durch den im CarbMeP4 von der Methylgruppe verursachten +I-Effekt ist dieses Spektrum leicht in den roten Bereich verschoben. Weiterhin ist das sehr unregelmäßige Spektrum des um zwei Phenylringe

erweiterten CarbP6 erheblich weiter in den roten Sichtbereich verschoben, das Maximum liegt hier bei 432 nm. Dies lässt sich auch hier wieder durch die Erweiterung des Elektronensystems erklären. Am weitesten ist das mit Cyanogruppen funktionalisierte Carbazol CNCarbP4 mit 448 nm verschoben. Dies lässt sich durch den Elektronensystem vergrößernden Effekt der Cyanogruppe erklären, dies wurde auch zuvor schon mehrfach beobachtet.

4. Aggregatbildung und Funktionsanalyse

Die Synthese unterschiedlicher stäbchenförmiger Moleküle sowie die Betrachtung der molekularen Eigenschaften der Endverbindungen wurden im vorherigen Abschnitt ausführlich betrachtet. Der nächste Schritt bestand nun darin, die dargestellten Substanzen auf ihre Fähigkeit zur Aggregatbildung zu untersuchen. Die entstehenden Aggregate sollen dann wiederum auf ihre linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften untersucht werden.

4.1 Bildung von Nanoaggregaten

Neben der Nanoaggregatbildung durch Abscheiden auf Muscovit-Glimmer aus der Gasphase kann man definierte Nanostrukturen auch durch Abscheidung in porösen Festkörpern aus Lösung erzeugen^[44, 45, 97, 98]. Unser Ziel war deshalb auch die Abscheidung von kristallinen Strukturen aus Lösung durch Benetzung von Alumina-Templaten. Folgend sollen beide Methoden im Detail betrachtet werden.

Aggregatbildung auf Muscovit-Mica:

Das grundlegende Prinzip, auf dem das Wachstum von Nanonadeln auf Glimmer beruht, wurde bereits in der Einleitung beschrieben. Hier soll das experimentelle Vorgehen eingehender beschrieben werden.

Wir nutzen hierfür die sogenannte OMBD-Technik (**o**rganic **m**olecular **b**eam **d**eposition) um unsere Nanoaggregate aus der Gasphase abzuscheiden. Dazu ist ein Hochvakuum-Ofen notwendig, wie er in Abb. 4.1. 1 zu sehen ist, denn die dargestellten Substanzen sind nur bei Drücken von 10^{-7} mbar und Temperaturen bis zu 400°C sublimierbar.

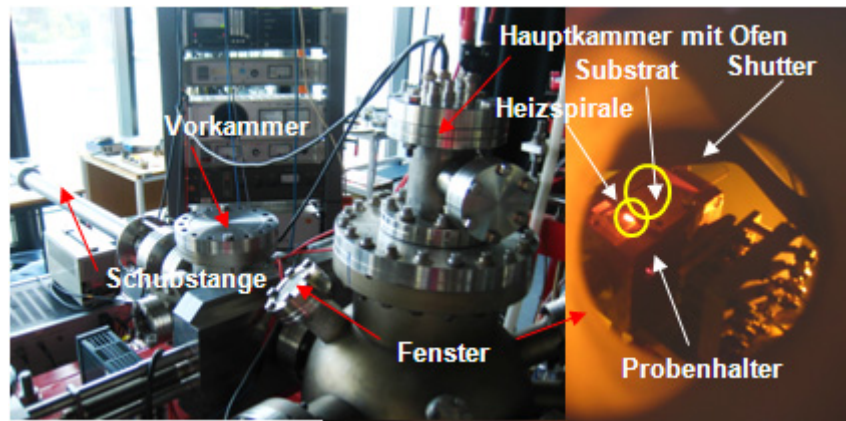


Abb. 4.1. 1 a) Aufbau des Hochvakuumofens OMBE zur Bedampfung des Substrats. b) Probenhalter mit Heizspirale und Glimmer.

Die Substanz wird in einem Ofen in die Vakuumhauptkammer eingebracht. Bei zunächst geringer Temperatur wird die Probe von Verunreinigungen wie Lösungsmitteln befreit. Damit der Glimmer an dieser Stelle nicht mit den Verunreinigungen in Berührung kommt, ist ein "Shutter" vorhanden, der erst entfernt wird, wenn das eigentliche Produkt verdampft. Wann dies geschieht, lässt sich anhand einer Mikroquarzwage nachvollziehen, welche die Menge der verdampften Substanz angibt. So lässt sich auch die später angegebene nominelle Schichtdicke bestimmen. Ist diese beispielsweise mit 2 nm angegeben, bedeutet dies, dass bei angenommener gleichmäßiger Bedeckung der Glimmer-Oberfläche eine 2 nm dicke Schicht entstanden wäre. Diese Zahl sagt deshalb nichts über die Höhe der Nanoaggregate aus. Das von uns verwendete Substrat, der sogenannte Glimmer, muss vor Verwendung frisch gespalten werden, bevor er auf dem temperierbaren Probenhalter befestigt und in die Vakuumvorkammer eingebracht werden kann. Dies muss geschehen, da der Glimmer mit der Luftfeuchtigkeit reagiert. Auch wenn es zunächst paradox klingt, wird der hydrophile Glimmer durch den Kontakt mit Wasser hydrophob, da die Kationen fortgewaschen werden. Dies führt zu einer maßgeblichen Veränderung des Faserwachstums^[3]. Sowohl schnelles als auch sorgfältiges Arbeiten ist also an dieser Stelle zwingend notwendig, um gute Ergebnisse zu erzielen, denn außerdem darf die Oberfläche nicht zerkratzt werden.

In Abb. 4.1. 1 ist der Probenhalter mit Substrat im Ofen zu sehen. Durch die Heizspirale, welche hier sichtbar ist, ist es möglich, die Temperatur des Substrates über zu variieren, denn das Wachstum der Aggregate ist erfahrungsgemäß stark

abhängig von der Substrattemperatur^[9, 99, 100]. So wird meist mit niedrigen Temperaturen von etwa 300-320 K begonnen, die nächste Probe wird dann auf etwas höhere Temperaturen gebracht usw., sodass später ein direkter Vergleich der Aggregate bei unterschiedlicher Temperatur möglich wird.

Aggregatbildung in porösen Alumina-Templaten:

Eine andere Form der Aggregatbildung stellt die im Folgenden beschriebene Templat-Methode dar. Um bei dieser Methode Erfolg zu haben, sind Porenwände mit einer hohen Oberflächenenergie notwendig. Dies ist neben makroporösem Silicium auch bei porösem Aluminiumoxid (Al_2O_3) der Fall, welches für unsere Zwecke verwendet werden soll. Damit sich durch das Prinzip der Benetzung schließlich faserartige Aggregate bilden, sind Verbindungen mit niedriger Oberflächenenergie notwendig. Dies ist u.a. bei vielen Polymeren und auch bei den von uns synthetisierten organischen Oligomeren der Fall.

Ein wesentlicher Unterschied zur Faserbildung auf Glimmer besteht darin, dass bei der Templatmethode am Ende stehende Fasern erwartet werden, wohingegen auf Glimmer ausschließlich liegende Fasern entstehen. Ob die Fasern nach Entfernen des Templats tatsächlich stehen bleiben oder evtl. umkippen, galt es herauszufinden.

Die hier verwendeten, kommerziell erhältlichen porösen Alumina-Templates besitzen eine Porengröße von 200 nm und eine Templatdicke von 60 μm . Sie werden durch anodische Oxidation von Aluminium in einem sauren Elektrolyt (z.B. Schwefel-, Oxal- oder Phosphorsäure) hergestellt. Je nach Art des Elektrolyts und angelegter Spannung Poren von unterschiedlicher Größe^[101-104] (Abb. 4.1. 2).

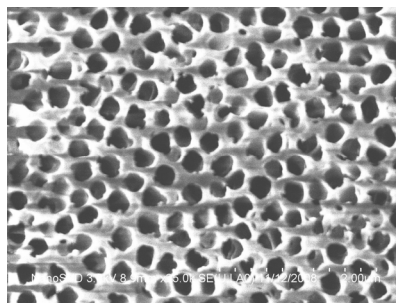


Abb. 4.1. 2 Durch anodische Oxidation einer Aluminiumfolie erhaltenes poröses Al_2O_3 .

Die Benetzung kann entweder mit einer Schmelze, welche im Überschuss auf das Templat aufgetragen wird oder mit einer Lösung, die aufgetropft wird, erfolgen. Zunächst werden dann durch die Vorläufer-Filme auf der Templatoberfläche die Porenwände benetzt, ob es dann zur Bildung von Nanoröhrchen kommt oder aber Nanofasern gebildet werden, hängt u.a. von der Molekülgröße ab^[42]. Häufig werden Polymere eingesetzt, welche aufgrund ihrer Größe die Porenwände vollständig mit einer Monolage benetzen und durch Wechselwirkungen mit der Wand kinetisch besonders stabil sind – es kommt zur Bildung von Nanoröhrchen. Werden jedoch kleinere Moleküle eingesetzt, bilden sich in der Regel mehrere Lagen an den Porenwänden aus und es kommt zu einer Instabilität, die letztlich zur vollständigen Befüllung und somit zur Bildung von Nanofasern führt^[42].

Da die von uns verwendeten Moleküle im Vergleich zu Polymeren klein sind, wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit die Entstehung von Nanofasern erwartet. Die Benetzung der Template erfolgt bei uns ausschließlich durch Lösungen, da eine Reihe von Verbindungen mit akzeptabler Löslichkeit synthetisiert wurde und die Vorbereitungen hierfür recht unkompliziert sind. Für die von uns durchgeführten Versuche wurden die Template zunächst mit einer ca. 80 nm dünnen Goldschicht bedampft. Dies sollte für eine Fixierung der Fasern nach Entfernen des Templates sorgen, andernfalls würden diese frei in der Lösung schwimmen und wären dann nur sehr schwer zu isolieren.

Als nächstes wurden Lösungen der gewünschten Substanz angefertigt. Als Lösungsmittel eignen keine unpolaren Lösungsmittel wie z.B. Hexan, sondern ausschließlich verhältnismäßig polare Substanzen wie z.B. Dichlormethan, THF oder DMSO, da Aluminiumoxid selbst eine polare Substanz ist, welche vorwiegend polare Moleküle adsorbiert. Unpolare Lösungsmittel würden auf der Oberfläche verbleiben. Folglich können dann auch keine Nanoaggregate entstehen. Wie hoch die Konzentration der Lösungen sein muss, damit eine Entstehung von Fasern gewährleistet ist, sollte hier untersucht werden.

In unseren experimentellen Untersuchungen wurde fast ausschließlich THF als Lösungsmittel verwendet. Nachdem sowohl die verwendeten Lösungen der Verbindungen als auch das Templat entsprechend vorbereitet bzw. präpariert worden waren, erfolgte nun die Benetzung des Templates mit einigen Tropfen einer möglichst konzentrierten Lösung. Das Templat lag dabei auf einem Objektträger.

Ein weiterer Objektträger wurde sofort darauf platziert und dieser mit einem schweren Gegenstand, etwa einer Flasche beschwert. So wurde der Druck auf das Alumina-Templat erhöht und außerdem verhindert, dass das Lösungsmittel zu schnell verdampft.

Nach mehreren Stunden wird die Probe in 2 molare Natronlauge überführt, wo sie mindestens 3h verbleibt, damit das Alumina-Templat vollständig und selektiv von den potentiellen Nanoaggregaten entfernt wird. Ob tatsächlich Nanofasern entstanden sind, wurde dann unter einem mit UV-Licht ausgestatteten Mikroskop überprüft.

Für die Fluoreszenzspektren, die bei Erhalt von Nanostrukturen mit Hilfe beider beschriebenen Methoden aufgenommen wurden, gilt auch hier, dass nur qualitative, jedoch keine quantitativen Aussagen gemacht werden können, da die Intensität der Fluoreszenz stark von der Morphologie der Fasern und vor allem von der Menge der entstandenen Aggregate abhängig ist. Diese kann weder durch die Konzentration der Lösungen für die Templatmethode noch durch Regelung der nominellen Schichtdicke bzw. durch Variation der Proben-Temperatur beim Aufdampfen auf Glimmer ausreichend beeinflusst werden.

4.1.1 Aggregatbildung auf Muscovit-Mica

Beginnen wir mit den Versuchen auf Muscovit-Glimmer. Es sei erwähnt, dass alle hier aufgedampften Verbindungen im Vorfeld durch die beschriebene Sublimation auf ihre Tauglichkeit überprüft wurde.

In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit und in der Arbeit von *M. Schiek* wurde u.a. das CNHP4 dargestellt und auf Glimmer aufgedampft^[31, 32]. Die Synthese konnte in dieser Arbeit noch einmal verbessert werden (siehe Kap.3). Die Fasern des CNHP4 verlaufen sehr schön parallel zueinander und erreichen Längen von mehreren 10 µm.

4. Funktionsanalyse

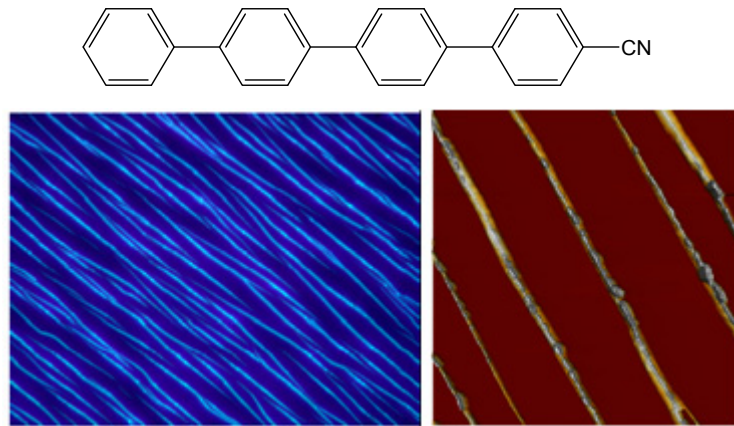


Abb. 4.1. 3 links: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von CNHP4 auf Glimmer, Substrattemperatur 340 K, Größe: $88 \times 65 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke 12 nm; rechts: AFM- Aufnahme von CNHP4, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, Höhe 260 nm, nominelle Schichtdicke 12 nm.

Nachdem neben dem CNHP4, welches die besten Ergebnisse erbrachte, auch noch einige weitere der monofunktionalisierten Tetraphenylene erfolgreich auf Glimmer aufgedampft werden konnten^[31] und sich alle mehr oder weniger als interessant, vor allem bezüglich ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften herausstellten, schien uns insbesondere auch das BrHP4 Verbindung vielversprechend zu sein.

So wurde diese Substanz wie beschrieben auf Glimmer aufgedampft, um die Aufwachseigenschaften zu untersuchen. Entstanden sind deutlich sichtbare und meist leicht gebogene Nanofasern. Im Hintergrund ist außerdem eine starke blaue Fluoreszenz zu sehen. In Abb. 4.1. 4 sind die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen zu sehen.

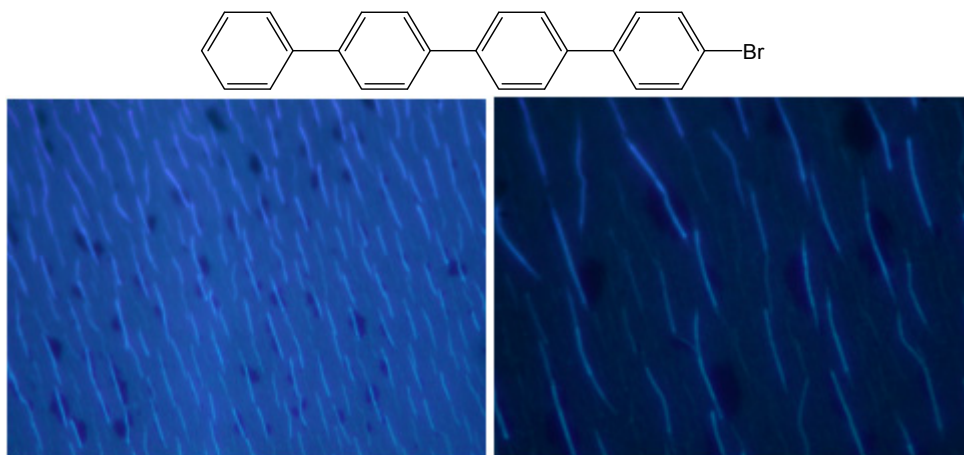


Abb. 4.1. 4 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von BrHP4 auf Glimmer, Substrattemperatur 380 K. links: $115 \times 86 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke: 6 nm, rechts: $47 \times 35 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke: 6 nm.

Um genauere Aussagen über das Aussehen der Strukturen treffen zu können, wurde die Morphologie der Fasern mit Hilfe von AFM (atomic Force microscopy) untersucht. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde erkannt, dass die starke Fluoreszenz nicht von einem homogenen Film, sondern ebenfalls von sehr feinen, eng aneinander und parallel verlaufenden Fasern herrührt, welche Längen von bis zu ca. 4 μm aufweisen. Lediglich vereinzelt erstrecken sich größere Nanofasern mit einer Länge von ca. 6.1 μm , einem Durchmesser von ca. 110 nm und einer Höhe 90 nm auf der Oberfläche, welche dann auch in den obigen Fluoreszenzaufnahmen sichtbar sind. Die Form der Fasern ist gezackt. Im Vergleich zum CNHP4, welches Nanofasern mit Längen von mehreren 100 μm ausbildet^[31], sind diese also verhältnismäßig kurz. Auch in Breite und Höhe liegen diese unter den Abmessungen des CNHP4.

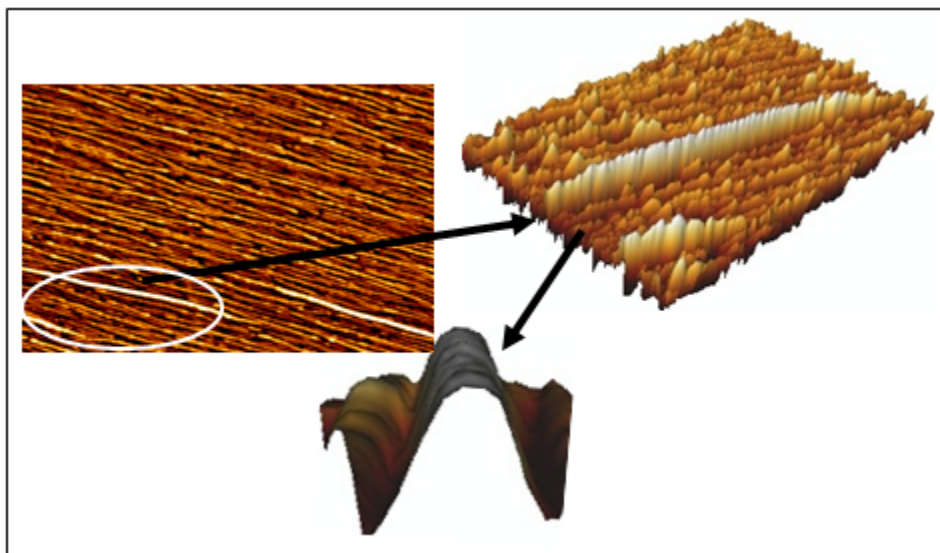


Abb. 4.1. 5 AFM-Aufnahmen des BrHP4. a) AFM-Aufnahme (10.15 x 6.60 μm), b) 3D-Ansicht der Fasern (3.5 x 3.5 μm), Höhe: 90 nm, c) Querschnitt durch eine Faser.

Ein weiteres funktionalisiertes Tetraphenylen, welches untersucht wurde, ist das pentafluorierte Tetraphenylen F5HP4.

Dieses ist deshalb besonders interessant, weil dies das erste mehrfach substituierte Oligophenylen ist, welches wir aufdampfen wollen. Die Kristallstrukturanalyse eines Einkristalls dieser Verbindung hat bereits gezeigt, dass es zu Vernetzungen zwischen den übereinander liegenden Molekülen kommt (Kapitel 3.2). Damit besteht die Gefahr, dass dies auch bei den entstehenden

Aggregaten geschieht, was letztlich beispielsweise zur Bildung flächenartiger Strukturen führen könnte.

Um dies zu untersuchen, wollten wir uns nun anschauen, wie sich die Moleküle beim Wachstum auf Glimmer verhalten.

Die fluoreszenzmikroskopischen Bilder zeigen, dass die Verbindung durchaus zur Faserbildung befähigt ist, jedoch bilden sich um die eigentliche Faser herum kleine Rundungen, die wie Knoten aussehen (Abb. 4.1. 6). Mit steigender Schichtdicke steigt einerseits die Anzahl der Fasern, andererseits werden die Fasern ebenfalls breiter und auch die Knoten an den Fasern vervielfältigen sich.

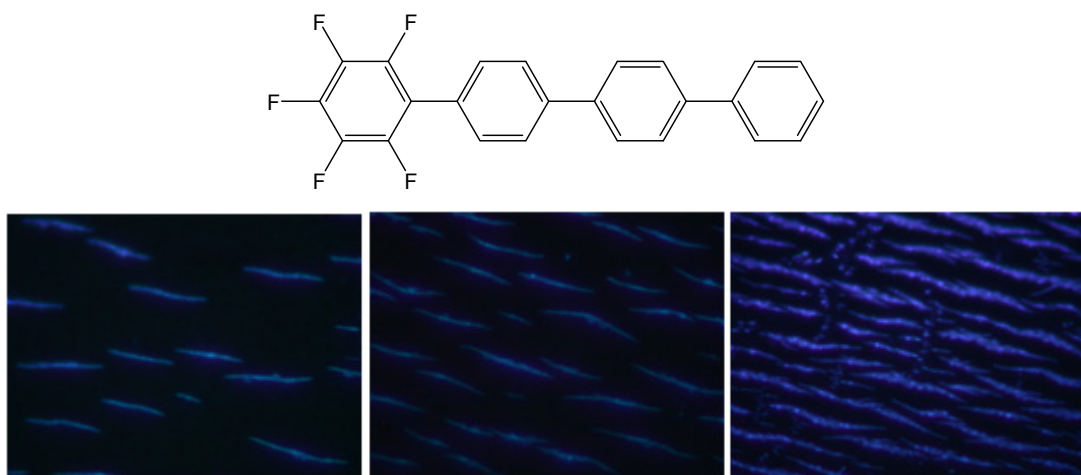


Abb. 4.1. 6 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von F5HP4 auf Glimmer, Substrattemperatur 330 K. links: $55 \times 41 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke 2 nm, mitte: $55 \times 41 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke: 4 nm, rechts: $55 \times 41 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke 6 nm.

Auch diese Aggregate wollen wir uns mit Hilfe des AFM-Gerätes genauer anschauen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.1. 7 dargestellt. Es werden lediglich Faserlängen von ca. $2 \mu\text{m}$ erreicht, was somit nur ein Fünftel der Fasern des CNHP4 beträgt. Auffällig ist, dass die Höhe der Fasern im Vergleich zum BrHP4 sehr stark variiert. In Abb. 4.1. 7 b ist das sehr schön erkennbar. So werden an den Enden lediglich ca. 120 nm, in der Mitte der Fasern bis zu 600 nm Höhe erreicht. Die Fasern werden hier bis zu $1.11 \mu\text{m}$ breit und somit um ein Vielfaches breiter als die des BrHP4. Weiterhin kann man in den Abbildungen c und d die „Knoten“ sehr gut erkennen, welche sich links und rechts an den Fasern bilden.

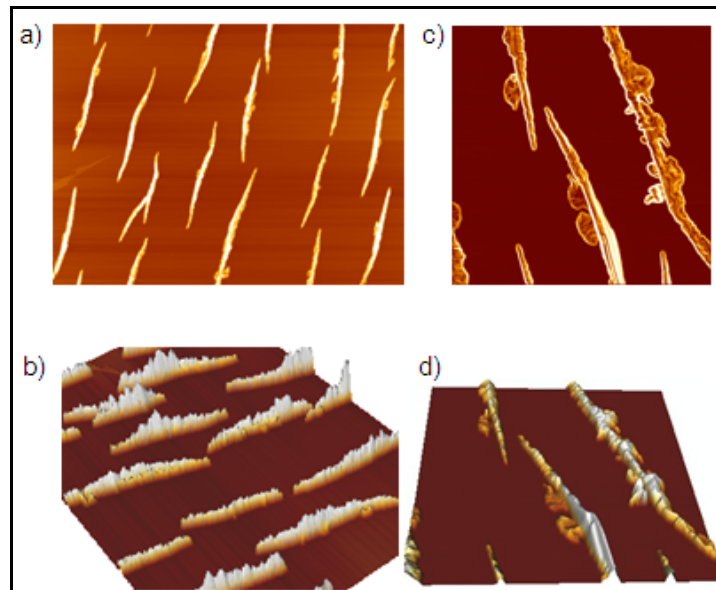


Abb. 4.1. 7 AFM-Aufnahmen des F5HP4 (Höhe: 600 nm). a) Größe: 50 x 34 μm^2 , b) Größe: 30 x 30 μm^2 , c) Größe: 15 x 15 μm^2 , d) Größe: 15 x 15 μm^2 .

Die Ausbildung der „Knoten“ seitlich der Fasern könnte ein Indiz dafür sein, dass auch in der kristallinen Struktur der Fasern eine Vernetzung der Moleküle untereinander stattfindet, welche das Entstehen von solchen Knoten zur Folge hat. Sowohl von den Nanofasern dieser Verbindung als auch von denen des BrHP4 wurden wiederum Fluoreszenzspektren aufgenommen.

Das BrHP4 zeigt zwei sehr breite Maxima, das PF5P4 nur ein sehr flaches. Die Verschiebung beider ist sehr ähnlich, wie in Abb. 4.1. 8 zu sehen ist.

In Tabelle 4.1. 1 sind die Emissionsmaxima aufgeführt. Der Grundkörper p4P sowie das CNHP4 sind außerdem vergleichend aufgeführt.

Molekül	p4P	F5HP4	BrHP4	CNHP4
Emissionsmaximum [nm]	386 ^[32]	480	435	419

Tabelle 4.1. 1 Auflistung der Emissionsmaxima der Oligophenylene nach Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

Obwohl durch die stark elektronenziehenden Substituenten bei F5HP4 und BrHP4 die Elektronendichte verringert wird, sind die Maxima im Verhältnis zum Grundkörper sowie auch zum CNHP4 rot- und nicht wie man erwarten würde blauverschoben. Die Gründe dafür liegen zum einen in dem leicht positiven mesomeren Effekt, der durch die freien Elektronenpaare der Halogenatome

vorhanden ist, auch wenn es einen negativen induktiven Effekt gibt. Zum anderen spielt hier die Anordnung in den Kristallen eine ausschlaggebende Rolle. Durch eine angenommene Kopf-Schwanz-Verbindung der Moleküle in den Fasern kommt es zu einer CH-Hal-Wechselwirkung, die den beschriebenen $-I$ -Effekt abschwächt und so zu einer Rotverschiebung führt. Diese Argumentation kann anhand der Kristallstruktur des F5HP4 nachvollzogen werden, obwohl wir nur die der aus Lösung gezüchteten Einkristalle und nicht die der Fasern selbst kennen. Da jedoch im Falle des p6P die Übereinstimmung der Einkristallstruktur mit der Nanofaserstruktur nachgewiesen ist, erscheint diese Argumentation durchaus legitim.

Die Kristallstruktur zeigt tatsächlich eine Kopf-Schwanz-Verbindung und somit auch eine den $-I$ -Effekt abschwächende CH-F-Wechselwirkung. Zusätzlich kommt es durch die in Kapitel 3 beschriebene Vernetzung zwischen den Fluoratomen und den darunter bzw. darüber liegenden CH-Einheiten der Moleküle zu weiteren Wechselwirkungen dieser Art, was den Effekt verstärkt. Somit lässt sich die starke Rotverschiebung selbst im Vergleich zum CNHP4 erklären.

Die Verschiebung des BrHP4 kommt der des F5HP4 recht nahe. Dies konnten wir auch bei den Fluoreszenzspektren in Lösung beobachten (Abb. 3.7. 1). In Abb. 4.1. 8 sind die Fluoreszenzspektren der beiden Aggregate zu sehen. Hier ist anzumerken, dass die Spektren unter dem Mikroskop aufgenommen wurden, dessen optischer Filter den Bereich unter 420 nm abschneidet. Es wäre also möglich, dass hier nur ein Teil des eigentlichen Spektrums zu sehen ist.

Es fällt auf, dass die Fasern des F5HP4 eine nur sehr schwache Fluoreszenz zeigen. Die aufgenommenen Fluoreszenzbilder (Abb. 4.1. 6), konnten nur mit Hilfe von sehr langen Belichtungszeiten (8 sek.) aufgenommen werden.

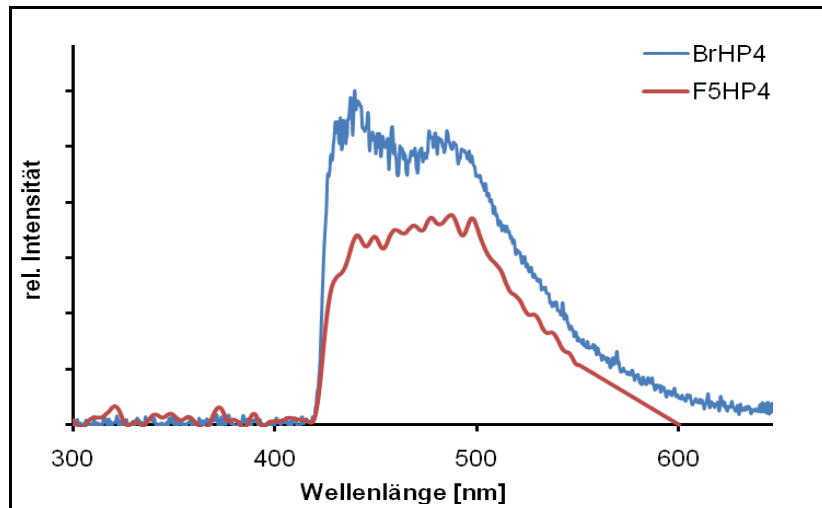


Abb. 4.1. 8 Fluoreszenzspektren der Nanofasern des BrHP4 und F5HP4 auf Glimmer nach Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

Es folgt die Untersuchung einer weiteren Substanz. Diesmal soll das CIBPT2, eine Verbindung, welche der Thiophenylphenylene zugehörig ist, in Augenschein genommen werden. Der Grundkörper dieser Verbindung (BPT2) konnte neben *Yanagi et al.*, die diesen durch Verdampfen auf einen gespaltenen Kaliumchlorid-Kristall aufbrachten^[11, 12, 105], auch von *M. Schiek* auf Glimmer aufgedampft werden^[32, 106]. In beiden Fällen wurden grün fluoreszierende, rautenförmige Muster erhalten, wie in Abb. 4.1. 9 gezeigt.

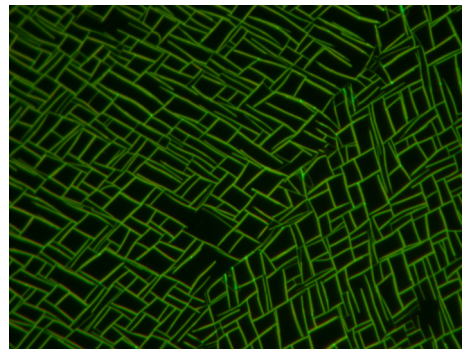


Abb. 4.1. 9 Auf Muscovit-Glimmer aufgedampftes Thiophenylphenylen BPT2^[32, 106].

Deshalb ist das Interesse an diesem mit Chlor funktionalisierten Baustein sehr groß. Der Einfluss der funktionellen Gruppe auf das Wachstum der Fasern soll folgend betrachtet werden. Das erste, was wir bei Anschauen der bedampften Probe sehen, ist eine hellgrüne Fluoreszenz von sehr feinen Strukturen.

Erst ab einer nominellen Schichtdicke von 4 nm und einer Substrattemperatur von 380 K bilden sich die sehr dichten und auf den ersten Blick weitgehend parallel

angeordneten Strukturen (rechts, Abb. 4.1. 10). Bei einer Temperaturerhöhung von 30 K und nur 1 nm Bedeckung sind kaum Strukturen zu erkennen. Bei der Linie, die sich durch das ganze Bild zieht, handelt es sich nicht etwa um eine Faser, sondern um einen Riss im Substrat.

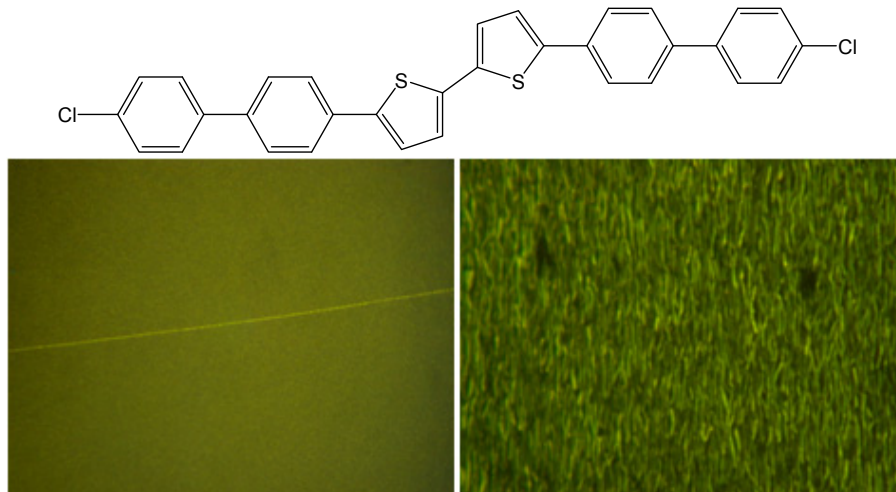


Abb. 4.1. 10 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von CIBPT2 auf Glimmer, links: $106 \times 80 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur 410 K nominelle Schichtdicke: 2 nm, rechts: $53 \times 40 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur 380 K, nominelle Schichtdicke: 4 nm.

Die AFM-Aufnahmen geben auch hier besseren Aufschluss. Das mit nur 1 nm bedeckte Substrat zeigt hier bei genauem Hinsehen ebenfalls schon klare Strukturen, jedoch in sehr kleinem Maßstab. Die hellen Punkte sind in der 3D-Ansicht als vereinzelte, mit ca. 80 nm verhältnismäßig hohe „Türmchen“ auf den Fasern zu erkennen. Das Wachstum der einzelnen Strukturen zueinander ist hier sehr dicht. Außerdem orientieren sich die Fasern in mehrere Richtungen.

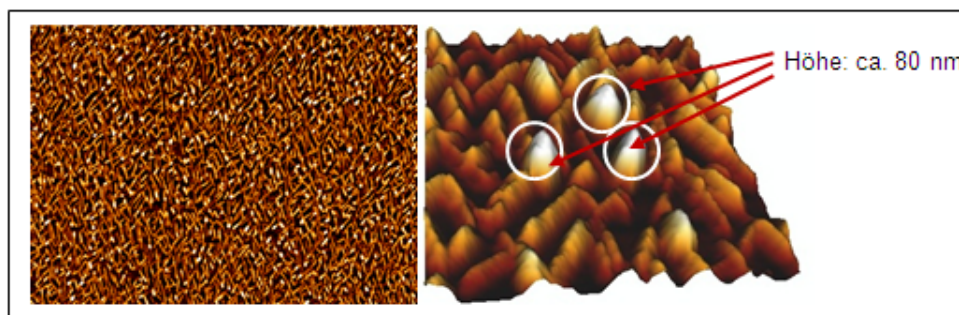


Abb. 4.1. 11 AFM-Aufnahmen des CIBPT2 (nominelle Schichtdicke: 1.5 nm, Höhe 80 nm). Links: Größe: $11 \times 8 \mu\text{m}^2$, rechts: Größe: $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$.

Schaut man sich vergleichend die Aufnahmen des Substrats mit einem Bedeckungsgrad von 4 nm und 380 K an, wird die Abhängigkeit sowohl von der Substrattemperatur als auch vom Bedeckungsgrad deutlich, denn man erkennt

einerseits eine deutliche Verlängerung der Fasern, andererseits wachsen die Fasern hier weniger dicht aneinander. Zwar ist nach wie vor ein Wachstum in mehrere Richtungen erkennbar, wie in Abb. 4.1. 12 (rechts) sehr gut zu sehen ist. Es dominieren jedoch im Wesentlichen drei verschiedene Wachstumsrichtungen (rote Linien), wobei einige Fasern außerdem eine leichte Krümmung aufweisen. Auch hier stechen vereinzelte Aggregate mit überdurchschnittlicher Höhe von ca. 60 nm hervor.

Es werden Faserlängen von maximal 5 μm und Faserbreiten von bis zu 250 nm erreicht. In der Höhe liegen die Strukturen zwischen 35 bis maximal 60 nm. Die eingezeichneten Winkel betragen jeweils 33° .

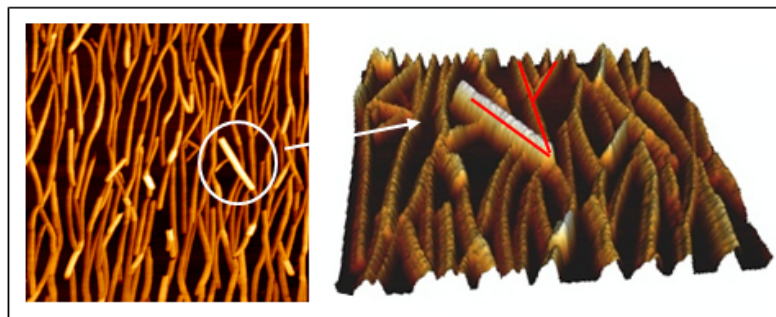


Abb. 4.1. 13 AFM-Aufnahmen des CIBPT2 (nominelle Schichtdicke: 4 nm, Höhe: 60 nm). Links: $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, rechts: $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Die Fasern orientieren sich in drei Richtungen.

Eine Variation dieser Verbindung ist die Verknüpfung der zentralen Bithiopheneinheit mit Naphthylbausteinen, welche im synthetischen Teil sowohl unfunktionalisiert als auch mit einer Methoxygruppe substituiert effizient dargestellt werden konnten. Der unfunktionalisierte Baustein NaT2 soll nun ebenfalls Gegenstand von weiteren Untersuchungen auf dem Glimmer-Substrat werden.

Bei Sublimation dieser auf frisch gespaltenen Glimmer entstanden wiederum grün fluoreszierende, rautenförmige Strukturen ähnlich wie es auch bei dem Thiophenylphenylen in Abb. 4.1. 9 zu sehen ist. Diese Formen bilden einen Rahmen für weitere Fasern, die sich zum Teil zu einem dichten Geflecht anordnen. Mit steigender Schichtdicke werden auch die Strukturen zunehmend dichter.

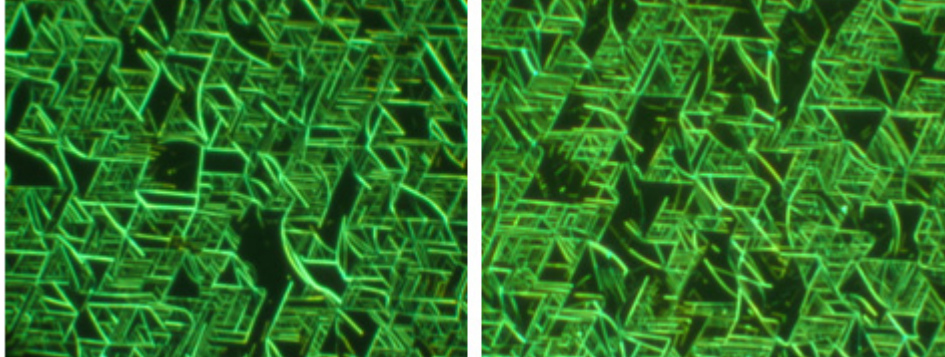
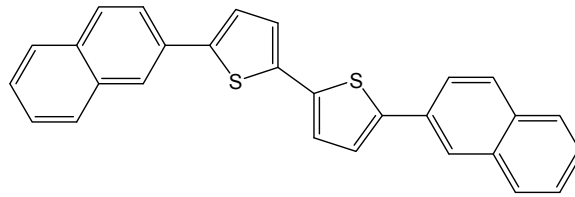


Abb. 4.1.14 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) des Naphthylthiophens NaT2 auf Glimmer, links: $58 \times 43 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur 380 K nominelle Schichtdicke: 4 nm, rechts: $58 \times 43 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur 380 K, nominelle Schichtdicke: 10 nm.

Die AFM-Aufnahmen zeigen dies im Detail. Die Nanofasern sind bis zu $10 \mu\text{m}$ lang. In der Breite gestalten sie sich sehr gleichmäßig zwischen 330 und 480 nm, ebenso gilt dies für die Höhe der Fasern, die meist zwischen 80 und 100 nm liegt, höchstens aber 120 nm erreicht.

Hier ist, anders als bei allen anderen untersuchten Strukturen, eine Verteilung mit vier bevorzugten Wachstumsrichtungen zu erkennen, welche die roten Linien in Abb. 4.1. 15 (rechts) zeigen.

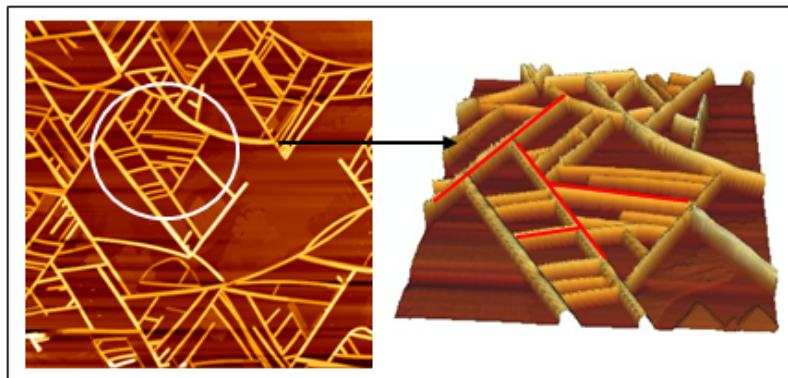


Abb. 4.1. 15 AFM-Aufnahmedes NaT2 auf Glimmer (Höhe 120 nm). Links: Größe: $12 \times 12 \mu\text{m}$, rechts: Größe: $3,5 \times 3 \mu\text{m}$.

Das Auftreten der unterschiedlichen Wachstumsrichtungen ist ein sehr interessanter Aspekt und soll folgend im Detail untersucht werden. Um die Wachstumsrichtung relativ zum Substrat zu bestimmen, müssen zunächst die

Hochsymmetrierichtungen der Glimmeroberfläche bestimmt werden. In der folgenden Abbildung ist der Aufbau des Glimmers schematisch dargestellt.

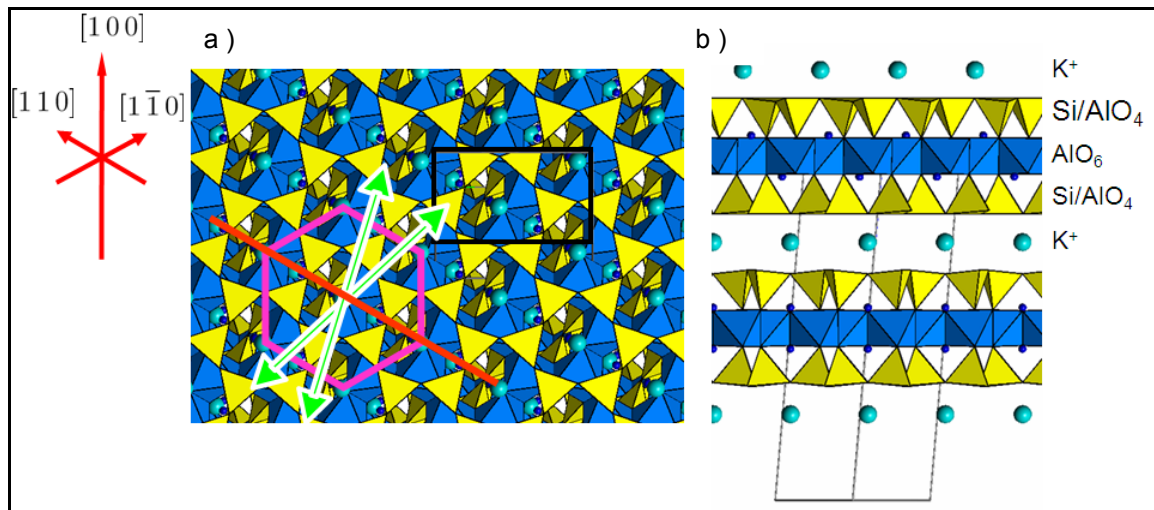


Abb. 4.1.16 a) Draufsicht auf die Glimmeroberfläche (001)-Glimmeroberfläche, auf der die Moleküle aufgedampft werden. rote Linie: Rillenrichtung; grüne Pfeile: Richtung der elektrischen Felder; die schwarzen Linien stellen die monokline Volumen-Einheitszelle ($a = 5.204 \text{ \AA}$, $b = 9.018 \text{ \AA}$, $c = 20.073 \text{ \AA}$, $\gamma = 95.82^\circ$) dar. b) Seitenansicht der Glimmeroberfläche.

Links in der Abbildung ist die Muskovit-Glimmer Oberfläche von oben zu sehen, man schaut auf die (001)-Fläche, auf diese werden später auch die Moleküle aufgedampft. In b) ist ein Querschnitt gezeigt, man erkennt die verschiedenen Schichten, die Schicht der Kaliumionen ist diejenige, in der das Substrat gespalten wird^[107].

In der Einheitszelle gibt es drei mögliche Plätze, an denen die blau eingezeichneten Oktaeder (AlO_6) sitzen können. Da jedoch nur zwei der drei Plätze besetzt sind, kommt es zu einer Verkippung der gelben Tetraeder (Si/AlO_4) zueinander, was zur Bildung von „Rillen“ (rote Linie) führt. Aufgrund dessen ist die Oberflächen-Einheitszelle nicht hexagonal (pink), sondern rechteckig (schwarz)^[108]. Die kurze Seite des Rechtecks führt entlang der $[100]$ -Richtung, die lange Seite entlang der $[010]$ -Richtung. Die Rillen verlaufen diagonal durch das Rechteck, also entweder entlang der $[110]$ oder entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Auf einer Glimmer (001)-Fläche verlaufen die Rillen entlang der $[110]$ -Richtung alle parallel, die Rillenrichtung wechselt aber um $\pm 60^\circ$ von Spaltfläche zu Spaltfläche^[99].

Praktisch lassen sich diese Richtungen durch eine sog. „Schlagfigur“ bestimmen. Dabei wird mit einer Stecknadel und einem Hammer ein Loch in das Substrat geschlagen, die entstandenen Risse zeigen die drei Hochsymmetrierichtungen $[100]$, $[110]$ und $[1\bar{1}0]$. Die weiße Linie zeigt die $[100]$ -Richtung, die von den anderen beiden Richtungen über die optische Doppelbrechung unterschieden werden kann^[109].

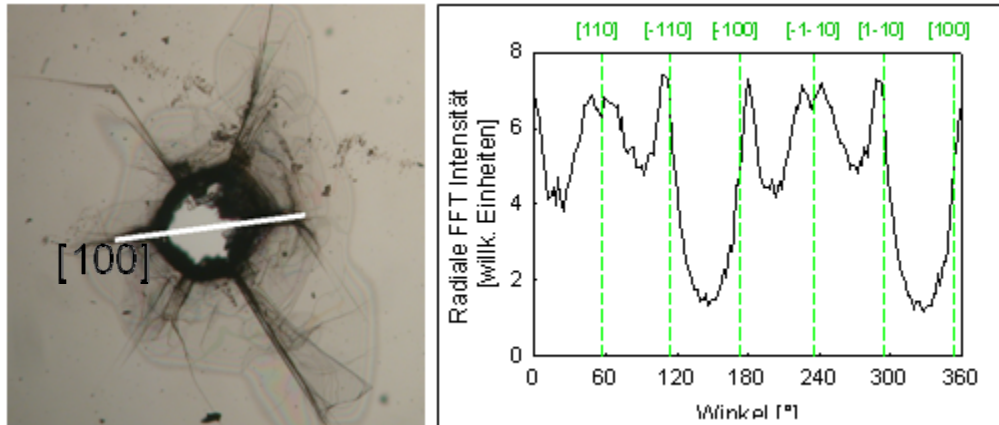


Abb. 4.1. 17 a) Mikroskopbild einer Schlagfigur in Glimmer; b) Häufigkeit des Faserwachstums in Abhängigkeit des Winkels; die grünen Linien entsprechen den bestimmten Hochsymmetrierichtungen des Glimmers.^[110]

Um die Richtungen der Fasern zu bestimmen, wird an einem Fluoreszenzbild (Abb. 4.1.14) eine zweidimensionale Fourier-Transformation durchgeführt und diese radial aufsummiert^[110]. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb. 4.1. 17 b zu sehen. Die Maxima bei den angegebenen Winkeln bedeuten, dass in diese Richtungen viele Fasern wachsen. Es sind insgesamt acht Maxima zu sehen, denn unter den Maxima bei 240° bzw. 60° liegen jeweils zwei Maxima. Da die x-Achse bis 360° geht, sind es damit also vier Wachstumsrichtungen. Dies bestätigt somit schon einmal unsere Aussage, die wir anhand der AFM-Aufnahmen Abb. 4.1. 15 machen konnten. Nun muss noch festgestellt werden, entlang welcher Hochsymmetrierichtungen diese gewachsen sind. Die eingezeichneten vertikalen grünen Linien zeigen die aus der Schlagfigur bestimmten Hochsymmetrierichtungen. Die Richtung $[100]$ liegt kurz unter 180° bzw. 360° , die Fasern verlaufen also etwa entlang dieser drei Hochsymmetrierichtungen.

Aus der Schlagfigur ist nicht zu erkennen, ob die Rillen auf der Oberfläche in der Richtung 60° ($[110]$) oder 300° ($[1\bar{1}0]$) verlaufen. Der Symmetrie wegen ist aber

die bei 60° sehr wahrscheinlich, denn dieses Ergebnis stimmt dann mit denen des Quater- und Sexithiophens überein. Für diese wurden diese Untersuchungen bereits durchgeführt^[111]. Also verlaufen entlang der Rillen zwei Wachstumsrichtungen. Die Maxima unterhalb von 300° bzw. 120° und oberhalb von 0° bzw. 180° liegen nicht exakt an der Hochsymmetrieebene, sondern um ca. $5\text{-}10^\circ$ verschoben.

Unterstützend wurde auch für ein AFM-Bild eine Fourier-Transformation durchgeführt (Abb. 4.1. 18). Die hellen Strahlen zeigen ebenfalls die vier Wachstumsrichtungen. Die nahe aneinander liegenden Richtungen entlang von $[1\bar{1}0]$ und die beiden anderen entlang der Richtungen $[100]$ und $[110]$.

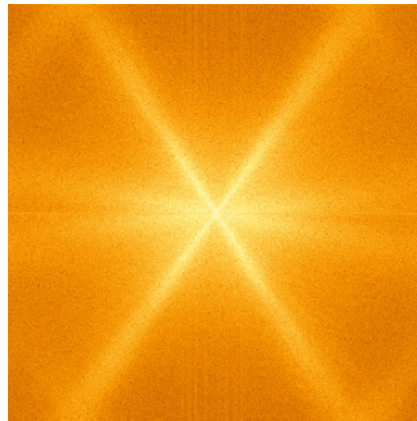


Abb. 4.1. 18 Fourier-Transformation eines AFM-Bildes des NaT_2 ^[110]. Die hellen Strahlen zeigen ebenfalls die vier Wachstumsrichtungen. Die nahe aneinander liegenden Richtungen entlang von $[1\bar{1}0]$ und die beiden anderen entlang der Richtungen $[100]$ und $[110]$.

Somit wissen wir nun also, in welche Richtungen des Glimmers die Nadeln bevorzugt wachsen.

Durch Polarisationsmessungen lässt sich nun außerdem feststellen, wie die Moleküle in den Nadeln im Mittel orientiert sind bzw. ob eine bestimmte Orientierung in bestimmten Gebieten des Glimmers bevorzugt wird^[110].

Wenn man die Fluoreszenz der Fasern durch einen Polarisator ansieht, stellt man fest, dass diese polarisiert ist. Mißt man die totale Fluoreszenz-Intensität als Funktion der Durchlassrichtung des Polarisators, dann sieht man, dass sich ein Minimum für die Rillenrichtung ergibt. Diese Abhängigkeit wird nun für einzelne Fasern untersucht, indem die Probe unter dem Polarisator immer in 5° -Schritten um 360° gedreht und jeweils ein Bild mit dem Fluoreszenzmikroskop aufgenommen wird. Die Probe wird statt des Polarisators gedreht, da sich so

Artefakte durch zusätzliche Polarisationsdrehung im Mikroskop minimieren lassen. Alle Bilder werden anschließend im Computer zu einem sog. „Stapel“ zusammengesetzt (Abb. 4.1. 19). Für jeden Blickpunkt ist auf diese Weise die Fluoreszenz als Funktion des Drehwinkels bekannt.

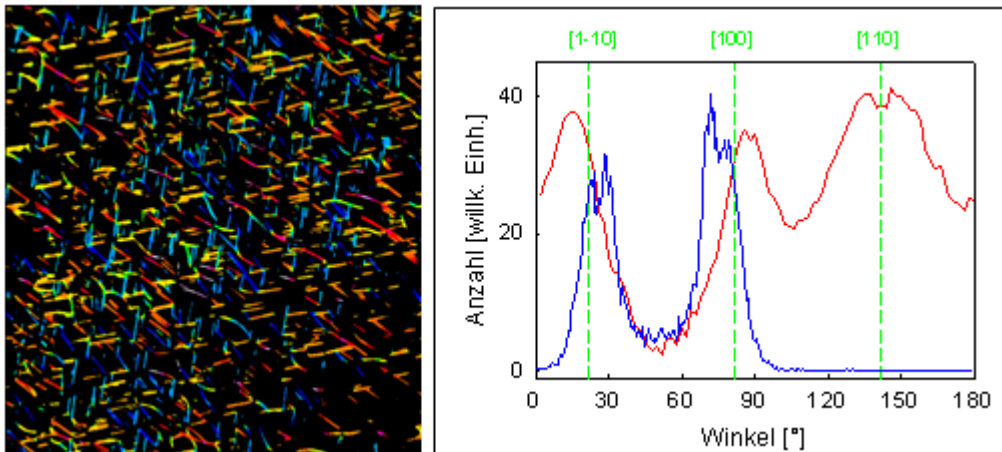


Abb. 4.1. 19 a) zusammengesetzter „Stack“ nach Polarisationsmessungen; b) Richtungen der Molekülachse (blaue und schwarze Kurve) relativ zu den Hochsymmetrierichtungen (grün eingezeichnet) ^[110].

Daraus wird durch Fourier-Transformation und anschließende Auswertung die mittlere Orientierung der Moleküle an einer Stelle ermittelt^[110]. Die verschiedenen Farben im Bild zeigen für die Nadeln die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen des emittierten Lichts.

Man stellt also zum einen fest, dass die Nadelrichtungen mit den Polarisationsrichtungen korrelieren. Zum anderen kann aber auch auf die Verteilung der Molekülorientierung geschlossen werden, also in welche Richtung das Licht für verschiedene Nadelrichtungen polarisiert ist. Daraus lässt sich dann wiederum schließen, wie die Moleküle in den Nadeln orientiert sind. In Abb. 4.1. 19 ist dies graphisch dargestellt. Aufgetragen ist die Anzahl der Molekülorientierungen in Abhängigkeit eines bestimmten Winkels (also einer bestimmten Polarisationsrichtung und somit Molekülorientierung). Die grünen Linien zeigen die Hochsymmetrierichtungen des Glimmers, die rote Kurve die schon zuvor bestimmte Verteilung der Nadelrichtungen. Die blaue Kurve zeigt Peaks in zwei Hochsymmetrierichtungen, jedoch nicht in Rillenrichtung bei 140°. Somit lässt sich also feststellen, dass die Moleküle mit ihren langen Achsen grob entlang der Glimmer-Hochsymmetrierichtungen liegen, jedoch nicht in der Rillenrichtung. Die Abweichung der Peaks von den Hochsymmetrierichtungen ist

möglicherweise durch die zick-zack-Form der Moleküle zu erklären, dies hat man auch bei den Sexithiophenen festgestellt^[112].

In der folgenden Abbildung ist die Lage der Fasern und die Lage der Molekülachsen (also die Richtung der emittierten Polarisation) graphisch gezeigt.^[112] Die schwarzen Pfeile entsprechen den Hochsymmetrierichtungen des Glimmers, die grünen Pfeile zeigen wieder die möglichen elektrischen Felder. Die roten Rechtecke sind die Nadeln und die Striche in den Rechtecken die Molekülrichtungen. Daran kann man sehr gut erkennen, warum es bei nur zwei Polarisationsrichtungen vier Nadelrichtungen gibt, denn die Moleküle legen sich mit ihren Achsen entlang der zwei Hochsymmetrierichtungen, nicht aber entlang der Rillenrichtung. Die gestrichelten Linien tauchen deshalb nicht auf, denn dann würden die Moleküle in Rillenrichtung liegen.

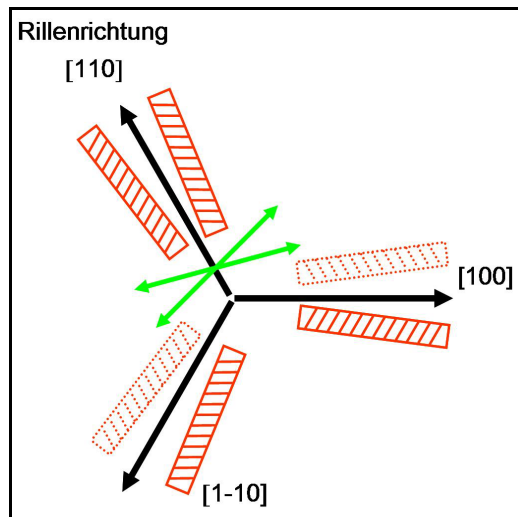


Abb. 4.1. 20 Graphisch dargestelltes Faserwachstums bzw. Molekülorientierung des NaT_2 ^[110].

Nach der ausführlichen Betrachtung der Wachstumseigenschaften der hier aufgeführten Thiophenderivate wollen wir nun die Lumineszenzeigenschaften untersuchen. Die Spektren zu den beiden hier synthetisierten Verbindungen sind folgend aufgeführt sowie auch eine Tabelle mit den Emissionsmaxima inklusive dem des BPT2^[32, 106]. Beginnen wir mit dem Vergleich zwischen dem unsubstituierten BPT2 und dem entsprechend chlorierten CIBPT2. Das Maximum der chlorierten Spezies ist im Vergleich zum Grundkörper leicht rotverschoben (siehe Tabelle 4.1. 2). Der positive mesomere Effekt der Chloratome scheint auch hier den ebenfalls vorhandenen -I-Effekt in der Stärke zu übertreffen, dies wurde

bei den entsprechenden Spektren bereits diskutiert, denn auch dort wurde eine starke Rotverschiebung beobachtet. Somit erklärt sich auch die hellgrüne Fluoreszenz der Strukturen. Schaut man sich nun vergleichend das NaT2 an, stellt man fest, dass der Verlauf dem CIBPT2 sehr ähnlich ist. Es gibt zwei Maxima, sowie eine Schulter rechts und links von diesen. Von den drei hier betrachteten Spektren ist das NaT2 am wenigsten weit in den roten Bereich verschoben.

Molekül	NaT2	CIBPT2	BPT2
Emissionsmaximum [nm]	511	534	523 ^[32, 106]

Tabelle 4.1. 2 Emissionsmaxima der Nanofasern der Thiophenderivate nach Anregung mit $\lambda_{exc} = 325$ nm.

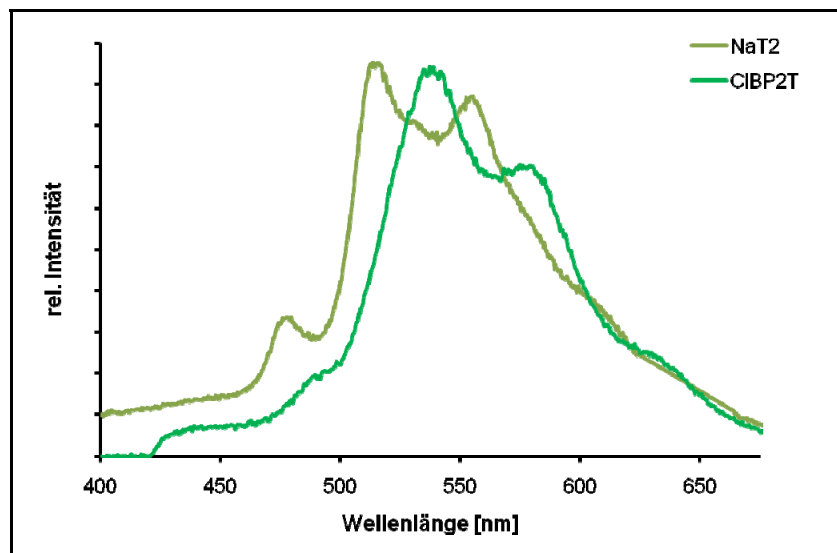


Abb. 4.1. 21 Fluoreszenzspektren der Nanofasern des NaT2 und CIBPT2 auf Glimmer nach Anregung mit $\lambda_{exc} = 325$ nm.

Mit den hier diskutierten Thiophenderivaten ist es also möglich grün fluoreszierende Strukturen unterschiedlicher Art zu erzeugen.

Die Carbazole dagegen sind, wie anhand der Spektren in Lösung zu sehen (Abb. 3.7. 7), typische Kandidaten für die Bildung von Strukturen, die blaues Licht emittieren. Diese Substanzen stellen eine weitere, noch nicht untersuchte Möglichkeit dar, individuell aussehende Nanoaggregate zu generieren. So wurden einige der Verbindungen abermals durch Sublimation auf das Substrat Muscovit Mica aufgebracht, um sie anschließend auf ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen.

In Abb. 4.1. 22 sind die daraus erhaltenen Ergebnisse zu sehen. Das CarbP4 ist in der Lage bei einer Temperatur von 370 K parallel ausgerichtet und wiederum blau lumineszierende Fasern auszubilden. Die bei dieser Prozedur schon häufig beobachtete Temperaturabhängigkeit wird auch bei dieser Verbindung wieder deutlich^[113].

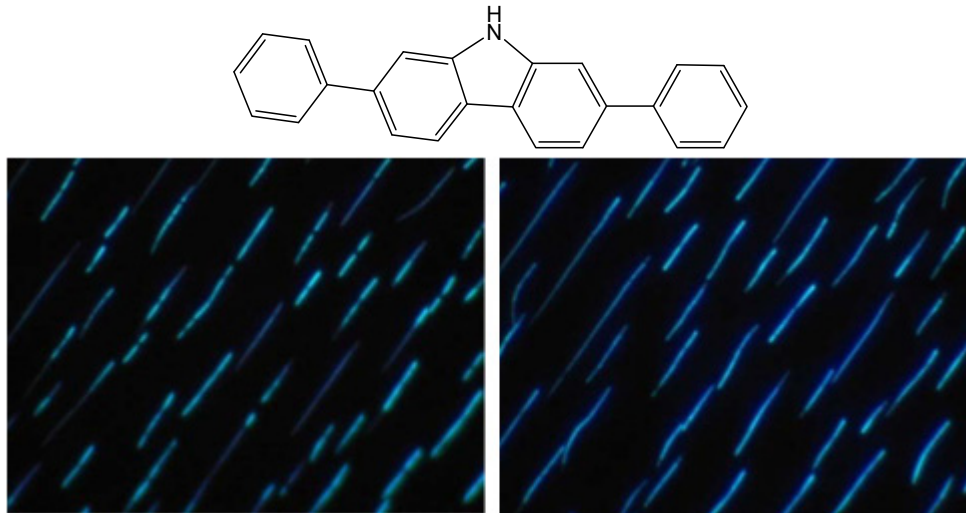


Abb. 4.1. 22 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen des CarbP4 auf Glimmer ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) Temperatur: 370 K, Größe: $43 \mu\text{m}^2$, nominelle Schichtdicke links: 2 nm, rechts: 6 nm^[113].

Die AFM- Aufnahme in Abb. 4.1. 23 zeigt Fasern dieses Carbazols. Die Fasern unterscheiden sich, wie auf den ersten Blick deutlich wird, recht stark in ihrer Länge, sie reichen von 7 bis 14 μm . In der 3D-Ansicht fällt auch hier wieder die gezackte Form der Fasern auf, welche außerdem sehr unterschiedliche Höhen aufweisen. Die durchschnittliche Höhe beträgt 176 nm, die Breite der Aggregate liegt bei einem durchschnittlichen Wert von 382 nm.

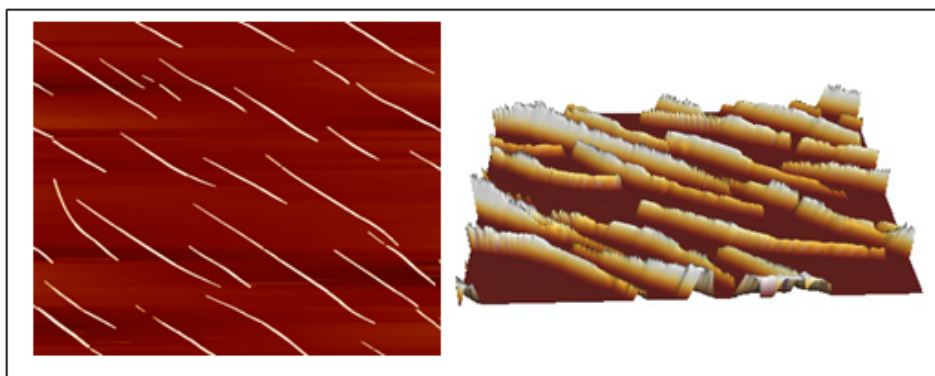


Abb. 4.1. 23 AFM-Aufnahme des CarbP4 (Höhe: 276 nm), links: Größe: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ ^[113], rechts: Größe: $14 \times 20 \mu\text{m}$.

Was bei diesen Aggregaten auffällig ist, ist das extrem schnelle Verblässen der Fluoreszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht. Das sog. „Bleaching“ ist hier dafür verantwortlich. Die Fasern unterliegen der Photodegradation, einem meist oxidativen Prozess, der zum Abbau der organischen Verbindung führt. Dies macht sich in einer deutlichen Abschwächung der Fluoreszenzintensität bemerkbar. In geringem Maße wird eine solche Abschwächung bei allen Nanofasern beobachtet, jedoch ist diese im Falle des CarbP4 besonders ausgeprägt. In Abb. 4.1. 24 sind die Emissionsspektren der CarbP4-Fasern nach 2, 4, 6, 8, und 10 min gezeigt. Die Abnahme der Intensität, besonders nach den ersten vier Minuten ist deutlich sichtbar. Außerdem wird hier deutlich, dass eine chemische Veränderung stattfindet, denn wie man erkennt, ist die Abnahme der Intensität der Bande bei 400 nm sehr stark, während die Intensität der Bande bei 480 nm sich kaum ändert – also ändert sich der Verlauf des Spektrums, was ein eindeutiges Zeichen dafür ist, dass ein Abbau der Moleküle stattgefunden hat.

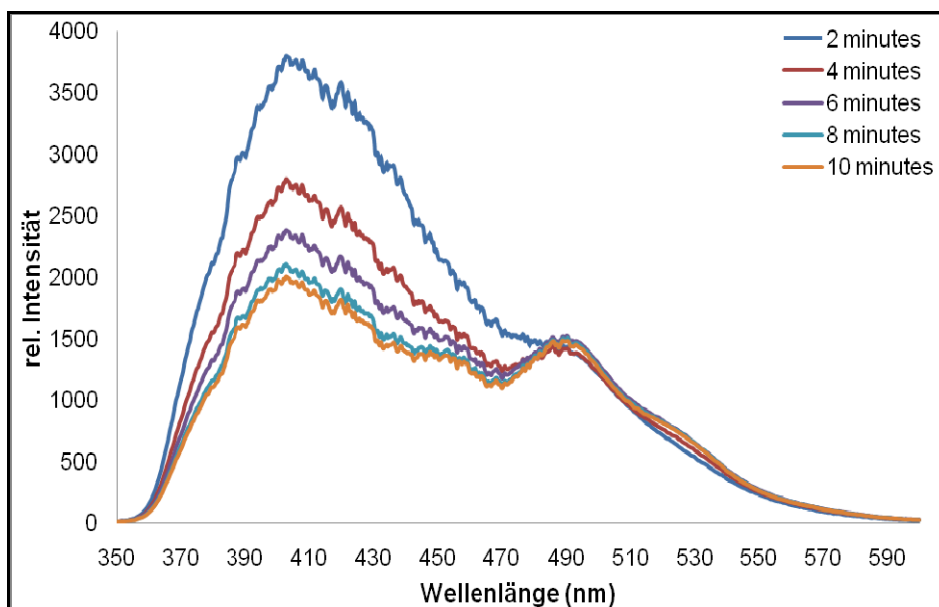


Abb. 4.1. 24 Fluoreszenzspektren der Nanofasern des CarbP4 nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$)^[113].

Bei den Fasern des MOP4 wurde der Vorgang des „Bleaching“ ebenfalls untersucht. Eine Veränderung im Verlauf des Spektrums konnte dort nicht festgestellt werden, jedoch wurden nach unterschiedlich langer UV-Bestrahlung jeweils AFM-Aufnahmen angefertigt, um die Veränderung der Morphologie der Fasern zu untersuchen.^[32, 114] Auf diese Weise konnte festgestellt werden, dass

die Nanofasern nach Bestrahlung mit UV-Licht schichtweise abgetragen werden und damit auch die Fluoreszenz in ihrer Intensität vermindert wird (Abb. 4.1. 25).

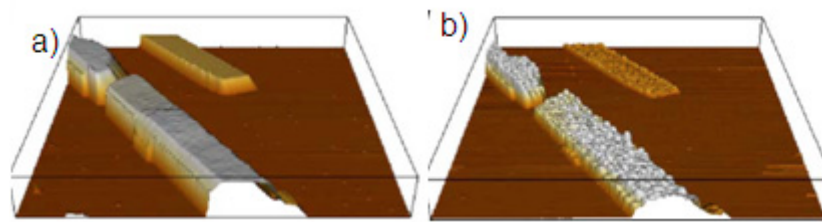


Abb. 4.1. 25 AFM-Aufnahmen des MOP4 a) vor UV-Bestrahlung und b) nach 13 min UV-Bestrahlung^[114].

Wie schon erwähnt, findet dieser Vorgang bei den Fasern des CarbP4 außergewöhnlich schnell statt. Der Grund dafür könnte in der freien NH-Funktion des Carbazols liegen, denn damit ist eine potentielle angreifbare Position vorhanden. Beispielsweise wäre eine durch die UV-Strahlung induzierte Spaltung des Ringsystems an dieser Stelle denkbar. Um diese Vermutung zu überprüfen, sollte die nächste zu untersuchende Substanz das CarbMeP4 sein.

Bei diesem wurde die zuvor freie Aminfunktion mit einer Methylgruppe geschützt. Obwohl Alkylreste sich als Substituent, vor allem außerhalb der *para*-Positionen, als nicht geeignet herausgestellt haben, soll hier der Effekt dieser kleinstmöglichen Alkylgruppe auf das Wachstum der Fasern einerseits und der UV-Empfindlichkeit andererseits überprüft werden.

In der folgenden Abb. 4.1. 26 ist jedoch sofort zu erkennen, dass die Einführung der Methylgruppe in das Molekül zu keinem positiven Ergebnis geführt hat. Statt der erhofften Fasern bilden sich große Inseln auf der Substrat-Oberfläche. Auch bezüglich der Fluoreszenz muss festgestellt werden, dass die Methylgruppe nicht wie gehofft zu einer besseren UV-Beständigkeit führt, denn auch hier nimmt die ohnehin schwache Fluoreszenz der Inseln unter UV-Bestrahlung ungewöhnlich schnell ab.

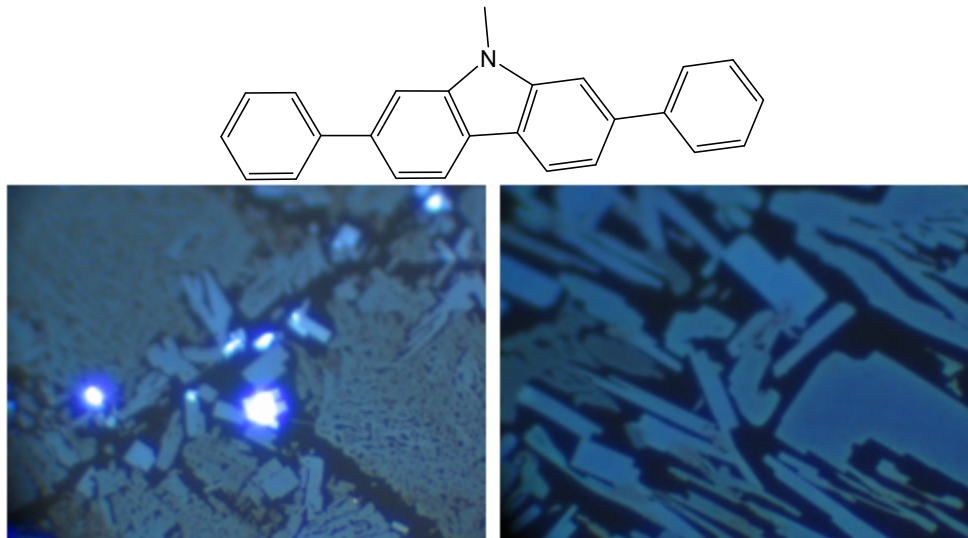


Abb. 4.1. 26 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) des CarbMeP4 auf Glimmer, links: $115 \times 86 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur: RT nominelle Schichtdicke: 10 nm, rechts: $58 \times 43 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur 340 K, nominelle Schichtdicke: 7.5 nm.

Die AFM-Bilder zeigen noch einmal deutlich, dass es sich hier tatsächlich um die Bildung von Inseln handelt, welche bei einer nominellen Schichtdicke von 10 nm eine Höhe von bis zu 12 nm erreichen (Abb. 4.1. 27). Auf den Bildern erkennt man, dass es Höhenunterschiede auf den Inseln gibt.

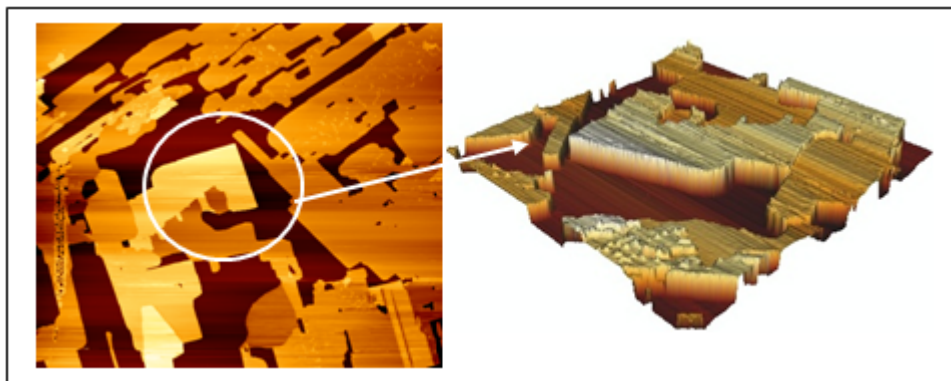


Abb. 4.1. 27 AFM-Aufnahmen des CarbMeP4 (Höhe:12 nm). Größe: links: $30 \times 30 \mu\text{m}$, rechts: $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Misst man die Höhe dieser Stufen, so stellt man fest, dass diese ca. 2.5 - 3 nm beträgt (Abb. 4.1. 28). Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich bei den Inseln nicht um liegende Moleküle, wie es bei Nanofasern der Fall ist, sondern um stehende Moleküle handelt, was bei einer Länge der einzelnen Moleküle von 1.73 nm bedeuten würde, dass auf einer Monolage stellenweise eine zweite und dritte Monolage von stehenden Molekülen gebildet wird. Da eine Verdopplung der Moleküllänge von 1.73 nm nicht ganz erreicht wird und die Stufenhöhe leichte

Schwankungen zeigt, liegt die Vermutung nah, dass die Anordnung nicht senkrecht, sondern in unterschiedlichen Kippwinkeln zur Oberfläche stattfindet. Bei einer liegenden Anordnung der Moleküle in mehreren Schichten würde man eine maximale Stufenhöhe von 1 nm erwarten. Eine stehende Anordnung der Moleküle würde auch die schwache Fluoreszenz erklären, denn in diesem Fall findet die Anregung nicht entlang der langen, sondern der kurzen Molekülachse statt.

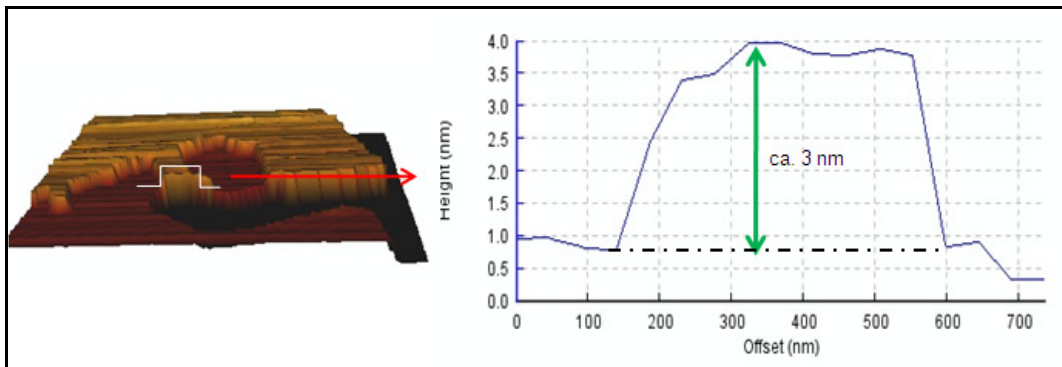


Abb. 4.1. 28 links: AFM-Aufnahme der CarbMeP4-Aggregate (Höhe: 12 nm) mit eingezeichneter Stufe, rechts: gemessene Höhe der eingezeichneten Stufe.

Nach diesen Ergebnissen gaben wir nicht auf und testeten ein weiteres Carbazol, nämlich das CarbP6 auf seine Wachstumseigenschaften. Da hier der Grundkörper mit dem p6P übereinstimmt, ist diese Verbindung sehr interessant. Zentriert befindet sich die hier wieder unsubstituierte Carbazoleinheit.

Die Entstehung von recht langen und parallel angeordneten Strukturen ist das Ergebnis. Ähnlich wie im Falle des CIBPT2 sind diese sehr eng gepackt und auch die Dimensionen der Fasern scheinen auf den ersten Blick vergleichbar zu sein.

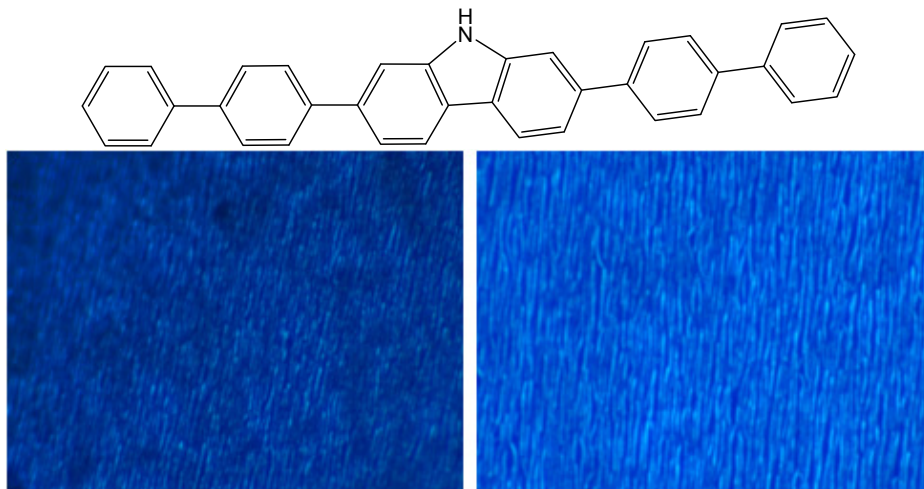


Abb. 4.1. 29 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) des Carbazols CarbP6 auf Glimmer, links: $58 \times 43 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur 460 K nominelle Schichtdicke: 5 nm, rechts: $47 \times 35 \mu\text{m}^2$, Substrattemperatur 460 K, nominelle Schichtdicke: 10 nm.

Um genauere Aussagen treffen zu können, wurden auch von dieser Probe AFM-Bilder erstellt und ausgewertet, in Abb. 4.1. 30 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Fasern erreichen eine Breite von 160 bis 300 nm, die Höhen betragen zwischen 70 bis maximal 180 nm. Die Länge der Fasern ist in diesem Fall schwer zu bestimmen, da die Fasern sehr dicht gepackt sind und oftmals ineinander übergehen, ohne dass sich erkennen lässt, wo die eine aufhört und eine weitere anfängt. Ungefähr lassen sich jedoch Längen von 4 - 7 μm beobachten.

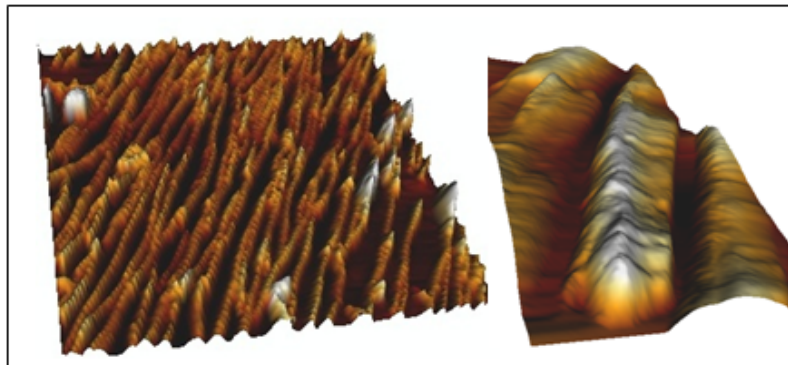


Abb. 4.1. 30 AFM-Aufnahmen des Carbazols CarbP6 (Höhe: 180 nm). Größe: links $6.5 \times 6.5 \mu\text{m}$, rechts $7 \times 7 \text{ nm}$.

Abschließend sollen die Fluoreszenzspektren der untersuchten Fasern von drei verschiedenen Carbazolen betrachtet werden. In Abb. 4.1. 31 sind diese abgebildet. Schaut man sich zunächst den Verlauf der Spektren an, fällt sofort auf, dass diese denen der in Lösung aufgenommenen Spektren sehr ähnlich sind. Das CarbP4 und das methylierte CarbMeP4 zeigen einen vergleichbaren Verlauf, bei

dem beide ein recht breites Maximum zeigen. Direkt benachbart zu diesem ist außerdem links (CarbMeP4) bzw. rechts (CarbP4) eine Schulter zu sehen. Das CarbP4 besitzt weiterhin eine Schulter im deutlich roten Bereich bei einer Wellenlänge von ca. 490 nm.

Das Spektrum des CarbP6 zeigt dagegen eine stark vibronische Struktur mit einem sehr intensiven Maximum.

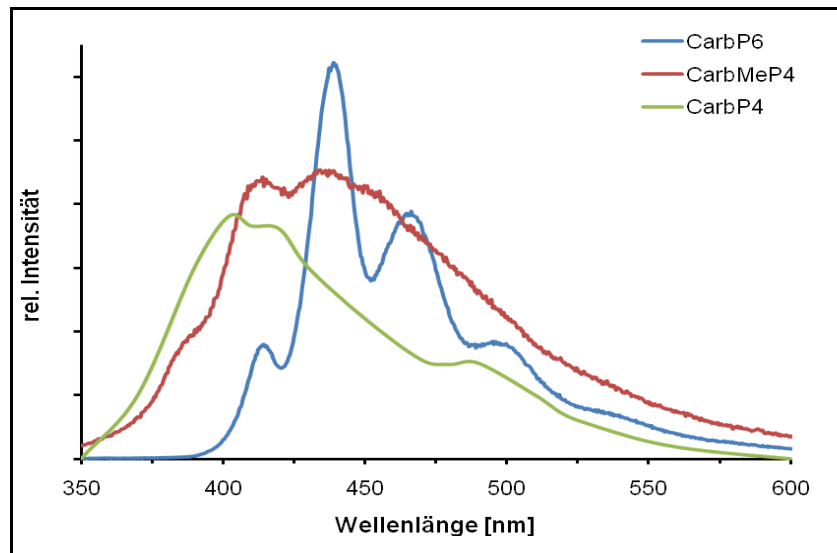


Abb. 4.1. 31 Emissionsspektren der Nanofasern der Carbazole auf Glimmer nach Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm.

Beim Vergleich der Verschiebung der Maxima ist das CarbP4 mit 403 nm am weitesten im blauen Sichtbereich anzufinden. Es folgt das CarbMeP4, welches durch die Methylgruppe zusätzliche Elektronen enthält, wodurch die Rotverschiebung zustande kommt. Folglich ist das CarbP6 mit seinen zwei zusätzlichen Phenylringen am weitesten in den roten Bereich verschoben. Diese Reihenfolge wurde auch bei den Spektren in Lösung beobachtet. Da wir nun eine kristalline Struktur vorliegen haben – im Falle des CarbP4 die im Einkristall nachgewiesene fischgrätenähnliche Anordnung (siehe Kap. 3.6) sind die Maxima auch hier durch die im Festkörper planar angeordneten Ringe insgesamt weiter rotverschoben.

Molekül	CarbP4	CarbMeP4	CarbP6
Emissionsmaximum [nm]	403	429	437

Tabelle 4.1. 3 Emissionsmaxima der Nanofasern der Carbazole nach Anregung mit $\lambda_{exc} = 325$ nm.

4.1.2 Aggregatbildung in Alumina-Templaten

Zu Beginn dieses Kapitels wurde eine weitere Methode zur Aggregatbildung beschrieben. Dieser wollen wir uns nun zuwenden. Da viele der in dieser Arbeit synthetisierten Substanzen nur unzureichend löslich sind, waren die Auswahlmöglichkeiten limitiert.

Das pentafluorierte F5HP4 wurde auf Glimmer aufgedampft, wodurch faserartige Strukturen entstanden. Außerdem wurde das symmetrische F10P4 synthetisch dargestellt.

Dieses sollte aufgrund seiner 10fachen Funktionalisierung eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Bei Lösungsversuchen konnten von diesem 15 mg/ml THF gelöst werden. Die aufgetragene Lösung verblieb über Nacht auf dem Templat und wurde anschließend zur selektiven Entfernung des Alumina-Templats für 6 h in 2 M NaOH-Lösung gelegt. Auf diese Weise entstanden die in Abb. 4.1. 32 abgebildeten Nanoaggregate. Auf den ersten Blick (links in der Abb.) ist nicht eindeutig zu erkennen, ob es sich um Fasern handelt oder ob sich nur kristalline Strukturen auf der Templat-Oberfläche gebildet haben. Schaut man sich die Strukturen jedoch bei 100facher Vergrößerung unter dem Mikroskop an, sind Bündel von Fasern erkennbar (rechts in Abb. 4.1. 32). Die helleren Spots sind dabei höchstwahrscheinlich als die Köpfe der Fasern zu identifizieren. Aufgrund dessen könnte man vermuten, dass ein Großteil der Fasern auch nach Entfernung des Templats aufrecht stehen geblieben ist, aber es ist schwierig dies eindeutig festzustellen.

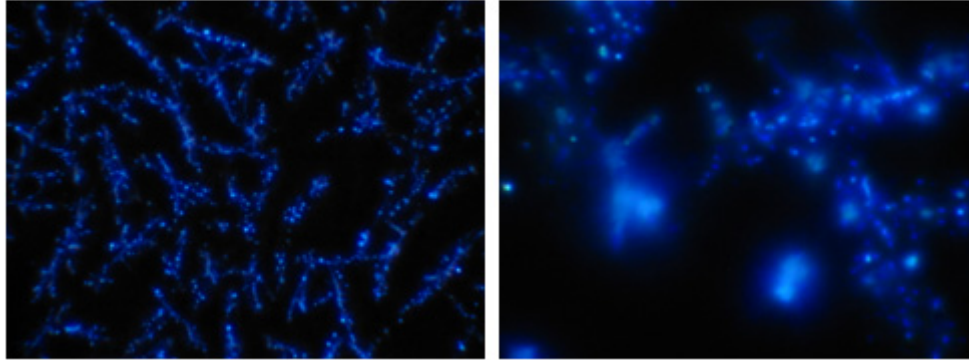
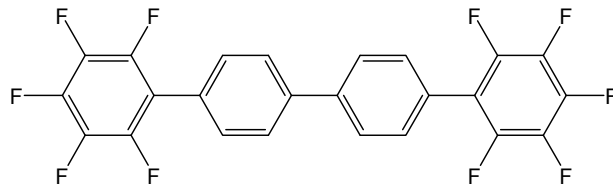


Abb. 4.1. 32 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von F10P4 in Alumina-Templat, links: $288 \times 216 \mu\text{m}^2$, rechts: $58 \times 43 \mu\text{m}^2$. Konzentration: 15 mg/ml THF.

Um die Fasern in ihrem Aussehen besser untersuchen zu können, wurde ein **Scanning Electron-Microscope** (SEM) zur Hilfe genommen. Die mit diesem Mikroskop gemachten Aufnahmen sind in der folgenden Abbildung zu sehen. In der rechten Abbildung ist eine einzelne Faser erkennbar, rechts daneben scheinen zwei kürzere Fasern aneinander zu „kleben“.

Die Beurteilung der Länge der Fasern ist hier nicht ganz einfach. Es gestaltet sich schwierig anhand dieser Bilder eine Größenzuordnung zu treffen, da die Bilder unter unterschiedlichen Winkeln aufgenommen werden. Die blau eingezeichnete Linie in den Abbildungen zeigt eine Größenskala von hier $4 \mu\text{m}$. Wird dies als Grundlage für eine Größenbestimmung genommen, entspricht die einzelne Faser links im Bild einer Länge von etwas mehr als $4 \mu\text{m}$. Diese und alle weiteren Längenangaben sind jedoch aus den eben genannten Gründen unter Vorbehalt zu betrachten, vor allem, weil die Länge von $4 \mu\text{m}$ nicht mit der Templatdicke von $60 \mu\text{m}$ übereinstimmt.

Ein Grund dafür könnte jedoch auch sein, dass die Konzentration der Lösung aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit zu gering war und somit nicht genügend Substanz vorhanden ist, um die Poren komplett zu befüllen. Da im Prinzip die Wände der Poren zunächst vollständig benetzt werden sollten, bevor sie dann befüllt werden, könnte es auch möglich sein, dass die lediglich benetzten,

nicht vollständig befüllten Bereiche in den Poren, also Nanoröhrchen, nicht stabil genug sind und daher bei Entfernen des Templats abbrechen.

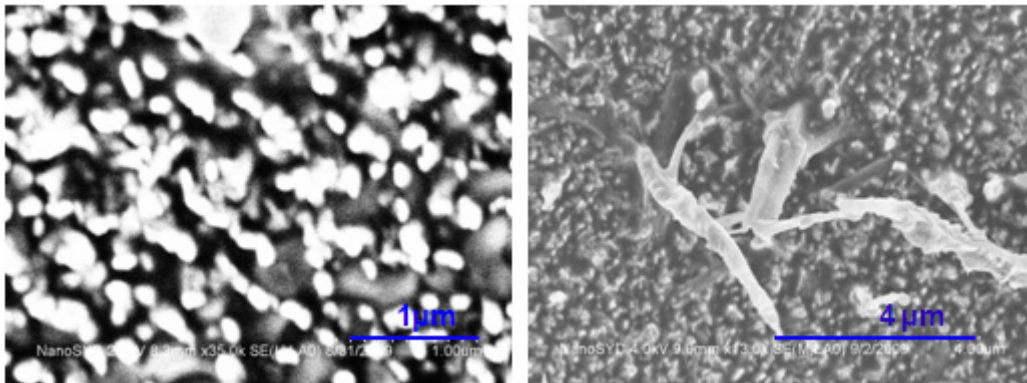


Abb. 4.1. 33 SEM-Aufnahmen der in Alumina-Templat gewachsenen Nanofasern des F10P4.

Für diese Art der Faserbildung sollten sich auch die Viererbausteine T2P2 bzw. PT2P sehr gut eignen, da diese im Verhältnis zu den meisten hier dargestellten Verbindungen eine gute Löslichkeit besitzen.

Somit war es naheliegend, auch diese auf das Wachstum in Alumina-Templaten zu überprüfen. Es wurde eine gesättigte Lösung von 10 mg des T2P2 in 1 ml THF hergestellt, woraus nach Auftragen auf das Templat grün fluoreszierende Strukturen entstanden, wie sie in Abb. 4.1. 34 zu sehen sind. Links im Bild sieht es zunächst aus, als wären nur oberflächlich kristalline, faserartige und recht große Strukturen entstanden. Im rechten Bild, welches einen Ausschnitt der gleichen Probe zeigt, sind hingegen deutlich feinere Strukturen zu erkennen.

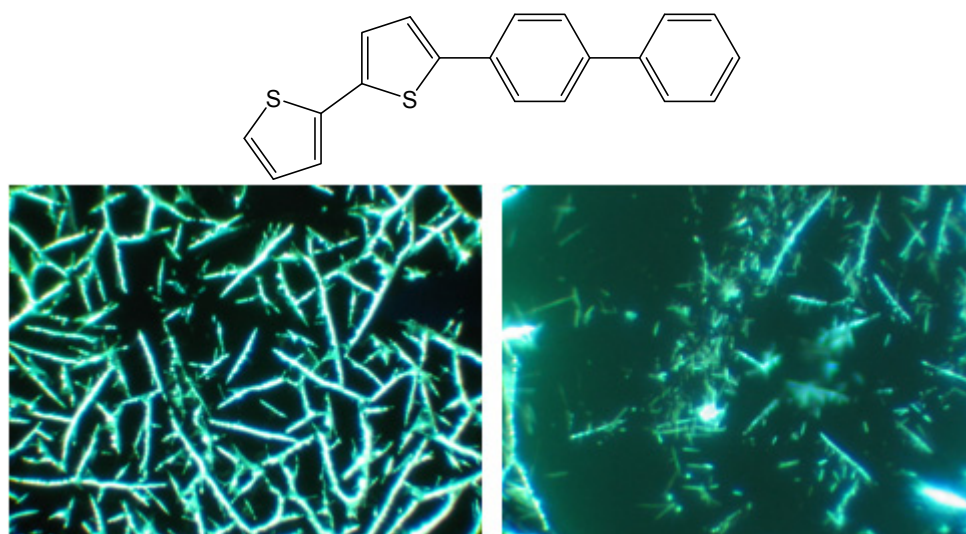


Abb. 4.1. 34 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) der Aggregate von T2P2 in Alumina-Templat, links: $288 \times 216 \mu\text{m}^2$, rechts: $115 \times 86 \mu\text{m}^2$. Konzentration: 10 mg/ml THF.

SEM-Aufnahmen sollen einer besseren Aufklärung dienen. Was man sieht, sind entgegen dem ersten Eindruck tatsächlich sehr feine Fasern, die bündelweise zusammenstehen und so kammartige Strukturen bilden. Auf der rechten Seite in der Abb. 4.1. 35 ist dies sehr schön zu erkennen. Die auf den Fluoreszenzbildern stark fluoreszierenden Streifen sind also als Köpfe der Nanofasern zu identifizieren. Außerdem liegt auf den Fasern oft noch überschüssige Substanz aus der Lösung, die nicht in die Poren gelangt ist. Diese zeigt dann oft eine übermäßig starke Fluoreszenz. Rechts im Bild ist ein solcher Überschuss zu erkennen.

Diese Aufnahme zeigt überwiegend einzelne Fasern, die zum Teil umgekippt sind und somit auf der Oberfläche liegen. Nur die dort herausstechenden grellen Fasern sind wiederum die aufrecht stehenden Faserbündel. Die Länge der einzelnen Fasern, welche anhand der SEM-Bilder ermittelt werden kann, beträgt ca. 2.6 – 3.4 μm . Der Durchmesser ist durch die Porengröße des Templates mit 200 nm vorgegeben.

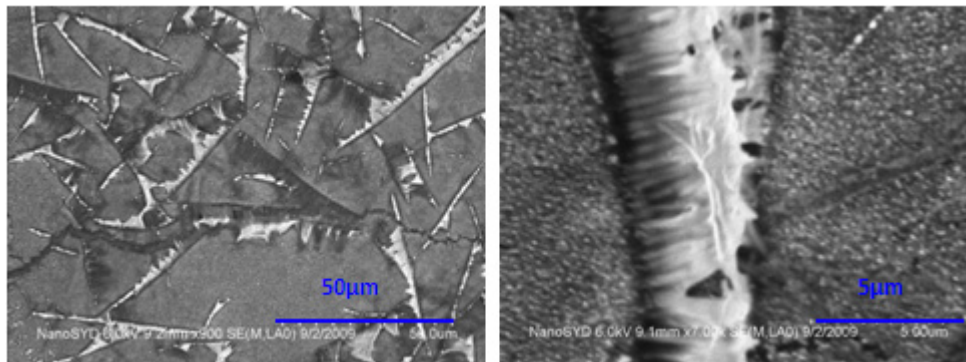


Abb. 4.1. 35 SEM-Aufnahmen der in Alumina-Templat gewachsenen Nanofasern des T2P2.

Noch ein weiteres Thiophenderivat wurde diesbezüglich untersucht. Das symmetrische PT2P konnte ebenfalls in THF gelöst werden. Die Konzentration der gesättigten Lösung betrug 15 mg/ml. Doch hier wurden nun tatsächlich keine Fasern erhalten, sondern lediglich kristalline Strukturen auf der Oberfläche. Das bedeutet also, dass keine oder nur unzureichende Diffusion in die Poren stattgefunden hat.

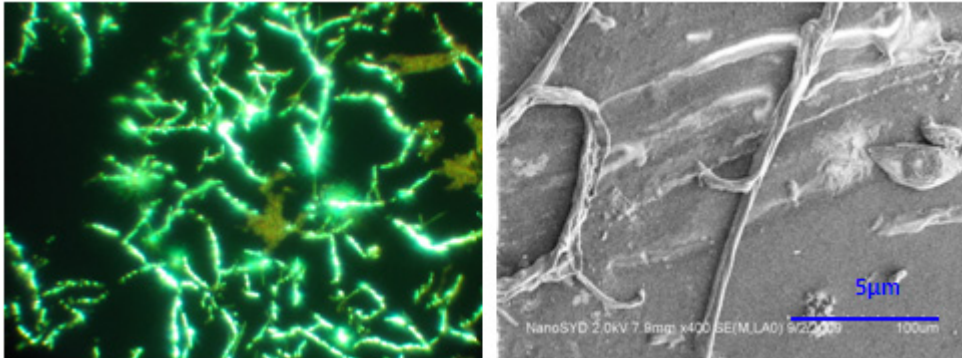
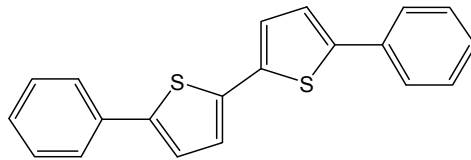


Abb. 4.1. 36 links: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) der in Alumina-Templat gewachsenen Nanofasern des PT2P in Alumina-Templat, Konzentration: 15 mg/ml THF, $288 \times 216 \mu\text{m}^2$, rechts: SEM-Aufnahme der Aggregate des PT2P.

Bei Betrachtung der zugehörigen Emissionsspektren fällt das auf, was auch in den Fluoreszenzbildern schon deutlich wird. Das PT2P ist wesentlich weiter rotverschoben als das T2P2, wodurch die Fluoreszenz der Aggregate ein sehr helles grün annimmt, während das andere dunkelgrün luminesziert. Wie bei den Spektren in Lösung kann auch dieser Befund mit der Lage der Thiophen- und Phenylringe welche wir bereits in Kapitel 3.7.2 diskutierten, erklärt werden^[95].

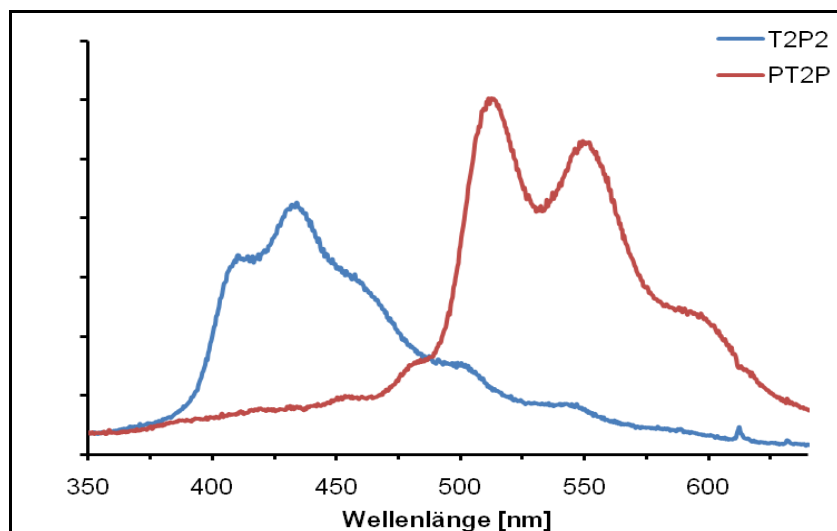


Abb. 4.1. 37 Fluoreszenzspektren nach Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ der Aggregate von T2P2 und PT2P in Alumina-Templaten.

Molekül	T2P2	PT2P	α -4T
Emissionsmaximum [nm]	429	510	512 ^[115]

Tabelle 4.1. 4 Emissionsmaxima der Verbindungen T2P2 und PT2P nach Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$.

Die Carbazole sind eine weitere Verbindungsklasse, die für diese Art der Aggregatbildung interessant sein könnte. Das unfunktionalierte Carbp4 konnte zuvor von uns aus einer DMSO-Lösung zu Nanoaggregaten kristallisiert werden (Abb. 4.1. 38).

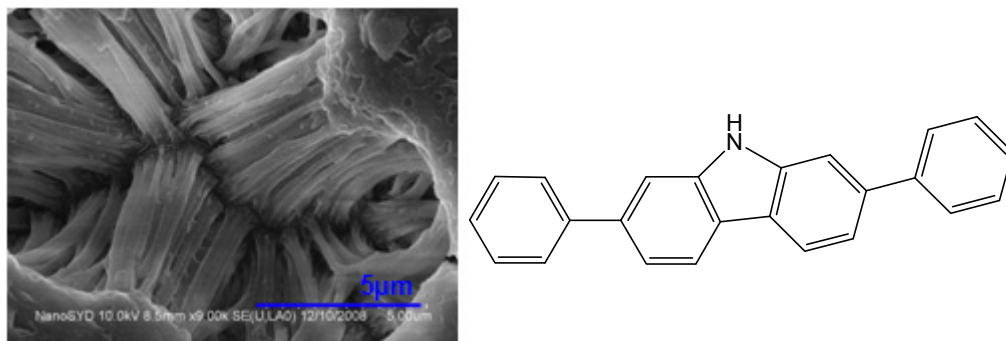


Abb. 4.1. 38 In Alumina-Templat gewachsene Nanofasern des Carbp4 aus DMSO-Lösung.

Daher wussten wir, dass diese Verbindungsklasse generell zu Faserwachstum aus Lösung befähigt ist. Dies soll folgend näher untersucht werden. Zunächst wurde ein weiterer Versuch der Aggregatbildung aus einer Lösung des Carbp4 durchgeführt, diesmal allerdings soll THF-Lösung verwendet werden. Die Bilder in Abb. 4.1. 39 zeigen zwei Arten von Strukturen. Links sind überwiegend auf der Oberfläche befindliche kristalline Strukturen zu erkennen, wobei an einigen Stellen neben bzw. unter diesen auch einzelne Fasern zu erkennen sind (Markierung). Rechts im Bild sind dagegen eindeutig gebündelte Fasern zu erkennen, die mit Hilfe von SEM-Aufnahmen genauer erkennbar werden. Die Fasern liegen größtenteils auf der Gold-Oberfläche, sind also nicht stabil genug, um stehen zu bleiben.

Damit konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Fasern nicht von einem einzigen Lösungsmittel abhängt, sondern sowohl aus DMSO als auch aus THF möglich ist.

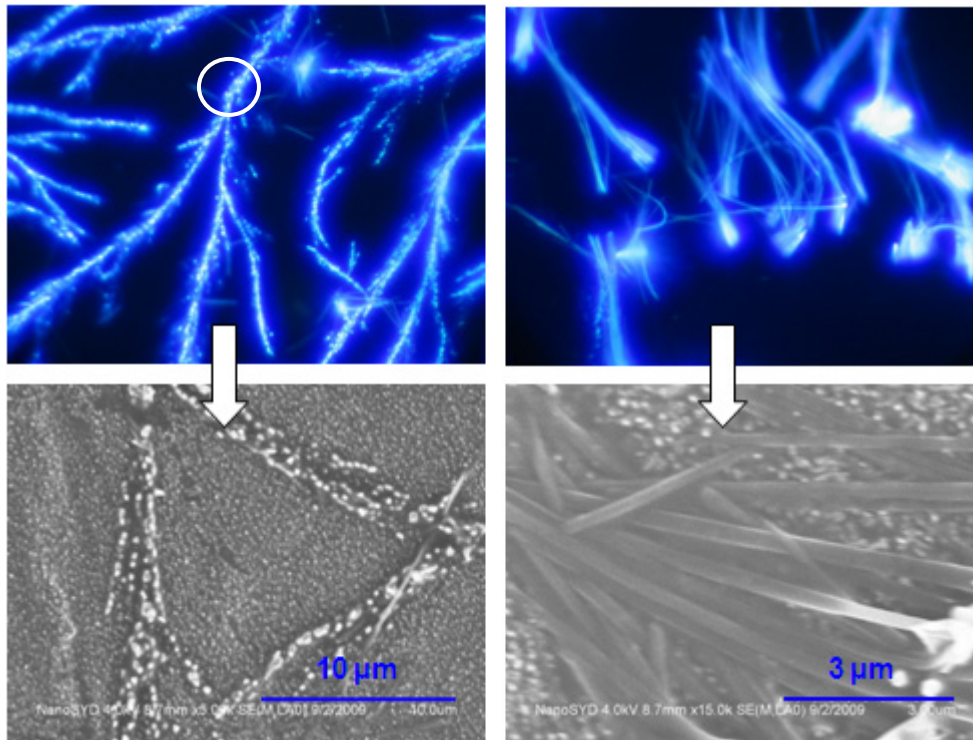


Abb. 4.1. 39 oben: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von Carbp4 in Alumina-Templat, links: $288 \times 216 \mu\text{m}^2$, rechts: $115 \times 86 \mu\text{m}^2$. Unten: SEM-Aufnahmen der in Alumina-Templat gewachsene Nanofasern des Carbp4; Konzentration: 3.5 mg/ml THF.

Wir haben folgend vier unterschiedlich funktionalisierte Carbazole auf ihr Wachstum in Alumina-Templaten untersucht, beginnen wir mit dem chlorierten ClCarbp4.

Da sich THF als Lösungsmittel bisher bewährt hat, wollten wir es auch hier einsetzen und erreichten eine Konzentration von 6 mg/ml. Das Ergebnis ist in Abb. 4.1. 40 zu sehen.

Es haben sich grelle, blau-fluoreszierende Aggregate gebildet. Die Struktur ähnelt mit ihrem kammartigen Aussehen denen des T2P2 (Abb. 4.1. 34). Dies belegen auch die SEM-Aufnahmen, welche auch hier zur genaueren Aufklärung angefertigt wurden. Anhand der Größenskala in den Aufnahmen lässt sich eine Faserlänge von ca. 4-5 μm ermitteln.

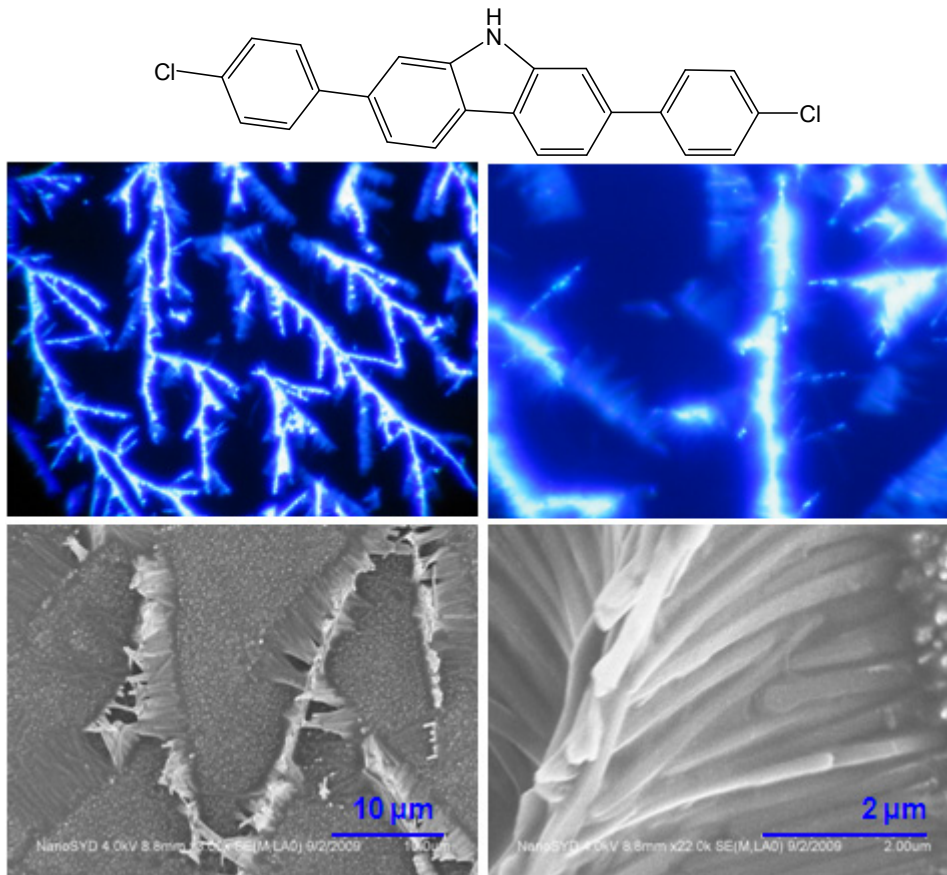


Abb. 4.1. 40 oben: fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von ClCarbP4 in Alumina-Templat, links: $288 \times 216 \mu\text{m}^2$, rechts: $115 \times 86 \mu\text{m}^2$. Konzentration: 6 mg/ml THF. Unten: SEM-Aufnahmen der in Alumina-Templat gewachsenen Nanofasern des ClCarbP4.

Es folgt die Anwendung dieser Methode auf das mit Cyanogruppen funktionalisierte Carbazol CNCarbP4. Die Konzentration betrug wieder ca. 6 mg/ml THF. Hier konnten abermals gute Ergebnisse erzielt werden. In Abb. 4.1. 41 links sind deutlich Fasern zu erkennen, die eine hellblaue Fluoreszenz zeigen. Sie stehen teils in „Büscheln“ zusammen, welche als helle Flecken sichtbar sind, teils liegen sie vereinzelt auf der Oberfläche. In der rechten SEM-Abbildung sind zwei auf der Oberfläche liegende einzelne Fasern erkennbar, welche eine Mindestlänge von 10 μm aufweisen.

Auch dieses mit zwei Cyanogruppen funktionalisierte Carbazol liefert mit der hier angewandten Templat-Methode zufriedenstellende Ergebnisse.

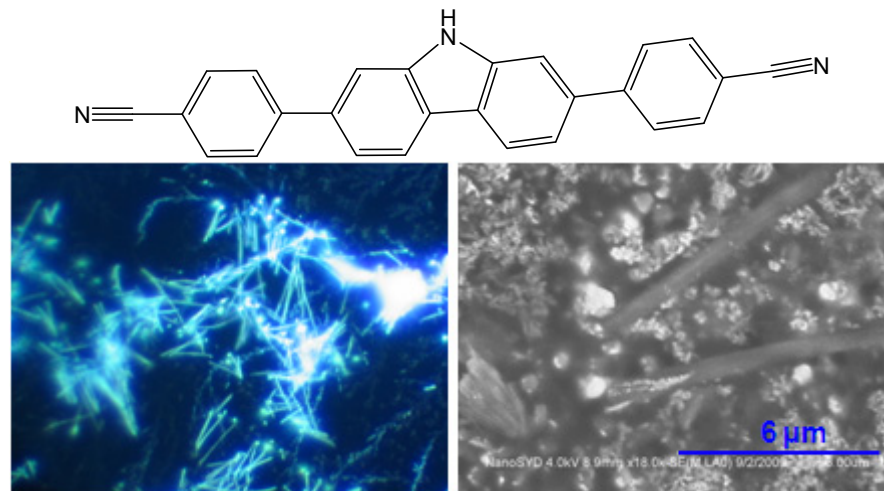


Abb. 4.1. 41 links: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von CNCarbP4 in Alumina-Templat, $115 \times 86 \mu\text{m}^2$. Konzentration: 6 mg/ml THF. rechts: SEM-Aufnahme der in Alumina-Templat gewachsenen Nanoaggregate des CNCarbP4.

Das Wachstumsverhalten des methylierten Carbazols CarbMeP4 auf Muscovit-Glimmer wurde im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Vermutlich aufgrund der zu Verzweigung führenden Methylgruppe konnten keine Fasern, sondern nur Inseln gebildet werden. Da in der hier angewandten Methode die Art der Struktur durch das Templat vorgegeben ist, besteht die Gefahr der Inselbildung hier nicht. Bei den Lösungsversuchen konnte eine Konzentration von 30 mg/ml THF erreicht werden, eine im Vergleich zu den bisherigen Versuchen überdurchschnittlich gute Löslichkeit und eine weitere gute Voraussetzung für ein positives Resultat.

In der Tat sind nach Entfernen des Templats mittels 2M NaOH fast flächendeckend strahlend blaue Nanofasern entstanden. Die hohe Dichte der Fasern ist sicherlich durch die hohe Konzentration der Lösung im Gegensatz zu allen bisher betrachteten Verbindungen zu erklären. In Abb. 4.1. 42 sind auch hier wieder gebündelte Fasern zu erkennen, von den einige aufrecht auf der Oberfläche stehen, andere wiederum kippen zur Seite. Um die Dimensionen der gebildeten Fasern besser zuordnen zu können, wurden wieder SEM-Aufnahmen zur Hilfe genommen.

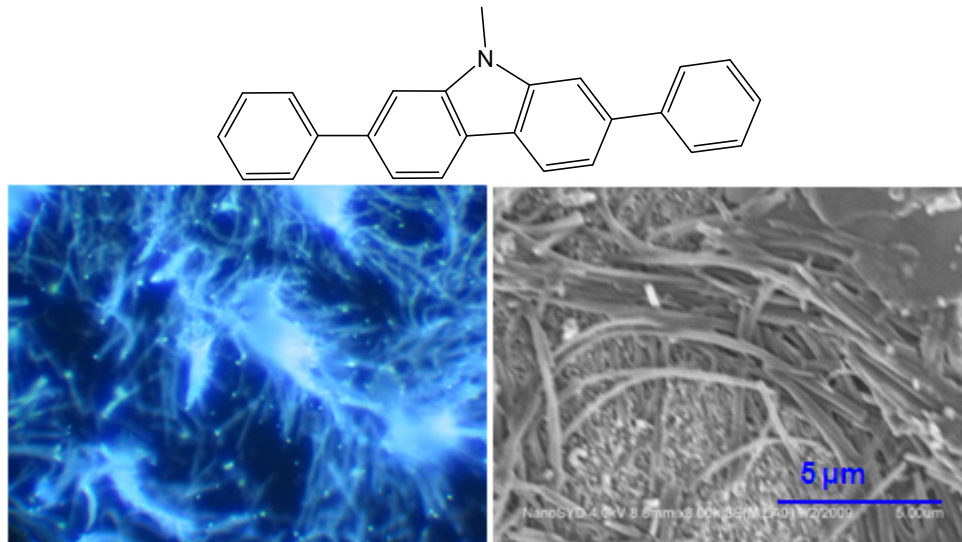


Abb. 4.1. 42 links: fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) der in Alumina-Templat gewachsenen Nanofasern des CarbMeP4, Größe: $58 \times 43 \mu\text{m}^2$. Konzentration: 30 mg/ml THF. rechts: SEM-Aufnahme der Fasern des CarbMeP4.

Die Bilder zeigen sehr schön die umgekippten Fasern, welche Längen von immerhin ca. $11 \mu\text{m}$ erreichen. Damit erzielen wir das bisher beste Ergebnis bei der Bildung von Nanofasern in Alumina-Templaten. Die überdurchschnittlich hohe Konzentration der hier eingesetzten Lösung wird hier wahrscheinlich der ausschlaggebende Faktor sein.

In der unten stehenden Tabelle sind die Maxima der Emissionsspektren der Aggregate aufgeführt. Zum Vergleich ist außerdem das Spektrum des p4P gezeigt. Sofort fällt auf, dass alle Spektren der Carbazole weiter rotverschoben sind als das Spektrum des p4P. Dies lässt sich recht einfach durch die Erhöhung der Elektronendichte erklären, welche durch die NH-Funktion der Carbazole zustande kommt. Die Abfolge der einzelnen Carbazole ist schlüssig nachzuvollziehen. Das Spektrum des unfunktionalisierten CarbP4 liegt von allen aufgeführten am weitesten im blauen Spektralbereich. Dann folgt das chloresubstituierte ClCarbP4. Dieses ist also von allen funktionalisierten am wenigsten rotverschoben, was durch den neben dem +M-Effekt der Chloratome starke -I-Effekt verursacht wird. Das CNCarbP4 folgt als nächstes und mit einigem Abstand bildet das am Stickstoff methylierte CarbMeP4 den Schluss. Der +I-Effekt der CH_3 -Gruppe wirkt an dieser Position besonders effektiv, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms noch besser mit dem Ringsystem in Konjugation treten kann.

4. Funktionsanalyse

Molekül	p4P	CarbP4	CNCarbP4	ClCarbP4	CarbMeP4
Emissionsmaximum [nm]	386^[32]	400	427	416	451

Tabelle 4.1. 5 Emissionsmaxima der Nanofasern der Carbazole nach Anregung mit $\lambda_{exc} = 325$ nm.

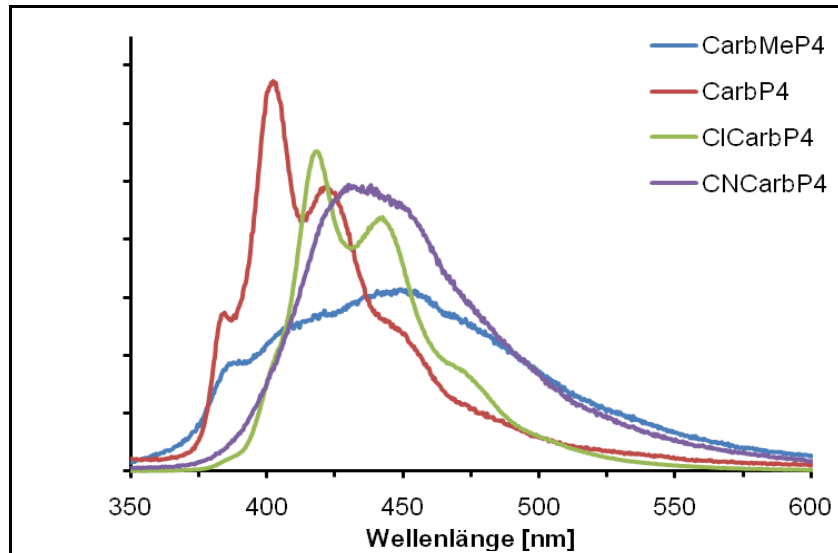


Abb. 4. 1. 43 Emissionsspektren der Nanofasern der Carbazole in Alumina-Templaten nach Anregung mit $\lambda_{exc} = 325$ nm.

4.3 Nichtlineare optische Eigenschaften

Neben den im vorherigen Kapitel diskutierten vielfältigen linearen optischen Eigenschaften soll nun eine weitere Besonderheit in Augenschein genommen werden. Unter bestimmten Bedingungen zeigen die durch Sublimation auf Muscovit-Glimmer entstandenen Aggregate eine interessante nichtlineare Eigenschaft, die Frequenzverdopplung.

Die Erzeugung einer zweiten Harmonischen (Second Harmonic Generation, SHG) durch nichtlineare Materialien dient in der Physik zur Verdopplung der Frequenz von Lasern. Auf ein solches Material wird das Licht eines Lasers mit einer bestimmten Frequenz eingestrahlt. Wirkt dieses als sog. Frequenzverdoppler, wird Licht sowohl mit der eingestrahnten als auch mit doppelter Frequenz in gleicher Richtung wieder ausgestrahlt (Abb. 4.3. 1).

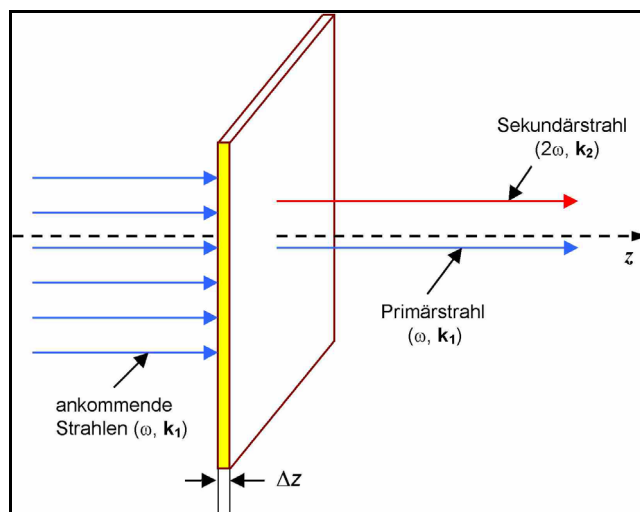


Abb. 4.3. 1 Schematische Ansicht der Frequenzverdopplung^[116]

Die physikalischen Grundlagen sollen folgend kurz erläutert werden. Normalerweise beschreibt die durch ein äußeres elektromagnetisches Feld induzierte Polarisation die optische Resonanz eines Mediums. Bei Vorliegen eines linearen optischen Mediums ist die Polarisation P als linear zum elektrischen Feld E zu beschreiben.

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (4.3.1)$$

Die Suszeptibilitätstensor χ ist dabei ein fester Materialparameter.

Bei einem nichtlinearen optischen Medium beschreibt der Parameter χ die nichtlineare Suszeptibilität, welche je nach Stärke der Auslenkung, also der Nichtlinearität variiert. Die Funktion χ ist nun von dem elektromagnetischen Feld E abhängig. Die induzierte Polarisation kann als Expansion des elektrischen Feldes beschrieben werden.

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \\ &= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots\end{aligned}\quad (4.3.2)$$

$\chi^{(n)}$ ist hierbei die Suszeptibilität n -ter Ordnung.

Wird nun Licht auf ein nichtlineares Medium eingestrahlt, besitzt das wieder ausgestrahlte Licht nicht nur die ursprüngliche Frequenz, sondern auch die doppelte (SHG), dreifache (Third harmonic generation, THG), vierfache Frequenz usw. Aufgrund der abnehmenden Intensität mit zunehmender Vervielfachung sind in der Anwendung jedoch nur die SHG und zum Teil die THG von Bedeutung.

Um eine SHG zu erzeugen, darf das Material außerdem nicht zentrosymmetrisch sein. Ist dies der Fall, führt dies zu unterschiedlich starker Auslenkung an der dann vorhandenen Symmetrieebene, was ausschließlich ungerade Vervielfachung der Frequenz zur Folge hat, also z.B. THG.

Zur Frequenzverdopplung werden heute anorganische Kristalle wie z.B. Beta-Bariumborat (BBO) oder Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) eingesetzt, die explizit für diesen Zweck gezüchtet werden. Aber auch sowohl in bzw. an anorganischen Nanodrähten (z.B. Gold^[117], GaN^[118], ZnO^[119, 120]) als auch an der Schicht zwischen organischen Nanofasern und Oberfläche konnte schon Frequenzverdopplung beobachtet werden^[21, 121].

Einige der Tetraphenylene, mit denen wir uns im Zuge dieser Arbeit bzw. der vorangegangenen Diplomarbeit beschäftigt haben, besitzen die notwendigen Voraussetzungen, um als Frequenzverdoppler zu fungieren. Sie sind unsymmetrisch und somit zu nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung befähigt. Sind die Moleküle in den entstehenden kristallinen Strukturen Kopf-Schwanz verknüpft, entsteht die notwendige Nicht-zentrosymmetrische Anordnung und es kann durch Anregung mit einem gepulsten Femtosekunden

Laser aus dem nahen Infrarot (NIR) die Anregung eines SH-Signals hervorgerufen werden. Diese Fähigkeit hängt stark von der Hyperpolarisierbarkeit der jeweiligen Verbindung ab, welche laut Berechnungen wiederum in direktem Zusammenhang mit der Art der funktionellen Gruppen steht^[25, 26].

Die SH-Intensität hängt jedoch nicht allein von der Suszeptibilität zweiter Ordnung, also der Nichtlinearität der kristallinen Struktur in den Nanofasern ab. Zusätzlich steht diese außerdem auch hier wieder in direktem Zusammenhang mit der Morphologie der Fasern, die durch Variation der Bedingungen (Temperatur, Bedeckungsgrad) bei Aufdampfen der Substanzen zwar verändert werden kann, doch ist die Kontrolle über diese Variablen nur begrenzt (siehe Diskussion 4.1 Bildung von Nanoaggregaten)^[23, 122].

In ersten Messungen konnten zum einen einige zweifach unsymmetrisch *para*-funktionalisierte Tetraphenylene^[27] und zum anderen auch die Nanofasern der mit Chlor, Methoxygruppe, Dimethylaminogruppe und Cyanogruppe monofunktionalisierten Tetraphenylene als Frequenzverdoppler identifiziert werden^[31, 122], wobei das CNHP4 das mit Abstand stärkste Signal erzeugte. Es konnte aber bis dahin lediglich ein Trend, jedoch keine absoluten Messwerte festgestellt werden.

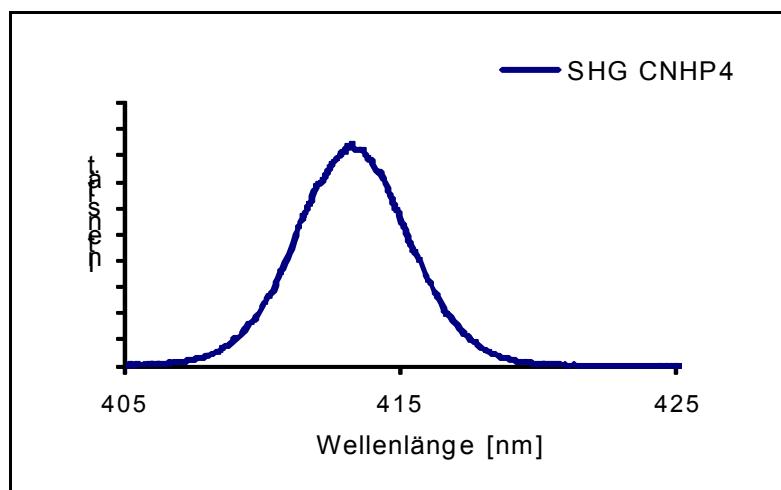


Abb. 4.3. 2 SH-Signal der Nanofasern von CNHP4 auf Glimmer nach Anregung mit Femtosekunden Laserpulsen bei 826 nm^[27].

Die von *Brewer* durchgeführten Messungen sind nicht trivial, da es sich als schwierig gestaltet, absolute Messwerte zu erhalten, denn mit der Morphologie der

Aggregate schwankt auch die SH Aktivität, wie mit Hilfe von AFM-Aufnahmen bestätigt werden konnte^[123].

Um trotzdem genauere Aussagen treffen zu können, entschied man sich bei den Messungen für eine relative Methode, bei der ein Quarzkristall als Standard eingesetzt wurde^[122]. Auf diese Weise konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die SH-Intensität proportional zum Quadrat der Höhe der Nanofasern verläuft und die Messungen konnten bedenkenlos durchgeführt werden. Die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung χ^2 wurde als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge aufgenommen.

Bei der Durchführung der Messungen wurde die Wellenlänge des Laserlichts variiert, denn auch diese beeinflusst die Stärke des SH-Signals. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Neben den vier monofunktionalisierten Tetraphenylenen ist außerdem der Wert der SHG eines KDP-Kristalls vergleichend aufgeführt^[122].

Verbindung	χ^2 [pm/V]
ClHP4	0.24 ± 0.12
MOHP4	0.46 ± 0.13
NMeHP4	0.80 ± 0.29
CNHP4	2.23 ± 0.02
<i>KPD</i>	0.78 ± 0.17
Z-Quarz	0.62 ± 0.01

Tabelle 4.3. 1 SHG-Stärke der monofunktionalisierten Tetraphenylene sowie eines KDP-Kristalls und dem verwendeten Z-Quarz bei einer Anregungswellenlänge von 820 nm^[122, 123].

Die Funktionalisierung mit Chlor erbringt die niedrigste Intensität. Die Verknüpfung des Tetraphenylens mit einer Methoxygruppe (MOHP4) führt immerhin zu der Verdopplung des Wertes im Vergleich zum ClHP4. Dann folgt mit einigem Abstand

das mit einer Dimethylaminogruppe funktionalisierte NMeHP4. Hier wird erstmals ein Wert erreicht, der dem des KDP-Kristalls gleicht.

Ein jedoch herausragendes Ergebnis konnte mit der Verbindung CNHP4 erzielt werden. Hier konnte erstmals ein Wert erreicht werden, welcher den des standardmäßig für die Frequenzverdopplung eingesetzten KDP-Kristall um fast das Dreifache übertrifft^[123].

Neben den monofunktionalisierten Tetraphenylenen wurden außerdem einige der unsymmetrisch funktionalisierten Tetraphenylene^[27, 32] auf ihre Eigenschaft als Frequenzverdoppler untersucht^[122, 123]. Die gemessenen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Zum Vergleich sind hier wieder der KDP- und der Quarzkristall aufgeführt.

Verbindung	χ^2 [pm/V]
MOCNP4	0.71 ± 0.13
MONHP4	0.30 ± 0.13
MOCLP4	0.25 ± 0.08
<i>KPD</i>	0.78 ± 0.17
Z-Quarz	0.62 ± 0.01

Tabelle 4.3. 2 SHG-Stärke der monofunktionalisierten Tetraphenylene sowie eines KDP-Kristalls und dem verwendeten Z-Quarz bei einer Anregungswellenlänge von 820 nm^[122, 123].

Alle hier aufgelisteten Tetraphenylene tragen auf einer Seite eine Methoxygruppe. Die mit Chlor funktionalisierte Verbindung MOCLP4 erbringt hier die niedrigste Intensität. Zum gleichen Ergebnis kamen wir auch bei dem monofunktionalisierten CIHP4 (Tabelle 4.3. 1). Es folgt die in der zweiten para-Position mit einer Aminogruppe funktionalisierte Verbindung MONHP4. Dieser Wert liegt nur unwesentlich über dem des MOCIP4.

Als herausragend stellte sich auch bei diesen zweifach substituierten Tetraphenylenen die Einführung einer Cyanogruppe heraus, die in Kombination

mit der Methoxygruppe zwar lange nicht an den Wert des CNHP4 heran reicht, doch erlangt dieser zumindest annähernd den Wert des KDP-Kristalls.

4.4 Naphthylthiophene in organisch lichtemittierenden Feldeffekttransistoren (OLEFET)

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die hergestellten Nanoaggregate auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Eine weitere und bereits hinlänglich bekannte Anwendung von Bausteinen, die oftmals Thiopheneinheiten beinhalten, ist der Einsatz solcher organischen Halbleiter in Organischen Feldeffekttransistoren (OFET's). Nachdem 1989 erstmalig über Thiophene für diesen Einsatz berichtet wurde^[124], folgten bald weitere Ansätze, in denen die Thiophene mit unterschiedlichen Gruppen, wie z.B. Alkylgruppen^[125] versehen wurde, um sie gegen äußere Einflüsse, wie Oxidation oder Polymerisierung resistenter zu machen.

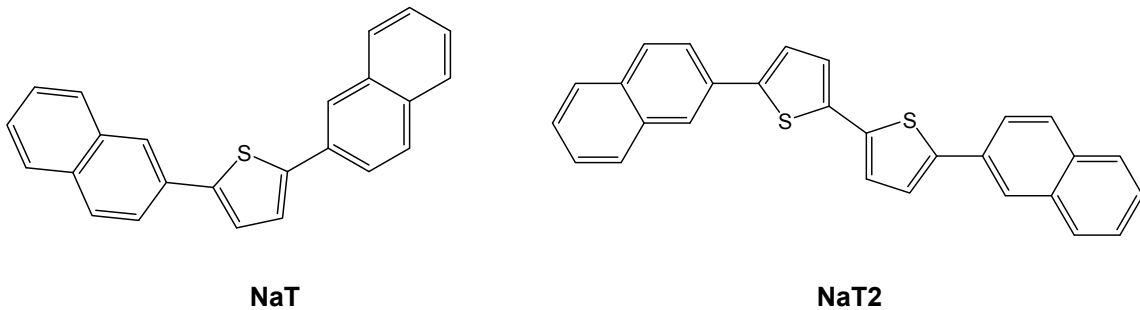
In den letzten Jahren etabliert sich zunehmend der Einsatz von aromatischen Endgruppen in Oligothiophenen, wie z.B. Biphenyle oder Acene.^[33, 105, 126] Sogenannte Naphthothiophene fanden beispielsweise bei *Mamada* Anwendung als OFET^[34].

Die Forschung auf einem weiteren Gebiet, auf dem man sich mit den organic light emitting field effect transistor's (OLEFET's) beschäftigt, beinhaltet wie der Name schon sagt, außerdem die Untersuchung des im Feldeffekttransistor eingesetzten halbleitenden Materials auf lichtemittierende Eigenschaften. So können die Halbleitereigenschaften von organischen Materialien in Kombination mit der Emission von Licht im Detail betrachtet werden.

In einem solchen unipolaren Transistor erfolgt der Stromfluss in einem p-dotierten, halbleitenden Kanal (*channel*), welcher die sogenannten Drain- und Source-Elektroden miteinander verbindet. Durch Anlegen einer Spannung an einer dritten Elektrode, der sogenannten „Gate-Elektrode“, wird der Stromfluss geregelt. Wenn man mit Gleichspannung arbeitet, können entweder nur Elektronen oder nur Löcher in das halbleitende Material injiziert werden, wodurch die Lichtemission limitiert wird.

Yamao et al.^[127] stellten einen auf Wechselfspannung basierenden Feldeffekttransistor mit dem Phenylthiophenoligomer BPT1 als organischen Halbleiter her. Durch Anlegen einer Wechselfspannung mit unterschiedlicher Frequenz am „Gate“-Kontakt war die simultane Injizierung von Löchern und Elektronen in der Frequenz der Wechselfspannung in das organische Material möglich, was letztlich zu einer verstärkten Emission von Licht im Kanal zwischen den Elektroden führte.

Analog zu diesem Prinzip präparierte X. Liu einen Feldeffekttransistor, der mit den in dieser Arbeit synthetisierten Naphthenthienoligomeren NaT und NaT2 als halbleitendes Material betrieben werden soll.



Der Aufbau eines solchen OLEFET's ist in Abb. 4.4. 1 schematisch gezeigt. Die Drain und Source-Elektroden wurden aus einer Ti/Au-Legierung gefertigt, diese wurden in eine Isolationsschicht aus SiO₂ (rot) eingebettet. Die Gate-Elektrode, ebenfalls aus Ti/Au bestehend, steht in direktem Kontakt mit der untersten n-dotierten Siliconschicht (violett). Ein so aufgebautes System bezeichnet man auch als bottom gate/bottom contact (BG/BC) OLEFET. Eine 52 nm dicke Schicht des NaT bzw. NaT2 wurde anschließend durch Sublimation auf das Substrat aufgebracht (grün).

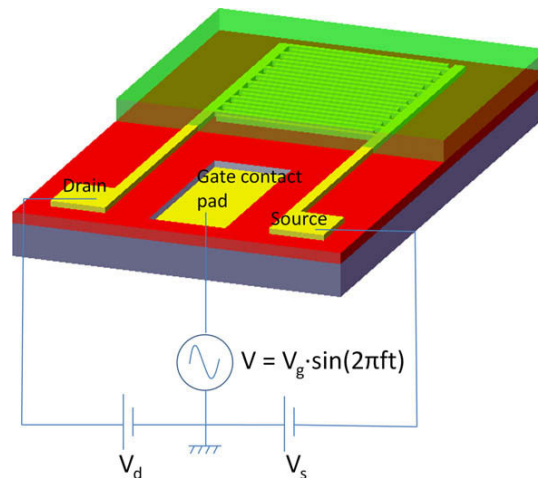


Abb. 4.4. 1 Schematischer Aufbau des elektrischen Kreislaufs in einem OLEFET^[128].

Bei Anlegen einer sinusförmig verlaufenden Wechselspannung an der Gate-Elektrode wird für das NaT grün-blaue Elektrolumineszenz und für das NaT2 gelbe Elektrolumineszenz beobachtet (Abb. 4.4. 2).

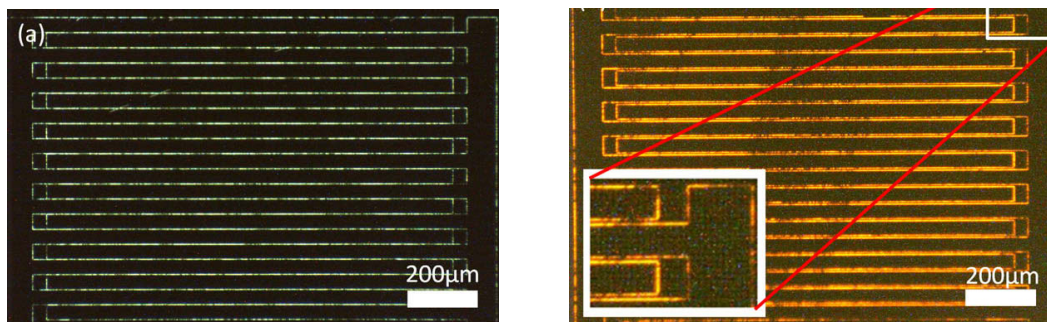


Abb. 4.4. 2 optische Mikroskopaufnahmen der Elektrolumineszenz eines 52 nm dünnen Films von NaT (a) und eines 52 nm dünnen Films von NaT2 (b) entstanden durch das Anlegen einer sinusförmigen „AC-Gate“-Spannung^[128].

Schon bei einem Blick auf die Aufnahmen ist erkennbar, dass NaT2 eine deutlich stärkere Elektrolumineszenz zeigt als das NaT. Dies kann durch die unterschiedlich große HOMO-LUMO-Lücke der beiden Verbindungen erklärt werden. Denn diese Lücke ist beim NaT2 kleiner als beim NaT, womit eine erhöhte Trägermobilität einhergeht, welche für die Intensität entscheidend ist.

Die beobachtete Abhängigkeit der Intensität von Spannung und Frequenz ist derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen^[128].

Durch diese ersten Untersuchungen konnte jedoch die Tauglichkeit der Naphthylthiophene als elektrolumineszierendes Material bewiesen werden, womit die Anwendung solcher organischer Verbindungen um einen großen Bereich erweitert wird.

5. Zusammenfassung

Folgende Zielsetzungen waren gegeben:

- Synthese neuer unterschiedlich modifizierter Oligophenylene und -thiophene sowie von Carbazolen und einem Benzobisthiazol.
- Kristallisation der Verbindungen aus Lösung oder durch Sublimation
- Reinigung der Endverbindungen durch Sublimation im Hochvakuum
- Bildung von Nanoaggregaten der synthetisierten Verbindungen durch Sublimation auf Muscovit-Glimmer als Substrat
- Abscheidung von Nanoaggregaten aus Lösung in Alumina-Templaten
- Untersuchung der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der gebildeten Aggregate.
- Untersuchung der Naphthylthiophene auf ihre Eignung zur Elektrolumineszenz

Synthese und Kristallisation

Für die Darstellung der Zielmoleküle konnten unter Anwendung von *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktionen als Schlüsselschritt effiziente und generell anwendbare Syntheserouten entwickelt werden. Auf diese Weise konnten eine Reihe neuer symmetrischer wie unsymmetrischer Tetraphenylene (F5HP4, F10P4, NH2MeHP4, PyrP3 und PBipyP) auf Wegen, die maximal vier Reaktionsstufen beinhalteten, erstmals dargestellt werden. Zudem gelang die Kristallisation der Verbindung F5HP4 und die Aufklärung der Kristallstruktur.

Die Darstellung von Thiophenylphenylenen gelang im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls. Zum Teil konnten die Endverbindungen in einem Schritt und ohne Schwierigkeiten erhalten werden, aber auch die Verbindungen, deren Synthese sich auf dem Weg der *Suzuki*-Kreuzkupplung zunächst als schwierig gestaltete, konnten letztlich durch Variation der verwendeten Katalysatorsysteme erfolgreich dargestellt werden. Auch bei dieser Verbindungsklasse waren jeweils höchstens vier Reaktionsschritte zur Gewinnung notwendig. Im Zuge dessen war es möglich, die funktionellen Gruppen Chlor, Methoxy und Cyano in einige der Moleküle

einzuführen, um eine größere Vielfalt der vier bzw. sechsgliedrigen Grundkörper zu erhalten. So konnten insgesamt sieben dieser Verbindungen entweder erstmals oder nach neuen, verbesserten Versuchsvorschriften erfolgreich synthetisiert werden.

Ein weiteres Ziel bestand in der Synthese von den Naphthylthiophenen, welche z.T. literaturbekannt waren, wobei wir jedoch die Ausbeute durch einen alternativen Syntheseweg signifikant verbessern konnten. Das NaTOMe konnte auf diese Weise zum ersten Mal dargestellt werden.

Sehr gute Ergebnisse konnten auch bei der Synthese von in 2,7-Position funktionalisierten Carbazolen und des Benzobisthiazols erzielt werden. Einige dieser Oligomere konnten kristallisiert und im Anschluss daran mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.

Sublimation

Durch die Verwendung einer für hohe Temperaturen geeigneten UHV-Sublimationsapparatur gelang es, die für die Aggregatbildung eingesetzten Verbindungen zuvor zu sublimieren. Damit gelang es einerseits, die Zielverbindungen von aus Löslichkeitsgründen schwer abtrennbare Verunreinigungen zu befreien, und andererseits, diese durch eine abschließende massenspektrometrische Untersuchung auf ihre Tauglichkeit für die Abscheidung an der Gasphase (evtl. Zersetzung) zu prüfen. So wurde das mit einer benzylichen Aminogruppe funktionalisierte Tetraphenylen NH₂MeHP₄ für die Bildung von Nanostrukturen auf Muscovit-Glimmer ausgeschlossen, da dieses durch Sublimation von einer organischen Verunreinigung nicht zu befreien war, sondern sich nachweisbar zersetzte.

Bildung von Nanoaggregaten

Im Verlauf dieser Arbeit konnten auf zweierlei Weise Nanofasern verschiedener hier synthetisierten Verbindungen hergestellt werden.

Zum einen konnte die Bildung von geordneten Nanostrukturen durch Aufdampfen auf Muscovit-Glimmer von Oligophenylen auf verschiedene Hybridverbindungen ausgedehnt werden. Insgesamt konnten fünf verschiedene Verbindungen aufgedampft und anschließend auf ihre linearen optischen Eigenschaften

untersucht werden. Die Nanoaggregaten des Naphthylthiophens NaT2 stellten sich dabei als besonders interessant heraus, da vier verschiedene Wachstumsrichtungen erkennbar waren. Diese Richtungen konnten daraufhin relativ zum Substrat bestimmt werden.

Auch das Wachstum von Carbazolen auf Glimmer erbrachte neue interessante Ergebnisse. Das CarbP4 bildete parallel angeordnete Fasern, aber es stellte sich heraus, dass die blaue Fluoreszenz unter UV-Bestrahlung sehr stark abnahm. Die Einführung einer Methylgruppe an die unsubstituierte NH-Funktion des CarbMeP4 erbrachte leider keine sichtbare Verbesserung der besagten Problematik. Das beste Ergebnis erbrachte hier das Carbazol CarbP6, welches sehr schöne blau fluoreszierende Fasern bildet, die sich deutlich unempfindlicher gegenüber einer UV-Licht induzierten Zersetzung zeigten als die anderen untersuchten Carbazole. So konnte zumindest die NH-Funktion als Grund für die übermäßige UV-Licht-Empfindlichkeit ausgeschlossen werden.

Mit den auf Glimmer entstandenen Nanofasern des CNHP4 konnte ein herausragendes Ergebnis bezüglich einer nichtlinearen optischen Eigenschaft erzielt werden. Die Fasern agieren als Frequenzverdoppler und erreichten dabei einen Wert, der den des häufig als Referenzmaterial verwendeten Kaliumdihydrogenphosphats um fast das Dreifache übertrifft.

Weiterhin konnten in dieser Arbeit erstmals Aggregate aus Hybridmaterialien hergestellt werden. Einige der dargestellten Verbindungen erfüllten die Voraussetzung der Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und bildeten so Nanoaggregate in porösen Alumina-Templaten. Das beste Ergebnis wurde hierbei mit dem methylgeschützten Carbazol CarbMeP4 erzielt. Dort wurden Faserlängen von bis zu 11 μm erreicht.

Eine weitere neue Anwendung unserer Verbindungen besteht in ihrer Funktion als elektrolumineszierendes Material. Das Anlegen einer Wechselspannung an mit den synthetisierten Naphthylthiophenen NaT und NaT2 präparierte organische Feldeffekttransistoren führte in beiden Fällen zur Ausbildung von Fluoreszenz. Damit ist der Einstieg in den Anwendungsbereich der OLEFET's mit Verbindungen dieser Art sehr überzeugend gelungen.

6. Ausblick

Natürlich sind weder die synthetischen noch die anwendungsbezogenen Arbeiten an diesem Punkt ausgeschöpft.

Alle synthetisierten Verbindungen, die in dieser Arbeit nicht auf ihre optischen Eigenschaften untersucht werden konnten, stehen zunächst noch aus.

Besonders interessant wäre beispielsweise das zehnfach mit Fluor symmetrisch substituierte Tetraphenylen F10P4. Leider konnten von dieser Verbindung keine Kristalle erhalten werden. Andernfalls hätte man evtl. eine Vorhersage bezüglich ihrer Anordnung auf Glimmer treffen können. Möglicherweise könnte eine durch die Symmetrie im Molekül versetzte Anordnung der Moleküle zu schöneren und längeren Fasern führen, als dies bei dem unsymmetrischen Molekül F5HP4 der Fall ist.

Sowohl das unsymmetrische Pyridin PyrP3 als auch das symmetrisch aufgebaute Bipyridin PBPyP sind außerdem bisher noch nicht untersucht worden. Das PyrP3 kommt dabei ausschließlich für das Aufdampfen auf Glimmer in Frage, da die Löslichkeit wie auch in den meisten Fällen der funktionalisierten Tetraphenylene nur unzureichend ist. Das PBPyP dagegen zeigt eine etwas bessere Löslichkeit. Hier wäre der Versuch der Faserbildung in Alumina-Templaten vermutlich vielversprechend.

Weiterhin sind auch noch nicht alle Thiophenphenylene, ob funktionalisiert oder nicht, auf ihre Aufwachseigenschaften überprüft worden. Die mit Chlor substituierte Verbindung CIBPT2 konnte erfolgreich auf Glimmer aufgedampft werden und zeigte im Vergleich zum unfunktionalisierten Grundkörper sehr abweichende Ergebnisse. Insofern wäre es naheliegend, den identischen mit Methoxygruppen funktionalisierten Grundbaustein ebenfalls auf Glimmer aufzubringen, um diesen vergleichend zu betrachten.

Ebenso bleibt auch das Aufdampfen des hier auf neuem Wege dargestellten Benzobisthiazols BTP auf Muscovit-Glimmer bisher offen.

Prinzipiell lässt sich sagen, dass es sinnvoll wäre, alle hier dargestellten Verbindungen auf Glimmer aufzudampfen, um insbesondere den Einfluss der

funktionellen Gruppen (Cl, OMe, CN, F, Br) auf das Faserwachstum zu untersuchen. In den bisherigen Arbeiten, die in der Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von *Prof. Rubahn* durchgeführt wurden, konnte bisher leider keine eindeutige Tendenz festgestellt werden. Umso wichtiger erscheint es, eine möglichst große Anzahl von Verbindungen zu untersuchen, um einen besseren und weitreichenderen Überblick zu erhalten.

Im Zuge dessen lässt natürlich auch die Synthese noch einiges an Möglichkeiten offen. In dieser Arbeit beschränkten wir uns zunächst auf die gerade genannten funktionellen Gruppen in Kombination mit sechs verschiedenen Grundgerüsten.

Natürlich lassen sich ohne Probleme noch weitere neue Bausteine finden, die möglicherweise interessant wären. Die bisherigen Verbindungen lassen jedoch noch jede Menge Raum für Variationen, so dass man sich in naher Zukunft erst einmal auf diese konzentrieren sollte, um hier wie schon gesagt, einen besseren Überblick zu gewinnen.

Sowohl einige Thiophenylphenylene als auch insbesondere verschiedene Carbazole eignen sich hervorragend für die Bildung von Nanofasern aus Lösung, so dass auch hier ausreichend Vakanz für weitere Synthesen und anschließende Untersuchungen auf lineare und nichtlineare Eigenschaften besteht. Um das Wachstum der Fasern in den Alumina-Templaten zu verbessern, könnte man versuchen, den Vorgang des Auftropfens der Lösung auf das Templat häufiger zu wiederholen, um die Menge der Substanz und somit die Länge der sich bildenden Fasern zu erhöhen. Um den manchmal vorhandenen Überschuss an Substanz auf den Templaten zu entfernen, gibt es die Möglichkeit, die Oberfläche des Templats kurz vor dessen Entfernen mit einem feinen Sandpapier abzuschleifen. Auf diese Weise sollten die Nanofasern zukünftig von Substanzüberresten befreit werden können.

Neben der Bildung von Nanofasern ist natürlich auch weiterhin deren mögliche Anwendung als Frequenzverdoppler von großer Bedeutung. Insbesondere tritt diese bei unsymmetrischen Bausteinen auf, deshalb könnten z.B. die Fasern des pentafluorierten Tetraphenylens F5HP4 diesbezüglich interessant sein. Ebenso wäre hierfür das mit einem Pyridinring versehene Terphenylen PyrP3 ein potentiell erfolgreicher Kandidat.

Weiterhin ist auch die hier erstmals untersuchte Eigenschaft der Naphthylthiophene als Bestandteil eines OLEFET eine äußerst interessante Entdeckung. Es konnte festgestellt werden, dass der Baustein NaT2 bei Anlegen einer Spannung eine deutlich stärkere Fluoreszenz zeigt, als das NaT. Begründet wird dies durch die kleinere HOMO-LUMO-Lücke des NaT2. Aufgrund dessen ist es naheliegend, als nächstes den in dieser Arbeit hergestellten Baustein NaT3 zu untersuchen, der demnach ein noch besseres Ergebnis erbringen sollte. Natürlich sind auch die mit einer Methoxy-Gruppe funktionalisierten Naphthylthiophene OMeNaT und OMeNaT2 für diese Anwendung interessant.

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Angaben

NMR-Spektroskopie

Alle aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden entweder mit einem *Avance 300* (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz), einem *DPX 400* (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz) oder einem *DMX 500* (^1H : 500.1 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz) der Firma *Bruker* (Universität Bonn) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ in der ppm-Skala wurden relativ zu den ^1H -Signalen des restlichen nicht deuterierten Lösungsmittels bzw. relativ zu den ^{13}C -Signalen des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard angegeben.

In den meisten Fällen erfolgte die Zuordnung der Signale mit Hilfe von ^1H - ^1H -COSY (correlated spectroscopy) und ^{13}C - ^1H -korrelierten HMQC-Spektren (heteronuclear multiple quantum correlation) sowie HMBC-Spektren (heteronuclear multiple bond connectivities).

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *1D WinNMR* und *2D WinNMR* von *Bruker* sowie mit dem Freeware-Programm *SpinWorks 2.5*.

Massenspektrometrie

Alle EI-Massenspektren wurden mit dem Gerät *MS-50* der Firma *A. E. I.* aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen der UV/Vis-Spektren wurden an einem *Specord 200* der Firma *Analytik Jena* durchgeführt. Bei den Messungen wurden Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit Schichtdicken von 1 cm verwendet. Für die Auswertung der Spektren stand das Programm *WinASPECT (Version 1.7.2.0)* von *analytik jena* zur Verfügung.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die in Lösung aufgenommenen Fluoreszenzspektren wurden an einem *Horiba Jobin YVON FluoroMax-4* Spektrometer in einer 1 cm Quartzküvette aufgenommen.

Die Fluoreszenzspektren der Nanoaggregate wurden mit Hilfe eines HeCd-Laser bei 325 nm cw (continuous wave) und einem CCD-Spektrometer aufgenommen.

Elementaranalysen

Die CHN-Elementaranalysen mit dem Gerät *Vario EL* der Firma *Heraeus* durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Reaktionsverläufe und der Verlauf säulenchromatographischer Trennungen wurden mit DC-Folien der Firma *Merck* verfolgt. Die Detektion der Substanzen erfolgte in einer UV-Kammer bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen ($\lambda = 254$ nm, $\lambda = 366$ nm).

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte an Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm oder 0.063-0.200 mm) der Firmen *Merck* oder *Geduan*. Die jeweiligen Laufmittelgemische sind angegeben.

Fluoreszenzmikroskopie

Für die Aufnahme der fluoreszenzmikroskopischen Bilder wurde ein *Nikon eclipse* Mikroskop verwendet. Das UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) wurde dabei mittels einer Hochdruckquecksilber-Lampe erzeugt.

Atomic force microscopy (AFM)

Für die AFM Untersuchungen wurde ein Gerät des Typs *JPK NanoWizard* im intermittierenden Kontakmodus genutzt.

Scanning electron microscopy (SEM)

Für die SEM Untersuchungen wurde ein Gerät des Typs *FE-SEM S-4800* von Hitachi verwendet.

Aufbereitung von Lösungsmitteln

Die für den Großteil der Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel wurden vorher nach folgenden Standardmethoden getrocknet, destilliert und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter einer Schutzgasatmosphäre aus trockenem Argon gelagert.

THF und **Toluol** wurden mit Natriumdraht und einem Zusatz von Benzophenon unter Rückfluss bis zur Blaufärbung erhitzt und anschließend destilliert. **Methanol** wurde mit 10 g Magnesiumspänen pro Liter versetzt, 12 h unter Rückfluss erhitzt und destilliert. **Dichlormethan** wurde mit Phosphorpentoxid versetzt, 5 h unter Rückfluss erhitzt und dann destilliert. **Triethylamin** wurde mit Calciumhydrid mehrere Stunden erhitzt und destilliert. **DMF** wurde zunächst mit Wasser und Benzol versetzt, um etwaige Verunreinigungen durch azeotrope Destillation zu entfernen. Das feuchte DMF wurde anschließend mit Calciumhydrid versetzt, mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und danach destilliert.

Durchführung von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen und Arbeiten mit luftempfindlichen Metallorganyle oder Verbindungen

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen und alle Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter trockenem Argon in zuvor sorgfältig ausgeheizten oder 24 h bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrten Glasgeräten unter Anwendung von Schlenktechniken durchgeführt.

Nach Literaturangaben synthetisierte Reagenzien

4-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)iodbenzol **2**^[51], 4-Chlor-4'-iodbiphenyl **17**^[27], 4-Methoxy-4'-iodbiphenyl **19**^[27], 4-Cyano-4'-iodbiphenyl **6**^[27], *tert*-Butyl-4-brombenzylcarbamate^[129, 130], 4-(4-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)phenyl)pyridin **4**, 4-(4'-Iodophenyl)pyridin **5**, 5-Phenylpyridin-2-amin **8**, 4,4'-Dibrom-2-nitrobiphenyl^[85], 2,7-Dibrom-9*H*-carbazol **31**^[86] und *tert*-Butyl-2,7-Dibrom-9*H*-carbazol-9-carboxylat^[87], 2,6-Dibrom-benzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazol^[79, 80], 2,6-Diamino-benzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazol^[131], *N,N'*-1,4-Phenylbisthiocarbamid^[77, 132], *tert*-Butyl-2,7-Dibrom-9*H*-carbazol-9-carboxylat **32**^[87], 2,6-Dibrom-benzo[1,2-d:4,5-

d']bisthiazol **28**^[79, 80], 2,6-Diamino-benzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazol^[131], *N,N'*-1,4-Phenylbisthiocarbamid^[77, 132].

Käuflich erworbene Reagenzien

Folgende Verbindungen wurden kommerziell von *ABCR*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *Fluka*, *Lancaster*, *Merck* oder *Sigma-Aldrich* bezogen und wurden, sofern nicht anders angegeben, wie erhalten eingesetzt:

4-Pyridylboronsäurepinakolester **2**, 4-Aminoiodbenzol **1**, Biphenylboronsäure **6**, Phenylboronsäure **9**, 2-Amino-5-iodpyridin **8**, 4-Brombenzylamin **11**, 1,4-Phenyldiboronsäure **2**, 4-Iodbiphenyl **3**, 2,3,4,5,6-Pentafluorphenylboronsäure **7**, 4,4'-Diiodbiphenyl **10**, 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 4-Cyanophenylboronsäure **5**, 4-Methoxyphenylboronsäure **15** bzw. 4-Chlorphenylboronsäure **16**, 2,5-Dibromthiophen **21**, β -Naphthylboronsäure **22**, 2-(6-Methoxynaphthyl)boronsäure **23**, 4,4'-Dibrombiphenyl **29**, Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)-Komplex, 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-diisopropoxybiphenyl, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Dimethylcarbonat, Kaliumphosphat, Trifluoressigsäure, Natriumhydroxid, Natriumthiosulfat, Natriumcarbonat, Di-*tert*-butyldicarbonat, Natriumnitrit, Kaliumiodid, Pinakol, Eisessig, *n*-Buthyllithium, Trimethylborat, 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen (dppf), Bis(pinakolato)diboron, Kaliumacetat, Cäsiumfluorid, Kaliumcarbonat, Silber(I)oxid, Celite®, Lithiumchlorid, Zink-Pulver, Tetraethylammoniumiodid.

7.2 Synthese von Edukten zur Darstellung der Tetraphenylene

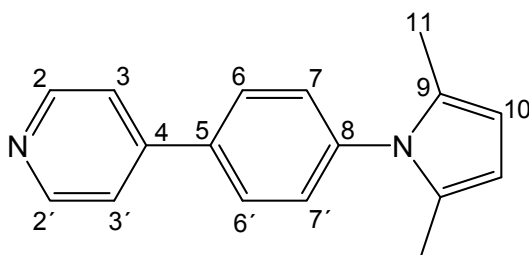
4-(4-(2,5-Dimethyl-1H-pyrrol-1-yl)phenyl)pyridin 4

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Schutzgas 1.47 g (4.95 mmol) *p*-2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrolyl-1-yl)iodbenzol **2**, 1.07 g (5.2 mmol) 4-Pyridinboronsäurepinakolester **2**, 2.23 g (14.85 mmol) Cäsiumfluorid und 171 mg (0.15 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wurde 40 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Petrolether/Essigester 1:1 + 5% Et₃N). Das Produkt wurde als hell-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.1 g entsprechen 89%

Molekulargewicht: C₁₇H₁₆N₂; 248.32 g/mol

R_f-Wert: 0.67 (Laufmittel: PE/EE 1:1+ 5% Et₃N)



¹H-Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz, δ [ppm]):

8.68-8.73 (m, 2H, H-2, H-2'),

7.72-7.75 (m, 2H, H-6, H-6'),

7.54-7.58 (m, 2H, H-3, H-3'),

7.53- 7.58 (m, 2H, H-7, H-7'),

5.94 (s, 2H, H-10),

2.08 (s, 6H, H-11).

^{13}C -Spektrum (CDCl_3 , 75.48 MHz, δ [ppm]):

150.5 (2C, C-2, C-2'), 147.5 (1C, C-4), 139.9 (1C, C-8), 137.5 (1C, C-5),
129.0 (2C, C-7, C-7'), 127.8 (1C, C-6, C-6'), 121.7 (2C, C-3, C-3'), 106.3
(2C, C-10), 25.0 (2C, C-9), 13.2 (2C, C-11).

MS-Daten:

El: m/z (%); 248.1 (M^+ , 100)

HR-El: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2^+$: 248.1313

gefunden: 248.1310

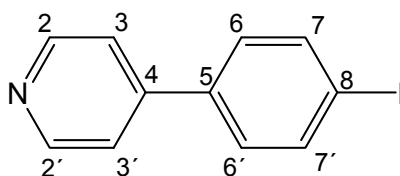
4-(4-Iodphenyl)pyridin 5^[133]

In einem 250 ml- Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wurden 800 mg (3.22 mmol) 4-(4-(2,5-Dimethyl-1H-pyrrol-1-yl)phenyl)pyridin **4** in 30 ml Acetonitril und 30 ml 2N Schwefelsäure gelöst und mit Eis und Natriumchlorid auf -5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 667 mg (9.66 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser gelöst und langsam zugetropft. Nachdem $\frac{1}{2}$ h gerührt wurde, wurden 2.14 g (12.88 mmol) Kaliumiodid in 5 ml Wasser langsam bei ebenfalls -5°C zugetropft. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde 1 h gerührt, kurz auf 60°C erhitzt und weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nun wurde die Reaktionsmischung mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, einer Natriumthiosulfat-Lösung und noch mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 262 mg entsprechen 30%

Molekulargewicht: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{IN}$; 281.09 g/mol

 ^1H -Spektrum (CDCl_3 , 300.13 MHz, δ [ppm]):8.67 (dd, 2H, H-2, H-2', $^3J = 4.50$ Hz, $^4J = 1.62$ Hz)

7.60-7.63 (m, 2H, H-6, H-6')

7.48-7.53 (m, 2H, H-7, H-7')

7.45- 7.48 (m, 2H, H-3, H-3')

 ^{13}C -Spektrum (CDCl_3 , 75.48 MHz, δ [ppm]):

150.0 (2C, C-2, C-2'), 146.8 (1C, C-4), 136.7 (1C, C-8), 132.0 (2C, C-7, C-7'),

128.2 (2C, C-6, C-6'), 123.2 (1C, C-5), 121.0 (2C, C-3, C-3').

MS-Daten:EI: m/z (%); 248.1 (M^+ , 100)HR-EI: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$: 248.1313

gefunden: 248.1234

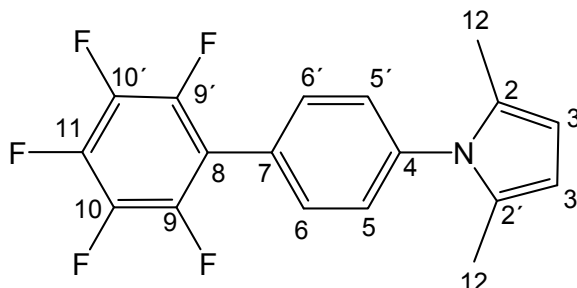
2,5-Dimethyl-1-(2',3',4',5',6'-pentafluorbiphenyl-4-yl)-1H-pyrrol 8

In einem Zweihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 1.5 g (7.08 mmol, 1 Äquiv.) Pentafluorophenylboronsäure **7**, 2.10 g (7.08 mmol, 1 äquiv.), 4-(2,5-Dimethyl-1H-pyrrol-1-yl)-iodbenzol **2**, 1.98 g (8.49 mmol, 1.2 Äquiv.) Silber(I)oxid, 2.15 g (14.16 mmol, 2 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 245 mg (0.21 mmol, 3 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) vorgelegt und der Kolben evakuiert. Nach Fluten mit Argon wurden 100 ml Dimethylformamid hinzugegeben und die Reaktionsmischung 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether:Essigester 5:1).

7. Experimenteller Teil

Ausbeute: 1.82 g entsprechen 76%

Molekulargewicht: C₁₈H₁₂F₅N; 337.28 g/mol



¹H-Spektrum (CDCl₃, 300.13 MHz, δ [ppm]):

7.51-7.54 (m, 2H, H-5, H-5')

7.35-7.40 (m, 2H, H-6, H-6')

5.80 (s, 2H, H-3, H-3')

1.90 (s, 6H, H-12, H-12')

¹³C-Spektrum (CDCl₃, 75.48 MHz, δ [ppm]):

144.4 (2C, C-9, C-9'), 141.2 (1C, C-11), 140.0 (1C, C-4), 133.3 (1C, C-7),
128.5 (2C, C-6, C-6'), 128.0 (2C, C-2, C-2'), 122.3 (2C, C-5, C-5'), 117.3 (1C,
C-11), 109.2 (2C, C-3, C-3'), 15.5 (2C, C-12, C-12').

MS-Daten:

EI: m/z (%); 337.1 (M⁺, 100), 168.5 (M²⁺, 24)

HR-EI: berechnet für C₁₇H₁₆N₂: 337.0890

gefunden: 337.0888

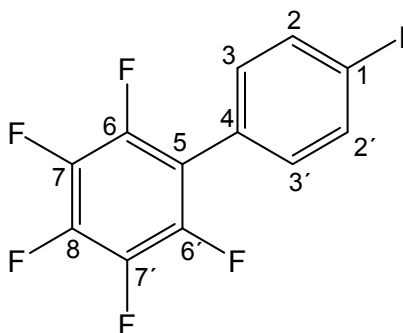
2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-iodbiphenyl 9^[134]

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wurden 1.69 g (4.99 mmol, 1 Äquiv.) 2,5-Dimethyl-1-(2',3',4',5',6'-pentafluorbiphenyl-4-yl)-1*H*-pyrrol **8** in 40 ml Acetonitril und 40 ml 2N Schwefelsäure gelöst und mit Eis und Natriumchlorid auf -5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.03 g (14.97 mmol, 3 Äquiv.) Natriumnitrit in 15 ml Wasser gelöst und langsam zugetropft. Nachdem $\frac{1}{2}$ h gerührt wurde, wurden 3.31 g (19.96 mmol, 4 Äquiv.) Kaliumiodid in 15 ml Wasser langsam bei ebenfalls -5°C zugetropft. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde 1 h gerührt, kurz auf 60°C erhitzt und weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde die Reaktionsmischung mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, mit einer Natriumthiosulfat-Lösung und noch einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (PE/EE 5:1).

Ausbeute: 872 mg entsprechen 47%

Molekulargewicht: $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_5\text{I}$; 370.06 g/mol

R_f-Wert: 0.51(PE/EE 5:1).



^1H -Spektrum (CDCl_3 , 300.13 MHz, δ [ppm]):

7.82- 7.85 (m, 2H, H-2, H-2')

7.15-7.19 (m, 2H, H-3, H-3')

^{13}C -Spektrum (CDCl_3 , 75.48 MHz, δ [ppm]):

144.4 (2C, C-6, C-6'), 142.2 (1C, C-8), 138.1 (2C, C-2, C-2'), 137.5 (2C, C-7, C-7'), 135.6 (1C, C-4), 117.2 (1C, C-5), 93.3 (1C, C-1).

MS-Daten:

EI: m/z (%); 369.9 (M^+ , 100)

HR-EI: berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}$ 369.9278

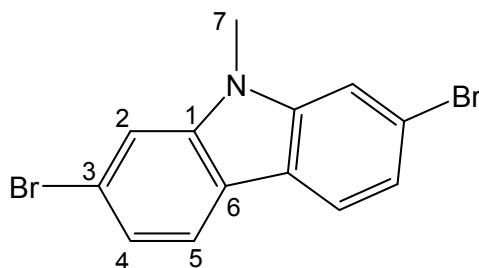
gefunden: 369.9274

2,7-Dibrom-9-methyl-9H-carbazol 31^[135]

Ein 100 ml Kolben wurde mit 1 g (3.08 mmol) 2,7-Dibrom-9H-carbazol **31**, 35 mg (0.1 equiv.) DABCO, 10 ml Dimethylcarbonat und 1 ml DMF befüllt und die Reaktionsmischung auf 95°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft (PE/EE 10:1). Nachdem das Edukt vollständig abreagiert war (ca. 1 h), wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt. Es wurden 50 ml Essigester und 50 ml Wasser hinzugegeben und die organische Phase mit Wasser und 10%iger wässriger Zitronensäurelösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Extrakte über Magnesiumsulfat wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt bedurfte danach keiner weiteren Reinigung.

Ausbeute: 982 mg entsprechen 94 %

Molekulargewicht: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}$; 339.03 g/mol



¹H-Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, δ [ppm]):

7.87 (d, 2H, H-5, ³J= 8.24 Hz)
7.52 (d, 2H, H-2, ⁴J= 1.52 Hz)
7.34 (dd, 2H, H-4, ³J= 8.24 Hz, ⁴J= 1.52 Hz)
3.76 (s, 3H, H-7)

¹³C-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, δ [ppm]):

141.8 (2C, C-1), 122.6 (2C, C-4), 121.4 (2C, C-5), 121.2 (2C, C-6), 119.7 (2C, C-3), 111.8 (2C, C-2), 29.3 (3C, C-7).

MS-Daten:

El: m/z (%); 338.9 (M⁺, 100)

HR-El: berechnet für C₁₃H₉Br₂N 336.9102

gefunden: 336.9105

2-(4'-Methoxy[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
20^[136]

3.79 g (38.7 mmol, 6 Äquiv.) Kaliumacetat wurden in einem Zweihalskolben vorgelegt, evakuiert und vorsichtig im Vakuum getrocknet. Nach Belüften mit Argon wurden 2 g (6.45 mmol, 1 Äquiv.) 4-Methoxy-4'-iodbiphenyl^[27], 360 mg (0.65 mmol, 10 mol%) dppf, 474 mg (0.65 mmol, 10 mol%) [Pd(dppf)Cl₂] und 3.94 mg (15.5 mmol, 2.4 Äquiv.) Bis(pinakolato)diboron hinzugegeben und der Kolben nochmals evakuiert und mit Argon belüftet.

Danach wurde mittels einer Spritze 50 ml trockenes 1,4-Dioxan zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei 120°C gerührt. Die Mischung wurde mit etwas Dichlormethan und mit 15 ml Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase noch mehrere Male mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel:

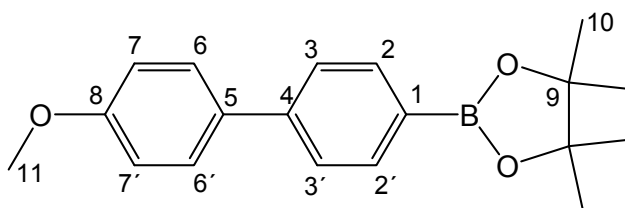
7. Experimenteller Teil

Petrolether/Essigsäureethylester 9:1) und das Produkt abschließend 5 h im Hochvakuum unter Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 70°C getrocknet, um das als Nebenprodukt anfallende Pinakol zu entfernen.

Ausbeute: 560 mg entsprechen 28 %

Molekulargewicht: C₁₉H₂₃BO₃; 310.20 g/mol

R_f-Wert: 0.49 (PE/EE 9:1)



¹H-Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz, δ [ppm]):

7.82-7.88 (m, 2H, H-7, H-7')

7.53-7.60 (m, 4H, H-2, H-2', H-3, H-3')

6.95-7.02 (m, 2H, H-6, H-6')

3.85 (s, 3H, H-11)

1.36 (s, 12H, H-10)

¹³C-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, δ [ppm]):

159.4 (1C, C-8), 143.5 (1C, C-4), 135.3 (1C, C-6), 135.5 (1C, C-5), 131.5 (1C, C-1), 128.3 (1C, C-2), 126.0 (1C, C-3), 114.3 (1C, C-7), 83.8 (2C, C-9), 55.4 (3C, C-11), 24.9 (12C, C-10).

MS-Daten:

EI: m/z (%); 307.1 (M⁺, 100)

HR-EI: berechnet für C₁₉H₂₃BO₃ 307.1740

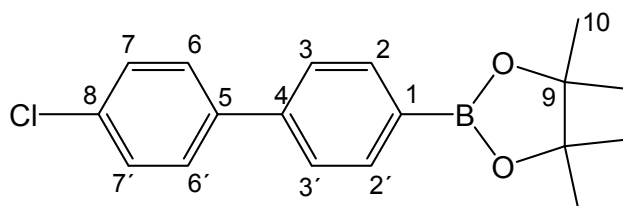
gefunden: 307.1776

2-(4'-Chlor[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 18

Zu einer Lösung von 4-Chlor-4'-iodbiphenyl^[27] (261 mg, 0.83 mmol) in 15 ml trockenem Diethylether wurden unter Argonatmosphäre bei -78°C langsam 1.29 ml (1.31 mmol, 1.2 eq) einer 1.6 M *n*-Buthyllithium Lösung zugetropft. Nach 30 Minuten wurden 0.817 ml (0.996 mmol, 1.2 eq) Trimethylborat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Dann wurden 128 mg (1.08 mmol, 1.3 eq.) Pinakol zugegeben und nach 10 min 1 ml Eisessig. Die Reaktionslösung wurde weitere 8 h gerührt, über Celite filtriert und der Filter mit Dichlormethan:Ethanol (3:1) gewaschen. Nachdem die Lösungsmittel unter Vakuum entfernt wurden, wurde das Rohprodukt mit Aceton gewaschen.

Ausbeute: 261 mg (quantitative Ausbeute)

Molekulargewicht: C₁₈H₂₀BClO₂; 314.61 g/mol



¹H-Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz, δ [ppm]):

7.87-7.91 (m, 2H, H-6, H-6')

7.52-7.59 (m, 4H, H-2, H-2', H-3, H-3')

7.39-7.43 (m, 2H, H-7, H-7')

1.37 (s, 12H, H-10)

¹³C-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, δ [ppm]):

142.0 (1C, C-4), 139.4 (1C, C-8), 135.3 (3C, C-2, C-2', C-5), 133.7 (1C, C-1),
128.9 (2C, C-6, C-6'), 128.4 (2C, C-7, C-7'), 126.2 (2C, C-3, C-3'), 83.9
(2C, C-9), 24.8 (4C, C-10).

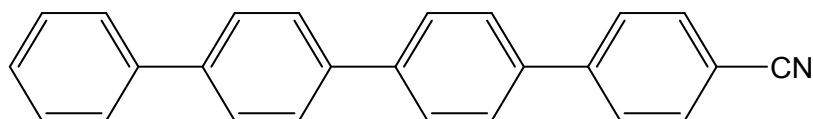
MS-Daten:EI: m/z (%); 314.1 (M⁺, 100)

HR-EI:	berechnet für C ₁₈ H ₂₀ BClO ₂ :	314.1245
	gefunden:	314.1244

Elementaranalyse: C₁₈H₂₀BClO₂Berechnet: **C:** 68.72, **H:** 6.41Gefunden: **C:** 69.02, **H:** 6.41**7.3 Synthese der Tetraphenylene****4-(Cyano)-1,1':4'1'':4'',1'''-quaterphenyl CNHP4**

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Schutzgas 1.68 g (5.51 mmol) 1-Cyano-4-iodbiphenyl^[27], 1.14 g (5.79 mmol) Biphenylboronsäure, 2.51 g (16.53 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 191 mg (0.17 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium in 70 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Dichlormethan, Methanol und Wasser gewaschen. Das braune Rohprodukt wurde mittels Sublimation im UHV gereinigt.

Ausbeute: 1.44 g entsprechen 79%Molekulargewicht: C₂₅H₁₇N; 331.14 g/molMS-Daten:EI: m/z (%); 331.0 (M⁺, 100)

HR-EI: berechnet für C₂₅H₁₇N: 331.1361
 gefunden: 331.1361

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 312$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 390$ nm

Elementaranalyse C₂₅H₁₇N · 1/2 CH₂Cl₂

Berechnet: **C:** 81.92, **H:** 4.85, **N:** 3.75

Gefunden: **C:** 82.13, **H:** 5.02, **N:** 3.55

4-(Aminomethyl)-1,1':4'1'':4'',1'''-quaterphenyl NH₂MeHP4

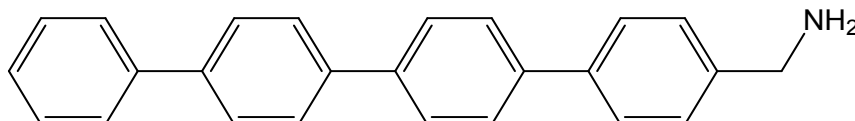
In einem 250 ml- Zweihalskolben wurden unter Schutzgas 2 g (8.06 mmol, 1 Äquiv.) *tert*-Butyl-4-brombenzylcarbamate, 1.34 g (8.06 mmol, 1 Äquiv.) 1,4-Phenyldiboronsäure, 3.34 g (24.18 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumcarbonat und 466 mg (0.40 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in Toluol/Methanol/Wasser 90 ml/60 ml/3 ml gelöst und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wurden erneut 466 mg (0.40 mmol, 5 mol%) des Tetrakis(triphenylphosphan)palladium-Katalysator und 2.8 g (9.67 mmol, 1.2 Äquiv.) Brombiphenyl hinzugegeben und 36 h unter Rückfluss gekocht.

Es entstand ein brauner Feststoff, der zunächst abfiltriert und dann mit Toluol, Methanol, Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde.

Das Boc-geschützte Zwischenprodukt wurde in 100 ml Dichlormethan suspendiert und mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 10 ml Trifluoressigsäure langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Durch Zugabe einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung wurde die Lösung alkalisiert. Dabei entstand ein gelblicher Niederschlag, der anschließend abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisation aus heißem DMSO wurden 27% des gelb-grünen Produktes gewonnen.

Ausbeute: 319 mg entsprechen 27%

Molekulargewicht: C₂₅H₂₁N; 335.17 g/mol



MS-Daten:

El: m/z (%); 307.1 (M⁺, 100)

HR-El: berechnet für C₂₅H₂₁N: 335.1674

gefunden: 335.1670

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ = 319 nm

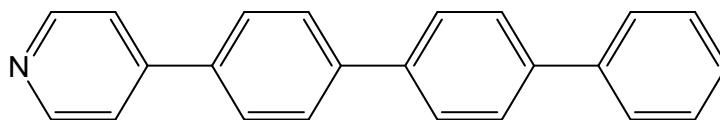
Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ = 384 nm

(4-Pyridyl)-[4,1':4,1'']-terphenyl PyrP3

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Schutzgas 250 mg (0.89 mmol) 4-(4-Iodphenyl)pyridin, 185 mg (0.93 mmol) Biphenylboronsäure, 406 mg (2.67 mmol) Caesiumfluorid und 31 mg (0.027 mmol) Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wurde 15 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene graufarbene Feststoff mit Dichlormethan und mit Wasser gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 155 mg entsprechen 57 %

Molekulargewicht: C₂₃H₁₇N; 307.39 g/mol

**MS-Daten:**

<u>EI:</u> m/z (%):	307.1 (M ⁺ , 100)
<u>HR-EI:</u>	berechnet für C ₂₃ H ₁₇ N: 307.1361
	gefunden: 307.1365

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 303$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 383$ nm

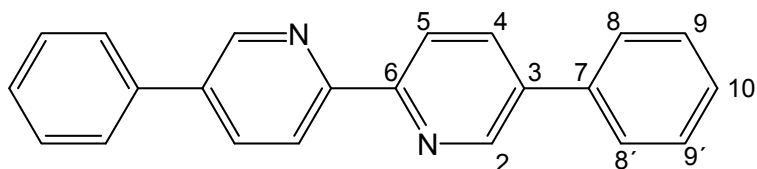
Elementaranalyse: C₂₃H₁₇N * 1/4 CH₂Cl₂
Berechnet: **C:** 84.98, **H:** 5.37, **N:** 4.26
Gefunden: **C:** 85.36, **H:** 5.37, **N:** 4.23

5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyridin PBipyP

Zu einer Suspension von 195 mg (0.17 mmol [Pd(PPh₃)₄], 375 mg (5.73 mmol; 1.7 Äquiv.) Zinkpulver, 215 mg (5.06 mmol; 1.7 Äquiv.) Lithiumchlorid und 867 mg (3.37 mmol; 1 Äquiv.) Tetraethylammoniumiodid in 10 ml trockenem THF werden mittels Spritze langsam eine Lösung von 790 mg (5.959 mmol; 1 Äquiv.) 2-Brom-5-phenylpyridin **10** in 5 ml trockenem THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für mehrere Stunden auf 60 °C erhitzt und die Reaktion mittels DC-Kontrolle verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung werden 20 ml konz. Ammoniaklsg. (25 %), 15 ml Wasser und 60 ml Dichlormethan zugegeben und 15 min. gerührt. Die festen Rückstände wurden abfiltriert und mit Dichlormethan, THF und Wasser gewaschen.

Ausbeute: 509 mg entsprechen 49 %

Molekulargewicht: C₂₂H₁₆N₂; 308.08 g/mol

 ^1H -Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz, δ [ppm]):8.96 (dd, 2H, H-2, $^4J_{\text{H}2/4} = 2.36$ Hz, $^5J_{\text{H}2/5} = 0.76$ Hz)8.28 (dd, 2H, H-5, $^3J_{\text{H}5/4} = 8.28$ Hz, $^5J_{\text{H}5/2} = 0.76$ Hz)8.05 (dd, 2H, H-4, $^3J_{\text{H}4/5} = 8.28$ Hz, $^4J_{\text{H}4/2} = 2.36$ Hz)

7.66-7.70 (m, 4H, H-8, H-8')

7.49-7.55 (m, 4H, H-9, H-9')

7.41-7.46 (m, 2H, H-10)

MS-Daten:EI: m/z (%): 308.1 (M⁺, 100), 154.0 (M²⁺, 10)HR-EI: berechnet für C₂₂H₁₆N₂⁺: 308.1313

gefunden: 308.1308

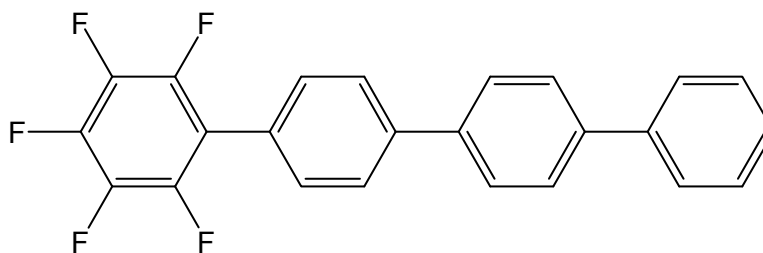
UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 350$ nmFluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 410$ nm**1-(Pentafluorophenyl)-[4,1':4',1]-terphenyl PF5P3**

859 mg (2.32 mmol, 1 Äquiv.) von 2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-iodbiphenyl **9**, 482 mg (2.44 mmol, 2.05 Äquiv.) Biphenylboronsäure **6**, 1.06 g (6.96 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 80 mg (0.07 mmol, 10 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) wurden unter Argonatmosphäre in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst und 3 d unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wurde unter Hochvakuum sublimiert. Es wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 497 mg entsprechen 54 %

7. Experimenteller Teil

Molekulargewicht: C₂₄H₁₃F₅; 396.35 g/mol



MS-Daten:

EI (m/z): m/z (%); 396.1(M⁺, 100)

HR-EI: berechnet für C₂₄H₁₃F₅⁺: 396.0937
gefunden: 396.0940

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ = 293 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ_f = 365 nm

Berechnete Daten aus der Strukturanalyse :

Summenformel: C₂₄H₁₃F₅
Molekulargewicht: 396.35 g/mol
Orthorhombisch
C 2 2 21 (20)
Zellparameter: a=38.355(3) Å b=5.6919(2) Å c=7.6861(5) Å
Zellratio: a/b=0.1762 b/c=7.3141 c/a=0.7759
Volumen: 1677.97(18) Å³
1.56887 g/cm³
Temperatur: 123(2) K
Wellenlänge: 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient (μ): 0.129 mm⁻¹
F(000): 808
Kristallgröße: 0.60 x 0.08 x 0.07mm
Theta range for data collection: 2.86 to 27.88 deg.
Limiting indices: -50<=h<=42, -7<=k<=7, -10<=l<=10

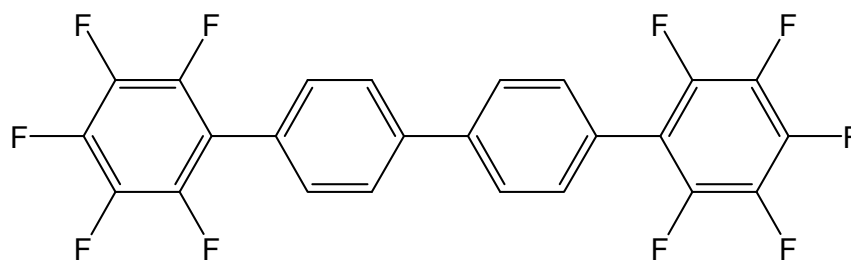
Gesammelte Reflexe:	6001
Unabhängige Reflexe:	1168 [R(int) = 0.0586]
Vollständigkeit von theta = 27.88:	97.1 %
Absorptionskorrektur:	Keine
Max. und min. Transmission:	0.9913 und 0.9266
Verfeinerungsmethode:	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Bindungen / Parameter:	1168 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F ² :	1.007
Final R indices [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0843
R indices (all data)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0872
Extinktionskoeffizient	0.0015(4)
Largest diff. peak and hole	0.250 and -0.245 e.Å ⁻³

4,4'-Bis(pentafluorphenyl)biphenyl F10P4

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Schutzgas 434 mg (2.05 mmol) Pentafluorphenylboronsäure **7**, 406 mg (1.0 mmol) 4,4'-Iodbiphenyl **10**, 303 mg (2 mmol) Cäsiumfluorid und 115 mg (0.10 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium in 20 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde 36 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan versetzt und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Es wurden 486 mg eines weißen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 486 mg entsprechen 54%

Molekulargewicht: C₂₄H₈F₁₀; 486.304 g/mol

MS-Daten:

EI: m/z (%):	486.0 (M ⁺ , 100)	
HR-EI:	berechnet für C ₂₄ H ₈ F ₁₀ :	486.0466
	gefunden:	486.0468

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 380.5$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 351$ nm

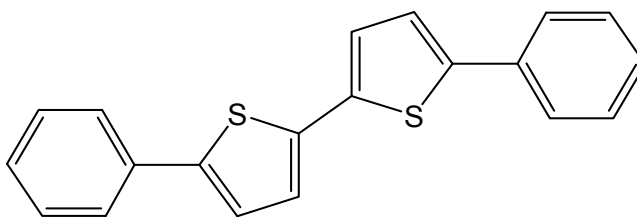
7.4 Synthese der Thiophenylphenylene

5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen PT2P

In einem Zweihalskolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 450 mg (1.38 mmol) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 356 mg (2.92 mmol, 2.1 Äquiv.) Phenylboronsäure **9**, 629 mg (4.14 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 48 mg (0.04 mmol, 3mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wurde 50 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und wiederholt mit kaltem THF, Dichlormethan und Wasser gewaschen. Das gelbe Produkt wurde über Nacht unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 238 mg entsprechen 54%

Molekulargewicht: C₂₀H₁₄S₂; 318.45 g/mol

MS-Daten:

El: m/z (%):	486.0 (M ⁺ , 100)	
HR-El:	berechnet für C ₂₀ H ₁₄ S ₂ :	318.0537
	gefunden:	318.0536

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 303$ nm

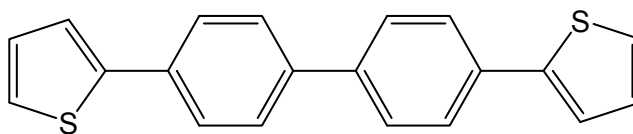
Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 429$ nm, 452 nm

4,4'-Bis(2-thienyl)biphenyl TP2T

In einem Zweihalskolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 500 mg (1.23 mmol, 1 Äquiv.) 4,4'-Diiodbiphenyl **10**, 323 mg (2.52 mmol, 2.05 Äquiv.) Thiophen-2-boronsäure **11**, 510 mg (3.69 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumcarbonat und 72 mg (0.062 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in Toluol/Methanol/Wasser (30/15/5 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mehrfach mit THF, Dichlormethan und Wasser gewaschen. Das Produkt wurde über Nacht unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 174 mg entsprechen 45%

Molekulargewicht: C₂₀H₁₄S₂; 318.45 g/mol

MS-Daten:

EI: m/z (%):	318.1 (M ⁺ , 100)	
HR-EI:	berechnet für C ₂₀ H ₁₄ S ₂ :	318.0537
	gefunden:	318.0538

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 332$ nm

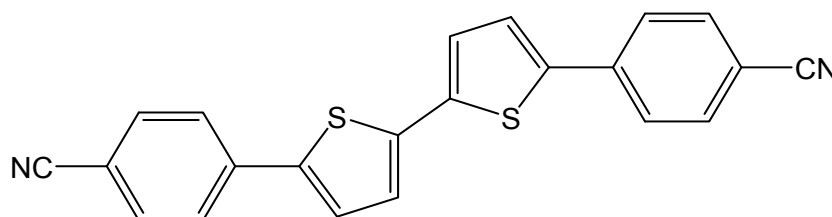
Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 377$ nm, 396 nm

4,4'-[2,2'-Bithiophen]-5,5'-diylbisbenzocyanid CNPT2P

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 465 mg (1.44 mmol) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 458 mg (3.02 mmol) 4-Cyanophenylboronsäure **5**, 656 mg (4.32 mmol) Cäsiumfluorid und 83 mg (0.072 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium in 50 ml THF 50 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde diese zunächst jeweils dreimal mit DCM und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Es wurde 308 mg eines orange-farbenen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 308 mg entsprechen 58%

Molekulargewicht: C₂₂H₁₂N₂S₂; 368.47 g/mol

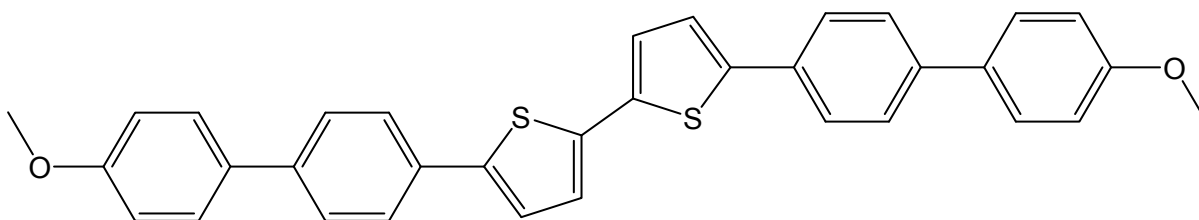


MS-Daten:EI: m/z (%): 368.1 (M⁺, 100), 184.0 (M²⁺, 10)HR-EI: berechnet für C₂₂H₁₂N₂S₂: 368.0442

gefunden: 368.0438

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) 396 nmFluoreszenz-Daten: (Dichlormethan): 450 nm, 477 nmElementaranalyse C₂₂H₁₂N₂S₂·1/2 H₂OBerechnet: **C:** 70.00, **H:** 3.47, **N:** 7.60 **S:** 17.08Gefunden: **C:** 69.82, **H:** 3.44, **N:** 7.42 **S:** 16.99**5,5'-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)2,2'-bithiophen OMeBPT2**

Unter Argonatmosphäre wurden 48 mg (0.15 mmol, 1 Äquiv.) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 100 mg (0.32 mmol, 2.2 Äquiv.) 2-(4'-Methoxy[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **20**, 5 mg (0.005 mmol, 3 mol%) [Pd₂(dba)₃CHCl₃], 0.75 ml (6 Äquiv.) einer wässrigen 1.27 M K₃PO₄-Lösung und 4 mg (1.27 M, 6 mol%) 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diisopropoxybiphenyl in einem Zweihalskolben vorgelegt und in 5 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde der orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen. Nach Sublimation im Hochvakuum (4,6·10⁻⁷ und 280-380°C) wurden 50 mg eines orangefarbenen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 50 mg entsprechen 63%Molekulargewicht: C₃₄H₂₆O₂S₂; 530.70 g/mol

MS-Daten:

El: m/z (%): 530.2 (M^+ , 100), 515.1 ($M^+ - CH_3$, 9), 265.0 (M^{2+} , 20)

HR-El: berechnet für $C_{34}H_{26}O_2S_2$: 530.1374

gefunden: 530.1369

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\delta = 380$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\delta = 438$ nm, 463 nm

Elementaranalyse: $C_{34}H_{26}O_2S_2 \cdot 1/3 CH_2Cl_2$

Berechnet: **C:** 73.77, **H:** 4.81, **S:** 11.47

Gefunden: **C:** 73.57, **H:** 4.88, **S:** 11.90

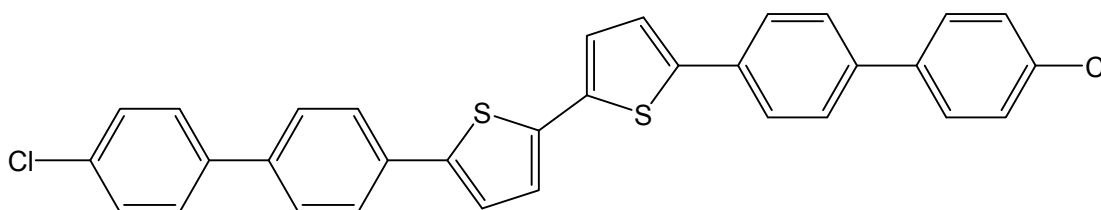
5,5'-Bis(4'-Chlorbiphenyl-4-yl)2,2'-bithiophen CIBPT2

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 102 mg (0.314 mmol) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 208 mg (0.66 mmol, 2.1 Äquiv.) 2-(4'-Chlor[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **18**, 143 mg (0.942 mmol, 3 Äquiv.) Caesiumfluorid und 18 mg (0.016 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 20 ml THF unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde diese mit *n*-Hexan versetzt. Nach Abfiltrieren des Rückstandes und mehrfachem Waschen mit Dichlormethan und Wasser wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 82 mg entsprechen 48 %

Molekulargewicht: $C_{32}H_{20}Cl_2S_2$; 539.54 g/mol



MS-Daten:

El: m/z (%):	538.0 (M ⁺ , 100)
HR-El:	berechnet für C ₃₂ H ₂₀ Cl ₂ S ₂ : 538.0383
	gefunden: 538.0381

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) 396 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) 377, 456, 483 nm

Elementaranalyse: C₃₂H₂₀ Cl₂S₂ · ½ CH₂Cl₂
Berechnet: **C:** 67.07, **H:** 3.64, **S:** 11.02
Gefunden: **C:** 67.23, **H:** 3.58, **S:** 11.00

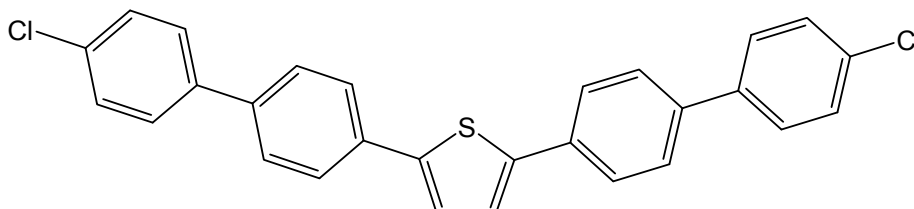
2,5-Bis(4'-chlorbiphenyl-4-yl)thiophen CIBPT

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 800 mg (2.54 mmol, 2 Äquiv.) 2-(4'-Chlor[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **18**, 308 mg (1.27 mmol, 1 Äquiv.) Dibromthiophen **21**, 579 mg (3.81 mmol) Caesiumfluorid und 74 mg (0.064 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium in 50 ml THF unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur, wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen.

Ausbeute: 348 mg entsprechen 60 %

Molekulargewicht: C₂₈H₁₈ Cl₂S; 457.41 g/mol

MS-Daten:

El: m/z (%); 456.0 (M⁺, 100)

HR-EI: berechnet für $C_{28}H_{18}Cl_2S^+$: 456.0506
gefunden: 456.0508

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 353$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 414, 435$ nm

Elementaranalyse: $C_{28}H_{18}Cl_2S \cdot 2/3 H_2O$

Berechnet: **C:** 71.64, **H:** 4.15, **S:** 6.83

Gefunden: **C:** 71.62, **H:** 3.97, **S:** 6.75

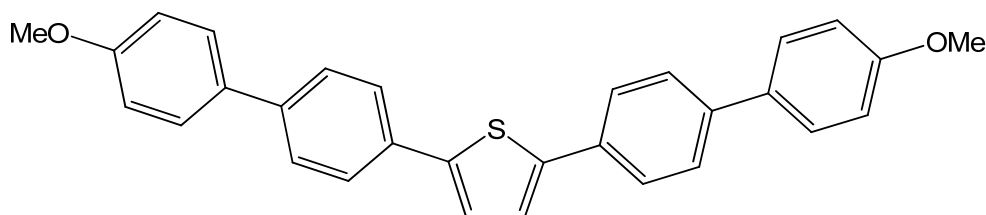
2,5-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)thiophen OMeBPT

Unter Argonatmosphäre wurden 48 mg (0.15 mmol, 1 äquiv.) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 100 mg (0.32 mmol, 2.2 äquiv.) des Boronsäurepinakolesters **20**, 5 mg (mmol, 3 mol%) $[Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3]$, 0.75 ml (mmol, 6 äquiv.) wässrige K_3PO_4 -Lösung und 4 mg (mmol, 6 mol%) in einem Zweihalskolben vorgelegt und in 5 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde der orange-farbene Feststoff abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen.

Ausbeute: 49 mg entsprechen 71 %

Molekulargewicht: $C_{30}H_{24}O_2S$; 448.58 g/mol



MS-Daten:

EI: m/z (%); 448.1 (M^+ , 100)

HR-EI: berechnet für $C_{30}H_{24}O_2S^+$: 448.1497
gefunden: 448.1494

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 360$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 417, 440$ nm

Elementaranalyse: $C_{30}H_{24}O_2S \cdot \frac{1}{2} H_2O$
Berechnet: **C:** 78.74, **H:** 5.51, **S:** 7.01
Gefunden: **C:** 78.70, **H:** 5.55, **S:** 7.04

7.5 Synthese der Naphthylthiophene

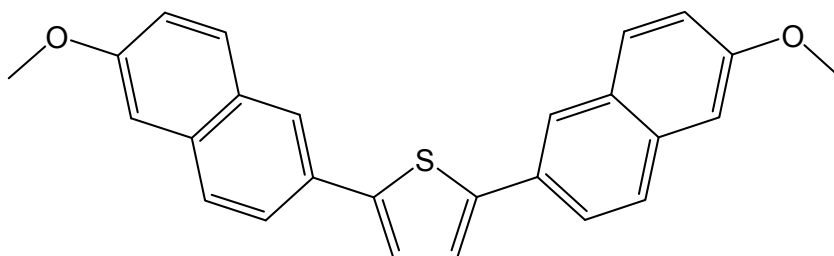
2,5-(6-Methoxynaphthalen-2-yl)thiophen OMeNaT

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 1.45 g (6.11 mmol, Äquiv.) 2-(6-Methoxynaphthyl)boronsäure **23**, 500 mg (2.91 mmol, 1 Äquiv.) Dibromthiophen **21**, 1.21 g (8.73 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumcarbonat und 168 mg (0.15 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in Toluol/Methanol/Wasser 60/30/3 ml 48 h unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der Feststoff abfiltriert und wiederholt mit DCM und Wasser gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes im Hochvakuum wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 501 mg entsprechen 43%

Molekulargewicht: $C_{26}H_{20}O_2S$; 396.50 g/mol



MS-Daten:

El: m/z (%);	396.1 (M ⁺ , 100)	
HR-El:	berechnet für C ₂₆ H ₂₀ O ₂ S:	396.1184
	gefunden:	396.1186

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 362$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 411, 432$ nm

Elementaranalyse: C₂₆H₂₀O₂S · ½ H₂O

Berechnet: **C:** 77.07, **H:** 5.01, **S:** 8.38

Gefunden: **C:** 77.01, **H:** 5.22, **S:** 7.91

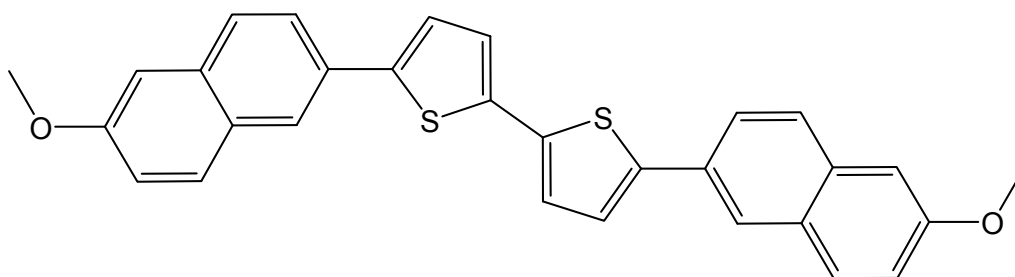
5,5'-Bis(6-methoxynaphtalen-2-yl)-2,2'-bithiophen OMeNaT2

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 1.14 g (3.52 mmol, 1 Äquiv.) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 1.5 g (7.39 mmol, 2.1 Äquiv.) 2-Methoxy-6-boronsäurenaphthen **23**, 1.61 g (10.62 mmol, 3 Äquiv.) Caesiumfluorid und 204 mg (0.176 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 50 ml THF 48 h unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM und Wasser gewaschen. Der gelbe Feststoff war danach ausreichend rein.

Ausbeute: 1.34 g entsprechen 79 %

Molekulargewicht: C₃₀H₂₂O₂S₂; 478.62 g/mol

MS-Daten:

EI: m/z (%):	478.1 (M ⁺ , 100)
HR-EI:	berechnet für C ₃₀ H ₂₂ O ₂ S ₂ : 478.1061
	gefunden: 478.1068

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 224$ nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 435, 456$ nm

Elementaranalyse: C₃₀H₂₂O₂S₂ · CH₂Cl₂
 Berechnet: **C:** 66.07, **H:** 4.29, **S:** 11.38
 Gefunden: **C:** 65.67, **H:** 4.24, **S:** 11.79

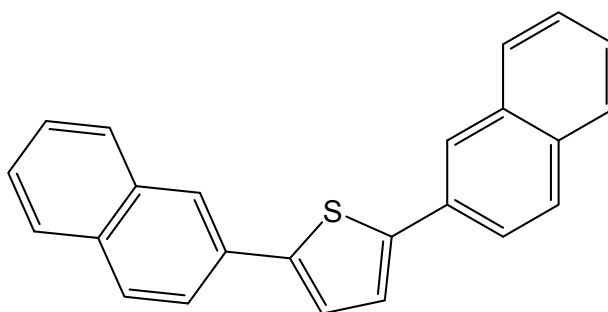
2, 5-Di-2-naphthalenylthiophen NaT

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 1.5 g (6.20 mmol, 1 Äquiv.) Dibromthiophen **21**, 2.24 g (13.02 mmol, 2.05 Äquiv.) Phenylboronsäure **9**, 2.57 g (18.6 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumcarbonat und 358 mg (0.31 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in Toluol/Methanol/Wasser 60/30/3 ml 50 h unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der Rückstand abfiltriert und mehrfach mit Dichlormethan und Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt im Hochvakuum sublimiert ($5.4 \cdot 10^{-7}$ und 296°C). Es wurden 1.75 g des gelben Produktes erhalten.

Ausbeute: 1.75 g entsprechen 84 %

Molekulargewicht: C₂₄H₁₆S; 336.45 g/mol



MS-Daten:

El: m/z (%): 336.1 (M⁺, 100), 168.0 (M²⁺, 15)

HR-El: berechnet für C₂₄H₁₆S: 336.0973
 gefunden: 336.0977

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ = 352 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ = 399, 420 nm

Elementaranalyse: C₂₄H₁₆S · 1/5 H₂O

Berechnet: **C:** 84.77, **H:** 4.86, **S:** 9.43

Gefunden: **C:** 84.74, **H:** 4.65, **S:** 9.51

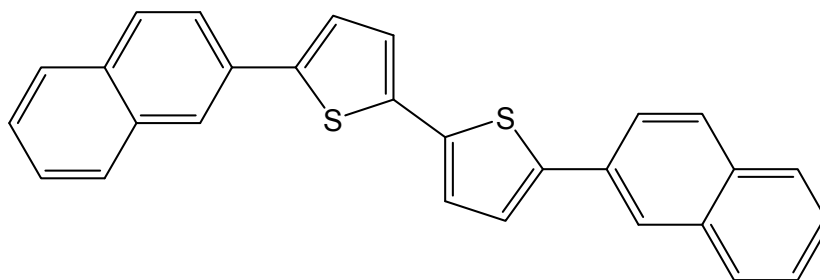
5,5'-Di-2-naphthalenyl-2,2'-bithiophen NaT2

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 794 mg (2.46 mmol, 1 Äquiv.) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **13**, 888 mg (5.05 mmol, 2.05 Äquiv.) 2-Naphthylboronsäure **22**, 1.12 g (7.38 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 123 mg (0.074 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium in 50 ml THF unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM und Wasser gewaschen. Nach Sublimation des Rohproduktes unter Hochvakuum ($1.4 \cdot 10^{-7}$ / 278-319°C) wurden 433 mg eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 433 mg entsprechen 42 %

Molekulargewicht: C₂₈H₁₈S₂; 418.57 g/mol

MS-Daten:

El: m/z (%): 418.1 (M^+ , 100), 209.0 (M^{2+} , 18)

HR-El: berechnet für $C_{28}H_{18}S_2$: 418.0850
 gefunden: 418.0858

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 303$ nm

Fluoreszenz-Daten: Dichlormethan) $\lambda = 383$ nm

Elementaranalyse: $C_{28}H_{18}S_2$

Berechnet: **C:** 80.34, **H:** 4.33, **S:** 15.32

Gefunden: **C:** 80.34, **H:** 4.25, **S:** 15.24

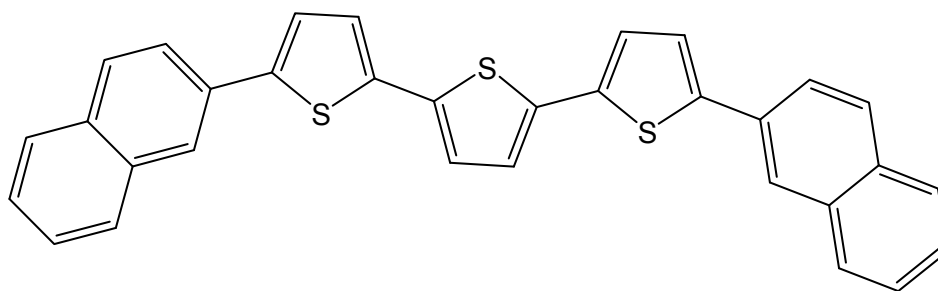
5,5'-Di-2-naphthalenyl-2,2'-bithiophen NaT3

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 200 mg (0.49 mmol, 1 Äquiv.) 5,5'-Dibromterthiophen **24**, 178 mg (1.03 mmol, 2.1 Äquiv.) 2-Naphthylboronsäure **22**, 223 mg (1.47 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 28 mg (0.024 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 50 ml THF 4 Tage unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der orangene Feststoff abfiltriert und mit DCM und Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in DMF erhitzt und der zurückgebliebene Feststoff heiß abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 210 mg entsprechen 86 %

Molekulargewicht: $C_{32}H_{20}S_3$; 500.70 g/mol

MS-Daten:

El: m/z (%):	500.1 (M ⁺ , 100), 250.1 (M ²⁺ , 20)
HR-El:	berechnet für C ₃₂ H ₂₀ S ₃ ⁺ : 500.0727
	gefunden: 500.0729

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ = 415 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ = 448 nm, 475 nm

Elementaranalyse: C₃₂H₂₀S₃ :

Berechnet: **C:** 76.76, **H:** 4.03, **S:** 19.21

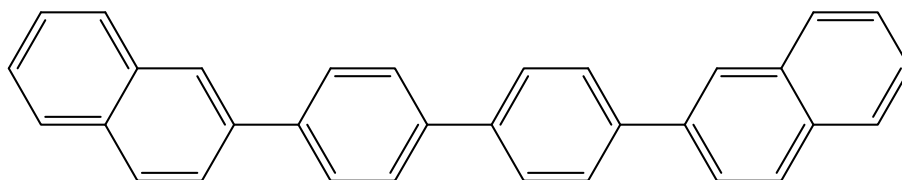
Gefunden: **C:** 76.72, **H:** 4.10, **S:** 18.99

2,2'-Bis-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylthiophen NaP2

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 1 g (2.46 mmol, 1 Äquiv.) 4,4'-Diiodbiphenyl **10**, 867 mg (5.05 mmol, 2.1 Äquiv.) 2-Naphtenboronsäure **22**, 1.12 g (7.38 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 85 mg (0.074 mmol, 3 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium in 50 ml THF 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und mit wiederholt Dichlormethan und Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt in Form eines grauen Pulvers war danach ausreichend rein.

Ausbeute: 753 mg = 75 %

Molekulargewicht: C₃₂H₂₂; 406.52 g/mol

MS-Daten:

EI: m/z (%):	406.2 (M ⁺ , 100)
HR-EI:	berechnet für C ₃₂ H ₂₂ : 406.1722
	gefunden: 406.1719

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ_{max} = 320 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ_{max} = 449 nm, 478 nm

Elementaranalyse: C₃₂H₂₂ · 2/5 H₂O

Berechnet: **C:** 92.90, **H:** 5.55

Gefunden: **C:** 92.94, **H:** 5.45

7.6 Synthese des Benzobisthiazols und der Carbazole

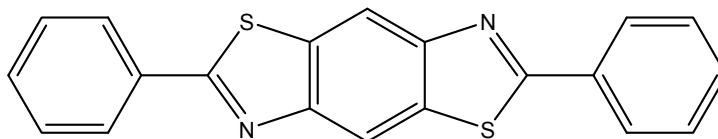
Benzobisthiazol BTP

In einem 50 ml- Zweihalskolben wurden unter Schutzgas 50 mg (0.143 mmol, 1 Äquiv.) Dibrombenzthiazol **28**, 37 mg (0.30 mmol, 2.1 Äquiv.) Phenylboronsäure **9**, 59 mg (0.429 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumcarbonat und 5 mg (0.0043 mmol, 3 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in Toluol/Methanol/Wasser (10 ml/4 ml/1 ml) gelöst und 16 h unter Rückfluss erhitzt.

Es entstand ein brauner Feststoff, der zunächst abfiltriert und dann mit Toluol, Methanol, Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde. Anschließend wurde das Rohprodukt in DMF zum Sieden erhitzt und der zurückbleibende Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 15 mg eines grauen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 15 mg entsprechen 30%

Molekulargewicht: C₂₀H₁₂N₂S₂; 344.45 g/mol



MS-Daten:

EI: m/z (%); 344.1 (M⁺, 100), 172.0 (M²⁺, 10)

HR-EI: berechnet für C₂₀H₁₂N₂S₂⁺: 344.0442

gefunden: 344.0445

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ_{max} = 337 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ_{max} = 376, 395 nm, 417 nm

tert-Butyl-2,7-bisphenyl-9H-carbazol-9-carboxylat 33

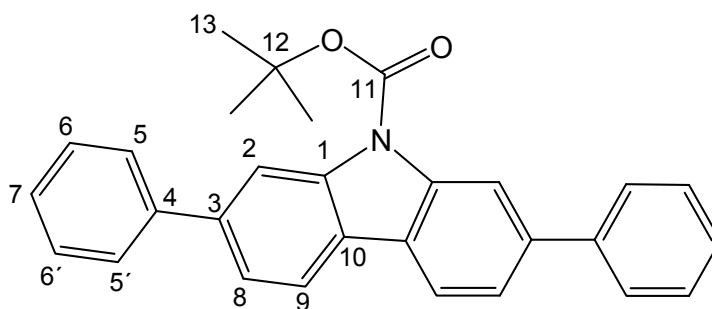
In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 500 mg (1.17 mmol, 1 Äquiv.) *tert*-Butyl-2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat **32**, 291 mg (2.39 mmol, 2.05 Äquiv.) Phenylboronsäure **9**, 533 mg (3.51 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 41 mg (0.035 mmol, 3 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 50 ml THF 46 h unter Rückfluss erhitzt. Die auf RT abgekühlte Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan versetzt, mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (1. Cyclohexan/CH₂Cl₂ 2:1; 2. Dichlormethan, um auf der Säule verbliebenes Produkt zu isolieren).

Ausbeute: 261 mg entsprechen 70%

Molekulargewicht: C₂₄H₁₇N; 319.40 g/mol

R_f-Wert: 0.72 (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 2:1)



^1H -Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz, [ppm]):

8.63 (s, 2H, H-2),

8.10 (d, 2H, H-9, $^3J_{\text{H}9,8} = 8.04$ Hz),

7.72-7.77 (m, 4H, H-5, H-5'),

7.63 (dd, 2H, H-8, $^3J_{\text{H}8,9} = 8.04$ Hz, $^4J_{\text{H}8,2} = 1.60$ Hz),

7.45-7.53 (m, 4H, H-6, H-6'),

7.35-7.41 (m, 2H, H-7)

1.80 (s, 9 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C -Spektrum (400.13 MHz, CDCl_3):

151.1 (1C, C-11), 141.7 (2C, C-4), 140.3 (2C, C-3), 139.5 (2C, C-1), 128.8 (4C, C-6, C-6'), 127.4 (4C, C-5, C-5'), 127.2 (2C, C-7), 124.7 (2C, C-10), 122.5 (2C, C-8), 119.8 (2C, C-9), 115.2 (2C, C-2), 84.0 (1C, C-12), 28.4 (9C, C-13).

MS-Daten:

El: m/z (%); 469.2 (M^+ , 100)

HR-El: berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2^+$: 469.1790

gefunden: 469.1796

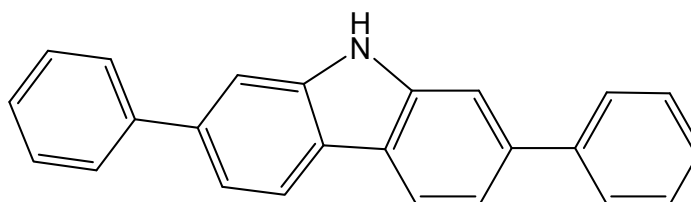
2,7-Diphenyl-9H-carbazol CarbP4

Eine Suspension von 400 mg (0.95 mmol) *tert*-Butyl-2,7-bisphenyl-9-carbazol-9-carboxylat **33** in 30 ml Dichlormethan wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C

abgekühlt. Dann wurden 5 ml Trifluoressigsäure langsam hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Durch Zugabe einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung wurde die Lösung alkalisiert. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, der anschließend abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus DMF wurden das Produkt als kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 243 mg entsprechen 65%

Molekulargewicht: C₂₄H₁₇N; 319.40 g/mol



MS-Daten:

El: m/z (%); 319.1 (M⁺, 100)

HR-El: berechnet für C₂₄H₁₇N⁺: 319.1361
gefunden: 319.1363

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ = 350 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ = 384 nm

Elementaranalyse: C₂₄H₁₇N

Berechnet: **C:** 90.25, **H:** 5.36, **N:** 4.39

Gefunden: **C:** 90.23, **H:** 5.34, **N:** 4.40

Berechnete Daten aus der Strukturanalyse :

Summenformel: C₂₄ H₁₇N

Molekulargewicht: 319.39 g/mol

monoklin P 21/c

P 1 21/c 1 (14)

7. Experimenteller Teil

Zellparameter:	a=7.5147(9) Å b=5.7446(5) Å c=36.3820(44) a/b=0.1762 b/c=7.3141 c/a=0.7759
Volumen:	1562.85(158) Å ³ 1.3574 g/cm ³ Temperatur: 123(2) K
Wellenlänge:	0.71073 Å
Absorptionskoeffizient (μ):	0.078 mm ⁻¹
F(000):	672
Kristallgröße:	0.47 x 0.24 x 0.11 mm
Theta range for data collection:	2.25 to 29.00 deg.
Limiting indices:	-10<=h<=8, -7<=k<=7, -49<=l<=49
Gesammelte Reflexe:	12736 /
Unabhängige Reflexe:	4136 [R(int) = 0.0906]
Vollständigkeit von theta = 29.00:	99.8 %
Absorptionskorrektur:	Keine
Max. und min. Transmission:	0.9915 and 0.9639
Verfeinerungsmethode:	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Bindungen / Parameter:	4136 / 0 / 295
Goodness-of-fit on F ² :	0.534
Final R indices [I>2sigma(I)]:	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0440
R indices (all data)	R1 = 0.1272, wR2 = 0.0538
Extinktionskoeffizient	0.0061(3)
Largest diff. peak and hole	0.130 and -0.143 e.Å ⁻³

tert-Butyl-2,7-bis(4-cyanophenyl)-9H-carbazol-9-carboxylat 34

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 1 g (2.35 mmol, 1 Äquiv.) *tert*-Butyl-2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat **32**, 708 mg (5.17 mmol, 2.05 Äquiv.) 4-Cyanophenylboronsäure **5**, 1.07 g (7.05 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 136 mg (0.118 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 100 ml THF unter Rückfluss 4 Tage lang erhitzt. Nach zwei Tagen Reaktionszeit wurde noch einmal 0.5 Äquivalente der 4-Cyanophenylboronsäure Fehler! Verweisquelle

7. Experimenteller Teil

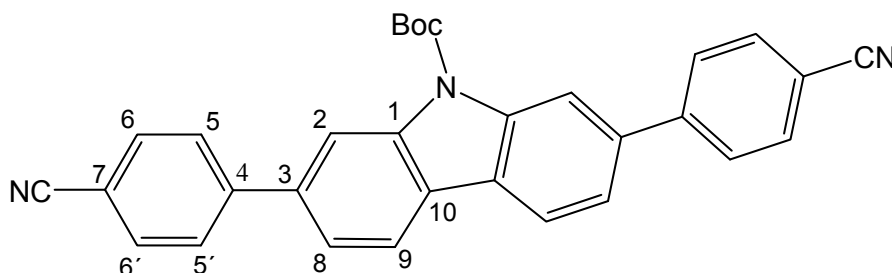
konnte nicht gefunden werden. und 2 mol% des Palladium- Katalysators hinzugegeben.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Dichlormethan versetzt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE/DCM 3:2). Als Produkt wurden 456 mg eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 456 mg entsprechen 49%

Molekulargewicht: C₃₁H₂₃N₃O₂; 469.53 g/mol

R_f-Wert: 0.21 (PE/DCM 3:2)



¹H-Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz, [ppm]):

8.63 (s, 2 H, H-2),

8.10 (d, 2 H, H-9, ³J= 8.04 Hz),

7.79 (m, 8 H, H-5, H-5', H-6, H-6'),

7.63 (dd, 2 H, H-8, ³J= 8.04 Hz, ⁴J= 1.60 Hz),

1.80 (s, 9 H, OC(CH₃)₃).

MS-Daten:

El: m/z (%); 469.2 (M⁺, 100)

HR-El: berechnet für C₃₁H₂₃N₃O₂: 469.1790

gefunden: 469.1796

Elementaranalyse: $C_{31}H_{23}N_3O_2 \cdot 1/5 CH_2Cl_2$

Berechnet: **C:** 77.02, **H:** 4.85, **N:** 8.64

Gefunden: **C:** 77.47, **H:** 4.85, **N:** 8.61

tert-Butyl-2,7-bis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazol-9-carboxylat 35

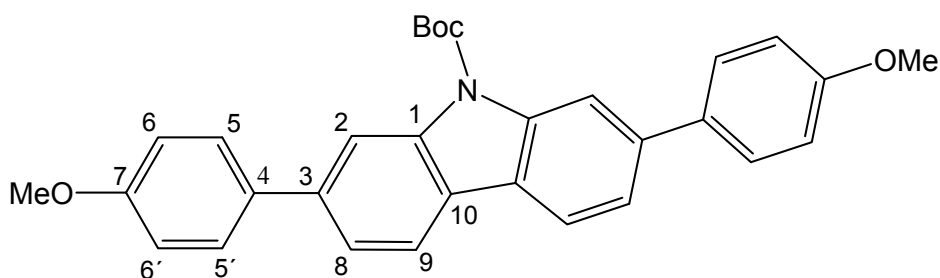
In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 600 mg (1.41 mmol, 1 Äquiv.) *tert*-Butyl-2,7-dibrom-9*H*-carbazol-9-carboxylat **32**, 498 mg (2.89 mmol, 2.05 Äquiv.) 4-Methoxyphenylboronsäure **15**, 538 mg (3.54 mmol, 3 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 81 mg (0.071 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium in 50 ml THF unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des LM unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. (Laufmittel: PE/DCM 3:2)

Ausbeute: 521 mg entsprechen 77%

Molekulargewicht: $C_{31}H_{29}NO_4$; 479.56 g/mol

R_f-Wert: 0.35 (Laufmittel: PE/DCM 3:2)



¹H-Spektrum: (400.13 MHz, CDCl₃):

8.57 (s, 2H, H-2),

7.99 (d, 2H, H-9, ³J_{H9/8} = 8.04 Hz),

7.65-7.68 (m, 4H, H5, H-5'),

7.57 (dd, 2H, H-8, $^3J_{\text{H8/9}} = 8.04$ Hz, $^4J_{\text{H8/2}} = 1.6$ Hz),

7.00-7.04 (m, 4H, H-6, H-6'),

3.88 (s, 6H, 2xOCH₃),

1.80 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-Spektrum (400.13 MHz, CDCl₃):

159.3 (C=O), 151.3 (C-7), 139.9 (C-3), 139.7 (C-1), 134.5 (C-4), 128.6 (C-5), 124.5 (C-10), 122.3 (C-8), 119.8 (C-9), 114.8 (C-2), 114.4 (C-6), 83.9 (1 C, C(CH₃)₃), 55.4 (2 C, OCH₃), 28.4 (3C, 3xCH₃).

MS-Daten:

EI: m/z (%); 479.2 (M⁺, 100)

HR-EI: berechnet für C₃₁H₂₉NO₄: 479.2097

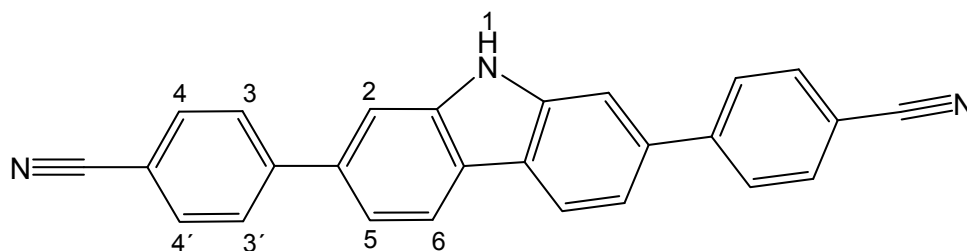
gefunden: 479.2104

2,7-Bis(4-cyanophenyl)-9H-carbazol CNCarbP4

Eine Suspension des *tert*-Butyl-2,7-bis(4-cyanophenyl)-9H-carbazol-9-carboxylat **34** (1.17 mmol) in 30 ml Dichlormethan wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 5 ml Trifluoressigsäure langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Durch Zugabe von konzentrierter wässriger NaOH-Lösung wurde die Reaktionslösung alkalisiert. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, der anschließend abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus DMF wurden 256 mg eines kristallinen, farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 256 mg entsprechen 59%

Molekulargewicht: C₂₆H₁₅N₃; 369.42 g/mol



^1H -Spektrum (CDCl₃/TFA), 400.13 MHz, [ppm]:

8.21 (d, 2 H, H-6, $^3\text{J} = 8.12$ Hz),

7.87-7.78 (m, 8 H, H-3,3',4,4'),

7.69 (d, 2 H, H-2, $^4\text{J} = 1.28$ Hz),

7.53 (dd, 2 H, H-5, $^3\text{J} = 8.12$ Hz, $^4\text{J} = 1.28$ Hz),

2.33 (s, 1 H, H-1).

MS-Daten:

El: m/z (%); 369.1 (M⁺, 100)

HR-El: berechnet für C₂₆H₁₅N₃: 369.1266

 gefunden: 369.1269

Elementaranalyse: C₂₆H₁₅N₃

Berechnet: **C:** 84.53, **H:** 4.09, **N:** 11.37

Gefunden: **C:** 84.04, **H:** 4.15, **N:** 11.23

2,7-Bis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazol OMeCarbP4

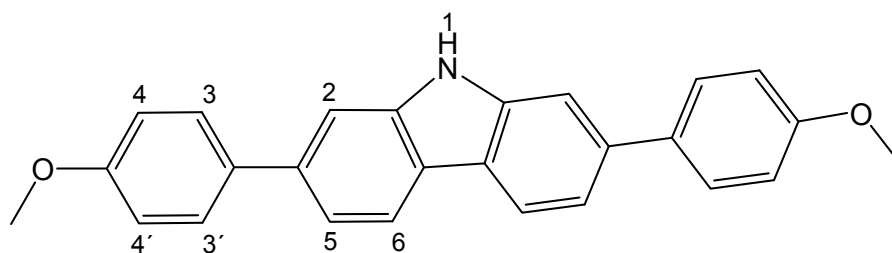
Eine Suspension des *tert*-Butyl-2,7-bis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazol-9-carboxylat **35** (480 mg, 1.17 mmol) in 30 ml Dichlormethan wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 3 ml Trifluoressigsäure langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Durch Zugabe einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung wurde die

7. Experimenteller Teil

Lösung alkalisiert. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, der anschließend abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus DMF wurden 360 mg eines kristallinen, farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 360 mg entsprechen 97%

Molekulargewicht: C₂₆H₂₁NO₂; 379.45 g/mol



¹H-Spektrum: (400.13 MHz, DMSO-d₆, [ppm]):

11.28 (s, 1H, H-1),

8.12-8.15 (m, 2H, H-2),

7.65- 7.71 (m, 6H, H-3, H-3', H-6)

7.40-7.41 (m, 2H, H-5)

7.02-7.10 (m, 4H, H-4, H-4'),

3.88 (s, 6H, 2xOCH₃)

MS-Daten:

El: m/z (%); 379.2 (M⁺, 100)

HR-El: berechnet für C₂₆H₂₁NO₂: 379.1572

gefunden: 379.1578

UV/VIS-Daten: (Dichlormethan) δ= 328 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) δ= 440, 470 nm

7. Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $C_{26}H_{21}NO_2 \cdot 1/5 H_2O$
Berechnet: **C:** 81.52, **H:** 5.63, **N:** 3.66
Gefunden: **C:** 81.74, **H:** 5.50, **N:** 3.75

Berechnete Daten aus der Strukturanalyse :

Summenformel: $C_{26}H_{21}NO_2$
Molekulargewicht: 379.45 g/mol
orthorhombisch, C c m 21
C c m 21 (36)
Zellparameter: $a=7.4453(7) \text{ \AA}$ $b=42.2521(30) \text{ \AA}$
 $c=5.7768(5) \text{ \AA}$
Zellratio $a/b=0.1762$ $b/c=7.3141$ $c/a=0.7759$
Volumen: $1817.26(27) \text{ \AA}^3$
4, 1.387 Mg/m³
Temperatur: 123(2) K
Wellenlänge: 0.71073 A
Absorptionskoeffizient (μ): 0.087 mm^{-1}
F(000): 800
Kristallgröße: 0.48 x 0.32 x 0.16 mm
Theta range for data collection: 2.89 to 29.00 deg.
Limiting indices: $-8 \leq h \leq 10, -57 \leq k \leq 43, 7 \leq l \leq 6$
Gesammelte Reflexe: 4811
Unabhängige Reflexe: 1306 [R(int) = 0.0923]
Vollständigkeit von theta = 29.00: 97.1 %
Absorptionskorrektur: Keine
Max. und min. Transmission: 0.9862 und 0.9593
Verfeinerungsmethode: Full-matrix least-squares on F²
Daten / Bindungen / Parameter: 1306 / 1 / 137
Goodness-of-fit on F²: 0.915
Final R indices [$l > 2\sigma(l)$]: $R1 = 0.0429, wR2 = 0.0767$
R indices (all data) $R1 = 0.0950, wR2 = 0.0892$
Extinktionskoeffizient $0.0015(4)$
Largest diff. peak and hole 0.231 and $-0.239 \text{ e.\AA}^{-3}$

2,7-Bis(4-chlorphenyl)-9H-carbazol ClCarbP4

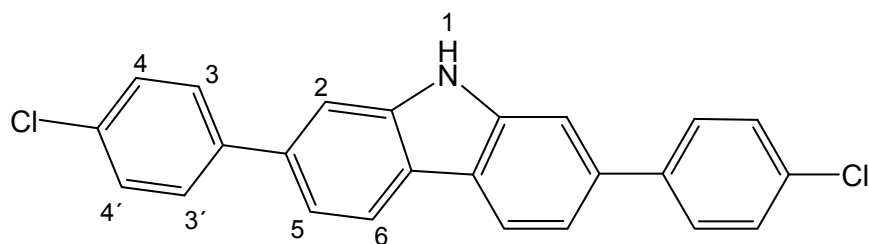
In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 500 mg (1.18 mmol, 1 Äquiv.) *tert*-Butyl-2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat **32**, 416 mg (2.42 mmol, 2.05 Äquiv.) 4-Chlorphenylboronsäure **16**, 538 mg (3.54 mmol, 3 Äquiv.) Caesiumfluorid und 68 mg (0.059 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium in 40 ml THF unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die nun gelbe Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie mit Dichlormethan versetzt, mit Wasser gewaschen und abschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Eine Suspension des gelben Rohproduktes in 30 ml Dichlormethan wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 5 ml Trifluoressigsäure langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Durch Zugabe einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung wurde die Lösung alkalisiert. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, der anschließend abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus DMF wurden 256 mg eines kristallinen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 256 mg entsprechen 56%

Molekulargewicht: C₂₄H₁₅Cl₂N; 388.29 g/mol



^1H -Spektrum (DMSO- d_6), 400.13 MHz, [ppm]):

11.44 (s, 1H, H-1)

8.20 (d, 2H, H-6 $^3J_{\text{H6/5}} = 8.16$ Hz),

7.76-7.81 (m, 4H, H-3, H-3')

7.74 (d, 2 H, H-2, $^4J_{\text{H2/5}} = 1.34$ Hz),

7.52-7.56 (m, 4H, H-4, H-4')

7.47 (dd, 2H, H-5, $^3J_{\text{H5/6}} = 8.16$ Hz, $^4J_{\text{H5/2}} = 1.34$ Hz)MS-Daten:EI: m/z (%); 387.0 (M^+ , 100)HR-EI: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}^+$: 387.0582

gefunden: 387.0579

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 325$ nmFluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) $\lambda = 387$ nmElementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N} \cdot 2/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1/3 \text{DMF}$ Berechnet: **C:** 65.69, **H:** 4.01, **N:** 3.98Gefunden: **C:** 66.59, **H:** 3.91, **N:** 3.22Berechnete Daten aus der Strukturanalyse :Summenformel: $\text{C}_{27} \text{H}_{22}\text{Cl}_2 \text{N}_2\text{O}$

Molekulargewicht: 461.37 g/mol

orthorhombisch

P n a 21 (33)

Zellparameter: a=6.0019(2) Å b=14.1432(7) Å

c=25.9819(12) Å

Zellratio a/b=0.4244 b/c=0.5443 c/a=4.3289

Volumen: 2205.50 (17) Å³1.47684 g/cm³ Temperatur: 123(2) K

Wellenlänge: 0.71073 Å

Absorptionskoeffizient (μ): 0.318 mm⁻¹

F(000):	960
Kristallgröße:	0.60 x 0.40 x 0.08 mm
Theta range for data collection:	2.76 to 28.00 deg.
Limiting indices:	-7<=h<=7, -18<=k<=18, -33<=l<=34
Gesammelte Reflexe:	14203
Unabhängige Reflexe:	4933 [R(int) = 0.0602]
Vollständigkeit von theta = 29.00:	99.2%
Absorptionskorrektur:	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission:	0.99698 und 0.89264
Verfeinerungsmethode:	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Bindungen / Parameter:	4933 / 19 / 314
Goodness-of-fit on F ² :	0.892
Final R indices [I>2sigma(I)]:	R1 = 0.0450, wR2 = 0.0795
R indices (all data)	R1 = 0.0973, wR2 = 0.0908
Absoluter Strukturparameter	0.17(6)
Largest diff. peak and hole	0.344 and -0.216 e.A ⁻³

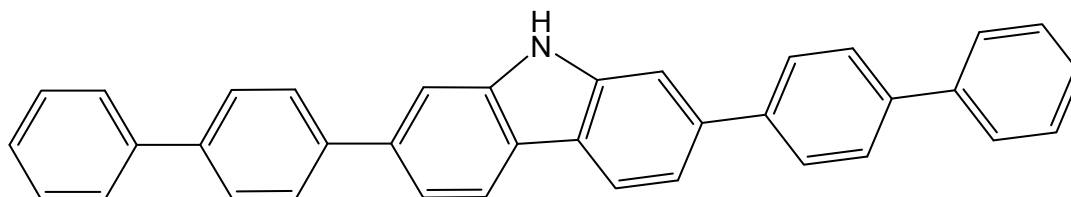
2,7-Bis(4-biphenyl)-9H-carbazol CarbP6

In einem Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 550 mg (1.29 mmol, 1 Äquiv.) *tert*-Butyl-2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat **32**, 525 mg (2.65 mmol, 2.05 Äquiv.) 4-Biphenylboronsäure **6**, 980 mg (6.45 mmol, 5 Äquiv.) Cäsiumfluorid und 75 mg (0.065 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 50 ml THF 50 h unter Rückfluss erhitzt. Das graue, feste Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser und Dichlormethan gewaschen.

Dieses Zwischenprodukt (577 mg, 1.00 mmol) wurde in 30 ml Dichlormethan suspensiert und mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 5 ml Trifluoressigsäure langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Durch Zugabe von konzentrierter wässriger NaOH-Lösung wurde die Reaktionslösung alkalisiert. Dabei entstand ein grauer Niederschlag, der anschließend abfiltriert und mit Dichlormethan und Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus DMF wurden 347 mg eines grauen, amorphen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 347 mg entsprechen 57%

Molekulargewicht: C₃₆H₂₅N; 471.59 g/mol



MS-Daten:

EI: m/z (%); 471.2 (M⁺, 100)

HR-EI: berechnet für C₃₆H₂₅N: 471.1987
 gefunden: 471.1986

UV/Vis-Daten: (Dichlormethan) λ = 362 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ = 434 nm

Elementaranalyse: C₃₆H₂₅N · 1/8 CH₂Cl₂

Berechnet: **C:** 91.69, **H:** 5.34, **N:** 2.97

Gefunden: **C:** 90.65, **H:** 5.36, **N:** 2.99

9-Methyl-2,7-diphenyl-9H-carbazol CarbMeP4

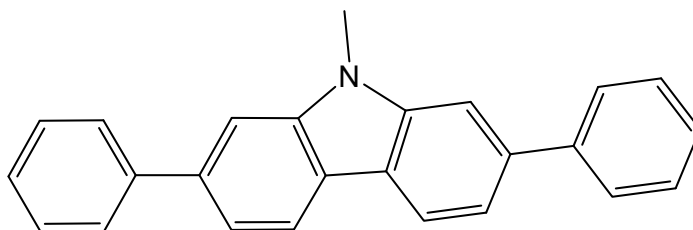
Unter Argonatmosphäre wurden 500 mg (1.47 mmol, 1 Äquiv.) Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden., 395 mg (3.24 mmol, 2.2 Äquiv.) Phenylboronsäure **9**, 47 mg (0.044 mmol, 3 mol%) [Pd₂(dba)₃·CHCl₃], 7.35 ml (8.82 mmol, 6 äquiv.) wässrige K₃PO₄-Lösung und 42 mg (0.088 mmol, 6 mol%) 2-Dicyclohexylphosphin-2', 6'-diisopropoxybiphenyl in einem Zweihalskolben vorgelegt und in 50 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde diese mit DCM extrahiert, die organischen Extrakte mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

7. Experimenteller Teil

Ausbeute: 104 mg entsprechen 21 %

Molekulargewicht: C₂₅H₁₉N; 333.43 g/mol



MS-Daten:

El: m/z (%); 333.2 (M⁺, 100), 166.6 (M²⁺, 12)

HR-El: berechnet für C₂₅H₁₉N: 333.1517
gefunden: 333.1514

UV/VIS-Daten: (Dichlormethan) λ = 325 nm

Fluoreszenz-Daten: (Dichlormethan) λ = 400 nm

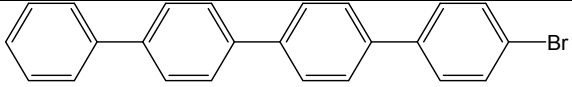
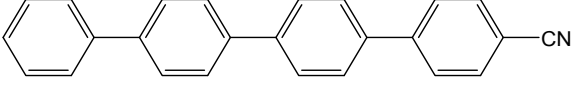
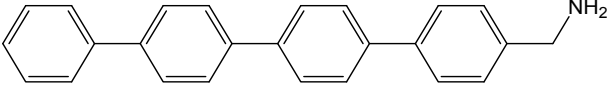
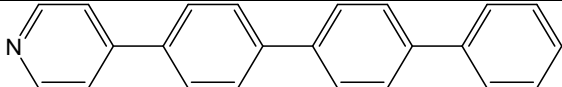
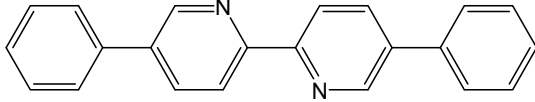
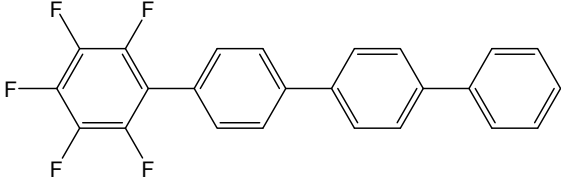
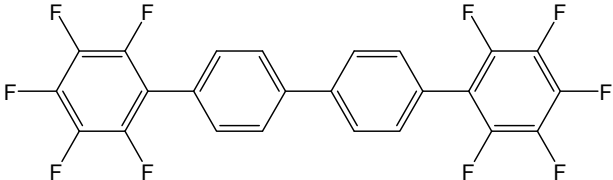
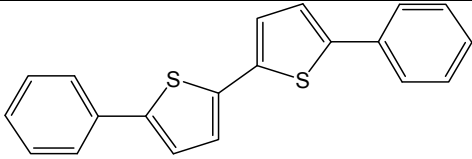
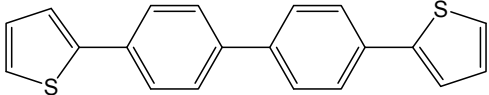
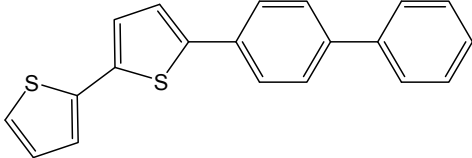
Elementaranalyse: C₂₅H₁₉N · 1/8 CH₂Cl₂

Berechnet: **C:** 87.71, **H:** 5.64, **N:** 4.07

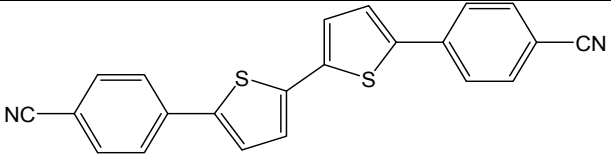
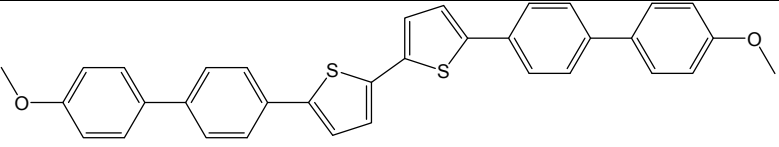
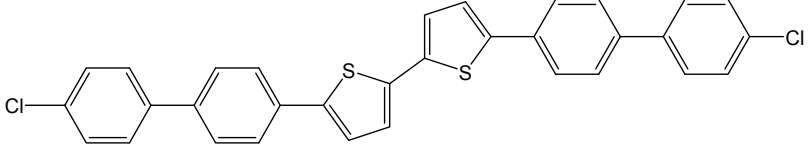
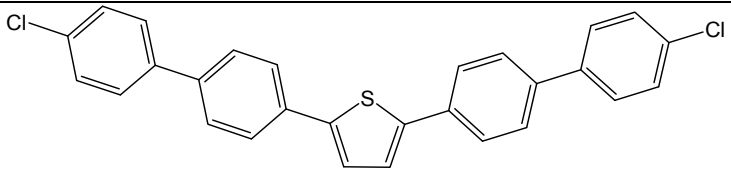
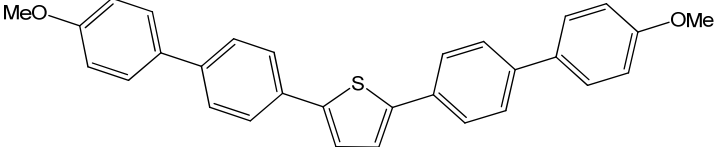
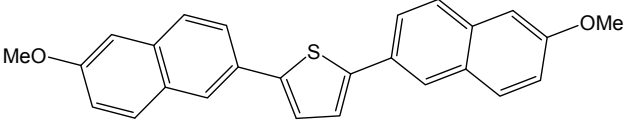
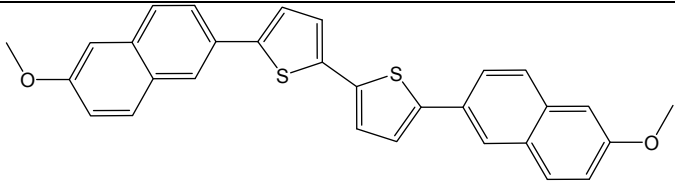
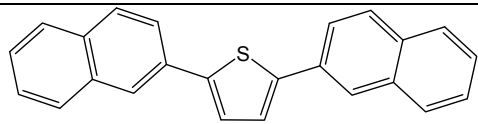
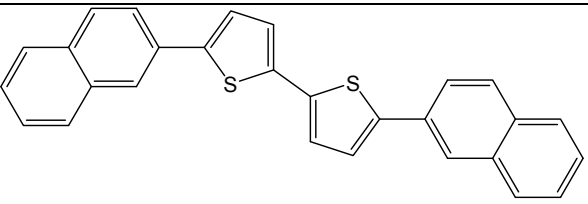
Gefunden: **C:** 87.73, **H:** 5.71, **N:** 4.11

8. Anhang

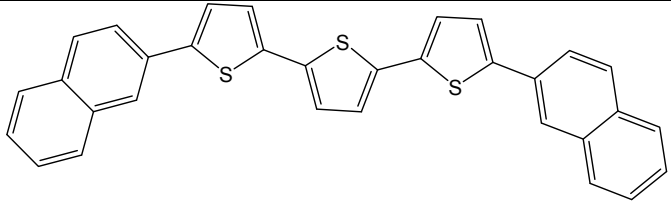
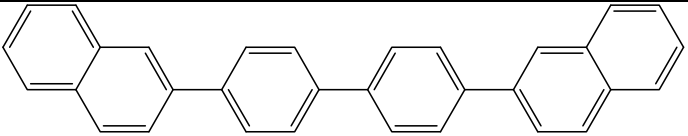
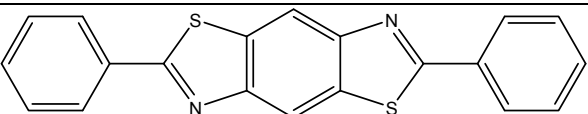
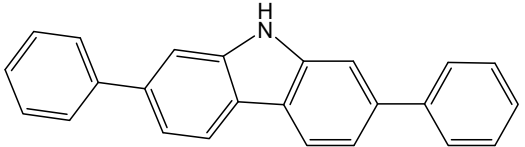
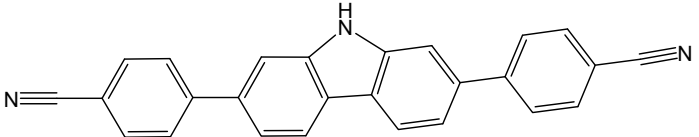
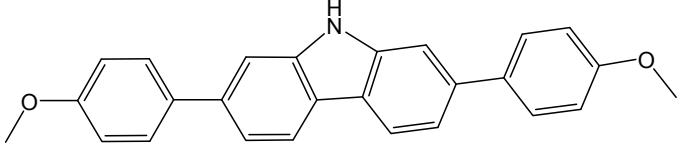
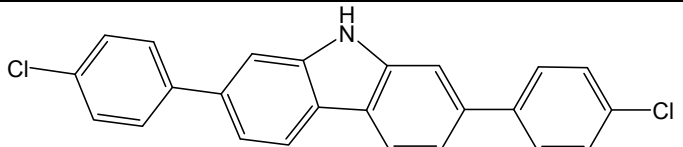
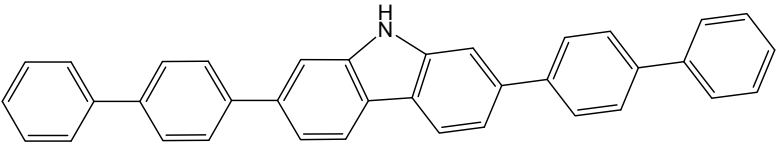
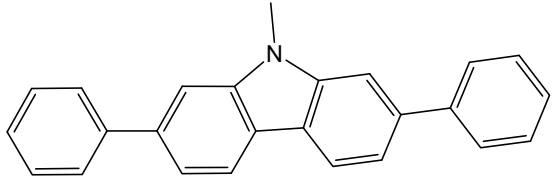
8.1 Tabelle der synthetisierten und untersuchten Verbindungen:

	BrHP4
	CNHP4
	CH2NH2HP4
	PyrP3
	PBPyP
	F5HP4
	F10P4
	PT2P
	TP2T
	T2P2

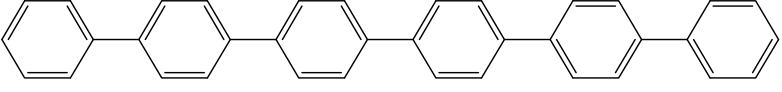
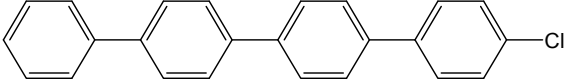
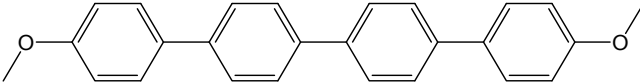
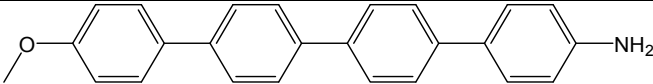
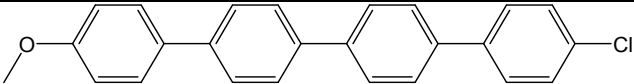
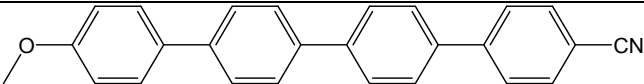
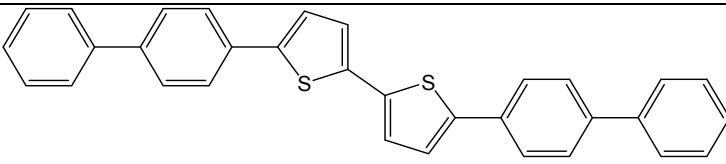
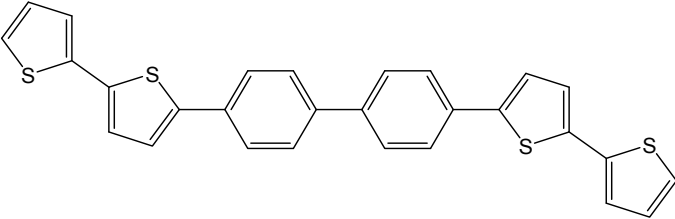
8. Anhang

	CNPT2P
	OMeBPT2
	ClBPT2
	ClBPT
	OMeBPT
	OMeNaT
	OMeNaT2
	NaT
	NaT2

8. Anhang

	NaT3
	NaP2
	PBT
	CarbP4
	CarbP4CN
	CarbP4OMe
	CarbP4Cl
	CarbP6
	CarbMeP4

8.2 Tabelle der untersuchten Verbindungen aus vorherigen Arbeiten^[31, 32]

	p6P
	ClHP4
	MOP4
	MONHP4
	MOCLP4
	MOCNP4
	BPT2
	BTP2

8.3 Daten der Röntgenstrukturanalysen der Kristallproben

8.3.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse (CarbP4)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U(eq) ist definiert als ein Drittel der Fehlerprotokollierung des orthogonalisierten U_{ij} Tensors:

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1946(2)	-904(3)	7545(1)	23(1)
C(2)	2724(2)	-3009(3)	7436(1)	23(1)
C(3)	2791(2)	-2882(3)	7040(1)	23(1)
C(4)	2036(2)	-721(3)	6924(1)	24(1)
C(5)	3286(2)	-4638(3)	7706(1)	27(1)
C(6)	3086(2)	-4163(3)	8073(1)	26(1)
C(7)	2355(2)	-2031(3)	8184(1)	24(1)
C(8)	1748(2)	-415(3)	7913(1)	25(1)
C(9)	2324(2)	-1480(3)	8586(1)	24(1)
C(10)	3228(2)	-2875(3)	8858(1)	30(1)
C(11)	3289(2)	-2323(3)	9230(1)	33(1)
C(12)	2453(2)	-338(3)	9342(1)	31(1)
C(13)	1542(2)	1074(3)	9077(1)	32(1)
C(14)	1480(2)	508(3)	8705(1)	30(1)
C(15)	3459(2)	-4328(3)	6779(1)	27(1)
C(16)	3367(2)	-3603(3)	6416(1)	28(1)
C(17)	2607(2)	-1448(3)	6296(1)	25(1)
C(18)	1927(2)	6(3)	6557(1)	25(1)
C(19)	2543(2)	-755(3)	5900(1)	26(1)
C(20)	3371(2)	-2092(3)	5646(1)	36(1)
C(21)	3292(2)	-1483(3)	5275(1)	40(1)
C(22)	2381(2)	488(3)	5147(1)	36(1)
C(23)	1557(2)	1860(3)	5395(1)	40(1)
C(24)	1637(2)	1242(3)	5766(1)	35(1)
N(1)	1533(2)	446(2)	7232(1)	27(1)

8. Anhang

Bindungslängen [Å] und –winkel [°]:

C(1)-N(1)	1.3858(18)	N(1)-C(1)-C(8)	129.80(15)
C(1)-C(8)	1.391(2)	N(1)-C(1)-C(2)	108.24(13)
C(1)-C(2)	1.417(2)	C(8)-C(1)-C(2)	121.93(14)
C(2)-C(5)	1.393(2)	C(5)-C(2)-C(1)	118.71(14)
C(2)-C(3)	1.4467(19)	C(5)-C(2)-C(3)	134.31(16)
C(3)-C(15)	1.3931(19)	C(1)-C(2)-C(3)	106.94(14)
C(3)-C(4)	1.411(2)	C(15)-C(3)-C(4)	118.80(14)
C(4)-N(1)	1.3902(18)	C(15)-C(3)-C(2)	134.35(15)
C(4)-C(18)	1.394(2)	C(4)-C(3)-C(2)	106.81(14)
C(5)-C(6)	1.386(2)	N(1)-C(4)-C(18)	129.28(15)
C(5)-H(5)	1.005(14)	N(1)-C(4)-C(3)	108.44(13)
C(6)-C(7)	1.418(2)	C(18)-C(4)-C(3)	122.25(15)
C(6)-H(6)	0.969(13)	C(6)-C(5)-C(2)	119.60(15)
C(7)-C(8)	1.3987(19)	C(6)-C(5)-H(5)	121.0(8)
C(7)-C(9)	1.4959(19)	C(2)-C(5)-H(5)	119.4(8)
C(8)-H(8)	0.964(13)	C(5)-C(6)-C(7)	121.84(15)
C(9)-C(14)	1.397(2)	C(5)-C(6)-H(6)	120.2(8)
C(9)-C(10)	1.3978(19)	C(7)-C(6)-H(6)	117.9(8)
C(10)-C(11)	1.385(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.70(14)
C(10)-H(10)	0.991(15)	C(8)-C(7)-C(9)	120.88(14)
C(11)-C(12)	1.383(2)	C(6)-C(7)-C(9)	120.35(13)
C(11)-H(11)	1.022(13)	C(1)-C(8)-C(7)	119.16(15)
C(12)-C(13)	1.387(2)	C(1)-C(8)-H(8)	120.1(8)
C(12)-H(12)	1.022(13)	C(7)-C(8)-H(8)	120.6(8)
C(13)-C(14)	1.386(2)	C(14)-C(9)-C(10)	116.81(14)
C(13)-H(13)	0.977(15)	C(14)-C(9)-C(7)	121.93(13)
C(14)-H(14)	0.985(13)	C(10)-C(9)-C(7)	121.16(14)
C(15)-C(16)	1.378(2)	C(11)-C(10)-C(9)	121.87(16)
C(15)-H(15)	0.989(14)	C(11)-C(10)-H(10)	120.2(8)
C(16)-C(17)	1.414(2)	C(9)-C(10)-H(10)	117.9(8)
C(16)-H(16)	0.958(13)	C(12)-C(11)-C(10)	120.28(16)
C(17)-C(18)	1.398(2)	C(12)-C(11)-H(11)	119.0(8)
C(17)-C(19)	1.494(2)	C(10)-C(11)-H(11)	120.7(8)
C(18)-H(18)	1.005(12)	C(11)-C(12)-C(13)	119.03(15)
C(19)-C(20)	1.394(2)	C(11)-C(12)-H(12)	120.8(8)
C(19)-C(24)	1.396(2)	C(13)-C(12)-H(12)	120.1(8)
C(20)-C(21)	1.390(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.44(17)
C(20)-H(20)	0.998(15)	C(14)-C(13)-H(13)	119.1(9)
C(21)-C(22)	1.380(2)	C(12)-C(13)-H(13)	120.4(9)
C(21)-H(21)	1.007(16)	C(13)-C(14)-C(9)	121.56(16)
C(22)-C(23)	1.389(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120.3(8)
C(22)-H(22)	1.039(13)	C(9)-C(14)-H(14)	118.1(8)
C(23)-C(24)	1.391(2)	C(16)-C(15)-C(3)	119.05(15)

8. Anhang

C(23)-H(23)	1.039(15)	C(24)-C(23)-H(23)	119.2(9)
C(24)-H(24)	0.989(15)	C(23)-C(24)-C(19)	121.39(17)
N(1)-H(1)	0.875(15)	C(23)-C(24)-H(24)	119.0(9)
C(3)-C(15)-H(15)	119.5(8)	C(19)-C(24)-H(24)	119.6(9)
C(15)-C(16)- C(17)	122.71(15)	C(1)-N(1)-C(4)	109.56(13)
C(15)-C(16)- H(16)	117.8(8)	C(1)-N(1)-H(1)	125.0(10)
C(17)-C(16)- H(16)	119.5(8)	C(4)-N(1)-H(1)	125.1(10)
C(18)-C(17)- C(16)	118.47(14)	C(16)-C(15)-H(15)	121.4(8)

Anisotropischer Verschiebungsparameter ($A^2 \times 10^3$):

Der anisotropische Exponent des Verschiebungsfaktors wird berechnet nach: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	21(1)	22(1)	26(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(2)	19(1)	22(1)	29(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(3)	21(1)	21(1)	28(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(4)	20(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
C(5)	23(1)	23(1)	35(1)	-4(1)	2(1)	2(1)
C(6)	24(1)	25(1)	29(1)	5(1)	-1(1)	2(1)
C(7)	19(1)	25(1)	28(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
C(8)	23(1)	23(1)	29(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(9)	20(1)	26(1)	26(1)	2(1)	2(1)	-5(1)
C(10)	31(1)	29(1)	31(1)	1(1)	2(1)	5(1)
C(11)	38(1)	31(1)	30(1)	4(1)	1(1)	5(1)
C(12)	33(1)	36(1)	25(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(13)	31(1)	32(1)	34(1)	-3(1)	3(1)	5(1)
C(14)	29(1)	29(1)	31(1)	2(1)	0(1)	3(1)
C(15)	24(1)	24(1)	33(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C(16)	27(1)	28(1)	29(1)	-5(1)	5(1)	4(1)
C(17)	21(1)	25(1)	28(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(18)	25(1)	22(1)	28(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(19)	21(1)	29(1)	29(1)	1(1)	2(1)	-5(1)
C(20)	44(1)	31(1)	34(1)	-1(1)	8(1)	4(1)
C(21)	51(1)	36(1)	34(1)	-6(1)	10(1)	-1(1)
C(22)	39(1)	43(1)	27(1)	2(1)	3(1)	-4(1)
C(23)	41(1)	42(1)	35(1)	6(1)	3(1)	8(1)
C(24)	36(1)	38(1)	31(1)	0(1)	4(1)	7(1)
N(1)	31(1)	21(1)	29(1)	0(1)	3(1)	7(1)

8. Anhang

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$):

	x	y	z	U(eq)
H(5)	3809(17)	- 6160(20)	7631(3)	32(4)
H(6)	3521(16)	- 5260(20)	8264(3)	29(4)
H(8)	1269(17)	1060(20)	7980(3)	27(4)
H(10)	3803(18)	- 4320(30)	8779(4)	38(5)
H(11)	3953(17)	- 3370(20)	9425(4)	41(5)
H(12)	2467(17)	60(20)	9616(4)	36(4)
H(13)	936(19)	2480(30)	9150(4)	46(5)
H(14)	792(17)	1480(20)	8519(3)	32(4)
H(15)	4036(17)	- 5820(30)	6859(3)	33(4)
H(16)	3837(17)	- 4620(20)	6241(3)	25(4)
H(18)	1378(16)	1560(20)	6485(3)	20(4)
H(20)	4001(19)	- 3530(30)	5742(4)	45(5)
H(21)	3830(20)	- 2530(30)	5093(4)	59(6)
H(22)	2280(17)	950(20)	4869(4)	36(4)
H(23)	840(20)	3330(30)	5304(4)	52(5)
H(24)	1006(19)	2220(30)	5936(4)	47(5)
H(1)	939(19)	1760(30)	7227(4)	43(5)

Torsionswinkel [$^\circ$]:

N(1)-C(1)-C(2)-C(5)	178.73(13)	C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	0.2(2)
C(8)-C(1)-C(2)-C(5)	0.7(2)	C(7)-C(9)-C(14)-C(13)	-176.33(15)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.68(17)	C(4)-C(3)-C(15)-C(16)	0.2(2)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	- 177.40(14)	C(2)-C(3)-C(15)-C(16)	-177.03(16)
C(5)-C(2)-C(3)-C(15)	-0.8(3)	C(3)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(15)	176.83(17)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.3(2)
C(5)-C(2)-C(3)-C(4)	- 178.20(16)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-179.96(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.60(17)	N(1)-C(4)-C(18)-C(17)	176.93(15)
C(15)-C(3)-C(4)-N(1)	- 177.61(14)	C(3)-C(4)-C(18)-C(17)	-0.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-N(1)	0.29(17)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.3(2)
C(15)-C(3)-C(4)- C(18)	0.4(2)	C(19)-C(17)-C(18)-C(14)	-179.46(13)

8. Anhang

C(2)-C(3)-C(4)-C(18)	178.32(13)	C(18)-C(17)-C(19)-C(2)	173.73(15)
C(1)-C(2)-C(5)-C(6)	-0.4(2)	C(16)-C(17)-C(19)-C(2)	-6.0(2)
C(3)-C(2)-C(5)-C(6)	177.01(16)	C(18)-C(17)-C(19)-C(2)	-7.0(2)
C(2)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.4(2)	C(16)-C(17)-C(19)-C(2)	173.22(15)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	3.0(2)	C(24)-C(19)-C(20)-C(2)	-0.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(9)	-	C(17)-C(19)-C(20)-C(2)	178.84(15)
N(1)-C(1)-C(8)-C(7)	176.72(14)	C(19)-C(20)-C(21)-C(2)	0.1(3)
C(2)-C(1)-C(8)-C(7)	0.9(2)	C(20)-C(21)-C(22)-C(2)	0.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(1)	-2.7(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(2)	-0.5(3)
C(9)-C(7)-C(8)-C(1)	174.28(14)	C(22)-C(23)-C(24)-C(1)	0.1(3)
C(8)-C(7)-C(9)-C(14)	8.7(2)	C(20)-C(19)-C(24)-C(2)	0.4(2)
C(6)-C(7)-C(9)-C(14)	-	C(17)-C(19)-C(24)-C(2)	-178.93(16)
C(8)-C(7)-C(9)-C(10)	167.70(15)	C(8)-C(1)-N(1)-C(4)	177.36(15)
C(6)-C(7)-C(9)-C(10)	9.2(2)	C(2)-C(1)-N(1)-C(4)	-0.52(17)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	0.1(2)	C(18)-C(4)-N(1)-C(1)	-177.72(15)
C(7)-C(9)-C(10)-C(11)	176.64(15)	C(3)-C(4)-N(1)-C(1)	0.13(17)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(3)		
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.6(3)		
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.4(3)		
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-0.1(3)		

8.3.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse (OMeCarbP4)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Fehlerprotokollierung des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7483(4)	1791(1)	5328(5)	25(1)
C(2)	8412(4)	1570(1)	6601(4)	25(1)
C(3)	8419(3)	1255(1)	5890(5)	24(1)
C(4)	7521(3)	1155(1)	3889(5)	21(1)
C(5)	6590(4)	1388(1)	2640(5)	26(1)
C(6)	6583(3)	1701(1)	3346(5)	25(1)
C(7)	7508(3)	816(1)	3178(5)	20(1)
C(8)	8174(4)	583(1)	4656(4)	22(1)
C(9)	8034(3)	268(1)	4004(5)	22(1)
C(10)	7262(3)	171(1)	1900(5)	20(1)
C(11)	6651(4)	406(1)	391(5)	23(1)
C(12)	6790(3)	721(1)	1029(5)	24(1)
C(13)	8325(4)	2213(1)	7893(5)	39(1)
N	8523(5)	0	5257(6)	26(1)
O	7379(2)	2110(1)	5864(4)	32(1)

8. Anhang

Bindungslängen [Å] und –winkel [°]:

C(1)-C(2)	1.378(4)	C(4)-C(5)-H(5A)	119.3
C(1)-C(6)	1.380(4)	C(1)-C(6)-C(5)	120.4(3)
C(1)-O	1.382(3)	C(1)-C(6)-H(6A)	119.8
C(2)-C(3)	1.391(3)	C(5)-C(6)-H(6A)	119.8
C(2)-H(2A)	0.9500	C(8)-C(7)-C(12)	118.1(2)
C(3)-C(4)	1.401(4)	C(8)-C(7)-C(4)	120.6(2)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(12)-C(7)-C(4)	121.3(2)
C(4)-C(5)	1.403(4)	C(9)-C(8)-C(7)	119.0(2)
C(4)-C(7)	1.489(3)	C(9)-C(8)-H(8A)	120.5
C(5)-C(6)	1.386(3)	C(7)-C(8)-H(8A)	120.5
C(5)-H(5A)	0.9500	C(8)-C(9)-N	128.3(3)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(8)-C(9)-C(10)	123.1(2)
C(7)-C(8)	1.396(3)	N-C(9)-C(10)	108.6(2)
C(7)-C(12)	1.410(4)	C(11)-C(10)-C(9)	117.7(2)
C(8)-C(9)	1.385(3)	C(11)-C(10)-C(10)#1	135.26(16)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(9)-C(10)-C(10)#1	106.99(15)
C(9)-N	1.394(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119.5(3)
C(9)-C(10)	1.406(4)	C(12)-C(11)-H(11A)	120.2
C(10)-C(11)	1.396(4)	C(10)-C(11)-H(11A)	120.2
C(10)-C(10)#1	1.446(5)	C(11)-C(12)-C(7)	122.5(3)
C(11)-C(12)	1.385(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	118.8
C(11)-H(11A)	0.9500	C(7)-C(12)-H(12A)	118.8
C(12)-H(12A)	0.9500	O-C(13)-H(13C)	109.5
C(13)-O	1.435(3)	O-C(13)-H(13B)	109.5
C(13)-H(13C)	0.9800	H(13C)-C(13)-H(13B)	109.5
C(13)-H(13B)	0.9800	O-C(13)-H(13A)	109.5
C(13)-H(13A)	0.9800	H(13C)-C(13)-H(13A)	109.5
N-C(9)#1	1.394(3)	H(13B)-C(13)-H(13A)	109.5
N-H(14)	0.86(4)	C(9)#1-N-C(9)	108.9(3)
C(2)-C(1)-C(6)	120.0(2)	C(9)#1-N-H(14)	125.46(19)
C(2)-C(1)-O	124.7(2)	C(9)-N-H(14)	125.5(2)
C(6)-C(1)-O	115.3(2)	C(1)-O-C(13)	116.9(2)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.3		
C(1)-C(6)-C(5)	120.4(3)		
C(1)-C(6)-H(6A)	119.8		
C(5)-C(6)-H(6A)	119.8		
C(8)-C(7)-C(12)	118.1(2)		

Anisotropischer Verschiebungsparameter ($A^2 \times 10^3$):

Der anisotropische Exponent des Verschiebungsfaktors wird berechnet nach: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	28(2)	19(1)	28(2)	-1(1)	1(2)	-1(1)
C(2)	28(2)	20(2)	26(2)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
C(3)	28(2)	18(1)	26(2)	4(1)	-2(1)	0(1)
C(4)	19(1)	20(1)	23(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(5)	25(2)	22(1)	30(2)	0(1)	-5(1)	-3(1)
C(6)	25(2)	24(1)	28(2)	2(1)	-2(1)	1(1)
C(7)	17(1)	19(1)	24(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(8)	22(2)	19(1)	24(2)	-3(1)	-2(1)	2(1)
C(9)	21(2)	20(1)	25(2)	3(1)	1(1)	2(1)
C(10)	17(1)	19(1)	25(2)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(11)	23(2)	25(1)	21(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(12)	25(2)	22(2)	24(2)	2(1)	0(2)	0(1)
C(13)	60(2)	26(2)	31(2)	-3(1)	-5(2)	-1(1)
N	35(2)	19(2)	25(2)	0	-10(2)	0
O	42(1)	19(1)	33(1)	-5(1)	-2(1)	1(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotropische Verschiebungsparameter ($A^2 \times 10^3$):

	x	y		z	U(eq)
H(2A)	9044	1631	79	57	30
H(3A)	9053	1104	67	90	29
H(5A)	5951	1329	12	82	31
H(6A)	5956	1855	24	60	30
H(8A)	8716	639	60	87	26
H(11A)	6145	350	-10	61	28
H(12A)	6386	879	-	21	28
H(13C)	8141	2441	81	8	58
H(13B)	9610	2170	77	9	58
H(13A)	7869	2099	92	49	58
H(14)	8970(50)	0	66	20(60)	32

Torsionswinkel [°]:

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.7(4)
O-C(1)-C(2)-C(3)	180.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-178.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.8(4)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	178.7(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.8(4)
O-C(1)-C(6)-C(5)	-179.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.8(4)
C(3)-C(4)-C(7)-C(8)	9.1(3)
C(5)-C(4)-C(7)-C(8)	-168.7(3)
C(3)-C(4)-C(7)-C(12)	-172.4(3)
C(5)-C(4)-C(7)-C(12)	9.8(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-2.8(4)
C(4)-C(7)-C(8)-C(9)	175.8(2)
C(7)-C(8)-C(9)-N	-176.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.5(4)
N-C(9)-C(10)-C(11)	179.1(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(10)#1	-176.7(2)
N-C(9)-C(10)-C(10)#1	0.9(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.3(4)
C(10)#1-C(10)-C(11)- C(12)	176.24(15)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.9(4)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	3.0(4)
C(4)-C(7)-C(12)-C(11)	-175.6(2)
C(8)-C(9)-N-C(9)#1	176.00(18)
C(10)-C(9)-N-C(9)#1	-1.5(4)
C(2)-C(1)-O-C(13)	0.4(4)
C(6)-C(1)-O-C(13)	-179.0(2)

8.3.3 Daten der Röntgenstrukturanalyse (ClCarbP4)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Fehlerprotokollierung des orthogonalisierten U_{ij} Tensors:

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2153(6)	6309(2)	-5854(1)	29(1)
C(2)	4210(5)	5954(2)	-5712(1)	32(1)
C(3)	4741(5)	5895(2)	-5192(1)	28(1)
C(4)	3230(5)	6180(2)	-4814(1)	25(1)
C(5)	1168(5)	6531(2)	-4980(1)	27(1)
C(6)	637(5)	6603(2)	-5496(1)	31(1)
C(7)	3785(5)	6167(2)	-4261(2)	24(1)
C(8)	5876(5)	6512(3)	-4096(1)	28(1)
C(9)	6421(5)	6598(2)	-3586(1)	25(1)
C(10)	4873(5)	6324(2)	-3213(1)	22(1)
C(11)	2792(5)	5952(2)	-3376(1)	23(1)
C(12)	2228(5)	5878(2)	-3894(1)	24(1)
C(13)	4838(5)	6334(2)	-2656(1)	21(1)
C(14)	6321(5)	6624(2)	-2280(1)	26(1)
C(15)	5699(5)	6562(2)	-1767(1)	26(1)
C(16)	3609(5)	6205(2)	-1615(1)	21(1)
C(17)	2131(5)	5892(2)	-1993(1)	26(1)
C(18)	2751(5)	5962(2)	-2509(1)	23(1)
C(19)	2918(5)	6210(2)	-1060(1)	23(1)
C(20)	4266(5)	6602(2)	-679(1)	31(1)
C(21)	3673(5)	6616(3)	-166(1)	34(1)
C(22)	1641(6)	6242(2)	-23(1)	30(1)
C(23)	242(5)	5844(2)	-388(1)	31(1)
C(24)	901(5)	5833(2)	-896(1)	29(1)
C(25)	6540(20)	4191(5)	-2755(5)	26(3)
O(1)	8030(30)	4377(10)	-3070(4)	31(3)
C(25S)	6600(30)	4177(7)	-3148(6)	36(4)
O(1S)	8060(30)	4367(12)	-2839(5)	41(4)
C(26)	3451(9)	3462(4)	-2492(2)	85(2)
C(27)	3741(9)	3455(4)	-3417(2)	92(2)
Cl(1)	1464(2)	6400(1)	-6508(1)	49(1)
Cl(2)	836(2)	6257(1)	618(1)	47(1)
N(1)	1534(4)	5731(2)	-2945(1)	24(1)
N(2)	4682(4)	3711(2)	-2949(2)	49(1)

8. Anhang

Bindungslängen [Å] und –winkel [°]:

C(18)-N(1)	1.387(5)	C(11)-C(12)-C(7)	118.4(3)
C(19)-C(24)	1.390(4)	C(11)-C(12)-H(12A)	120.8
C(19)-C(20)	1.394(4)	C(7)-C(12)-H(12A)	120.8
C(20)-C(21)	1.379(4)	C(14)-C(13)-C(18)	119.4(3)
C(20)-H(20A)	0.9500	C(14)-C(13)-C(10)	134.4(3)
C(21)-C(22)	1.380(4)	C(18)-C(13)-C(10)	106.2(3)
C(21)-H(21A)	0.9500	C(13)-C(14)-C(15)	119.1(3)
C(22)-C(23)	1.385(5)	C(13)-C(14)-H(14A)	120.4
C(22)-Cl(2)	1.736(4)	C(15)-C(14)-H(14A)	120.4
C(23)-C(24)	1.379(4)	C(14)-C(15)-C(16)	122.2(3)
C(23)-H(23A)	0.9500	C(14)-C(15)-H(15A)	118.9
C(24)-H(24A)	0.9500	C(16)-C(15)-H(15A)	118.9
C(25)-O(1)	1.24(3)	C(17)-C(16)-C(15)	118.7(3)
C(25)-N(2)	1.398(13)	C(17)-C(16)-C(19)	120.2(3)
C(25)-H(25)	0.9500	C(15)-C(16)-C(19)	121.0(3)
C(25S)-O(1S)	1.22(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.1(3)
C(25S)-N(2)	1.425(16)	C(18)-C(17)-H(17A)	120.5
C(25S)-H(25S)	0.9500	C(16)-C(17)-H(17A)	120.5
C(26)-N(2)	1.441(6)	N(1)-C(18)-C(17)	128.9(3)
C(26)-H(26A)	0.9800	N(1)-C(18)-C(13)	109.5(3)
C(26)-H(26B)	0.9800	C(17)-C(18)-C(13)	121.5(3)
C(26)-H(26C)	0.9800	C(24)-C(19)-C(20)	116.2(3)
C(27)-N(2)	1.388(7)	C(24)-C(19)-C(16)	122.2(3)
C(27)-H(27C)	0.9800	C(20)-C(19)-C(16)	121.6(3)
C(27)-H(27B)	0.9800	C(21)-C(20)-C(19)	122.8(3)
C(27)-H(27A)	0.9800	C(21)-C(20)-H(20A)	118.6
N(1)-HN1	0.85(3)	C(19)-C(20)-H(20A)	118.6

C(20)-C(21)-C(22)	118.8(3)	N(2)-C(26)-H(26C)	109.5
C(20)-C(21)-H(21A)	120.6	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(22)-C(21)-H(21A)	120.6	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(21)-C(22)-C(23)	120.5(3)	N(2)-C(27)-H(27C)	109.5
C(21)-C(22)-Cl(2)	120.0(3)	N(2)-C(27)-H(27B)	109.5
C(23)-C(22)-Cl(2)	119.5(3)	H(27C)-C(27)-H(27B)	109.5
C(24)-C(23)-C(22)	119.1(3)	N(2)-C(27)-H(27A)	109.5
C(24)-C(23)-H(23A)	120.5	H(27C)-C(27)-H(27A)	109.5
C(22)-C(23)-H(23A)	120.5	H(27B)-C(27)-H(27A)	109.5
C(23)-C(24)-C(19)	122.6(3)	C(11)-N(1)-C(18)	108.7(2)
C(23)-C(24)-H(24A)	118.7	C(11)-N(1)-HN1	125(3)
C(19)-C(24)-H(24A)	118.7	C(18)-N(1)-HN1	126(3)
O(1)-C(25)-N(2)	116.1(13)	C(27)-N(2)-C(25)	140.0(7)
O(1)-C(25)-H(25)	122.0	C(27)-N(2)-C(25S)	97.6(8)

8. Anhang

N(2)-C(25)-H(25)	122.0	C(25)-N(2)-C(25S)	42.5(4)
O(1S)-C(25S)-N(2)	116.3(15)	C(27)-N(2)-C(26)	116.6(3)
O(1S)-C(25S)- H(25S)	121.9	C(25)-N(2)-C(26)	103.3(7)
N(2)-C(25S)-H(25S)	121.9	C(25S)-N(2)-C(26)	145.7(8)
N(2)-C(26)-H(26A)	109.5		
N(2)-C(26)-H(26B)	109.5		
H(26A)-C(26)- H(26B)	109.5		

Anisotropischer Verschiebungsparameter ($A^2 \times 10^3$):

Der anisotropische Exponent des Verschiebungsfaktors wird berechnet nach: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	35(2)	28(2)	26(2)	5(2)	3(2)	-4(2)
C(2)	34(2)	31(2)	31(2)	-3(2)	12(2)	-3(2)
C(3)	26(2)	22(2)	34(2)	1(2)	1(2)	1(1)
C(4)	23(2)	21(2)	30(2)	1(2)	2(2)	0(2)
C(5)	22(2)	27(2)	32(2)	1(2)	5(1)	-1(1)
C(6)	31(2)	24(2)	38(2)	1(2)	-1(2)	-2(1)
C(7)	22(2)	18(2)	33(3)	3(2)	4(1)	2(1)
C(8)	19(2)	29(2)	35(2)	4(2)	5(2)	1(2)
C(9)	13(2)	23(2)	39(2)	1(2)	3(2)	-1(1)
C(10)	14(2)	19(2)	33(2)	0(2)	-1(1)	1(1)
C(11)	18(2)	17(2)	33(2)	1(2)	3(2)	1(1)
C(12)	18(2)	22(2)	30(2)	0(2)	-3(2)	-2(1)
C(13)	17(2)	18(2)	28(2)	0(1)	2(1)	0(1)
C(14)	15(2)	25(2)	38(2)	-1(2)	1(2)	-3(1)
C(15)	23(2)	21(2)	32(2)	1(2)	-9(2)	1(2)
C(16)	17(2)	19(2)	26(2)	1(2)	-1(1)	0(1)
C(17)	20(2)	25(2)	33(2)	3(2)	3(2)	-1(1)
C(18)	20(2)	18(2)	31(2)	-6(2)	-1(2)	-1(1)
C(19)	25(2)	16(2)	27(2)	3(2)	-6(2)	-1(1)
C(20)	28(2)	31(2)	33(2)	0(2)	-3(2)	-8(2)
C(21)	41(2)	33(2)	28(2)	-2(2)	-6(2)	-8(2)
C(22)	37(2)	24(2)	28(2)	7(2)	3(2)	-2(2)
C(23)	32(2)	30(2)	32(2)	3(2)	1(2)	-2(2)
C(24)	26(2)	30(2)	30(2)	-4(2)	-5(2)	-4(1)
C(25)	25(7)	19(5)	34(7)	2(4)	-10(4)	-2(4)
O(1)	19(6)	35(5)	40(5)	-1(6)	-9(6)	-5(3)
C(25S)	36(9)	29(6)	41(10)	3(5)	3(6)	13(5)
O(1S)	31(7)	36(5)	57(6)	2(7)	-15(8)	-6(4)
C(26)	129(3)	59(3)	65(3)	17(3)	-26(3)	-15(3)

8. Anhang

C(27)	145(4)	61(3)	70(3)	-19(3)	38(3)	-22(3)
Cl(1)	58(1)	59(1)	29(1)	6(1)	2(1)	-3(1)
Cl(2)	65(1)	48(1)	29(1)	-1(1)	5(1)	-14(1)
N(1)	18(1)	29(1)	25(1)	-2(2)	0(1)	-7(1)
N(2)	23(2)	30(2)	94(2)	4(2)	-1(2)	-1(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotropische Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$):

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5246	5754	-5967	38
H(3A)	6156	5657	-5092	33
H(5A)	105	6725	-4730	32
H(6A)	-762	6853	-5600	37
H(8A)	6943	6691	-4347	33
H(9A)	7833	6841	-3488	30
H(12A)	817	5637	-3995	28
H(14A)	7746	6862	-2372	32
H(15A)	6715	6766	-1510	31
H(17A)	723	5637	-1901	31
H(20A)	5652	6873	-777	37
H(21A)	4647	6877	85	41
H(23A)	-1150	5581	-289	37
H(24A)	-63	5557	-1144	34
H(25)	6651	4364	-2403	31
H(25S)	6738	4332	-3503	43
H(26A)	4164	3748	-2191	127
H(26B)	3432	2773	-2454	127
H(26C)	1920	3697	-2522	127
H(27C)	3626	2764	-3436	138
H(27B)	4681	3685	-3699	138
H(27A)	2252	3734	-3446	138
HN1	290(50)	5430(20)	-2950(17)	61(11)

8. Anhang

Torsionswinkel [°]:

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.1(5)	C(10)-C(13)-C(14)-C(15)	177.6(3)
Cl(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.3(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.6(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.5(5)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.3(5)	C(14)-C(15)-C(16)-C(19)	-175.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-177.2(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.3(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(5)	C(19)-C(16)-C(17)-C(18)	175.2(3)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	176.4(3)	C(16)-C(17)-C(18)-N(1)	-177.4(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.9(5)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.3(5)
Cl(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.9(2)	C(14)-C(13)-C(18)-N(1)	179.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.1(5)	C(10)-C(13)-C(18)-N(1)	-0.1(4)
C(3)-C(4)-C(7)-C(12)	-140.0(3)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	1.1(5)
C(5)-C(4)-C(7)-C(12)	43.2(5)	C(10)-C(13)-C(18)-C(17)	-178.3(3)
C(3)-C(4)-C(7)-C(8)	44.3(5)	C(17)-C(16)-C(19)-C(24)	5.9(4)
C(5)-C(4)-C(7)-C(8)	-132.4(3)	C(15)-C(16)-C(19)-C(24)	-177.7(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.7(5)	C(17)-C(16)-C(19)-C(20)	-173.6(3)
C(4)-C(7)-C(8)-C(9)	174.0(3)	C(15)-C(16)-C(19)-C(20)	2.8(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.9(5)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	0.6(5)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.9(5)	C(16)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.9(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(13)	-178.1(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.4(5)
C(9)-C(10)-C(11)-N(1)	-179.9(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.3(5)
C(13)-C(10)-C(11)-N(1)	-0.7(4)	C(20)-C(21)-C(22)-Cl(2)	-179.5(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.9(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.6(5)
C(13)-C(10)-C(11)- C(12)	177.4(3)	Cl(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.8(3)
N(1)-C(11)-C(12)-C(7)	178.7(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-0.2(5)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	1.1(5)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.2(5)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	0.7(5)	C(16)-C(19)-C(24)-C(23)	-179.3(3)
C(4)-C(7)-C(12)-C(11)	-175.0(3)	C(12)-C(11)-N(1)-C(18)	-177.3(4)
C(9)-C(10)-C(13)-C(14)	0.4(7)	C(10)-C(11)-N(1)-C(18)	0.6(3)
C(11)-C(10)-C(13)- C(14)	-178.7(3)	C(17)-C(18)-N(1)-C(11)	177.7(4)
C(9)-C(10)-C(13)-C(18)	179.6(3)	C(13)-C(18)-N(1)-C(11)	-0.3(3)
C(11)-C(10)-C(13)- C(18)	0.5(4)	O(1)-C(25)-N(2)-C(27)	-11.4(13)
C(18)-C(13)-C(14)- C(15)	-1.5(5)	O(1)-C(25)-N(2)-C(25S)	-10.3(9)
		O(1)-C(25)-N(2)-C(26)	171.0(9)
		O(1S)-C(25S)-N(2)- C(27)	-167.9(11)
		O(1S)-C(25S)-N(2)- C(25)	12.9(10)
		O(1S)-C(25S)-N(2)- C(26)	15.1(15)

8.3.4 Daten der Röntgenstrukturanalyse (F5HP4)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Verschiebungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Fehlerprotokollierung des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1044(1)	10000	10000	20(1)
C(2)	861(1)	8179(3)	9239(2)	21(1)
C(3)	502(1)	8197(3)	9252(2)	18(1)
C(4)	308(1)	10000	10000	16(1)
C(5)	-79(1)	10000	10000	16(1)
C(6)	-265(1)	8073(3)	10619(2)	20(1)
C(7)	-628(1)	8085(3)	10630(2)	22(1)
C(8)	-818(1)	10000	10000	18(1)
C(9)	-1204(1)	10000	10000	18(1)
C(10)	-1401(1)	8494(7)	11084(6)	20(1)
C(11)	-1760(1)	8504(7)	11092(6)	20(1)
C(10S)	-1390(1)	7935(7)	10238(6)	22(1)
C(11S)	-1752(1)	7931(7)	10242(7)	23(1)
C(12)	-1947(1)	10000	10000	18(1)
C(13)	-2334(1)	10000	10000	19(1)
C(14)	-2522(1)	8199(3)	10800(3)	28(1)
C(15)	-2884(1)	8202(3)	10793(3)	34(1)
C(16)	-3065(1)	10000	10000	30(1)
F(1)	1392(1)	10000	10000	29(1)
F(2)	1035(1)	6420(2)	8453(1)	26(1)
F(3)	339(1)	6400(2)	8453(1)	22(1)

8. Anhang

Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

C(1)-F(1)	1.335(3)	F(2)-C(2)-C(3)	120.24(15)
C(1)-C(2)	1.381(2)	F(2)-C(2)-C(1)	119.85(15)
C(1)-C(2)#1	1.381(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119.90(16)
C(2)-F(2)	1.3456(19)	F(3)-C(3)-C(2)	117.14(14)
C(2)-C(3)	1.376(2)	F(3)-C(3)-C(4)	119.89(15)
C(3)-F(3)	1.3482(18)	C(2)-C(3)-C(4)	122.94(16)
C(3)-C(4)	1.392(2)	C(3)-C(4)-C(3)#1	115.3(2)
C(4)-C(3)#1	1.392(2)	C(3)-C(4)-C(5)	122.36(11)
C(4)-C(5)	1.484(3)	C(3)#1-C(4)-C(5)	122.36(11)
C(5)-C(6)	1.394(2)	C(6)-C(5)-C(6)#1	118.2(2)
C(5)-C(6)#1	1.394(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.91(11)
C(6)-C(7)	1.389(2)	C(6)#1-C(5)-C(4)	120.91(11)
C(6)-H(6)	0.98(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.78(16)
C(7)-C(8)	1.398(2)	C(7)-C(6)-H(6)	119.8(13)
C(7)-H(7)	0.96(2)	C(5)-C(6)-H(6)	119.4(13)
C(8)-C(7)#1	1.398(2)	C(6)-C(7)-C(8)	121.57(16)
C(8)-C(9)	1.481(3)	C(6)-C(7)-H(7)	118.8(12)
C(9)-C(10S)	1.387(4)	C(8)-C(7)-H(7)	119.6(12)
C(9)-C(10S)#1	1.387(4)	C(7)#1-C(8)-C(7)	117.1(2)
C(9)-C(10)	1.414(4)	C(7)#1-C(8)-C(9)	121.44(11)
C(9)-C(10)#1	1.414(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121.44(11)
C(10)-C(11)	1.379(6)	C(10S)-C(9)-C(10S)#1	118.1(4)
C(10)-H(10A)	0.9500	C(10S)-C(9)-C(10)	29.98(19)
C(11)-C(12)	1.393(4)	C(10S)#1-C(9)-C(10)	108.5(2)
C(11)-H(11A)	0.9500	C(10S)-C(9)-C(10)#1	108.5(2)
C(10S)-C(11S)	1.387(6)	C(10S)#1-C(9)-C(10)#1	29.98(19)
C(10S)-H(10B)	0.9500	C(10)-C(9)-C(10)#1	115.4(4)
C(11S)-C(12)	1.408(4)	C(10S)-C(9)-C(8)	120.97(19)
C(11S)-H(11B)	0.9500	C(10S)#1-C(9)-C(8)	120.97(19)
C(12)-C(11)#1	1.393(4)	C(10)-C(9)-C(8)	122.28(19)
C(12)-C(11S)#1	1.408(4)	C(10)#1-C(9)-C(8)	122.28(19)
C(12)-C(13)	1.486(3)	C(11)-C(10)-C(9)	122.3(3)
C(13)-C(14)	1.396(2)	C(11)-C(10)-H(10A)	118.9
C(13)-C(14)#1	1.396(2)	C(9)-C(10)-H(10A)	118.9
C(14)-C(15)	1.387(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.9(3)
C(14)-H(14)	0.99(3)	C(10)-C(11)-H(11A)	119.6
C(15)-C(16)	1.379(2)	C(12)-C(11)-H(11A)	119.6
C(15)-H(15)	0.95(3)	C(9)-C(10S)-C(11S)	121.1(3)
C(16)-C(15)#1	1.379(2)	C(9)-C(10S)-H(10B)	119.5
C(16)-H(16)	1.00(3)	C(11S)-C(10S)-H(10B)	119.5
F(1)-C(1)-C(2)	120.48(11)		
F(1)-C(1)-C(2)#1	120.48(11)		
C(2)-C(1)-C(2)#1	119.0(2)		

Anisotropischer Verschiebungsparameter ($A^2 \times 10^3$):

Der anisotropische Verschiebungsfaktorexponent wird berechnet nach: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	14(1)	25(1)	22(1)	6(1)	0	0
C(2)	23(1)	18(1)	21(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(3)	21(1)	15(1)	17(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(4)	20(1)	15(1)	14(1)	3(1)	0	0
C(5)	20(1)	15(1)	14(1)	-2(1)	0	0
C(6)	21(1)	17(1)	24(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(7)	21(1)	16(1)	28(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C(8)	19(1)	18(1)	16(1)	-4(1)	0	0
C(9)	18(1)	18(1)	19(1)	-4(1)	0	0
C(10)	20(2)	18(2)	21(2)	2(2)	-2(2)	1(2)
C(11)	21(2)	18(2)	22(2)	4(2)	3(2)	-3(2)
C(10S)	19(2)	18(2)	31(2)	1(2)	-1(2)	3(2)
C(11S)	22(2)	18(2)	30(3)	2(2)	1(2)	-2(2)
C(12)	19(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	0	0
C(13)	21(1)	17(1)	19(1)	-3(1)	0	0
C(14)	21(1)	25(1)	38(1)	9(1)	2(1)	1(1)
C(15)	25(1)	33(1)	42(1)	12(1)	4(1)	-5(1)
C(16)	18(1)	38(2)	34(2)	3(1)	0	0
F(1)	15(1)	35(1)	37(1)	2(1)	0	0
F(2)	24(1)	23(1)	31(1)	-1(1)	4(1)	8(1)
F(3)	25(1)	16(1)	26(1)	-5(1)	0(1)	-2(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotropische Verschiebungsparameter ($A^2 \times 10^3$):

	x	y	z	U(eq)
H(6)	-138(6)	6680(40)	11040(30)	35(6)
H(7)	0	6720(40)	11050(30)	28(5)
H(10A)	-1281	7439	11833	24
H(11A)	-1882	7477	11853	24
H(10B)	-1268	6501	10401	27
H(11B)	-1871	6488	10413	28
H(14)	-2409(6)	6830(50)	11350(30)	44(6)
H(15)	-3010(7)	6970(40)	11340(30)	51(7)
H(16)	-3325(9)	10000	10000	41(9)

Torsionswinkel [°]:

F(1)-C(1)-C(2)-F(2)	-1.68(18)	C(10S)-C(11S)-C(12)-C(11)#1	31.7(5)
C(2)#1-C(1)-C(2)-F(2)	178.32(18)	C(10S)-C(11S)-C(12)-C(11)	-82.8(7)
F(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.82(12)	C(10S)-C(11S)-C(12)-C(11S)#1	-0.1(4)
C(2)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-0.18(12)	C(10S)-C(11S)-C(12)-C(13)	179.9(4)
F(2)-C(2)-C(3)-F(3)	0.0(2)	C(11)#1-C(12)-C(13)-C(14)	166.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-F(3)	178.46(12)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-13.6(2)
F(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.12(12)	C(11S)#1-C(12)-C(13)-C(14)	-158.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(2)	C(11S)-C(12)-C(13)-C(14)	22.0(3)
F(3)-C(3)-C(4)-C(3)#1	-178.22(17)	C(11)#1-C(12)-C(13)-C(14)#1	-13.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(3)#1	-0.19(12)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)#1	166.4(2)
F(3)-C(3)-C(4)-C(5)	1.78(17)	C(11S)#1-C(12)-C(13)-C(14)#1	22.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	179.81(12)	C(11S)-C(12)-C(13)-C(14)#1	-158.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	52.69(11)	C(14)#1-C(13)-C(14)-C(15)	0.19(14)
C(3)#1-C(4)-C(5)-C(6)	-127.31(11)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.81(14)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)#1	-127.31(11)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.4(3)
C(3)#1-C(4)-C(5)-C(6)#1	52.69(11)	C(14)-C(15)-C(16)-C(15)#1	0.19(14)
C(6)#1-C(5)-C(6)-C(7)	-0.52(12)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	179.48(12)		
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.1(3)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(7)#1	-0.53(12)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	179.48(12)		
C(7)#1-C(8)-C(9)-C(10S)	164.9(2)		
C(7)-C(8)-C(9)-C(10S)	-15.1(2)		
C(7)#1-C(8)-C(9)-C(10S)#1	-15.1(2)		
C(7)-C(8)-C(9)-C(10S)#1	164.9(2)		
C(7)#1-C(8)-C(9)-C(10)	-159.8(2)		
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	20.2(2)		
C(7)#1-C(8)-C(9)-C(10)#1	20.2(2)		
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)#1	-159.8(2)		
C(10S)-C(9)-C(10)-C(11)	-83.3(6)		

9 Literatur

- [1] R. Feynman, Vortrag: "There's plenty room at the bottom", <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (19.07.2010), **1959**.
- [2] <http://www.biobay.de/artikel/nanotechnologie-grundlagen-chancen-und-risiken> (19.07.2010).
- [3] H.-G. R. F. Balzer, *Phiuz* **2005**, *36*, 36-43.
- [4] A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, 3245-3258.
- [5] M. Hertel, Meerholz, *Chiuz* **2005**, *39*, 336-347.
- [6] P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **1999**, *99*, 1863-1933.
- [7] D. K. James, J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 33-62.
- [8] R. Resel, *Thin Solid Films* **2003**, *433*, 1-11.
- [9] F. Balzer, H.-G. Rubahn, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 17-24.
- [10] G. Ziegler, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* **1997**, *3*, 677.
- [11] H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1512-1514.
- [12] H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, K. Yase, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 313-317.
- [13] T. Yamao, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, S. Ota, S. Hotta, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3748-3753.
- [14] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4945.
- [15] D. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1913-1922.
- [16] Y. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aich, A. Najari, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromol.* **2009**, *42*, 2891-2894.
- [17] F. Balzer, H. G. Rubahn, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3860-3862.
- [18] A. Andreev, G. Matt, C. J. Brabec, H. Sitter, D. Badt, H. Seyringer, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 629-633.
- [19] F. Balzer, H. G. Rubahn, *Surf. Sci.* **2004**, *548*, 170-182.
- [20] J. Stampfl, S. Tasch, G. Leising, U. Scherf, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2125-2128.
- [21] F. Balzer, V. G. Bordo, A. C. Simonsen, H. G. Rubahn, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 10-12.
- [22] H. Yanagi, T. Morikawa, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 187-189.
- [23] J. Brewer, M. Schiek, A. Luetzen, K. Al-Shamery, H. G. Rubahn, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2656-2659.
- [24] F. Balzer, J. Brewer, J. Kjelstrup-Hansen, M. Madsen, M. Schiek, K. Al-Shamery, A. Luetzen, H.-G. Rubahn, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2007**, *6779*, 67790I/67791-67790I/67799.
- [25] R. Koch, J. J. Finnerty, T. Bruhn, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 954-962.
- [26] J. J. Finnerty, R. Koch, *J. Phys. Chem. A*, *114*, 474-480.
- [27] M. Schiek, K. Al-Shamery, A. Luetzen, *Synthesis* **2007**, 613-621.
- [28] M. Schiek, A. Luetzen, R. Koch, K. Al-Shamery, F. Balzer, R. Frese, H. G. Rubahn, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 153107/153101-153107/153103.
- [29] M. Schiek, A. Luetzen, K. Al-Shamery, F. Balzer, H.-G. Rubahn, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 229-233.
- [30] I. Wallmann, M. Schiek, R. Koch, A. Luetzen, *Synthesis* **2008**, 2446-2450.
- [31] Wallmann, *Diplomarbeit* **2006**.
- [32] M. Schiek, *Dissertation* **2007**.
- [33] H. Tian, J. Shi, B. He, N. Hu, S. Dong, D. Yan, J. Zhang, Y. Geng, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1940-1951.

- [34] M. Mamada, J.-i. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3442-3447.
- [35] B. Jose, S. S. Manoharan, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 617-621.
- [36] F. W. Wang, R. E. Lowry, B. M. Fanconi, E. J. Heilweil, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1987**, *57*, 336-340.
- [37] B. A. Reinhardt, M. R. Unroe, R. C. Evers, M. Zhao, M. Samoc, P. N. Prasad, M. Sinsky, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 864-871.
- [38] S.-H. Lee, A. Otomo, T. Nakahama, T. Yamada, T. Kamikado, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2187-2188.
- [39] M. Mamada, J.-i. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 766-767.
- [40] S. Onikubo, T. Enokida, Y. Suda, Y. Toba, Y. Kimura, T. Kaneko, (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Japan). Application: JP JP, **2005**, p. 35 pp.
- [41] S. Okutsu, M. Tamano, S. Onikubo, T. Ogawa, T. Enokida, (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Japan). Application: JPJP, **1998**, p. 25 pp.
- [42] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Goesele, J. H. Wendorff, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1334-1344.
- [43] M. Steinhart, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1356-1367.
- [44] H. Gan, H. Liu, Y. Li, Y. Liu, F. Lu, T. Jiu, D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 130-134.
- [45] H. Gan, H. Liu, Y. Li, L. Gan, L. Jiang, T. Jiu, N. Wang, X. He, D. Zhu, *Carbon* **2004**, *43*, 205-208.
- [46] Y. S. Zhao, A. Peng, H. Fu, Y. Ma, J. Yao, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1661-1665.
- [47] L. Zhao, W. Yang, Y. Luo, T. Zhai, G. Zhang, J. Yao, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3773-3778.
- [48] L. Zhi, J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Muellen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2120-2123.
- [49] L. Zhi, T. Gorelik, J. Wu, U. Kolb, K. Muellen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12792-12793.
- [50] J. W. L. Zhi, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2158-2161.
- [51] F. Thiemann, T. Piehler, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1991-2001.
- [52] A. N. Khlobystov, M. T. Brett, A. J. Blake, N. R. Champness, P. M. W. Gill, D. P. O'Neill, S. J. Teat, C. Wilson, M. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6753-6761.
- [53] I. Wallmann, G. Schnakenburg, A. Luetzen, *Synthesis* **2009**, 79-84.
- [54] J. C. Daab, F. Bracher, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 573-583.
- [55] M. Hapke, H. Staats, I. Wallmann, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, 2711-2719.
- [56] M. Madsen, M. Schiek, P. Thomsen, N. L. Andersen, A. Luetzen, H. G. Rubahn, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2007**, 6769, 676908/676901-676908/676910.
- [57] J. Chen, A. Cammers-Goodwin, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1503-1506.
- [58] T. Korenaga, T. Kosaki, R. Fukumura, T. Ema, T. Sakai, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4915-4917.
- [59] H. J. Frohn, A. Klose, V. V. Bardin, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *64*, 201-215.
- [60] L. A. Estrada, V. A. Montes, G. Zyryanov, P. Anzenbacher, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6983-6986.
- [61] S. Hotta, S. A. Lee, T. Tamaki, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 791.

- [62] J. J. Apperloo, L. B. Groenendaal, H. Verheyen, M. Jayakannan, R. A. J. Janssen, A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J.-L. Bredas, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2384-2396.
- [63] W. Porzio, S. Destri, M. Pasini, A. Rapallo, U. Giovanella, B. Vercelli, M. Campione, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1497-1503.
- [64] M. A. Ismail, D. W. Boykin, C. E. Stephens, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 795-797.
- [65] H. Chaumeil, C. Le Drian, A. Defoin, *Synthesis* **2002**, 757-760.
- [66] J. A. Corfield, R. M. Grimes, D. Harrison, C. D. Hartley, P. D. Howes, J. Le, M. L. Meeson, J. E. Mordaunt, P. Shah, M. J. Slater, G. V. White, (Smithkline Beecham Corporation, USA). Application: WO WO, **2007**, p. 155pp.
- [67] U. Kiehne, *Dissertation* **07/2007**.
- [68] F. Balzer, M. Schiek, A. Luetzen, H.-G. Rubahn, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4759-4767.
- [69] S. Hotta, H. Kimura, S. A. Lee, T. Tamaki, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 281-286.
- [70] T. Katagiri, S. Ota, T. Ohira, T. Yamao, S. Hotta, *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 853-862.
- [71] D. A. Powell, T. Maki, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 510-511.
- [72] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704-4734.
- [73] R. Soumya, M. Charette, S. P. Finklestein, (Biotrofix, Inc., USA). Application: WO WO, **2009**, p. 55 pp.
- [74] Y. Geng, H. Tian, J. Shi, (Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China). Application: CN CN, **2006**, p. 23 pp.
- [75] O. Hotta, T. Tamaoki, (Agency of Industrial Sciences and Technology, Japan; Zaidan Hojin Kagaku Gijitsu Senryakusuishin Kiko). Application: JP JP, **2000**, p. 39 pp.
- [76] J.-W. Cheon, C.-W. Lee, M.-S. Gong, N. Geum, *Dyes Pig.* **2004**, *61*, 23-30.
- [77] J. F. Wolfe, F. E. Arnold, *Macromol.* **1981**, *14*, 909-915.
- [78] G. Barnikow, H. Kunzek, *J. Prakt. Chem.* **1965**, *30*, 67-76.
- [79] R. Bambal, R. P. Hanzlik, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 729-732.
- [80] H. Pang, F. Vilela, P. J. Skabara, J. J. W. McDouall, D. J. Crouch, T. D. Anthopoulos, D. D. C. Bradley, D. M. de Leeuw, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4438-4442.
- [81] T. Hattori, K. Kagawa, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromol.* **1993**, *26*, 4089-4093.
- [82] T. Hattori, H. Akita, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromol.* **1992**, *25*, 3351-3355.
- [83] M. W. Wellman, W. W. Adams, R. A. Wolff, D. S. Dudis, D. R. Wiff, A. V. Fratini, *Macromol.* **1981**, *14*, 935-939.
- [84] A. C. Grimsdale, K. Mullen, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1676-1702.
- [85] F. Dierschke, A. C. Grimsdale, K. Muellen, *Synthesis* **2003**, 2470-2472.
- [86] A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014-5019.
- [87] K.-S. Moon, H.-J. Kim, E. Lee, M. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6807-6810.
- [88] M. Sonntag, P. Strohriegl, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8103-8108.
- [89] M. Sonntag, P. Strohriegl, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4736-4742.
- [90] C. Beginn, J. V. Grazulevicius, P. Strohriegl, J. Simmerer, D. Haarer, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2353-2370.
- [91] M. Lux, P. Strohriegl, H. Hoecker, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 811-820.

- [92] D. A. Patrick, D. W. Boykin, W. D. Wilson, F. A. Tanious, J. Sychala, B. C. Bender, J. E. Hall, C. C. Dykstra, K. A. Ohemeng, R. R. Tidwell, *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, *32*, 781-793.
- [93] W.-C. Shieh, S. Dell, A. Bach, O. Repic, T. J. Blacklock, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1954-1957.
- [94] A. Langendoen, J. P. M. Plug, G. J. Koomen, U. K. Pandit, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1759-1762.
- [95] S. A. Lee, S. Hotta, F. Nakanishi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1827-1833.
- [96] J. Pina, J. Seixas de Melo, H. D. Burrows, F. Galbrecht, B. S. Nehls, T. Farrell, U. Scherf, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7185-7191.
- [97] V. P. Menon, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1920-1928.
- [98] C. J. Brumlik, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3174-3175.
- [99] L. Kankate, F. Balzer, H. Niehus, H.-G. Rubahn, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084709.
- [100] F. Balzer, A. Pogantsch, H. G. Rubahn, *J. Lumin.* **2009**, *129*, 784-789.
- [101] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, *268*, 1466-1468.
- [102] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411-419.
- [103] M. Gowtham, L. Eude, C. S. Cojocar, B. Marquardt, H. J. Jeong, P. Legagneux, K. K. Song, D. Pribat, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 035303/035301-035303/035306.
- [104] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 365-405.
- [105] H. Yanagi, Y. Araki, T. Ohara, S. Hotta, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 767-773.
- [106] F. Balzer, M. Schiek, A. Luetzen, K. Al-Shamery, H.-G. Rubahn, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2007**, *6470*, 647006/647001-647006/647011.
- [107] R. A. Knurr, S. W. Bailey, *Clays Clay Miner.* **1986**, *34*, 7-16.
- [108] Y. Kuwahara, *Phys. Chem. Miner.* **1999**, *26*, 198-205.
- [109] B. Jerome, Y. R. Shen, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **1993**, *48*, 4556-4574.
- [110] F. Balzer, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2010**.
- [111] L. Kankate, F. Balzer, H. Niehus, H. G. Rubahn, *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 130-137.
- [112] F. Balzer, M. Schiek, H.-G. Rubahn, K. Al-Shamery, A. Luetzen, *J. Vac. Sci. Technol., B* **2008**, *26*, 1619-1623.
- [113] A. Ghazal, *Bachelor Thesis* **2009**.
- [114] C. Maibohm, J. R. Brewer, H. Sturm, F. Balzer, H. G. Rubahn, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 054304/054301-054304/054306.
- [115] F. Balzer, *Habilitationsschrift* **2006**.
- [116] users.physik.fu-berlin.de/.../IMAGES/phasenk.jpg (19.07.2010).
- [117] T. Kitahara, A. Sugawara, H. Sano, G. Mizutani, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5002-5005.
- [118] J. P. Long, B. S. Simpkins, D. J. Rowenhorst, P. E. Pehrsson, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 831-836.
- [119] S. W. Chan, R. Barille, J. M. Nunzi, K. H. Tam, Y. H. Leung, W. K. Chan, A. B. Djurisic, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2006**, *84*, 351-355.
- [120] R. Prasanth, L. K. van Vugt, D. A. M. Vanmaekelbergh, H. C. Gerritsen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 181501/181501-181501/181503.
- [121] F. Balzer, H.-G. Rubahn, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2003**, *4987*, 44-51.

- [122] J. Brewer, M. Schiek, I. Wallmann, H. G. Rubahn, *Opt. Commun.* **2008**, *281*, 3892-3896.
- [123] J. Brewer, M. Schiek, H. G. Rubahn, *Opt. Commun.* **2010**, *283*, 1514-1518.
- [124] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381-384.
- [125] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377.
- [126] J. A. Merlo, C. R. Newman, C. P. Gerlach, T. W. Kelley, D. V. Muryres, S. E. Fritz, M. F. Toney, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3997-4009.
- [127] T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, S. Hotta, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4109-4112.
- [128] I. W. X. Liu, H. Boudinov, J. Kjelstrup-Hansen, M. Schiek, A. Lützen, H.-G. Rubahn, *Organic Electronics* **2010**, *11*, 1096-1102.
- [129] M. Schiek, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2007**.
- [130] S. J. Howell, N. Spencer, D. Philp, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4945-4954.
- [131] A. Sankaranarayanan, G. Raman, C. Busch, T. Schultz, P. I. Zimin, J. Hoyer, R. Kohler, H. Wulff, *Mol. Pharmacol.* **2009**, *75*, 281-295.
- [132] A. Aumueller, S. Huenig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142-164.
- [133] Die Verbindung **5** wurde bereits früher von Khlobystov et.al, siehe Ref.[50], dargestellt. Konnte jedoch diese hier auf einem anderen Wege synthetisiert werden.
- [134] Die Verbindung **21** wurde bereits früher von Frohn et al. dargestellt (siehe Ref.[57]). Jedoch konnte diese hier auf einem anderen Wege synthetisiert werden.
- [135] Die Verbindung **43** wurde bereits früher dargestellt (Ref.[82]), konnte hier jedoch auf anderem Wege synthetisiert werden.
- [136] Die Verbindung **32** wurde bereits früher von Chaumeil et al. dargestellt (siehe Ref.[60]). Jedoch konnte diese hier auf einem anderen Wege synthetisiert werden.