

Synthese und Charakterisierung  
neuartiger, ambipolarer organischer Halbleiter, basierend  
auf Perylencarboximid-Systemen kombiniert mit  
funktionalisierten Spirobifluoreneinheiten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
im Fachbereich 18 der Universität Kassel

vorgelegt von

**Kristian Onken**

aus Kassel

Kassel

2007

„Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.“

Erster Gutachter:

Prof. Dr. J. Salbeck

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. U. Siemeling

**Die Technik von heute ist das Brot von morgen -  
die Wissenschaft von heute ist die Technik von morgen**

Richard von Weizsäcker (\*1920), dt. Politiker, 1984-94 Bundespräsident

## Abkürzungen von Fachausdrücken:

- AM 1.5 air mass 1.5 (spektrale Verteilung der Sonnenstrahlung nach bestimmter Atmosphärenabsorption)
- ber. berechnet
- CV Cyclovoltammetrie
- d. Th. der Theorie
- D-A Donor-Akzeptor
- DC Dünnschichtchromatographie
- DSC Differential Scanning Calorimetry
- ETL Electron Transport Layer (Elektronentransportschicht)
- FT-IR Fourier-Transformation Infrarotspektroskopie
- gef. gefunden
- HOMO Highest Occupied Molecular Orbital
- LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- h hora (Stunde)
- HPLC High Performance Liquid Chromatography
- HTL Hole Transport Layer (Lochtransportschicht)
- HV Hochvakuum
- ITO Indium-Tin-Oxid (transparente, leitfähige Verbindung)
- IR Infrarot
- LB Leitungsband
- Lsg. Lösung
- MALDI-TOF Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight
- min Minute
- MO Molekülorbital
- MS Massenspektroskopie
- NMR Nuclear Magnetic Resonanz (Protonenspektroskopie)
- OLED organische Leuchtdiode
- OFET organischer Feldeffekttransistor
- OPT organischer Phototransistor
- subst. substituiert
- TGA Thermogravimetrische Analyse

- $T_{\text{Schm.}}$  Schmelzpunkt
- $T_{\text{Sdp.}}$  Siedepunkt
- $T_g$  Glasübergangstemperatur
- $T_{\text{Rek.}}$  Rekristallisationstemperatur
- $T_{\text{Zers.}}$  Zersetzungstemperatur
- UV-Vis Ultraviolett-Visible Spektroskopie

### Abkürzungen für chemische Substanzen:

- $\text{Alq}_3$  Tris-oxychinolinolato-Aluminium-[III]
- BP 2,5-Di-*tert.*-butylphenyl
- BPO 4-*tert.*-Butylphenoxy
- $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
- DCM Dichlormethan
- DMF N,N-Dimethylformamid
- DMSO Dimethylsulfoxid
- DPA Diphenylamin
- EtOH Ethanol
- $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  Ferrocen/Ferricinium
- HCl Salzsäure
- KCN Kaliumcyanid
- $\text{KO}t\text{Bu}$  Kalium-*tert.*-butylat
- NBS N-Bromsuccinimid
- NMP N-Methyl-pyrrolidon
- $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  Tri-*tert.*-butylphosphin
- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  Palladium(II)-acetat
- $\text{P}(\text{Ph})_3$  Triphenylphosphin
- PPV Poly-p-phenylenvinylen
- THF Tetrahydrofuran
- *t*BuOH *tert.*-Butanol

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>9</b>
2.1	Lichtabsorption und elektronischer Übergang .....	9
2.2	Lambert-Beersches Gesetz .....	11
2.3	Jablonski-Diagramm .....	12
2.4	Photodynamik von Donor-Akzeptor-Systemen.....	14
2.5	Beispiele ausgewählter Donor-Akzeptor-Systeme .....	17
2.6	Ladungsträgerinjektion und Ladungstransport in organischen Halbleitern .....	31
2.7	Organischer Feldeffekttransistor (OFET).....	32
2.8	Organischer Phototransistor (OPT).....	36
2.9	Organische Solarzellen und Grätzel-Zelle.....	40
<b>3</b>	<b>Präparativer Teil</b> .....	<b>53</b>
3.1	Aufbau und Klassifizierung der Zielverbindungen .....	53
3.2	Angewandte Reaktionen bei den Eduktsynthesen .....	57
3.2.1	Nitrierung und Amidarstellung .....	57
3.2.2	Suzuki-Reaktion (C-C-Kupplung) .....	59
3.2.3	Hartwig-Buchwald-Reaktion (C-N-Kupplung) .....	61
3.3	Synthese der Spiroamin-Edukte .....	63
3.3.1	Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (3) .....	63
3.3.2	Synthese von 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (5) .....	65
3.3.3	Synthese von 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren- 2-yl-amin (10) .....	67
3.3.4	Synthese von 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7).....	68

---

3.3.5	Synthese von 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (13).....	69
<b>3.4</b>	<b>Synthese der Perylenanhydrid-Edukte .....</b>	<b>72</b>
3.4.1	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid .....	72
3.4.2	Bay-substituierte Perylendianhydride .....	72
3.4.2.1	1,6- & 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (39).....	72
3.4.3	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide .....	75
3.4.3.1	N-(2,5-Di- <i>tert.</i> -butylphenyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäure- 3,4-anhydrid-9,10-imid (34) .....	75
3.4.3.2	N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (18).....	77
3.4.4	3,4-Perylendicarbonsäureanhydrid (40).....	78
<b>3.5</b>	<b>Synthese der Zielverbindungen .....</b>	<b>80</b>
3.5.1	Verbindungen aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin .....	80
3.5.1.1	N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (23) .....	80
3.5.1.2	N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)- 3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (37).....	81
3.5.1.3	N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (14) .....	82
3.5.1.4	N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (33) .....	83
3.5.2	Verbindungen aus 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin .....	84
3.5.2.1	N-(2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)- 3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (36).....	84
3.5.2.2	N,N'-Bis(2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)- 3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (15).....	85
3.5.3	Verbindung aus 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin ....	86
3.5.3.1	N,N'-Bis[2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]- 3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (25).....	86
3.5.4	Verbindungen aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin.....	87
3.5.4.1	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]- 3,4-perylen-dicarbonsäureimid (20).....	87
3.5.4.2	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)- 3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (22).....	88

3.5.4.3	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>29</b> ).....	89
3.5.4.4	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>16</b> ).....	90
3.5.4.5	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,6- & 1,7-bis-(4- <i>tert.</i> -butylphenoxy)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>24</b> ).....	91
3.5.4.6	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>31</b> ).....	92
3.5.4.7	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>30</b> ).....	94
3.5.4.8	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>17</b> ).....	95
3.5.4.9	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>26</b> ).....	96
3.5.4.10	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis(4- <i>tert.</i> -butylphenoxy)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid ( <b>19</b> ).....	97
3.5.5	Verbindung aus 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin .....	99
3.5.5.1	N-[7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>21</b> ).....	99
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>101</b>
<b>4.1</b>	<b>Elektrochemische Messungen .....</b>	<b>101</b>
<b>4.2</b>	<b>Spektroskopische Charakterisierung.....</b>	<b>111</b>
4.2.1	Spektren der Spiroamin-Edukte .....	111
4.2.2	Spektren der Zielverbindungen aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin .....	112
4.2.3	Spektren der Zielverbindungen aus 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin .....	117
4.2.4	Spektren der Zielverbindung aus 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin .....	120
4.2.5	Spektren der Zielverbindungen aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin .....	121
4.2.6	Spektren der Zielverbindung aus 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin .....	127



---

<b>4.3</b>	<b>Morphologische Eigenschaften .....</b>	<b>129</b>
<b>4.4</b>	<b>Sublimations- und Löslichkeitsverhalten .....</b>	<b>134</b>
<b>4.5</b>	<b>Einsatz eines donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximids als organisches Phototransistormaterial.....</b>	<b>138</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>139</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>146</b>
<b>7.1</b>	<b>Methoden und Geräte.....</b>	<b>146</b>
<b>7.2</b>	<b>Synthesen .....</b>	<b>149</b>
7.2.1	9,9'-Spirobifluoren (1) .....	149
7.2.2	2-Nitro-9,9'-spirobifluoren (2).....	149
7.2.3	9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (3).....	150
7.2.4	2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren (4).....	151
7.2.5	2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (5).....	152
7.2.6	2-Nitro-2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (6).....	153
7.2.7	2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7) .....	154
7.2.8	2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (8).....	155
7.2.9	2-Nitro-2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (9).....	155
7.2.10	2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (10) .....	157
7.2.11	7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (11) .....	158
7.2.12	2-(N,N-Diphenylamino)-7-(diphenylmethylenimino)-9,9'-spirobifluoren (12).....	160
7.2.13	7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (13) .....	161
7.2.14	N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (14).....	162
7.2.15	N,N'-Bis(2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)- 3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (15).....	163
7.2.16	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]- 3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (16).....	165

7.2.17	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>17</b> ).....	166
7.2.18	N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid ( <b>18</b> ) .....	168
7.2.19	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis-(4-tert.-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid ( <b>19</b> ).....	169
7.2.20	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-3,4-perylendicarbonsäureimid ( <b>20</b> ) .....	171
7.2.21	N-[7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>21</b> ) .....	172
7.2.22	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>22</b> ) .....	174
7.2.23	N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-3,4-perylendicarbonsäureimid ( <b>23</b> ) .....	176
7.2.24	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,6- & 1,7-bis(4-tert.-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>24</b> ) ..	177
7.2.25	N,N'-Bis[2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>25</b> ).....	179
7.2.26	N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>26</b> ) .....	180
7.2.27	N,N'-Bis(2,5-di-tert.-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>27</b> ) .....	182
7.2.28	N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>28</b> ).....	182
7.2.29	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>29</b> ).....	182
7.2.30	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-1,7-dicyanoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>30</b> ).....	184
7.2.31	N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ( <b>31</b> ).....	185
7.2.32	N-(2,5-Di-tert.-butylphenyl)-3,4-perylendicarbonsäureimid ( <b>32</b> ) .....	187
7.2.33	N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid ( <b>33</b> ) ..	187
7.2.34	N-(2,5-Di-tert.-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid ( <b>34</b> ) .....	188
7.2.35	1,6- & 1,7-Bis(4'-tert.-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid ( <b>35</b> ).....	188

7.2.36	N-(2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)- 3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>36</b> ).....	188
7.2.37	N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)- 3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>37</b> ).....	189
7.2.38	N-(Fluoren-2-yl)-N'-(2,5-di- <i>tert.</i> -butylphenyl)- 3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( <b>38</b> ).....	190
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>191</b>
<b>9</b>	<b>Formeltafeln .....</b>	<b>199</b>

**Danksagung**

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das Interesse an organischen Halbleitermaterialien für Anwendungen in elektronischen bzw. optoelektronischen Bauelementen, wie z.B. organische Feldeffekttransistoren (OFET), Phototransistoren, organischen Leuchtdioden (OLED), optischen Schaltern oder organischen Solarzellen, ist sowohl aus wissenschaftlicher, wie auch kommerzieller Sicht enorm groß und in den letzten Jahren nahezu exponentiell gestiegen. Die Vision, anorganische Halbleitermaterialien wie z.B. Si, Ge, GaAs, GaP, GaN oder SiC durch halbleitende, organische Materialien zu ersetzen, wird immer realer und läßt dieser Technologiesparte eine boomende Zukunftsperspektive prophezeien. Die großen Vorteile von Bauelementen aus organischen Halbleitermaterialien liegen vor allem in der billigen und einfachen Produktion (u.a. durch Wegfall teurer Lithographie- und Verarbeitungsschritte), ihrer mechanischen Flexibilität, ihrer Verarbeitbarkeit aus Lösungen und ihrem geringen Gewicht. Als Beispiele für die Einsatzmöglichkeiten seien genannt:

- ausrollbare, flexible Displays
- integrierte Schaltkreise für Smart Cards oder Identifikationsschilder
- elektronisches Zeitungspapier
- wellenlängenspezifische Photoschalter
- Photodetektoren (z.B. Einwegartikel zur Messung max. Sonnenbestrahlung)
- organische Solarzellen

Die grundlegende Voraussetzung eines organischen Halbleiters ist die Fähigkeit, elektrische Ladungen (Elektronen oder Löcher) in einer bestimmten Größenordnung zu leiten. Typische Leitfähigkeitswerte von Halbleitern liegen im Bereich von  $10^{-6}$  -  $10^{-2}$   $\text{Scm}^{-1}$ , die eines metallischen Leiters hingegen im Bereich von  $10^{-2}$  -  $10^6$   $\text{Scm}^{-1}$  [1]. Die Leitfähigkeit kann dabei intrinsisch sein oder aber durch Dotierung erfolgen.

Ein Molekül kann entweder bevorzugt Defektelektronen im HOMO weiterleiten (Lochleiter, p-type-Charakter) oder Elektronen im LUMO (Elektronenleiter, n-type-Charakter). Verbindungen, welche Loch- und Elektronenleitung zeigen, bezeichnet man als ambipolare Verbindungen.

Eine besondere Art der ambipolaren Verbindungen stellen die Donor-Akzeptor-Systeme dar. Donor-Akzeptor-Systeme können bei Bestrahlung mit Licht in einen ladungstrennten Zustand übergehen. Dabei wandert ein Elektron vom Donor auf den Akzeptor, wobei ein Radikalkation und ein Radikalanion gebildet werden. Eine Ladungstrennung kann aber auch intermolekular verlaufen. In perfektionierter Form findet eine solche Ladungstrennung in der Natur bei dem Prozess der Photosynthese statt.

Die Anfänge der organischen Halbleitermaterialien liegen u.a. in der Entdeckung leitfähiger Polymere. Das erste leitfähige Polymer war Polyacetylen. Erste Untersuchungen darüber erfolgten im Jahre 1976 von MacDiarmid, Shirakawa und Heeger [2], die dafür im Jahre 2000 den Chemie-Nobelpreis erhielten. Weitere leitfähige Polymere wie Polyanilin (PANI), Poly-para-phenylenvinylen (PPV), Polythiophen (PT) oder Poly-ethylendioxythiophen (PEDOT) folgten und ließen den Traum der „Plastikelektronik“ realer werden. Neben den Polymeren wurden auch niedermolekulare, glasbildende Materialien auf ihre Eignung als organische Halbleitermaterialien untersucht. Im Jahre 1987 beschrieben Tang und VanSlyke den Bau einer organischen Leuchtdiode (OLED), basierend auf einer dünnen Schicht eines niedermolekularen, amorphen organischen Fluoreszenzfarbstoffes in Kombination mit organischen Ladungstransportmaterialien [53]. Damit erweiterte sich das Anwendungsspektrum der organischen Halbleitermaterialien. Neben der Leitfähigkeit wurde nun auch verstärkt ihre potentielle Eignung als Emittermaterial untersucht. Drei Jahre später (1990) veröffentlichten Friend und Mitarbeiter eine Arbeit über das erste lumineszierende Einschichtdisplay, basierend auf einem konjugiertem Polymer (PPV) [3]. Die Nachteile einer Reihe von elektrisch leitfähigen Polymeren sind u.a. ihre hohe Kristallisationstendenz, ihre geringe Stabilität gegenüber Luft, Wärme, Feuchtigkeit, ihre Veränderungen der mechanischen Eigenschaften und Verringerung der Leitfähigkeit bei längerer Lagerung [4]. Diese Mängel lassen die niedermolekularen, glasbildenden Materialien immer mehr in den Vordergrund rücken. Die großen Vorteile gegenüber den Polymeren sind u.a.:

- genau definierte und einheitliche Molekülgröße und Molmasse
- relativ einfache Synthese
- bessere Löslichkeit
- problemlosere Aufreinigung
- leichtere und exaktere Substituierbarkeit am Molekül
- gute Charakterisierungsmöglichkeit mit konventionellen Analysemethoden
- leichtere Verarbeitbarkeit (Filmbildung mittels Spincoating-Verfahren oder Sublimation)

Es besteht daher ein großes Interesse an leitfähigen, niedermolekularen Verbindungen, aus denen sich stabile, glasartige (amorphe) Filme erzeugen lassen. Eine wichtige Gruppe solcher niedermolekularer, organischer Gläser sind die von Salbeck und Mitarbeitern als Funktionsmaterialien eingeführten Spiroverbindungen, wie z.B. spiroverknüpfte p-Oligophenyle oder spiroverknüpfte Arylamine [8,18,19]. Diese Verbindungen bestehen aus zwei definierten  $\pi$ -Systemen (Stammverbindung), welche über ein gemeinsames  $sp^3$ -hybridisiertes Spiro-Kohlenstoffatom verknüpft sind. Die beiden  $\pi$ -Systeme sind in erster Näherung unabhängig voneinander, jedoch wird in der Literatur auch eine im angeregten Zustand auftretende Orbital-Wechselwirkung, die sogenannte Spirokonjugation, diskutiert [23,40]. Der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse ist das Spirobifluoren, welches formal aus zwei Biphenyleinheiten und einem verbrückenden Kohlenstoffatom besteht:

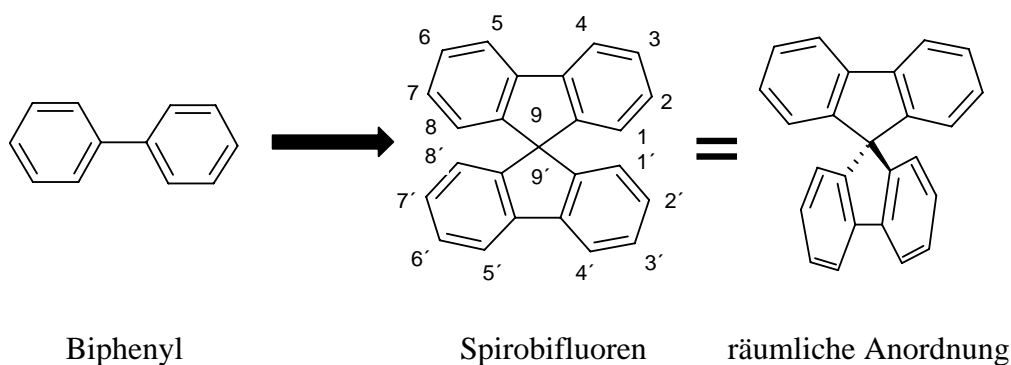


Abb. 1. Spirobifluoren: Formaler Aufbau, Nummerierung des Ringsystems und räumliche Anordnung

Spiro-p-Oligophenyl-Verbindungen und viele ihrer Derivate zeigen eine hohe Tendenz, einen stabilen, glasartigen (amorphen) Zustand mit einer hohen Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) auszubilden, was an zahlreichen Beispielen [6-8,41] belegt werden konnte. Diese Eigenschaft beruht im Wesentlichen auf zwei Besonderheiten dieser Verbindungsklasse:

- Die orthogonale Anordnung der Molekülhälften führt zu einer erheblichen Änderung des sterischen Anspruches der Moleküle, wodurch eine Kristallisation verhindert und die Glasübergangstemperatur erhöht wird.
- Aufgrund der im Vergleich zur Stammverbindung höheren Masse, steigt auch der Schmelzpunkt und die Glasübergangstemperatur der Spiroverbindung

Mit einer von Beaman und Boyer aufgestellten empirischen Regel (abgeleitet für Polymere) kann der Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und Schmelzpunkt ( $T_{Schm.}$ ) in einer groben Näherung beschrieben werden [9,10]:

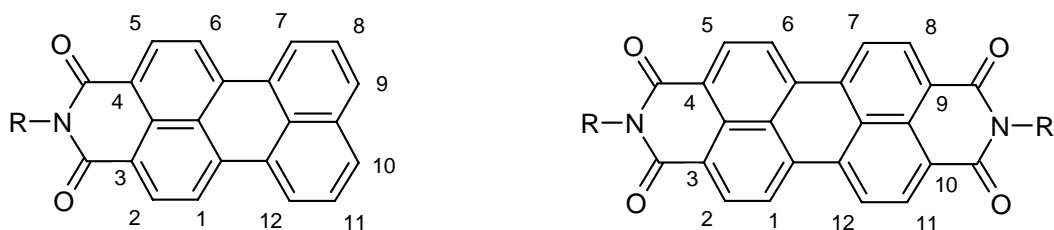
$$\frac{T_g \text{ (in K)}}{T_{Schm.} \text{ (in K)}} \approx \frac{2}{3}$$

Neben der Steigerung der  $T_g$  ist auch eine erhöhte Löslichkeit der Verbindungen gegenüber den nicht spiroverbrückten p-Oligophenylene zu verzeichnen, welche sich ebenfalls aus der räumlichen Anordnung erklärt. Desweiteren zeigen viele spiroverbrückte Emittermaterialien hohe Quantenausbeuten und keine Löschung der Fluoreszenz im Festkörper [6].

Ein weiterer Vorteil der Spiroverbindungen liegt in der Vielfalt möglicher Substitutionsstellen im Molekül. Man kann sowohl im oberen  $\pi$ -System (Positionen 1-8), wie auch im unteren  $\pi$ -System (Positionen 1'-8') des Moleküls substituieren (siehe Abb. 1). Besonders interessant sind dabei die para-Positionen 2 und 7 bzw. 2' und 7'. Die elektrischen Eigenschaften donor- bzw. akzeptorfunktionalisierter Spirobifluorenderivate sind gegenüber ihren Stammverbindungen in erster Näherung unverändert und damit hochinteressant. So bilden viele spiroverknüpfte Arylamine, wie beispielsweise 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-TAD), stabile Radikalkationen, welche reversibel reduziert werden können. Sie zeigen zudem im amorphen Festkörper eine hohe Lochbeweglichkeit, weshalb sie in verschiedenen Bauelementen wie hybriden Solarzellen [12-17], OLEDs [12], Phototransistoren [21] und OFETs [22] eingesetzt wurden.

Zusammenfassend kann über die Spirobifluorenverbindungen und deren Derivate gesagt werden, daß sie aufgrund ihrer hervorragenden Filmbildungseigenschaften (amorph und stabil), ihren erhöhten Glasübergangstemperaturen, ihrer Löslichkeit, ihren guten optischen und elektrischen Eigenschaften, ihrem hohem Funktionalisierungspotential, sowie ihrer guten Verarbeitbarkeit, eine enorme Eigenschaftsvielfalt besitzen, welche auch für kommerzielle Anwendungen von entscheidender Bedeutung sind.

Eine weitere bedeutsame Substanzklasse organischer Halbleitermaterialien sind die Perylencarboximide [20]:



3,4-Perylendicarbonsäuremonoimid

3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid

Abb. 2. Perylencarboximide mit Nummerierung der Ringsysteme  
(R = Alkyl- oder Aryl-Rest)

Nach Patentierung der ersten technischen Perylencarboximidsynthese im Jahre 1913 durch M. Kardos [24,42], wurde diese Verbindungsklasse hauptsächlich als Pigment in der Farben-, Lack- und Kunststoffindustrie verwendet [25]. Dabei zeichnet sie sich besonders durch ihre hohe Licht- und Wetterechtheit, Hochtemperaturbeständigkeit und Resistenz gegenüber Säuren aus [43]. Der Pigmentcharakter der meisten N-alkylierten- oder N-arylsubstituierten Perylencarboximide liegt in ihrer Molekülplanarität begründet, welche eine parallele oder leicht querversetzte Stapelung der chromophoren Systeme (sogenanntes „ $\pi$ - $\pi$ -stacking““) ermöglicht. Graser und Hädicke konnten zeigen, dass die zunehmende Überlappung der  $\pi$ -Systeme eine Farbänderung der Pigmente von rot nach schwarz zur Folge hat [26]. Eine chemische Funktionalisierung der Verbindungen war aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit lange Zeit nicht möglich. Im Jahre 1973 gelang es Graser, die ersten löslichen Perylencarboximide zu synthetisieren und sie somit als Farbstoffe zu nutzen [27]. Es folgten weitere Arbeiten von Graser [28] sowie von Langhals [5], die mit der Einführung sperriger aromatischer Imid-Substituenten wie 2,6-Diisopropylphenyl oder 2,5-Di-*tert.*-butylphenyl eine beachtliche Löslichkeitssteigerung erzielten. Desweiteren konnte Langhals zeigen, daß die Einführung sekundärer Alkylreste mit langen Ketten (z.B. 1-Hexylheptyl, sogenannte „Schwalbenschwanz“-Reste) oder Cycloalkyl-Reste bestimmter Ringgröße (z.B. Cyclotetradecyl) eine enorme Löslichkeitssteigerung der Perylenfarbstoffe zur Folge hat, und diese sogar in Hexan gut löslich machen [30]. Weiterhin kann mittels Einführung sperriger Phenoxygruppen (z.B. 4-*tert.*-Butylphenoxy) am Perylengerüst eine weitere beträchtliche Steigerung der Solubilität erreicht werden [4,29,44].



Eine Substitution am Perylengerüst kann beim Diimid in den Positionen 1,6,7,12 („bay-Positionen“) bzw. beim Monoimid in den Positionen 1,6,7,12- und 9,10 („peri-Positionen“) erfolgen. Für Anwendungen von Perylencarboximiden als Funktionsmaterialien ist eine Leichtlöslichkeit in vielen Fällen die zentrale Voraussetzung und somit von großer Wichtigkeit.

Neben den bei Pigmenten nötigen Eigenschaften wie hohe Photostabilität, Temperaturbeständigkeit und Säureresistenz, weisen viele Perylencarboximide eine in Lösung stark ausgeprägte Fluoreszenz mit einer Fluoreszenzquantenausbeute nahe 1 (100 %) auf [20,30,31]. Sie besitzen einen recht hohen Absorptionskoeffizienten und absorbieren im Bereich um 500 nm [5], was für die Anwendung in Solarzellen sehr wichtig ist, da das natürliche Sonnenspektrum in diesem Wellenlängenbereich ein Strahlungsintensitätsmaximum hat. Perylencarboximide fungieren daneben als Elektronen-Akzeptoren aufgrund ihrer Fähigkeit, reversibel zwei Elektronen aufnehmen zu können und stabile Radikalanionen zu bilden [32]. Einige Perylencarboximide besitzen zudem eine recht hohe Elektronenleitfähigkeit (n-type-Charakter) [33,45,46]. Aufgrund der Vielzahl an bemerkenswerten Eigenschaften, finden Perylencarboximide und ihre Derivate u.a. Verwendung als Laserfarbstoff [34,47], photoleitfähiges Material [35], optische Schalter [36], molekularer Draht [37], OLED [38] und in der Photovoltaik [39]. Perylencarboximide besitzen somit einen bedeutenden Stellenwert als vielseitig einsetzbare, funktionelle Halbleitermaterialien, was sich u.a. in der Tatsache widerspiegelt, dass bis zum Jahr 2005 in über 3000 Veröffentlichungen über 2000 verschiedene Perylencarboximide berichtet wurde [43].

Aufgrund obiger Ausführungen ist es naheliegend, eine neuartige Verbindungsklasse zu synthetisieren, welche die herausragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Substanzklassen (Spiroverbindungen und Perylencarboximide) vereint. Dabei gilt es herauszufinden, welche neuartigen Eigenschaften sich aus der Kombination ergeben. Aus chemischer Sicht ist die Durchführung einer Kondensationsreaktion (Imidisierung) die einfachste Möglichkeit, ein sogenanntes Spiro-Perylencarboximid zu synthetisieren, in welcher die beiden Edukte kovalent miteinander verbunden sind. Dazu sollte die Spiro-Komponente eine primäre Amino-Gruppe ( $R-NH_2$ ) tragen und die Perylen-Komponente in Form eines Anhydrids (Mono- bzw. Dianhydrid) vorliegen (s. Abb. 3).

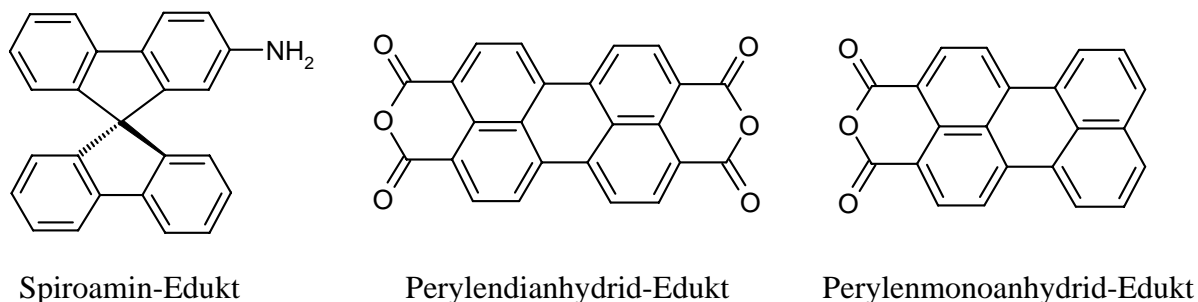


Abb. 3. Edukte für den Aufbau eines Spiro-Perylen-carboximids

Verwendet man bei der Kondensationsreaktion substituierte Edukte, so erhält man die entsprechenden funktionalisierten Spiro-Perylen-carboximide. Als Beispiel sei ein funktionalisiertes Spiro-Perylentetracarbonsäurediimid gezeigt:

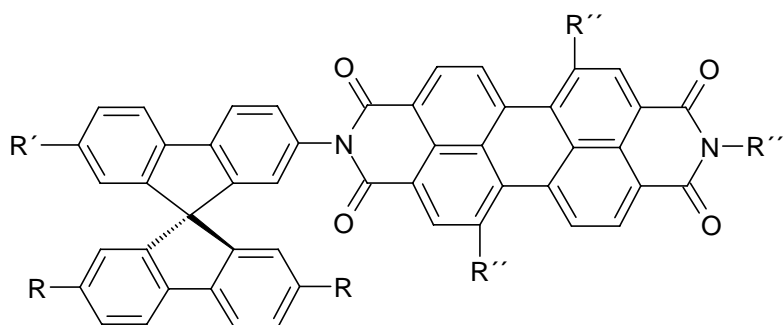


Abb. 4. Beispiel eines funktionalisierten Spiro-Perylentetracarbonsäurediimids

$R$ ,  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  stellen die unterschiedlichen Reste mit ihren entsprechenden Positionen im Molekül dar. Dabei kann es sich um elektronenziehende- oder schiebende, sperrige bzw. löslichkeitssteigernde Reste handeln, die der Verbindung die gewünschten Eigenschaften geben sollen. Primäres Ziel dieser Arbeit ist die Synthese donorsubstituierter Spiro-Perylen-carboximide, welche als Donor-Akzeptor-Verbindungen aufzufassen sind und ambipolares Verhalten zeigen sollten. Desweiteren soll untersucht werden, inwiefern eine Substitution am Molekül die physikalischen und chemischen Eigenschaften wie z.B. Absorption, Fluoreszenz, HOMO-LUMO-Lagen und Löslichkeit verändert.

Für die Anwendung in Phototransistoren und Solarzellen ist eine effiziente elektronische Entkopplung von Donor- und Akzeptoreinheit wichtig, um einen temporären, ladungsgetrennten Zustand zu erzeugen. Untersuchungen von Langhals et al. und Holman et al. [11,68] über N-arylsubstituierte Perylencarboximide haben gezeigt, dass sich an dem verknüpfenden Stickstoffatom im HOMO und LUMO eine Orbitalknotenebene befindet, die für eine starke elektronische Entkopplung von Substituent und Perylenchromophor sorgt. Zusätzlich ist der aromatische Substituent gegenüber der planaren Imid-Einheit um einen bestimmten Winkel verdreht, was ebenfalls zur elektronischen Entkopplung beiträgt. Der gleiche Effekt sollte bei den donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximiden zu erwarten sein, bei denen sich die Donorgruppe in der Spirobifluorenhälfte befindet, welche direkt mit der Peryleneinheit verknüpft ist. Befindet sich der Donor bzw. die Donoren in der dazu orthogonalständigen Spirobifluorenhälfte, so ist eine zusätzliche elektronische Entkopplung zwischen Donor- und Akzeptoreinheit zu erwarten. Die donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximide sollten daher besonders gut geeignet sein, bei Lichtanregung einen temporären, ladungsgetrennten Zustand zu erzeugen.

Die Ziele der Arbeit können zusammenfassend in folgende Punkte unterteilt werden:

- Synthese geeigneter Spiroamin- und Perylenanhydrid-Edukte für die Kondensationsreaktion (Imidisierung).
- Synthese donorfunktionalisierter Spiro-Perylencarboximide, die als Materialien für optoelektronische Bauelemente (z.B. Phototransistor und Solarzelle) dienen sollen.
- Charakterisierung dieser neuartigen Verbindungen mittels gängiger Analysemethoden (NMR, FT-IR, Elementaranalyse) und Untersuchung der morphologischen (DSC), optischen (UV-Vis und Fluoreszenz), elektrischen (CV) und anderer physikalischer (TGA, Löslichkeit) Eigenschaften.
- Betrachtung der Auswirkungen von unterschiedlichen Substituenten am Spirobifluoren- bzw. Perylenteil der Verbindungen auf die im vorherigen Abschnitt genannten Eigenschaften.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Lichtabsorption und elektronischer Übergang

Bestrahlt man Moleküle welche sich im Grundzustand befinden mit Licht geeigneter Frequenz (UV-Vis), so kann die elektromagnetische Strahlung absorbiert werden und die Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand versetzen. Die längstwellige Absorption entspricht in der Regel einem elektronischen Übergang vom höchsten besetzten Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO):

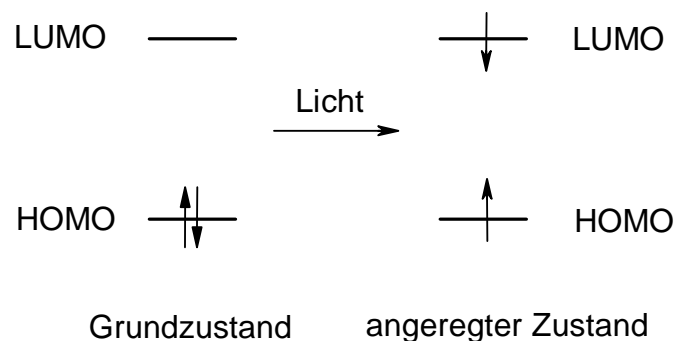


Abb. 5. Elektronischer Übergang durch Photoanregung

Es gibt zwei grundsätzliche Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen, damit ein solcher elektronischer Übergang stattfindet:

- 1) Die Energie des Photons ( $h\nu$ ) muß genau der Energiedifferenz zwischen Grundzustand ( $E_G$ ) und angeregtem Zustand ( $E_A$ ) entsprechen ( $\Delta E = h\nu = E_A - E_G$ )
- 2) Das Übergangsdipolmoment ( $\mu_{AG}$ ) muß einen von Null verschiedenen Wert aufweisen ( $\mu_{AG} = \int \psi_A \mu \psi_G d\tau \neq 0$ ), wobei  $\psi_A$  bzw.  $\psi_G$  die Wellenfunktionen im angeregten bzw. Grundzustand sind.  $\mu$  ist der Operator des elektrischen Dipolmoments.

Aus der Bedingung, dass das Übergangsdipolmoment ( $\mu_{AG}$ ) einen von Null verschiedenen Wert aufweisen muß, lassen sich die sogenannten Auswahlregeln ableiten. Sie seien hier kurz erläutert:

- Spin-Verbot: Der Gesamtspin  $S$  bzw. die Multiplizität  $M = 2S + 1$  darf sich während des Überganges nicht ändern, d.h. Singulett-Triplett Übergänge sind verboten.
- Überlappungs-Verbot: Ein elektronischer Übergang ist verboten, wenn die beiden beteiligten Orbitale sich nicht oder nur wenig räumlich überlappen.
- Symmetrie-Verbot: Ein elektronischer Übergang zwischen Zuständen gleicher Parität ist verboten.

Die Auswahlregeln sind jedoch nicht immer streng gültig. Beispielsweise kann die Spin-Bahn-Kopplung, welche durch die Wechselwirkung zwischen Spin-Drehimpuls und dem Bahn-Drehimpuls eines Elektrons verursacht wird, den eigentlich verbotenen Singulett-Triplett-Übergang ermöglichen. Die Spin-Bahn-Kopplung tritt vor allem bei Atomen höherer Ordnungszahl auf („Schweratomeffekt“). Ebenso kann die Symmetrie eines Moleküls durch Kernbewegungen erniedrigt werden, so dass eigentlich verbotene elektronische Übergänge dennoch beobachtet werden können.

Zu den am häufigsten in organischen Molekülen vorkommenden elektronischen Übergängen zählen die  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  und  $d \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. In Abb. 6 ist als Beispiel der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in einem Aromaten (ungesättigte C-C-Bindung) anhand des Molekülorbital-Diagramms dargestellt:

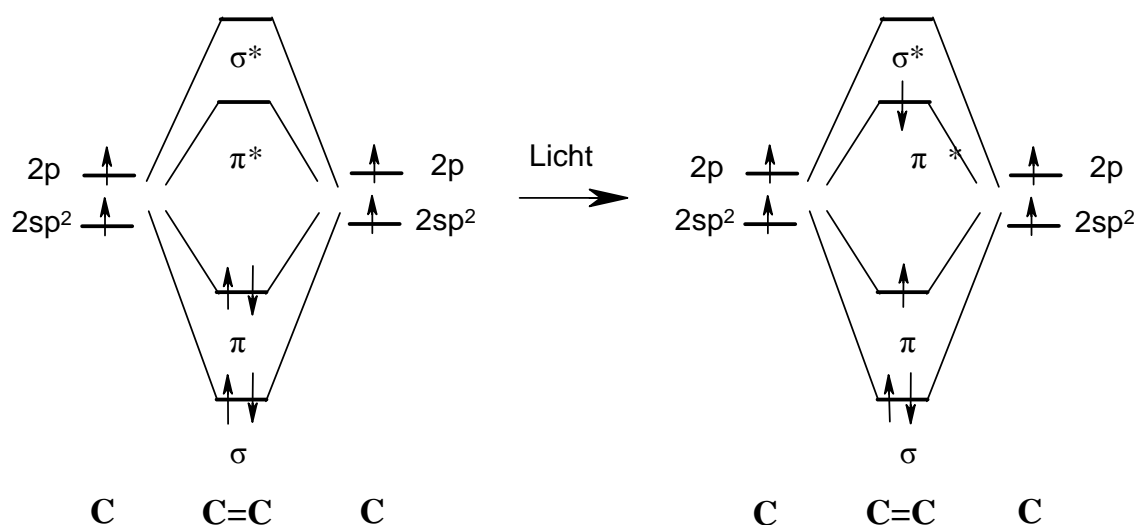


Abb. 6. Beispiel für einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in einem Aromaten

## 2.2 Lambert-Beersches Gesetz

Bei Durchgang eines Lichtstrahls durch eine Lösung wird aufgrund der molekularen Absorption die ursprünglich eingestrahlte Lichtintensität  $I_0$  auf die Intensität  $I$  geschwächt. Der Zusammenhang zwischen Lichtschwächung, Konzentration der Lösung, Schichtdicke und molaren Extinktionskoeffizienten wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times c \times d$$

mit:  $A$  = Absorption (früher Extinktion; dimensionslose Größe),  
 $I_0$  = eingestrahlte Lichtintensität,  $I$  = Lichtintensität nach Probendurchgang,  
 $\varepsilon$  = molarer Absorptionskoeffizient (auch Extinktionskoeffizient) [ $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ],  
 $c$  = Konzentration [ $\text{mol}/l$ ],  $d$  = Schichtdicke [ $\text{cm}$ ]

Das Lambert-Beersche Gesetz gilt für verdünnte Lösungen ( $c \leq 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) bei Verwendung monochromatischen Lichtes. Desweiteren müssen die absorbierenden Moleküle homogen verteilt sein, dürfen nicht streuen und keine Wechselwirkung untereinander haben. Der Absorptionskoeffizient ( $\varepsilon$ ) hängt von der Art der Moleküle und der eingestrahlten Frequenz ab und ist ein Maß für die Intensität des Elektronenüberganges. Meist gibt man  $\varepsilon$  nur für den intensivsten Übergang, also den Maximalwert ( $\varepsilon_{\text{max}}$ ) an. Für intensive Übergänge liegt  $\varepsilon_{\text{max}}$  zwischen  $10^4$  und  $10^5 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ . Elektronische Anregungen sind immer auch von Anregungen von Schwingungs- und Rotationszuständen begleitet. Daher treten bei Molekülen immer Absorptionsbanden und keine scharfen Absorptionslinien (wie bei einzelnen Atomen) auf. Gemäß dem Frank-Condon-Prinzip geht der intensivste vibronische Übergang vom Schwingungsgrundzustand zu demjenigen Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustandes, der genau darüber liegt („vertikaler Übergang“) [48]. Elektronische Übergänge in die Schwingungszustände oberhalb und unterhalb des intensivsten Schwingungszustandes sind ebenfalls möglich, jedoch mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit. Es ist daher physikalisch sinnvoller statt des Maximalwert  $\varepsilon_{\text{max}}$ , den integralen Absorptionskoeffizienten ( $\mathcal{A}$ ) anzugeben, welcher sich aus der Summe der Absorptionskoeffizienten für alle von einer Bande überdeckten Frequenzen zusammensetzt:

$$\mathcal{A} = \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

### 2.3 Jablonski-Diagramm

Die verschiedenen monomolekularen, photophysikalischen Prozesse nach Lichtanregung lassen sich anhand des in Abb. 7 dargestellten Jablonski-Diagramms verdeutlichen (Rotationsniveaus sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt):

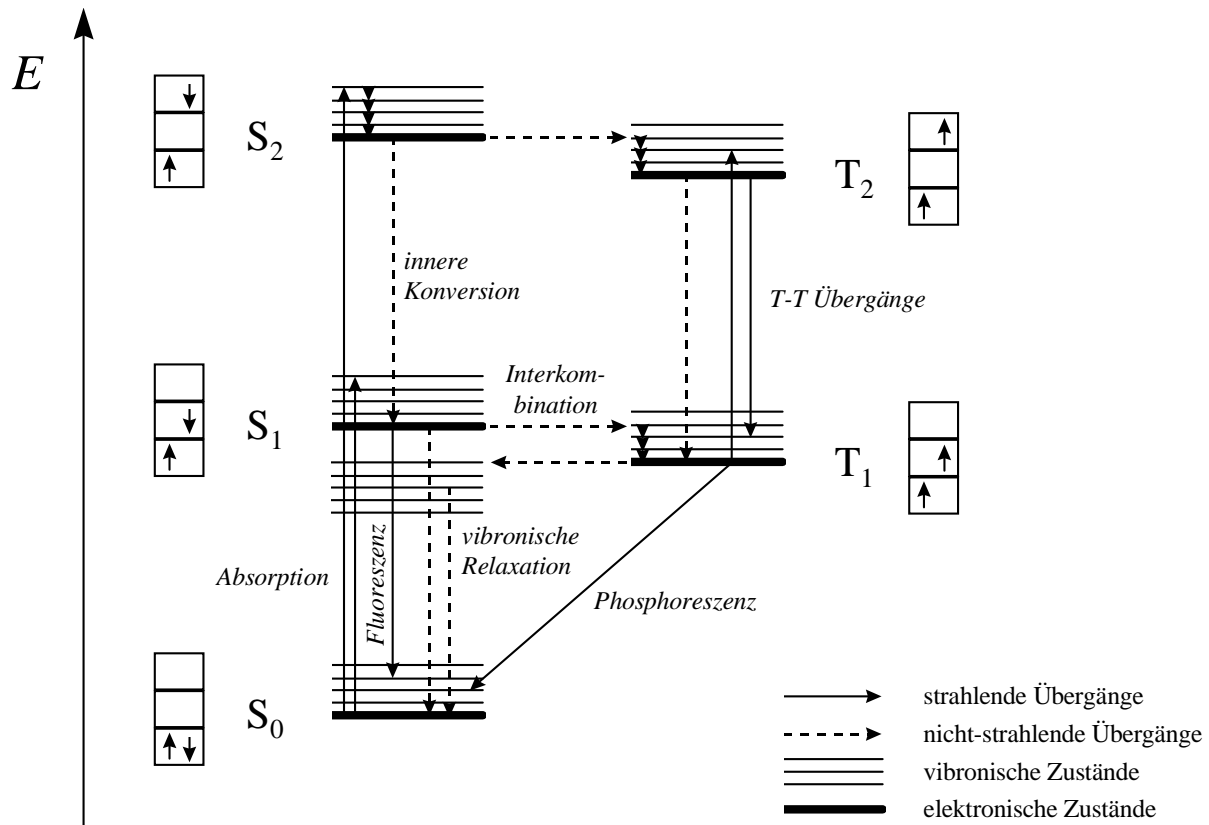


Abb. 7. Jablonski-Diagramm: Verdeutlichung der unterschiedlichen physikalischen Prozesse nach erfolgter Lichtabsorption (entnommen aus [6])

Durch die Lichtabsorption wird ein Elektron aus dem Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in einen angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ,  $S_2$  usw.) angehoben. Gemäß dem Frank-Condon-Prinzip erfolgt der intensivste vibronische Übergang vom Schwingungsgrundzustand in energetisch höherliegende Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustandes („vertikaler Übergang“). Diese oberen angeregten Schwingungszustände zerfallen strahlungslos durch Energieabgabe an die Umgebung (z.B. Stöße mit Lösungsmittelmolekülen), wodurch schließlich nach ca.  $10^{-14}$  s der Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustandes ( $S_1$ ) besetzt wird. Strahlungslose Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität werden dabei als innere Konversion (engl. internal conversion, IC) bezeichnet. Aus dem Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Zustandes kann nun innerhalb von  $10^{-10}$  bis  $10^{-7}$  s ein Strahlungsübergang in die unterschiedlichen Schwingungszustände des Singulett-

Grundzustand ( $S_0$ ) erfolgen (Fluoreszenz). Die Wellenlänge der dabei emittierten Fluoreszenzstrahlung ist gegenüber der Wellenlänge der absorbierten Strahlung bathochrom verschoben, was sich durch den IC-Prozess erklären läßt. Die Verschiebung des Emissionsmaximums gegenüber dem Absorptionsmaximum bezeichnet man als Stokes-Verschiebung. Besonders bei starren Molekülen, wie z.B. dem Perylen, erscheint das Fluoreszenzspektrum als Spiegelbild des Absorptionsspektrums. Die Symmetrie rührt daher, dass die Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustandes, welche die Feinstruktur der Absorptionsbande bestimmen, und die Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes, die in der Fluoreszenzbande auftreten, sehr ähnlich sind, und dass Absorption und Emission vergleichbare Intensitätsverteilungen aufweisen [7]. Zahlreiche Spirobifluorenderivate und Perylen-carboximide zeigen eine intensive Fluoreszenz. Ein wichtiges Maß für die Stärke der Fluoreszenz ist die Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_F$ ). Sie ist definiert durch:

$$\Phi_F = N_F / N_A$$

$N_F$  = Anzahl der emittierten Photonen,  $N_A$  = Anzahl der absorbierten Photonen

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes spielt für die Fluoreszenzquantenausbeute eine wichtige Rolle. Ist sie sehr gering, dann ist es wahrscheinlich, dass die Emission die einzige Möglichkeit darstellt, die Anregungsenergie in Form von Licht wieder abzugeben. Neben der Aussendung von Fluoreszenzlicht kann unter bestimmten Umständen auch ein Singulett-Triplett Übergang, auch Interkombination genannt (engl. intersystem crossing, ISC), auftreten. Dieser Singulett-Triplett Übergang ist gemäß den Auswahlregeln eigentlich ein spinverbotener Prozess, er kann jedoch durch die bereits erwähnte Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht werden. In dem Triplett-Zustand besitzen die Elektronen parallelen Spin. Nach dem ISC deaktivieren auch hier zunächst die oberen Schwingungszustände des  $T_1$ -Zustandes strahlungslos. Aus dem Schwingungsgrundzustand von  $T_1$  kann ein Strahlungsübergang in die unterschiedlichen Schwingungszustände des Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) erfolgen (Phosphoreszenz). Die Phosphoreszenz ist gegenüber der Fluoreszenz nochmals bathochrom verschoben, da der  $T_1$ -Zustand energetisch tiefer liegt als der  $S_1$ -Zustand. Die Phosphoreszenz ist zudem aufgrund des eigentlich verbotenen Überganges zeitlich stark verzögert. Angeregte Moleküle können ihre überschüssige Energie aber auch durch andere strahlungslose Desaktivierungsprozesse wieder abgeben. Beispielsweise kann eine innere Konversion zwischen dem  $S_1$ - und dem  $S_0$ -Zustand erfolgen, wobei die Energie anhand von Stößen an die umgebenden Moleküle (z.B. Lösungsmittel) abgegeben wird. Somit hat neben der Molekülstruktur auch die Umgebung einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaft.



Bei Donor-Akzeptorsystemen ist der Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Fluoreszenz besonders ausgeprägt, da solche Systeme in einen ladungstrennten Zustand übergehen können. Polare Lösungsmittel sind in der Lage, den ladungstrennten Zustand zu stabilisieren, wodurch dieser bevorzugt gebildet wird. Dadurch nimmt die Besetzung der fluoreszenzfähigen Zustände ab, und es tritt nur eine verringerte bzw. keine Fluoreszenz mehr auf.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Abgabe der überschüssigen Energie nicht einem einzigen spezifischen Desaktivierungsprozeß unterliegen muß, sondern dass sie sich auch auf mehrere Relaxationskanäle verteilen kann.

## 2.4 Photodynamik von Donor-Akzeptor-Systemen

Donor-Akzeptor-Systeme (D-A-Systeme) bestehen aus zwei Teilchromophoren, wobei einer der Chromophore (als Donor) Elektronen zur Verfügung stellt und der andere Chromophor (als Akzeptor) die Elektronen aufnimmt. D-A-Systeme können aus separaten, also chemisch nicht gebundenen Donor- und Akzeptormolekülen (z.B. Mischung von Cu-Phthalocyanin und Fulleren) oder aus kovalent gebundenen Donor-Akzeptoreinheiten (z.B. 4-Dimethylaminobenzonitril) bestehen, wobei Donor und Akzeptor auch häufig über einen Spacer („Abstandsmolekül“) miteinander verbunden sind.

Zwei fundamentale Prozesse können bei Lichtbestrahlung von D-A-Systemen auftreten:

1. **Energietransfer** (mittels Dexter- bzw. Förster-Mechanismus)
2. **netto-Elektronentransfer** (mittels Superaustausch bzw. Ladungshopping)

Der Unterschied zwischen den beiden Prozessen wird in Abbildung 8 verdeutlicht:

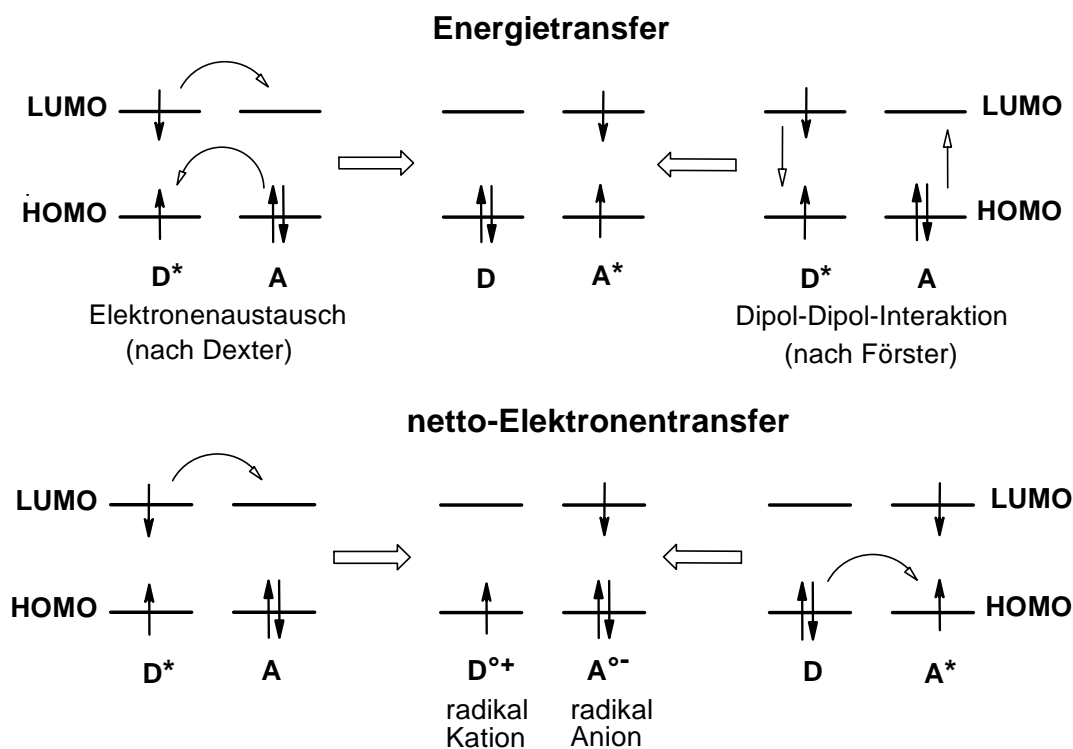


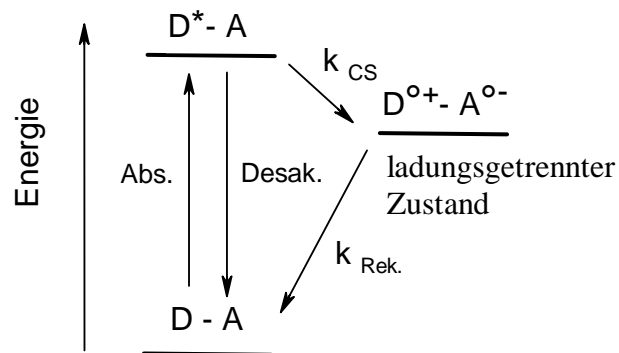
Abb. 8. Unterschied zwischen Energie- und netto-Elektronentransfer (nach [49])

Mittels **Energietransfer** kann ein angeregter Donor (bzw. Akzeptor) wieder in den Grundzustand gelangen und dabei den Akzeptor (bzw. Donor) in einen angeregten Zustand versetzen. Der Energietransfer kann bei starker räumlicher Nähe (Orbitalüberlappung) von Donor und Akzeptor über einen doppelten Elektronenaustausch erfolgen (Dexter-Mechanismus) bzw. bei größerer Distanz von Donor und Akzeptor über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Förster-Mechanismus).

Durch einen **netto-Elektronentransfer** werden Radikalkationen und Radikalanionen gebildet und somit ein ladungstrennter Zustand erzeugt. Dabei kann ein Elektron aus dem LUMO des angeregten Donors in das LUMO des sich im Grundzustand befindlichen Akzeptors gelangen. Den gleichen ladungstrennten Zustand erhält man, wenn ein angeregter Akzeptor ein Elektron aus dem HOMO des Donors in sein HOMO übernimmt.

Ob und in welchem Maße Energie- bzw. Elektronentransferprozesse ablaufen, hängt u.a. vom Abstand Donor-Akzeptor, der Orientierung der Chromophore, dem Lösungsmittel, der Geschwindigkeit für die Transferprozesse und den gegenseitigen HOMO-LUMO-Lagen ab. D-A-Systeme bei denen eine effiziente Ladungstrennung stattfindet, zeigen im Allgemeinen nur geringe Fluoreszenzquantenausbeuten, da eine strahlungslose Desaktivierung des ladungstrennten Zustandes erfolgt.

Der schematische Ablauf einer Ladungstrennung innerhalb eines D-A-System ist in Abbildung 9 wiedergegeben:



Abs.= Absorption, Desak.= Desaktivierungsprozesse,

$k_{CS}$  = Ladungstrennungsrate [1/Zeit],  $k_{Rek.}$  = Rekombinationsrate [1/Zeit]

Abb. 9. Energieschema der photoinduzierten Ladungstrennung

In vielen Fällen sind bei der Ladungstrennung noch weitere Zustände (z.B. angeregte und ladungstrennte Triplett-Zustände) involviert. Für eine effektive Ladungstrennung muss der Ladungstransfer in einer kurzen Zeit stattfinden, damit die zahlreichen Konkurrenzprozesse zur Ladungstrennung (Fluoreszenz, strahlungslose Rekombination, Energietransfer usw.) nicht in der Lage sind, vorzeitig abzulaufen. Mit Hilfe zeitaufgelöster Experimente mit Femtosekunden-Laserpulsen wurden bei einigen D-A-Systemen Ladungstransferzeiten von  $< 100$  fs gemessen [50]. Auch bei einem Spiro-D-A-System (Spiro-DPO; Struktur s. S. 38) konnte ein schneller Elektronentransfer ( $\sim 430$  fs) nachgewiesen werden [51]. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Transienten-Absorptionsspektroskopie kann auch die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes gemessen werden. Die Details der Meßmethode sind in [52] näher erläutert.

Anhand von einfachen D-A-Modellsystemen konnten wichtige Informationen über den photoinduzierten Elektronentransferprozess erhalten werden. Im Fokus der Untersuchungen standen die Auswirkungen des Abstandes- und die räumliche Anordnung von Donor zu Akzeptor [54], die Betrachtung der Orbitalenergielagen [55], die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes [56], die Elektronentransferraten und Rekombinationsprozesse [57], sowie die Absorptionseigenschaften der D-A-Systeme [58].

Als Donoren für solche D-A-Modellsysteme werden häufig Porphyrine, Carotine und aromatische Amine verwendet. Als Akzeptoren Fullerene, Chinone, Oxadiazole und aromatische Imide und Bisimide, da sie ein geringes Reduktionspotential besitzen und stabile Anionen bilden. Aus diesen und anderen Verbindungen sind zahlreiche D-A-Systeme synthetisiert und auf ihre Photodynamik untersucht worden, darunter auch viele Spiroverbindungen und Perylen-carboximidverbindungen [36,51,59-64].

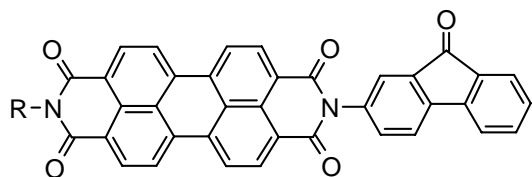
Es hat sich herausgestellt, dass die folgenden Punkte für eine effektive Ladungstrennung wichtig sind:

1. schneller Energie- und Elektronentransfer (kaskadenartiger Elektronenübergang)
2. gerichteter Energie- und Elektronentransfer zur Vermeidung von Rekombinationen
3. richtiger Abstand und passende räumliche Anordnung der beteiligten Moleküle
4. lange Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes

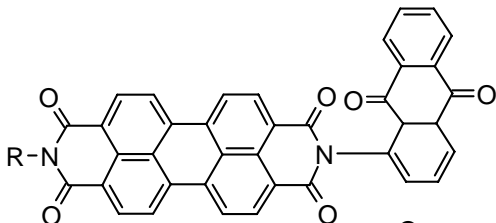
## 2.5 Beispiele ausgewählter Donor-Akzeptor-Systeme

Auf einige Spiro- und Rylencarboximid-D-A-Systeme soll im Folgenden näher eingegangen werden, da Teilstrukturen dieser Verbindungen auch in einigen in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen enthalten sind und sie wichtige Informationen und Einsichten über das photodynamische Verhalten liefern.

Bemerkenswerte Erkenntnisse über die Fluoreszenzeigenschaften von Perylen-carboximiden wurden u.a. von Langhals et al. publiziert [65-67]. In einer der Publikationen [67] wurden zahlreiche unsymmetrisch substituierte Perylendiimide als D-A-Verbindungen untersucht. Als Substituenten (Donoren) dienten u.a. elektronenarme (schwach fluoreszierende) Reste wie Fluorenon und Anthrachinon, sowie elektronenreiche wie Naphthalin und Anthracen. Für die Bestimmung der relativen Fluoreszenzquantenausbeute wurde als Standardverbindung N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ( $\Phi_{F(CHCl_3)} = 100\%$ ) verwendet.

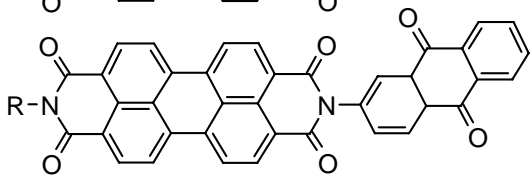

**1) Anregung Akzeptor** ( $\lambda = 490 \text{ nm}$ )

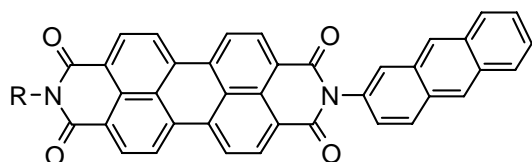
 Fluoreszenzquantenausbeute in  $\text{CHCl}_3$ 

 (Messung der Emission des Perylenchromophors:  
500-800 nm)

 a) elektronenarme Donoren (tiefe HOMO-Lage):

1-Fluorenon, 2-Fluorenon,

 3-Fluorenon, 4-Fluorenon: **94-100 %**

 1-Anthrachinon, 2-Anthrachinon: **90-100 %**

 b) elektronenreicher Donor (hohe HOMO-Lage):

 2-Anthracen: **4 %**

**2) Anregung Donor** ( $\lambda = 320 \text{ nm}$ )

 Fluoreszenzquantenausbeute in  $\text{CHCl}_3$ 

 (Messung der Emission des Perylenchromophors:  
500-800 nm)

R = 1-Hexylheptyl

elektronenarme Donoren (tiefe HOMO-Lage):

 1-Anthrachinon: ~ **90 %** hoher Energietransfer

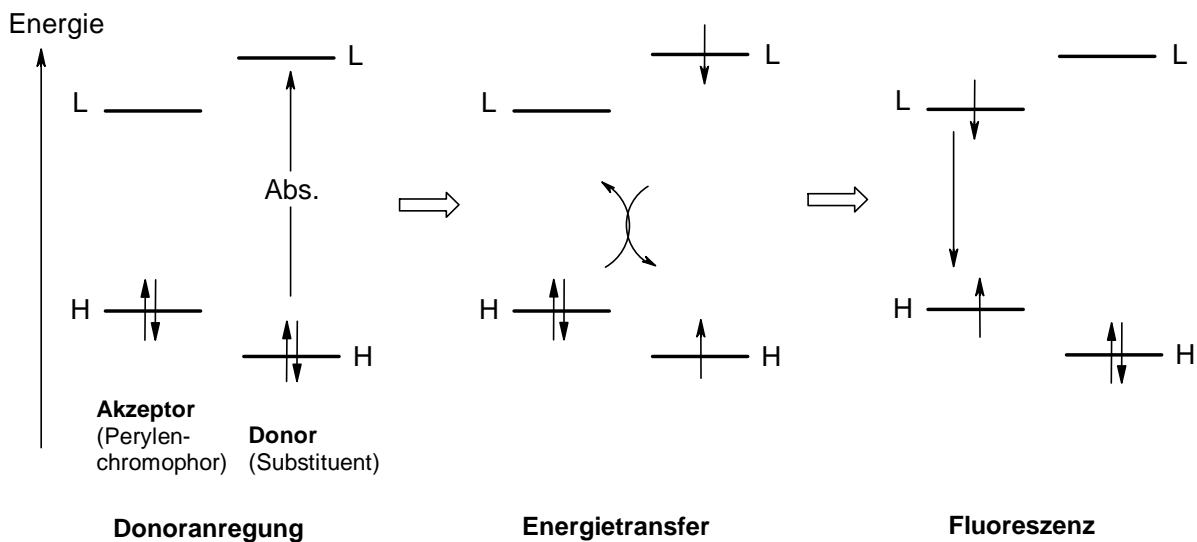
 2-Anthrachinon: ~ **30 %** kein Energietransfer

Anmerkung zu 2): Die 30 % Fluoreszenzquantenausbeute bei 2-Anthrachinon wird durch die Absorption des Perylenchromophors bei 320 nm (Anregungswellenlänge) hervorgerufen.

Abb. 10. Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens von Perylendiimiden mit elektronenarmen und elektronenreichen Donorensubstituenten [67]

Perylendiimide mit elektronenarmen Donoren (z.B. Anthrachinon) zeigen eine intensive Fluoreszenz ( $\Phi_F \sim 90 - 100 \%$ ) bei Akzeptor-Anregung (490 nm). Bei Donor-Anregung (320 nm) ist die Fluoreszenz vom Energietransfer abhängig. Der Energietransfer ist u.a. vom Abstand und der Orientierung von Donor zu Akzeptor (siehe 1- bzw. 2-Anthrachinon) abhängig. Perylendiimide mit elektronenreichen Donoren (z.B. Anthracen) zeigen dagegen bei Akzeptoranregung nur eine geringe bzw. keine Fluoreszenz. Langhals et al. entwarfen ein Konzept, um das unterschiedliche Fluoreszenzverhalten zu deuten [67]. Danach ist die relative Anordnung der HOMO-Energienlagen von Donor und Akzeptor zueinander von entscheidender Bedeutung:

**a)  $HOMO_{Donor}$  tiefer als  $HOMO_{Akzeptor}$  (bei elektronenarmen Donoren):**



**b)  $HOMO_{Donor}$  höher als  $HOMO_{Akzeptor}$  (bei elektronenreichen Donoren):**

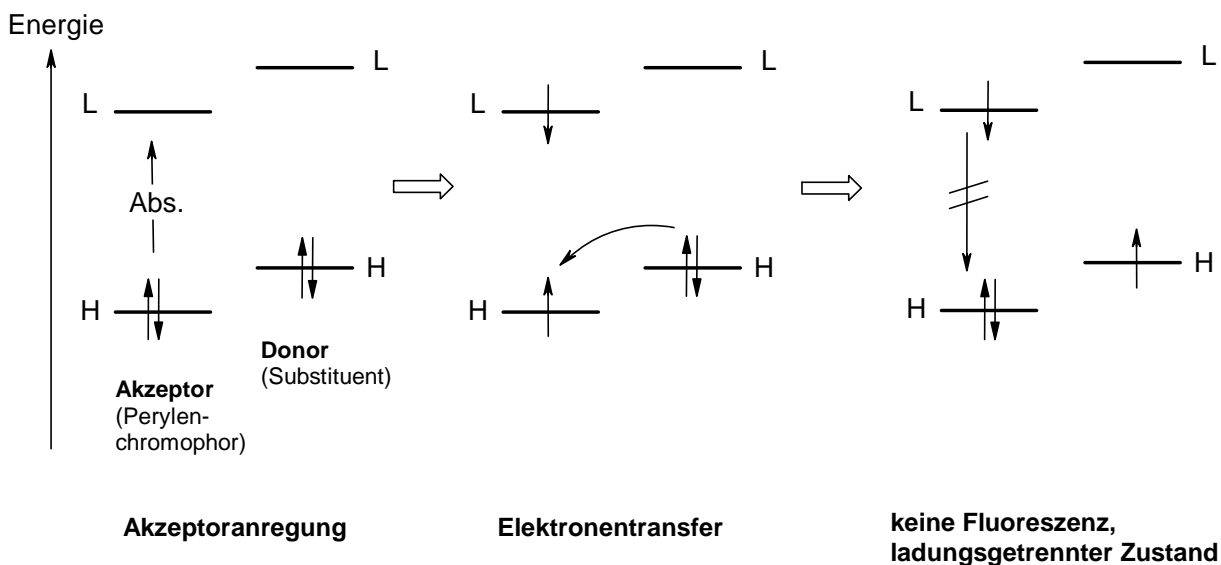


Abb. 11. Einfluss der HOMO-Lagen von Donor und Akzeptor auf die Fluoreszenz bei Perylen-carboximiden (Konzept nach Langhals [67]); H = HOMO; L = LUMO

Anmerkungen zu dem Konzept und weitere Ergebnisse der Untersuchung:

- Im Fall a) führt eine anfängliche Belichtung des Akzeptors direkt zum angeregten Zustand des Akzeptors; im Fall b) führt eine Anregung des Donors mit anschließendem Energietransfer zu dem gleichen Endzustand (d.h. es ist egal, ob man Donor oder Akzeptor anregt, sofern ein 100 %iger Energietransfer stattfindet).
- Es sei besonders darauf hingewiesen, dass ein Energietransfer im Fall a) nicht unbedingt auftreten muß. Aufgrund strahlungsloser Rekombinationsprozesse, die mit dem Energietransfer konkurrieren, wird häufig bei einer Donoranregung keine oder nur eine geringe Fluoreszenz des Perylenchromophors beobachtet [67].
- Alle Prozesse (Fluoreszenz, Energie- und Elektronentransfer, strahlungslose Rekombination) stehen in Konkurrenz zueinander.
- Sofern Fluoreszenz auftritt, stammt sie immer aus dem Perylenchromophor und ist gegenüber der Perylen-Stammverbindung nicht verschoben (d.h., es besteht kein Einfluss des Donors auf die Emissionslage des Perylenchromophors; Hinweis auf die Entkopplung der Systeme).
- Die Fluoreszenzlebensdauern sind trotz verschiedener Donoren immer gleich und mit der Stammverbindung identisch (Hinweis auf die Entkopplung der Systeme).
- Auf dem verknüpfenden Imid-Stickstoff befinden sich im HOMO und LUMO Orbitalknoten [11], die für eine effiziente elektronische Entkopplung der Donor- und Akzeptoreinheit sorgen. Zusätzlich ist die aromatische Donoreinheit gegenüber der Imid-Einheit um einen bestimmten Winkel verdreht, was ebenfalls zur elektronischen Entkopplung beiträgt. Ein Förster-Energietransfer durch den Raum ist daher gegenüber dem Dexter-Energietransfer (über Bindungen) bevorzugt [67].
- Infolge Entkopplung der einzelnen Chromophore erhält man für die D-A-Verbindungen ein nahezu unabhängiges Absorptionsspektrum der einzelnen Teilchromophore.
- Elektronenreiche Substituenten (z.B. Phenoxyverbindungen) in den bay-Positionen des Perylens erhöhen die HOMO-Lage des Akzeptors.

Eine Untersuchung über den Einfluss des Torsionswinkels des Donors auf den intramolekularen Elektronentransfer wurde von Holman et al. durchgeführt [68]. Der strukturelle Aufbau der drei untersuchten Verbindungen ist mit den oben erwähnten Verbindungen von Langhals nahezu identisch. Als Donor werden Biphenyl bzw. Biphenyl-derivate (2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl und Fluoren) eingesetzt.

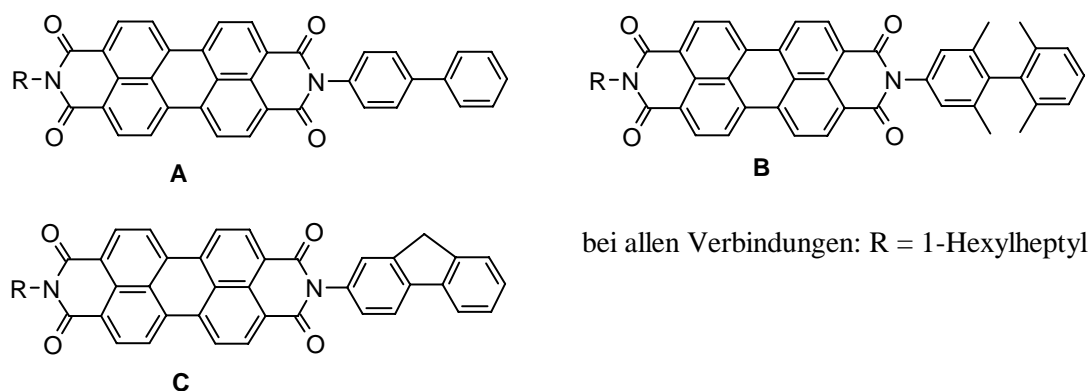


Abb. 12. Untersuchung des intramolekularen Elektronentransfers in Abhängigkeit des Torsionswinkels des Donormoleküls (nach [68])

Bei allen Verbindungen ist die aromatische Donoreinheit gegenüber der planaren Imid-Einheit um ca.  $70^\circ$  verdreht. Jedoch variiert der Winkel zwischen den Biphenyleinheiten bei den einzelnen Verbindungen recht stark. In Verbindung **A** beträgt er  $\sim 40^\circ$ , in Verbindungen **B**  $\sim 90^\circ$  (sterische Hinderung der vier Methylgruppen) und in Verbindung **C**  $0^\circ$  (koplanare Orientierung). Es wurde sowohl experimentell als auch anhand von theoretischen Methoden (DFT-Berechnungen) nachgewiesen, dass der Verdrillungswinkel zwischen den Biphenyleinheiten die HOMO-Lage des Donors bestimmt. Die elektronische Kopplung der Biphenylhälften ist bei einer koplanaren Anordnung (Fluoren) am stärksten und das HOMO liegt energetisch oberhalb des Akzeptors. Die schwächste Kopplung existiert bei einer rechtwinkligen Anordnung (Tetramethylbiphenyl), womit das entsprechende HOMO tief liegt (unterhalb des Akzeptors). Die HOMO-Lage des Biphenyls liegt zwischen den beiden anderen (knapp unterhalb des Akzeptors). Aufgrund der Entkopplung von Donor und Akzeptor wird die HOMO-Lage des Akzeptors nicht beeinflusst und ist in allen drei Fällen gleich.

Die unterschiedlichen HOMO-Lagen haben gemäß dem Konzept von Langhals zur Folge, dass im Fall von Fluoren ein effektiver intramolekularer Elektronentransfer auftritt, während im Fall des Biphenyls und Tetramethylbiphenyls intensive Fluoreszenz beobachtet werden kann. Die Fluoreszenzquantenausbeute (gemessen im Vergleich zur Stammverbindung) beträgt bei





Interessante Ergebnisse über die Ladungstransporteigenschaften eines D-A-Moleküls wurden bei der Untersuchung von N-(p-(di-p-tolylamino)phenyl)-N'-(1,2-dimethylpropyl)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (TAND) erzielt [70].

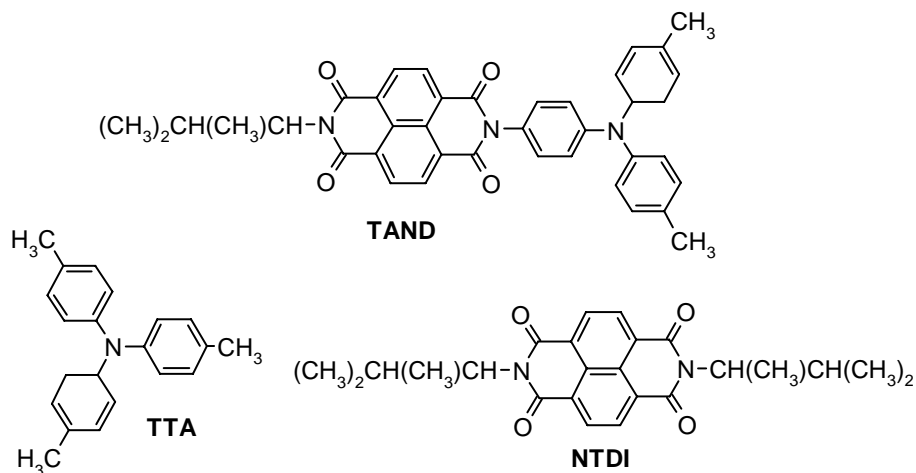
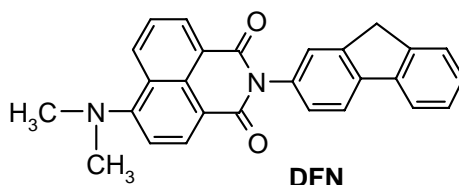


Abb. 14. Verbindung TAND und seine Stammverbindungen TTA und NTDI

TAND bildet einen amorphen, glasartigen Zustand und zeigt keine Rekrystallisationstendenz. Es wurde eine  $T_g$  von 137 °C und eine  $T_{\text{Schm.}}$  von 256 °C gemessen. TAND zeigt im amorphen Zustand bipolares Ladungstransportverhalten (Loch- und Elektronentransport). Allerdings sind die Loch- und Elektronentransporteigenschaften einer Mischung aus den Stammverbindungen TTA und NTDI besser als die von TAND selbst. Es wird angenommen, dass das höhere Dipolmoment von TAND der Grund für die geringere Beweglichkeit ist. Erstaunlicherweise ist allerdings die Elektronenbeweglichkeit der Mischung von TTA und NTDI sechsfach höher als die Elektronenbeweglichkeit von NTDI selbst [71].

Zum Bau einer gelbgrün emittierenden OLED verwendet Wang et al. das 4-(N,N-Dimethylamino)-N-(2'-fluorenyl)-1,8-naphthalinsäuremonoimid (DFN) [72].



DFN zeigt eine intensive Lumineszenz, wobei sowohl die Emissionslage als auch die Absorptionslage stark von der Lösungsmittelpolarität abhängig sind. Es ist leicht löslich und besitzt gute Elektronentransporteigenschaften. Die HOMO-Lage des Fluorens muß aufgrund

der hohen Fluoreszenz unterhalb der HOMO-Lage des Akzeptors (Naphthylimideinheit) liegen. Der Donor (Dimethylamin) erhöht zusätzlich die HOMO-Lage der Naphthyleinheit.

Wasielewski et al. untersuchten den Mechanismus des Elektronentransfers zwischen Donor und Akzeptor bei variablen Abständen und unterschiedlichen Brückenmolekülen [37,73]. Es wurden folgende Verbindungen untersucht (Phenothiazin (PTZ) -Brücke ( $B_n$ ) - Perylendiimid (PDI) = PTZ -  $B_n$  - PDI):

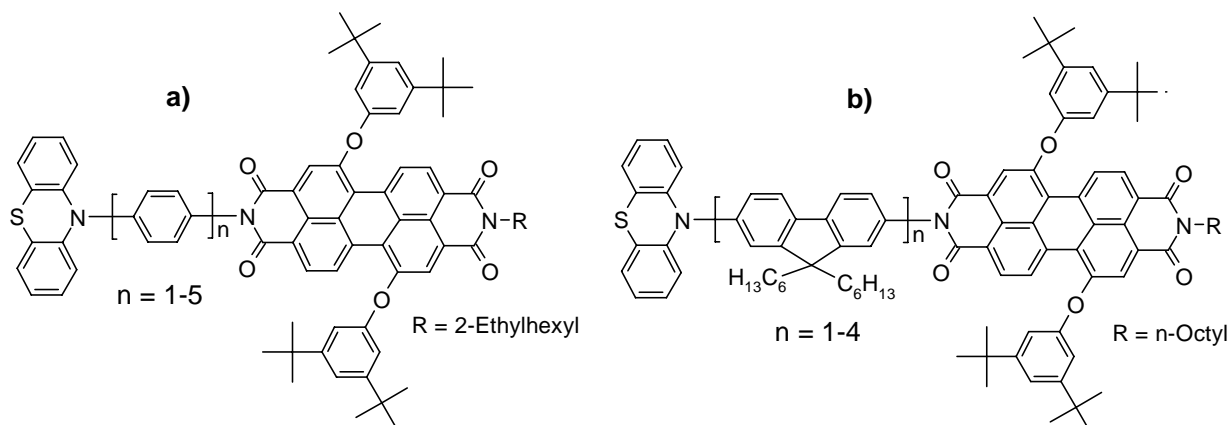


Abb. 15. Donor-Brücke-Akzeptor-Verbindungen mit unterschiedlicher Brückenlänge zur Untersuchung des Mechanismus des Elektronentransports (Ladungshopping vs. Superaustausch)

Es existieren zwei Mechanismen für den Elektronentransfer vom Donor - über ein Brückenmolekül (Spacer) - zum Akzeptor: 1) Ladungshopping und 2) Superaustausch.

**Ladungshopping** kann man sich als ein gerichtetes, sukzessives Springen der Elektronen (und Löcher) unter Beteiligung der Orbitale des Spacers vorstellen. Mit dem Mechanismus lassen sich große Abstände zwischen dem Donor und Akzeptor überbrücken.

Der **Superaustausch** kann als eine arrangierte Resonanzinteraktion durch die Energie-Barriere aufgefasst werden. Die elektronische Kopplung wird dabei erst durch den Spacer ermöglicht. Der Superaustausch ist ein wichtiger Mechanismus für den effizienten Elektronentransfer bei der Photosynthese. Die Elektronentransferrate mittels Superaustausch nimmt exponentiell mit dem D-A-Abstand ab.

Um einen effektiven Elektronentransfer über eine größere Distanz zu erzielen, wie es beispielsweise bei einem molekularen Draht erwünscht ist, sollte daher ein Ladungshopping stattfinden. Dazu müssen die Brückenmoleküle kurzfristig eine Ladung übernehmen (Elektronen oder Löcher). Regt man den Akzeptor (PDI) der oben genannten Verbindungen mit Licht an ( $\lambda = 509$  nm), so werden folgende Zustände durchlaufen:

- 1)  $\text{PTZ} - \text{B}_n - {}^1\text{PDI}$  (angeregtes PDI, Singulett)
- 2)  ${}^1(\text{PTZ}^{+\bullet} - \text{B}_n - \text{PDI}^{-\bullet})$  (ladungsgetrennter Zustand, Singulett)
- 3)  ${}^3(\text{PTZ}^{+\bullet} - \text{B}_n - \text{PDI}^{-\bullet})$  (ladungsgetrennter Zustand, Triplett)
- 4)  $\text{PTZ} - \text{B}_n - {}^3\text{PDI}$  (angeregtes PDI, Triplett)

Wasielewski konnte für die para-phenylenverbrückten D-A-Systeme zeigen, dass die Energielage der beim Ladungshopping auftretende Zwischenstufe  $\text{PTZ} - \text{B}_n^{+\bullet} - \text{PDI}^{-\bullet}$  stark von der Anzahl der verknüpften Phenylenringe abhängt und mit zunehmender Phenylenanzahl massiv sinkt. Bei einer Phenylenanzahl von  $n = 1-3$  ist die Energielage der Zwischenstufe  $\text{PTZ}^{+\bullet} - \text{B}_n - \text{PDI}^{-\bullet}$  energetisch günstig und der Superaustausch favorisiert, ab einer Phenylenanzahl von  $n = 4-5$  tritt hingegen Ladungshopping auf.

Eine Besonderheit stellen die fluorendiylverbrückten D-A-Systeme dar. Bei ihnen ist die Energielage der Zwischenstufe  $\text{PTZ} - \text{B}_n^{+\bullet} - \text{PDI}^{-\bullet}$  nahezu unabhängig von der Anzahl der verknüpften Fluorendiyleinheiten. Der Grund dafür liegt in der Lokalisierung positiver Ladungsdichte an den beiden äußeren Enden der  $\text{B}_n^{+\bullet}$ -Brücke in den jeweiligen HOMOs, welche besonders im Fall  $n = 3-4$  ausgeprägt ist. Die Lokalisierung der Ladungsdichte an den beiden Enden sorgt für eine exzellente elektronische Kopplung zwischen Donor und Brücke sowie Brücke und Akzeptor. Bei einer Fluorendiylanzahl von  $n = 1-2$  dominiert der Superaustausch, hingegen ist ab einer Fluorendiylanzahl von  $n = 3-4$  Ladungshopping vorherrschend.

Bemerkenswert sind auch die Winkel zwischen Donor-Spacer-Akzeptor im Grundzustand sowie im angeregten Zustand. Die Werte können der Abbildung 16 entnommen werden.

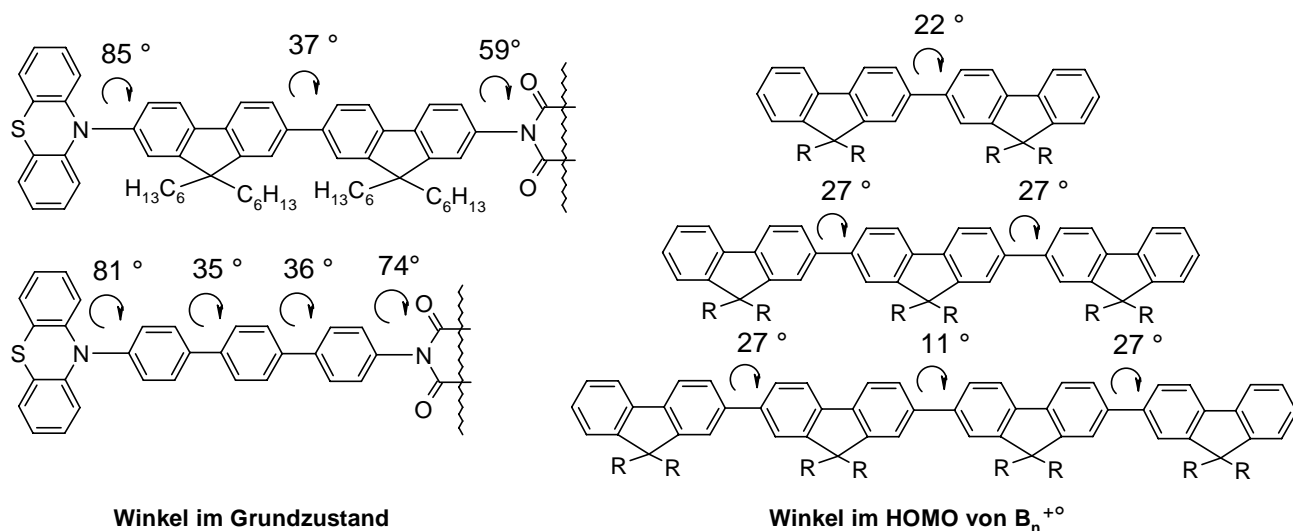


Abb. 16. Winkel zwischen Donor-Spacer-Akzeptor im Grundzustand und im angeregten Zustand

Die Winkel wurden anhand quantenmechanischer Berechnungen ermittelt. Es zeigt sich, dass die Fluoren-Fluoren-Winkel im HOMO von B<sub>n</sub><sup>+°</sup> kleiner sind als im Grundzustand.

In den Absorptionsspektren (gemessen in Toluol) von PTZ – B<sub>n</sub> – PDI (B<sub>n</sub> = para-Phenylen oder Fluorendiyl) lässt sich bei beiden eine Intensitätszunahme sowie eine leichte Rotverschiebung des Maximums der Absorptionswellenlänge der Fluorendiyl- bzw. para-Phenylenchromophore mit steigender Molekülanzahl beobachten. Hingegen bleiben Absorptionslage und Intensität der Banden des Akzeptorteils unverändert.

Für die Verbindungen PTZ – B<sub>n</sub> – PDI (B<sub>n</sub> = para-Phenylen) wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten gegen den Standard Rhodamin 640 bestimmt, allerdings fehlt die Angabe des Lösungsmittels. Folgende Werte wurden gemessen: 3 % (n = 1); 9 % (n = 2); 41 % (n = 3); 83 % (n = 4); 89 % (n = 5). Für PTZ – B<sub>n</sub> – PDI (B<sub>n</sub> = Fluorendiyl) sind keine Fluoreszenzquantenausbeuten angegeben. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Stammverbindungen B<sub>n</sub> – PDI untersucht. Ohne Phenothiazin zeigen alle Verbindungen die gleiche Fluoreszenzlebensdauer (4,4 ns) sowie eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 %, allerdings fehlt auch hier die Angabe des Lösungsmittels. Für die Fluorenylverbindungen ist dies ein erstaunlich hoher Wert, vergleicht man die Werte mit den oben beschriebenen Untersuchungen von Holman et al. [68]. Vermutlich wurde in einem stark unpolaren Lösungsmittel wie Toluol gemessen. Zusätzlich dürften die in den bay-Positionen angebrachten Phenoxysubstituenten für eine Anhebung der Energielage des Akzeptor-HOMOs sorgen.

Eine sehr ähnliche Studie wurde von Holman et al. veröffentlicht [55]. Sie untersuchten ebenfalls den Elektrontransfer in Donor-Brücke-Akzeptor-Verbindungen mit einer variablen Anzahl an para-Phenylmolekülen als Brücke. Im Unterschied zur Publikation von Wasielewski waren Donor- und Akzeptormolekül identisch und bestanden aus Perylendiimid (P):

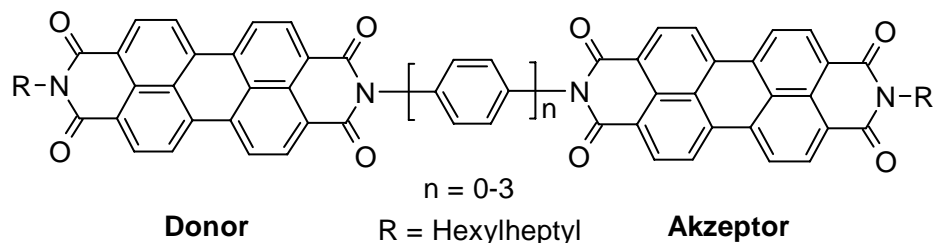


Abb. 17. Untersuchung des Elektrontransfers zwischen zwei Perylendiimid-Chromophoren mit variabler para-Phenylenbrücke, wobei ein Perylendiimid als Donor, das andere als Akzeptor dient [55]

Die Absorptions- und Emissionsspektren der verschiedenen para-phenylenverbrückten Doppelmoleküle sind in Form und Lage mit dem Perylendiimidmonomer identisch. Die optische Anregung des Perylenchromophors führt zu einem angeregten Zustand  $^1(*P-P)$ , wobei die Anregungsenergie auf einem der Chromophore lokalisiert ist. Der angeregte Zustand kann entweder unter Fluoreszenz in den Grundzustand übergehen oder einen ladungstrennten Zustand ( $P^+-P^-$ ) ausbilden, der nach einer gewissen Zeit strahlungslos zerfällt. Es wurde festgestellt, dass in polaren Lösungsmitteln bevorzugt Ladungstrennung stattfindet unter Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute, wogegen in unpolaren Lösungsmitteln bei allen Verbindungen intensive Fluoreszenz ( $\Phi_F = \text{nahe } 100\%$ ) gemessen wurde. Der Grund liegt in der Stabilisierung des ladungstrennten Zustandes durch polare Lösungsmittel, wodurch eine erhöhte Elektronentransferrate ( $k_{ET}$ ) auftritt. Genau umgekehrt verhält es sich in unpolaren Lösungsmitteln. Man ging zunächst davon aus, dass mit zunehmender Brückenlänge der Elektronentransfer zwischen den Chromophoren geringer wird, und daher die Fluoreszenzquantenausbeute in polaren Lösungsmitteln mit zunehmender para-Phenylenanzahl steigen sollte. Die Messung der Fluoreszenzquantenausbeute in polarem DMF ergab jedoch folgendes Resultat:  $n = 0: \Phi_F \sim 2\%$      $n = 1: \Phi_F \sim 93\%$      $n = 2: \Phi_F \sim 50\%$      $n = 3: \Phi_F \sim 80\%$

Aus diesen Messergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren bei  $n = 2$  und  $n = 3$  höher ist als bei  $n = 1$ . Es wird vermutet, dass bei  $n = 2$  und  $n = 3$  die Molekülorbitale der Brücke leichter zugänglich sind und so eine elektronische Kopplung unterstützt wird.

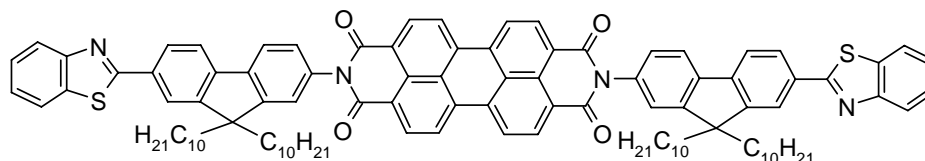
Eine Studie über die Photodynamik einer D-A-D-Triade wurde von Wasielewski et al. durchgeführt [36]. Dazu wurde eine Porphyrin (Por) - Perylendiimid (PDI) - Porphyrin (Por) - Verbindung und zu Vergleichszwecken eine Porphyrin (Por) - Perylendiimid (PDI) - Triptycen (Tr) -Verbindung synthetisiert. Mit Hilfe der Transienten-Absorptionsspektroskopie konnte für die Por - PDI - Por -Verbindung nachgewiesen werden, dass nach Lichtanregung des Porphyrin-Donors innerhalb von Pikosekunden ein einfacher bzw. zweifacher Elektronentransfer auf den PDI-Akzeptor stattfindet. Die Lichtintensität bestimmt dabei die Größenordnung (einfach oder zweifach) des Elektronentransfers.

Dabei werden folgende Spezies gebildet:

- 1) Por - PDI - Por + geringe Photonenzahl  $\rightarrow$  Por\* - PDI - Por  $\rightarrow$  Por<sup>+•</sup> - PDI<sup>-•</sup> - Por
- 2) Por - PDI - Por + hohe Photonenzahl  $\rightarrow$  Por\* - PDI - Por\*  $\rightarrow$  Por<sup>+•</sup> - PDI<sup>2-</sup> - Por<sup>+•</sup>

Im Falle der Por - PDI - Tr-Verbindung konnte nur ein einfacher Elektronentransfer beobachtet werden. Der Nachweis von PDI<sup>-•</sup> und PDI<sup>2-</sup> gelingt recht einfach, da die reduzierten Spezies im sichtbaren Bereich absorbieren (PDI<sup>-•</sup> = 713 nm und PDI<sup>2-</sup> = 546 nm).

Über die Eigenschaften eines rotlumineszierenden organischen Glases, basierend auf einem symmetrischen Perylendiimid mit Benzothiazolfluoren-Substituenten, wird von Belfield et al. berichtet [74]. Die Fluorenhälfte ist dabei nicht mit einer elektronenspendenden Einheit, sondern mit einer elektronenziehenden Einheit (Benzothiazol) verbunden:



Die Verbindung bildet einen stabilen, glasartigen Zustand ( $T_g = 110\text{ °C}$ ,  $T_{Zers.} = 380\text{ °C}$ ,  $T_{Schm.} =$  nicht detektierbar bis  $380\text{ °C}$ ) und ist sehr gut löslich. Im Absorptionsspektrum (THF) sind zwei getrennte Absorptionsbanden (Benzothiazolfluoren-Hälfte: 270-385 nm und Perylendiimid-Hälfte: 410 - 550 nm) zu sehen. Es ist ausschließlich die Fluoreszenz (in THF,  $\lambda_{max}$ : 540, 585, 625 nm) des Perylendiimids sichtbar, unabhängig davon, welcher Chromophorteil angeregt wird. Allerdings ist die Fluoreszenzintensität bei Anregung der Benzothiazolfluoren-Hälfte nur  $\frac{1}{4}$  so groß wie bei direkter Anregung der Perylendiimid-Hälfte. Es wird angenommen, dass der Energietransfer durch andere Deaktivierungsprozesse geschwächt wird. Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nicht angegeben.

Die Synthese und Eigenschaften von Spirobifluoren-verbrückten D-A-Verbindungen wurden u.a. von Pudzich [59] und Wong et al. [51,75] beschrieben. Die Donor- und Akzeptoreinheiten wurden am Spirobifluoren an den 2, 2', 7, 7'-Positionen angebracht. Als Donoren wurden Arylamine und als Akzeptoren Oxadiazolverbindungen eingesetzt:

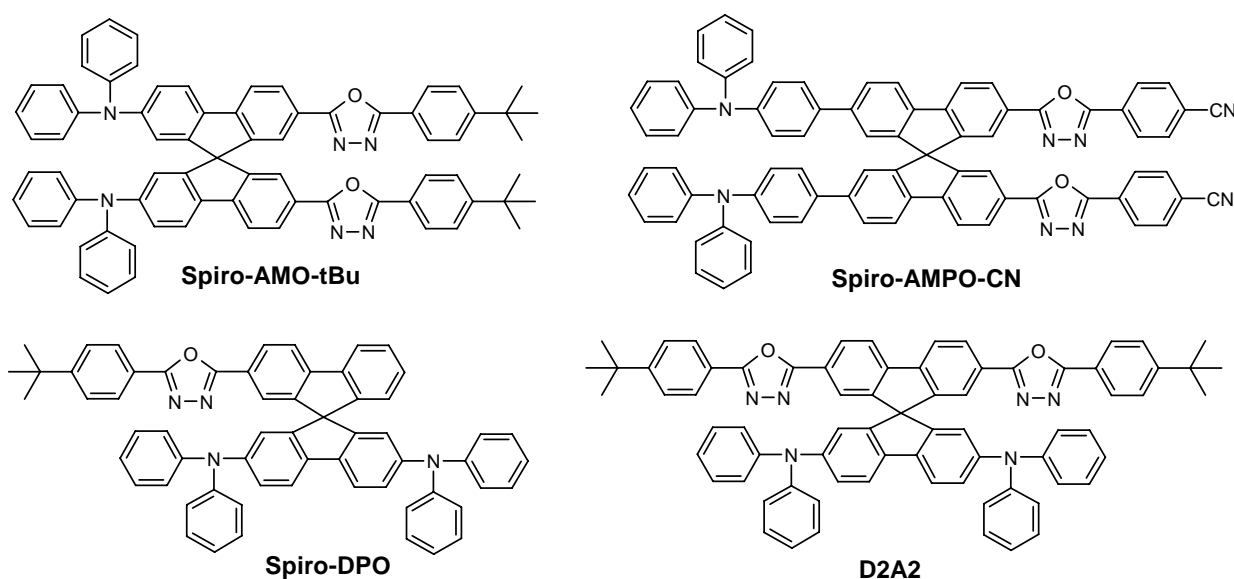


Abb. 18. Spirobifluoren-verbrückte Donor- Akzeptor-Verbindungen

Das tetraedrische Spiro-C-Atom sorgt in erster Näherung für eine elektronische Entkopplung der beiden Spirobifluorenhälften. Somit sind die beiden Molekülhälften als getrennte Einheiten aufzufassen. In Spiro-AMO-tBu und Spiro-AMPO-CN, welche erstmals von Pudzich beschrieben wurden, sind Donor und Akzeptor jeweils in einer Molekülhälfte vorhanden und stehen miteinander in Konjugation. Diese Verbindungen zeigen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten (50-70 %), gute Filmbildungseigenschaften mit hohen Glasübergangs-



temperaturen (Spiro-AMO-tBu:  $T_g = 165 \text{ }^\circ\text{C}$  und Spiro-AMPO-CN:  $T_g = 212 \text{ }^\circ\text{C}$ ), und ihre Emissionwellenlänge kann durch die Donor-/Akzeptorstärke und die Länge des konjugierten Systems variiert werden. Strukturell sehr ähnliche Verbindungen wurden später von Chen et al. [76] und Otero et al. [60] synthetisiert.

In Spiro-DPO und D2A2 (s. Abb. 18) sind Donor und Akzeptor über das Spiro-C-Atom voneinander getrennt. Die Absorption der Verbindungen ist unabhängig von der Lösungsmittelpolarität. Dagegen ist ihre Fluoreszenz stark von der Lösungsmittelpolarität abhängig. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto geringer ist die Fluoreszenzintensität und rotverschobener die Emissionslage. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in unpolarem Cyclohexan für Spiro-DPO 16 % (D2A2: 5 %) und sinkt bei zunehmender Polarität auf 1 % (D2A2: 0,1 %) in Acetonitril. Die Emission stammt dabei aus dem ladungstrennten Zustand (CT-Emission) und nicht von einer der beiden Molekülhälften.

Messungen von Wong et al. haben gezeigt, dass durch Lichtanregung ein schneller Elektronentransfer von der Donorhälfte auf die Akzeptorhälfte erfolgt [51]. Diesem folgt ein Lösungsmittelrelaxations-Prozess, welcher zu einer Emission führt, die abhängig von der Lösungsmittelpolarität ist. Für Spiro-DPO wurde eine Elektronentransferrate von  $k_{\text{ET}} = \sim 2.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  und für die D2A2-Verbindung von  $k_{\text{ET}} = > 6.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Die Verbindungen sind aufdampfbar und haben gute glasbildende Eigenschaften mit Glasübergangstemperaturen von  $139 \text{ }^\circ\text{C}$  (Spiro-DPO) und  $173 \text{ }^\circ\text{C}$  (D2A2) [7,51]. Ihre Zersetzungstemperaturen (bei 5 % Gewichtsabbau) liegen oberhalb  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $406 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $442 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [51].

## 2.6 Ladungsträgerinjektion und Ladungstransport in organischen Halbleitern

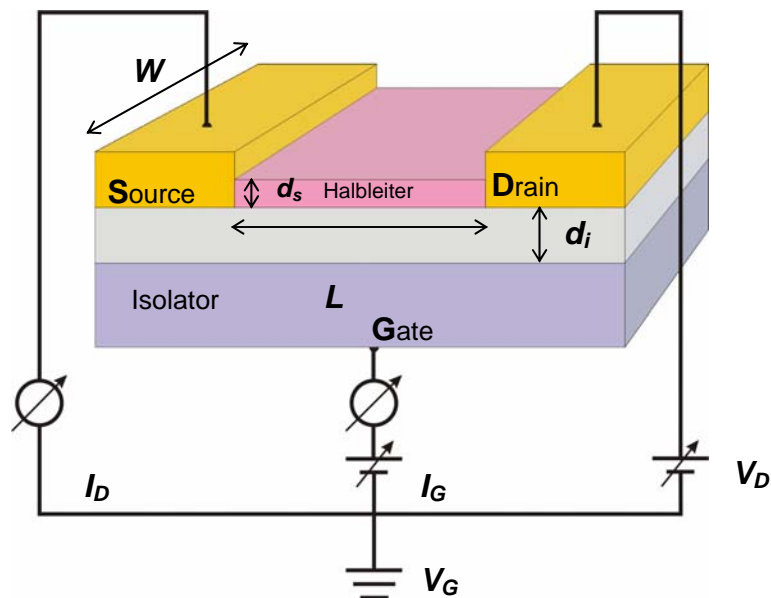
Für die Ladungsträgerinjektion in einem organischen Halbleitermaterial ist das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) bzw. das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des einzelnen Moleküls von entscheidender Bedeutung. Wird ein organisches Halbleitermaterial mit einer geeigneten Kathode bzw. Anode kontaktiert und ein entsprechendes Potential angelegt, so wird von der Kathode ein Elektron in das LUMO eines neutralen Moleküls injiziert, wodurch ein Radikalanion gebildet wird. Das ungepaarte Elektron kann auf das LUMO des Nachbarmoleküls übertragen werden, wodurch ein neues Radikalanion gebildet wird. Aus dem ursprünglichen Radikalanion wird durch den Elektronenübertrag wieder ein neutrales Molekül. Das Elektron kann so in Richtung der gegenüberliegenden Anode wandern. An der Anode wird bei Anlegen eines elektrischen Feldes ein Elektron aus dem HOMO eines neutralen Moleküls entfernt, wodurch ein Radikalkation gebildet wird. Das Radikalkation kann von einem benachbarten Molekül ein Elektron aus dessen HOMO übernehmen, womit die positive Ladung (Loch) auf das Nachbarmolekül übertragen wird. Durch die Elektronenaufnahme wird aus dem ursprünglichen Radikalkation wieder ein neutrales Molekül. Das Loch kann so in Richtung Kathode wandern. Die Übertragung eines Loches bzw. Elektrons von Molekül zu Molekül gleicht einem „Hüpfen“ der Ladungsträger, weshalb man den Mechanismus des Ladungstransportes auch als „Hopping-Prozess“ bezeichnet. Der Hopping-Prozess ist temperaturabhängig, wobei eine Temperaturerhöhung aufgrund der intensiveren Molekülschwingungen zu einer Steigerung des Ladungstransportes führt. Die zwei bekanntesten Modelle zur quantitativen Beschreibung des Ladungstransport in organischen Halbleitern sind das Hopping-Modell von Bässler [77] und das Variable-Range-Hopping-Modell von Vissenberg und Matter [78]. Es sei angemerkt, dass der Transport von Löchern in vielen Materialien ca. 1000 mal schneller verläuft, als der Transport von Elektronen [79]. Die Leitfähigkeit eines organischen Halbleitermaterials ergibt sich aus der Anzahl der Ladungsträger (Löcher bzw. Elektronen) und deren Beweglichkeit ( $\mu$ ). Durch Einwirken eines elektrischen Feldes ( $E$ ) kommt es zu einer mittleren Driftgeschwindigkeit ( $v_d$ ) der Ladungsträger. Ist das angelegte elektrische Feld nicht besonders stark, so ist die Driftgeschwindigkeit proportional zum elektrischen Feld:

$$v_d = \mu \cdot E$$

Die Proportionalitätskonstante  $\mu$  ist die Ladungsträgerbeweglichkeit und bestimmt die Ladungstransportfähigkeit des Halbleitermaterials. Ihre Einheit ist  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Die Ladungsträgerbeweglichkeit kann mittels der Time-of-Flight (ToF)-Methode und mittels der Feldeffekttransistor (FET)-Methode bestimmt werden. Der theoretische Hintergrund zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit ist in Literatur [80,81] beschrieben.

## 2.7 Organischer Feldeffekttransistor (OFET)

Ein in der Halbleitertechnik extrem wichtiges Bauelement ist der Feldeffekttransistor (FET). In einem modernen Computerchip eines Pentium-Mikroprozessors sind beispielsweise fast 7 Millionen solcher FETs enthalten [82]. Das Prinzip des FET wurde erstmals 1928 von Lilienfeld [83] beschrieben. Materialtechnisch basieren FETs bislang auf p- und n-dotiertem Silicium, jedoch gibt es in letzter Zeit eine Reihe von Forschungsaktivitäten, auch organische Halbleitermaterialien (u.a. Spiroverbindungen [22,84]) für solche Zwecke einzusetzen. In einem organischen Feldeffekttransistor (OFET) wird die Leitfähigkeit einer Halbleiterschicht durch Veränderung der Ladungsträgerdichte mittels eines elektrischen Feldes kontrolliert.

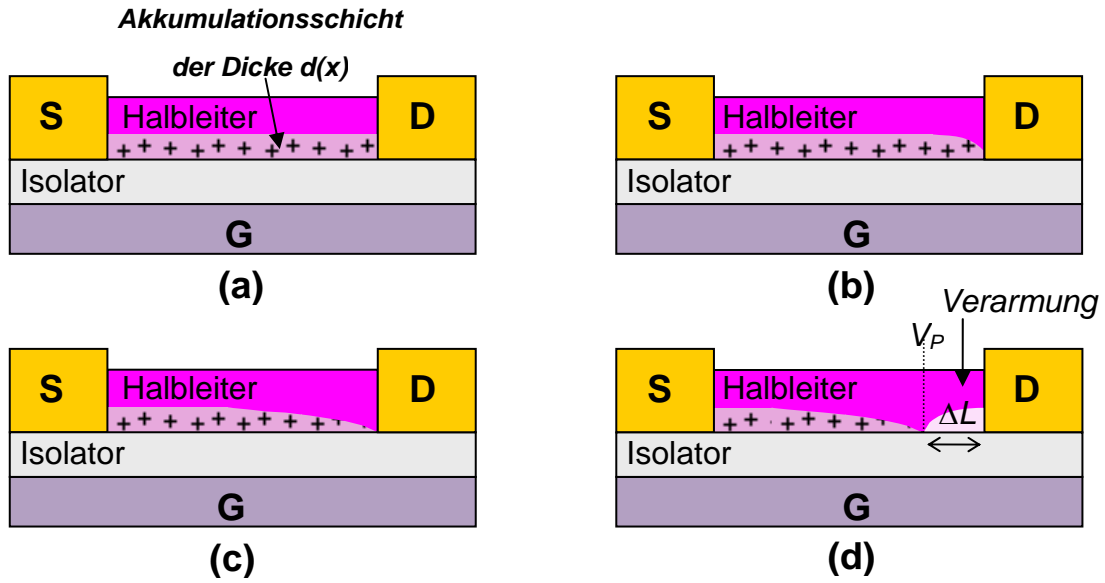


$V_G$  = angelegte Gatespannung,  $V_D$  = angelegte Spannung zwischen Source und Drain,  $I_G$  = Leckstrom über die Gate-Elektrode,  $I_D$  = Strom zwischen Source und Drain,  $d_i$  = Dicke der Isolatorschicht,  $d_s$  = Dicke des Halbleiters,  $W$  = Kanalbreite,  $L$  = Kanallänge (entnommen aus [85])

Abb. 19. Prinzipieller Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors (OFET)

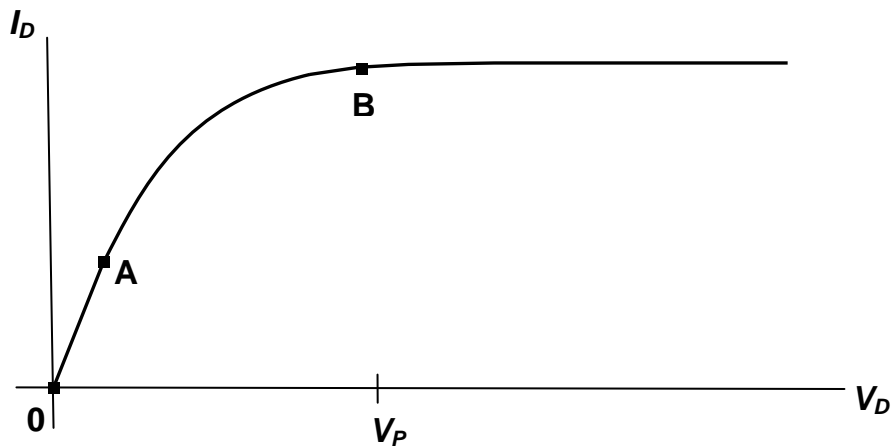
Ein OFET dient der Verstärkung von Eingangssignalen und kann ebenfalls als Schalter benutzt werden. Es besteht die Möglichkeit, zwischen einem On- und Off-Zustand zu schalten, was in der Binärsprache mit einer 1 bzw. 0 gleichgesetzt werden kann. Dieses On/Off-Schalten muss für leistungsfähige Schaltkreise schnell erfolgen. Durch Anlegen einer Gatespannung ( $V_G$ ) wird die Ladungsträgerdichte innerhalb des Halbleiters je nach Polung erhöht (Akkumulation) oder verringert (Verarmung). Liegt keine Gatespannung ( $V_G$ ) an, so fließt bei Anlegen einer Drain-Spannung ( $V_D$ ) kein bzw. nur ein sehr geringer Strom („Off-Zustand“). Wenn hingegen eine Gatespannung ( $V_G$ ) anliegt, so steigt bei Erhöhung der Drain-Spannung ( $V_D$ ) der Drainstrom ( $I_D$ ) bis zu einem bestimmten maximalen Sättigungswert („On-Zustand“).

Die physikalischen Vorgänge in einem OFET seien mittels eines lochleitenden Halbleiters näher beschrieben. Bei Anlegen einer negativen Gatespannung  $V_G$  wird eine Akkumulationsschicht von positiven Ladungsträgern im Bereich der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche gebildet. Diese Akkumulationsschicht wird als Leitungskanal bezeichnet. Die Dicke des Leitungskanals ist, insofern keine Spannung zwischen Source und Drain anliegt, konstant (Abb. 20a). Legt man nun eine kleine negative Drainspannung  $V_D$  an, so fließt ein zu  $V_D$  proportionaler Drainstrom  $I_D$ . Der Leitungskanal verhält sich dabei wie ein Ohmscher Widerstand. In Abbildung 21 (Ausgangscharakteristik) ist dieses Verhalten durch die Linie vom Ursprung (0) bis zum Punkt A wiedergegeben. Erhöht man die Drainspannung  $V_D$  weiter, so kommt es im Bereich der Drain-Elektrode zu einer Verringerung der positiven Ladungsträger und damit zu einer Einschnürung der Dicke des Leitungskanals (Abb. 20b). Die Konsequenz ist eine geringere Leitfähigkeit des Kanals mit zunehmender Drainspannung, was in der Ausgangscharakteristik (Abb. 21) durch den Linienverlauf von Punkt A bis Punkt B dargestellt ist. Ab einer bestimmten Drainspannung  $V_D$  erreicht die Dicke des Kanals im Bereich der Drainelektrode den Wert 0 (Abb. 20c). Diese Spannung wird als Abschnürspannung  $V_P$  bezeichnet. Sie stellt den Punkt B in der Ausgangscharakteristik dar. Erhöht man die Drainspannung  $V_D$  über die Abschnürspannung  $V_P$  hinaus, so kommt es zur Bildung einer Verarmungszone der Länge  $\Delta L$  im Bereich der Drainelektrode (Abb. 20d). Die Länge der gebildeten Verarmungszone ist jedoch im Verhältnis zur gesamten Leitungskanallänge sehr klein ( $\Delta L \ll L$ ). Die Form des Leitungskanals von der Source-Elektrode bis zum Abschnürpunkt  $L - \Delta L$  ist für alle  $V_D > V_P$  im Wesentlichen identisch und hat denselben Spannungs-Endpunkt  $V_P$ . Somit bleibt der Drainstrom  $I_D$  konstant, was sich in der Ausgangscharakteristik in einem nahezu horizontalen Linienverlauf ab Punkt B äußert.



(a)  $V_D = 0$     (b)  $V_P > V_D > 0$     (c)  $V_D = V_P$     (d)  $V_D > V_P$

Abb. 20. Physikalische Vorgänge innerhalb eines Lochleiter-OFET bei angelegter negativer Gatespannung und Erhöhung der Drainspannung ( $V_D$ ) (entnommen aus [85])



$V_D$  = Drainspannung,  $I_D$  = Drainstrom,  $V_P$  = Abschnürspannung,  
A = Ende des linearen Bereichs, B = Beginn des Sättigungsbereichs

Abb. 21. Ausgangscharakteristik (Strom-Spannungskurve;  $I_D - V_D$ ) eines OFET (entnommen aus [85])

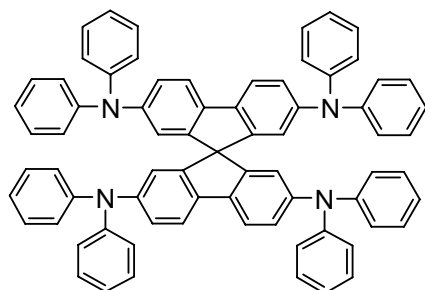
Neben seinem eigentlichen Verwendungszweck als Signalverstärker bzw. Schalter, kann ein OFET auch zur Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit benutzt werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ( $\mu$ ) kann entweder im linearen ( $\mu_{\text{lin}}$ ) oder im Sättigungsbereich ( $\mu_{\text{sat}}$ ) des Kennlinienverlaufs berechnet werden. Im Allgemeinen unterscheiden sich die im linearen und Sättigungsbereich berechneten Ladungsträgermobilitäten nur geringfügig. Zur genauen Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit sei auf die Fachliteratur [78,80,81,86,87] verwiesen.

In Tabelle 1 sind die Lochbeweglichkeiten ( $\mu_{\text{sat}}$ ) einiger Spiro-Arylamine aufgeführt. Die Werte wurden mittels der OFET-Technik in unserer Arbeitsgruppe bestimmt [88,89].

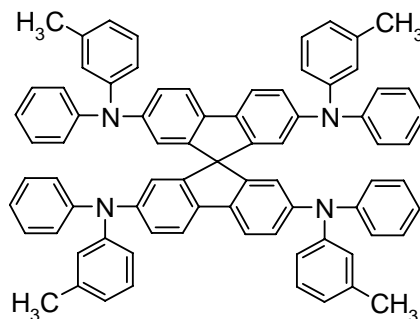
Material	Lochbeweglichkeiten ( $\mu_{\text{sat}}$ ) ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) bei Raumtemperatur in Vakuum
Spiro-TAD	$6.7 \pm 0.3$
Spiro-TPD	$6.9 \pm 0.4$
Spiro-TTB	$5.7 \pm 0.5$
Spiro- $\alpha$ -NPB	$4.4 \pm 0.2$

Tab. 1. Lochbeweglichkeiten einiger Spiro-Materialien (OFET-Methode)

Die Strukturformeln der oben erwähnten Verbindungen sehen wie folgt aus:



Spiro-TAD



Spiro-TPD

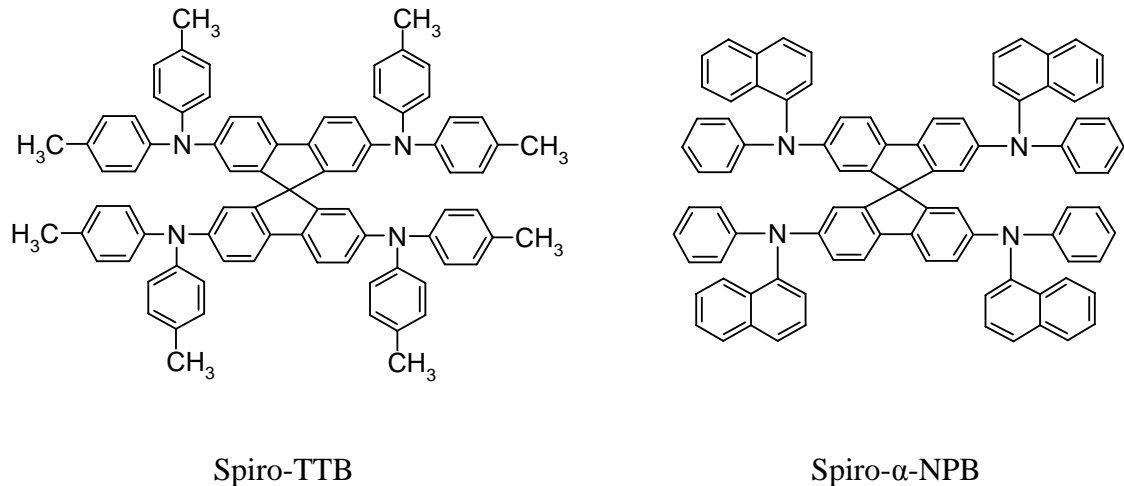


Abb. 22. Strukturformeln einiger lochleitender Spiro-Arylamine

Die Instabilität vieler Radikalanionen gegenüber atmosphärischen Bedingungen haben Untersuchungen von organischen n-Halbleitermaterialien auf ihre n-Ladungsträgerbeweglichkeit lange Zeit erschwert. Katz und Mitarbeiter konnten jedoch zeigen, dass Naphthalindiimide mit fluorhaltigen Substituenten, über hohe n-Ladungsträgerbeweglichkeiten ( $> 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) mit kurzen On/Off-Schaltzeiten ( $> 10^5$ ) verfügen, welche während der Messung stabil gegenüber Sauerstoff waren [90,91]. Neben den Naphthalindiimiden zeigen auch einige Perylen-carboximide, u.a. auch zahlreiche perfluorierte Verbindungen, beachtlich hohe n-Ladungsträgerbeweglichkeiten [33,45,46,87,92,93].

## 2.8 Organischer Phototransistor (OPT)

Ein Phototransistor ist ein optoelektronisches Bauelement, welches die elektrischen und optischen Eigenschaften eines Halbleitermaterials ausnutzt, wobei Licht bzw. elektromagnetische Strahlung den Stromfluß in einem solchen Phototransistor reguliert. Phototransistoren finden Verwendung als optisch regelbare Verstärker, Lichtdetektoren und als Lichtschalter. Daneben können sie auch als hochsensible Bildsensoren dienen.

Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Phototransistoren. Die eine Art besitzt zwei elektrische Anschlüsse (Source und Drain) und das einfallende Licht allein regelt den Stromfluß zwischen diesen beiden. Die andere Art besitzt einen FET-artigen Aufbau mit einem zusätzlichen elektrischen Gate-Anschluß.

Mittels dieser Anordnung kann der Stromfluss zwischen Source und Drain sowohl elektrisch über die Gate-Spannung, als auch durch die Lichteinstrahlung geregelt werden. Der Aufbau eines organischen Phototransistors (OPT) mit drei Anschlüssen (Source, Drain, Gate) ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

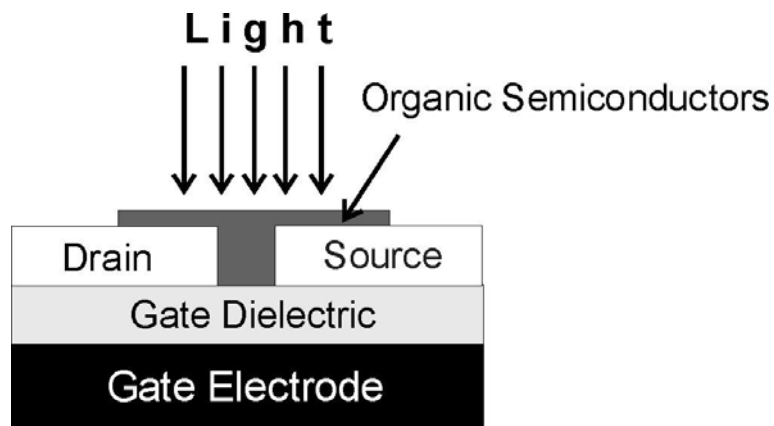


Abb. 23. Organischer Phototransistor nach OFET-Anschlussart [41]

Der organische Phototransistor stellt bezüglich der physikalischen Vorgänge eine Mischung aus OFET und einer Solarzelle dar. Durch Anlegen einer geeigneten Gatespannung kommt es im Bereich der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche zur Ausbildung einer Akkumulationsschicht von entweder positiven oder negativen Ladungsträger. Oberhalb dieser Zone sind die Moleküle in ihrem Neutralzustand. Wird nun der Phototransistor mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt, so treten die neutralen Moleküle mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung und bilden gebundene Elektronen-Loch-Paare (Excitonen). Diese Excitonen unterliegen einem Ladungstransfer-Prozess (CT-Prozess), wodurch Radikalkationen und Radikalanionen erzeugt werden. Mittels Hopping-Prozess und unter Einfluss des elektrischen Feldes wandern die zusätzlichen freien Ladungsträger zu den entsprechenden Elektroden. Das Licht erzeugt also, genau wie das angelegte elektrische Feld, zusätzliche Ladungsträger, welche den Drainstrom ( $I_D$ ) verändern.



Das lichtabhängige Schaltverhalten eines organischen Phototransistors ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

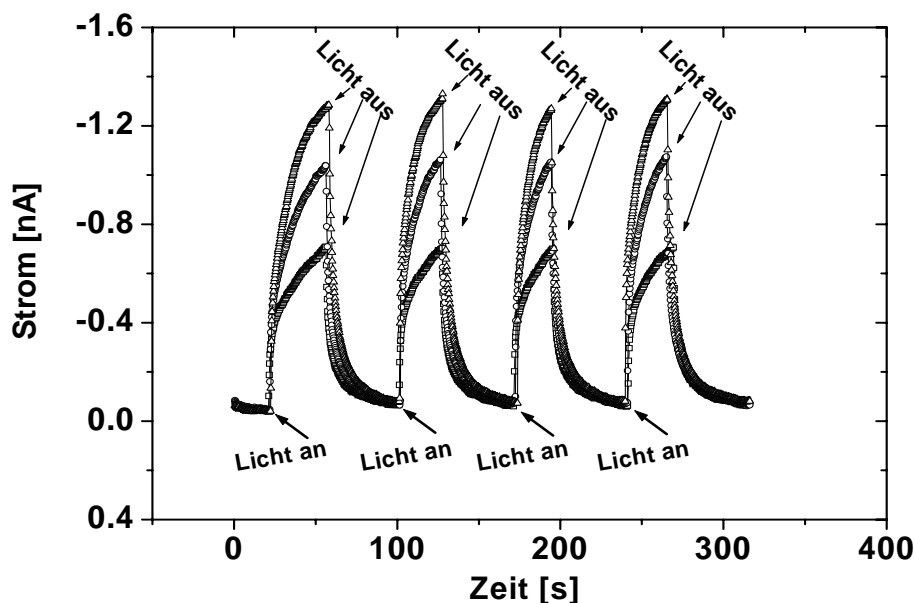


Abb. 24. Zeitaufgelöstes Reaktionsverhalten eines Phototransistors (hier Spiro-DPO) bei drei unterschiedlichen Belichtungsstärken ( $6.1$ ,  $11.5$  und  $16.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , mit  $V_G = V_D = -20 \text{ V}$ ) nach [41]

Als organische Halbleitermaterialien wurden u.a. Poly- und Oligomere wie Poly-(3-octylthiophen) [94], Polyfluoren [95], Oligothiophen [96], sowie Pentacen und Kupferphthalocyanin [97] auf ihre Phototransistoreignung hin untersucht. Auch zahlreiche bifunktionalisierte Spiroverbindungen wie Spiro-DPO, D2A2, Spiro-DPSP sowie eine co-aufgedampfte Mischung aus Spiro-TAD und Spiro-Sexiphenyl (Verhältnis 1:1) wurden getestet [22,84,98]. Die Strukturformeln der erwähnten Spiroverbindungen sehen wie folgt aus (Spiro-DPO und D2A2 s. S. 29):

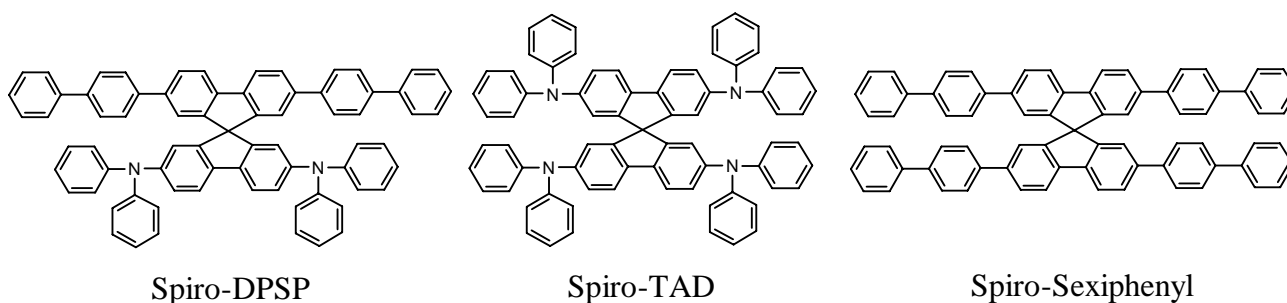


Abb. 25. Spiroverbindungen, die auf ihre Eignung als OPT-Materialien untersucht wurden

Die Messungen haben gezeigt, dass sich alle bifunktionalen Spiroverbindungen wie Spiro-DPO, D2A2 und Spiro-DPSP sowie die 1:1 Mischung von Spiro-Sexiphenyl und Spiro-TAD zum Bau eines organischen Phototransistors eignen. Dabei wurde auch festgestellt, dass die Empfindlichkeit des Spiro-DPSP höher war, als die 1:1-Mischung von Spiro-Sexiphenyl und Spiro-TAD [41].

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Materialien, welche für die oben beschriebenen Anwendungen (OPT und OFET) eingesetzt werden können. Idealerweise sollten solche Materialien ambipolares Verhalten mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit zeigen sowie unter Belichtung effizient in einen ladungstrennten Zustand übergehen, um zusätzliche Ladungsträger zu generieren, die die Leitfähigkeit weiter erhöhen. Ein wesentlicher Vorteil der donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximide gegenüber den bereits erfolgreich eingesetzten Verbindungen Spiro-DPO, D2A2 und Spiro-DPSP liegt in dem veränderten Absorptionsbereich der neuen Materialien. Spiro-DPO, D2A2 und Spiro-DPSP absorbieren hauptsächlich im UV-Bereich (bis max. 400 nm), wodurch ihre Anwendung auf diesen Bereich eingeschränkt ist. Die donor-funktionalisierten Spiro-Perylencarboximide zeigen sowohl im UV-Bereich als auch im sichtbaren Bereich um 500 nm eine Absorption. Weiterhin ist die Absorption im sichtbaren Bereich besonders intensiv. Der veränderte Absorptionsbereich sowie die zu erwartende hohe Glasübergangstemperatur und Photostabilität der neuartigen donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximide machen die Verbindungen zu idealen Kandidaten für den Einsatz in OPTs und OFETs.

Eine Möglichkeit, den Absorptionsbereich des Perylenchromophors weiter in den roten Bereich zu verschieben, gelingt recht einfach durch das Anbringen von Pyrrolidin in die bay-Positionen [58]. Die Absorptionsbande solcher Verbindungen liegt im Bereich zwischen 600-750 nm mit einem Peakmaximum bei 700 nm. Eine andere Möglichkeit besteht in der konjugativen Erweiterung des Chromophors durch zusätzliche peri-Naphthalin-Einheiten (Terrylen- bzw. Quaterrylencarboximide). Damit kann der Absorptionsbereich bis in den NIR-Bereich verschoben [99,100] werden. Somit wäre man in der Lage, wellenlängenspezifische Photodetektoren zu bauen, die das gesamte Spektrum vom UV- über den VIS- bis in den NIR-Bereich abdecken.

## 2.9 Organische Solarzellen und Grätzel-Zelle

Die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom mittels Solarzelle spielt angesichts eines ständig steigenden Welt-Energiebedarfs bei gleichzeitig sinkenden Vorräten an fossilen Brennstoffen (Öl, Kohle) sowie einer besorgniserregenden globalen Erwärmung eine immer wichtigere Rolle. Die erste funktionsfähige Silicium-Solarzelle wurde 1954 in den Bell Laboratorien hergestellt. Ihr Wirkungsgrad betrug 6 % [101]. Mit einer Si-GaAs-Tandemzelle konnte 1988 bereits ein Wirkungsgrad von 37 % erreicht werden [102]. Heutige kommerzielle mono- bzw. polykristalline Solarzellen erreichen einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von 13-20 %. Die Charakterisierung einer photovoltaischen Solarzelle erfolgt anhand der Strom-Spannungskennlinien  $I(U)$  im beleuchteten und unbeleuchteten Zustand:

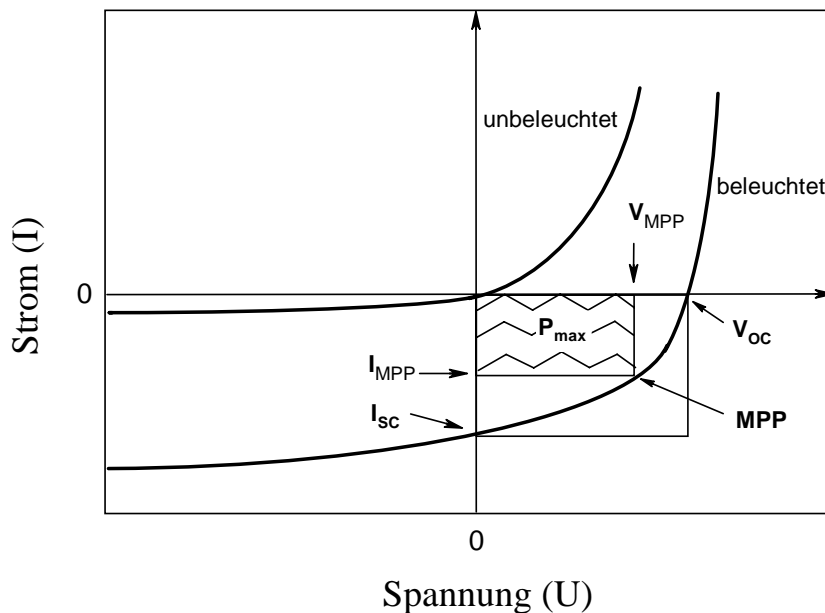


Abb. 26. Charakteristische Strom-Spannungskennlinien einer beleuchteten und unbeleuchteten Solarzelle ( $I_{sc}$ : Kurzschlussstrom,  $I_{MPP}$ : max. Strom im Lastwiderstand,  $V_{oc}$ : Leerlaufspannung  $V_{MPP}$ : max. Spannung im Lastwiderstand, MPP: max. Leistungspunkt,  $P_{max}$ : max. elektrische Leistung)

Aus den Strom-Spannungskennlinien können die wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle entnommen werden. Dazu zählen:

- Kurzschlussstrom ( $I_{SC}$ ):

Der gesamte generierte Photostrom der belichteten Solarzelle, welcher bei Kurzschluss ( $V=0$ ) über den äußeren Stromkreis fließt.

- Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ):

Spannung, bei der kein Photostrom mehr über den äußeren Stromkreis fließt. Sie wird vor allem von den HOMO/LUMO-Lagen der organischen Materialien und den Austrittsarbeiten der Elektroden bestimmt.

- Füllfaktor (FF): 
$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

Der Füllfaktor gibt das Verhältnis der beiden Rechtecke in Abbildung 27 an und macht eine Aussage über die Qualität der Zelle. Qualitativ hochwertige Zellen besitzen einen Wert um 0,8.

- Quantenausbeute (IPCE): 
$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \cdot I_{SC}}{\phi \cdot \lambda}$$

Anzahl der in den äußeren Stromkreis eingespeisten Elektronen geteilt durch die Anzahl der eingestrahnten Photonen ( $\lambda$  = Wellenlänge in nm;  $\Phi$  = Energiestromdichte in  $Wm^{-2}$ )

- Gesamtwirkungsgrad ( $\eta$ ): 
$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot j_{SC} \cdot FF}{I_0}$$

Ist die maximale elektrische Leistung geteilt durch die Intensität des einfallenden Lichtes ( $j_{SC}$  = Kurzschlussstromdichte =  $I_{SC}$  / Fläche der Solarzelle;  $I_0$  = Intensität des einfallenden Lichtes)

Für die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle ist die spektrale Verteilung des Lichtes von entscheidender Bedeutung. Sonnenlicht, welches durch die Erdatmosphäre dringt, wird an Gasen wie Ozon, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid absorbiert und somit abgeschwächt:

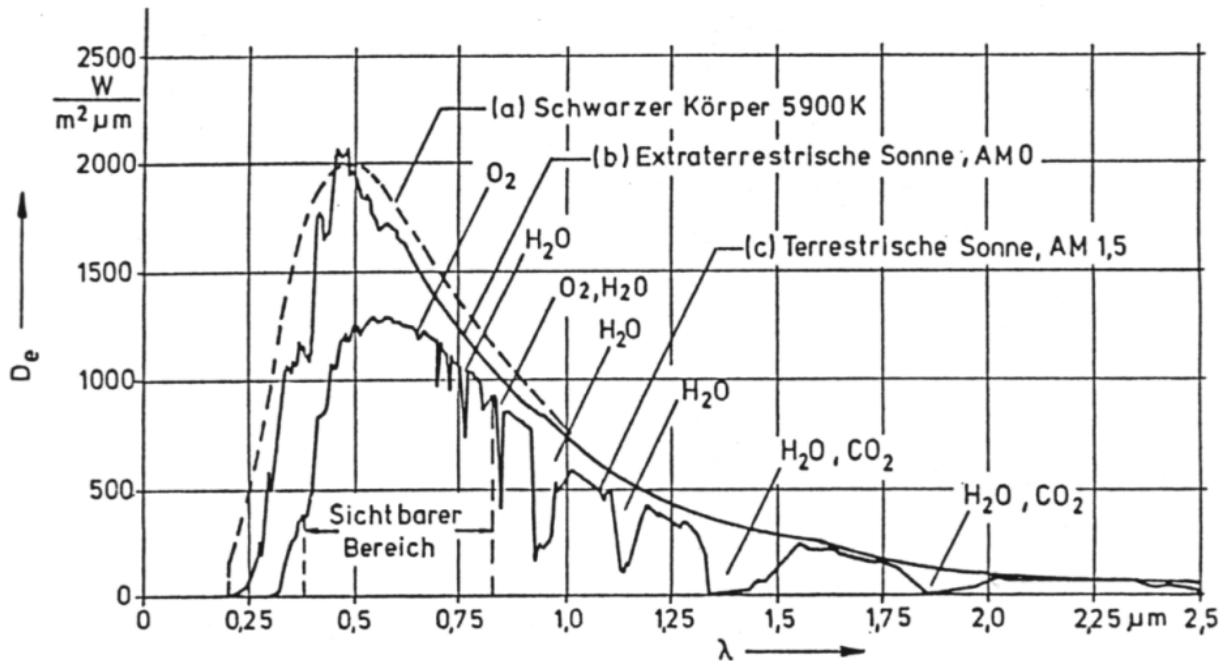


Abb. 27. Sonnenspektrum vor (b) und nach (c) Atmosphärenabsorption (aus [103])

Die Schwächung des Lichts ist umso stärker je länger der Weg des Lichts durch die Atmosphäre ist. Man hat daher als Bezeichnung für die unterschiedliche Spektralverteilung den sogenannten AM-Faktor (air mass) eingeführt. AM 0 bezeichnet das Spektrum im Weltraum, also ohne Erdatmosphäre. AM 1 entspricht dem senkrechten Auftreffen des Sonnenlichtes auf die Erdoberfläche, bei AM 2 muss das Licht einen doppelt so langen Weg durch die Atmosphäre zurücklegen. Abbildung 28 illustriert die Abhängigkeit des AM-Wertes vom Einstrahlwinkel des Sonnenlichtes:

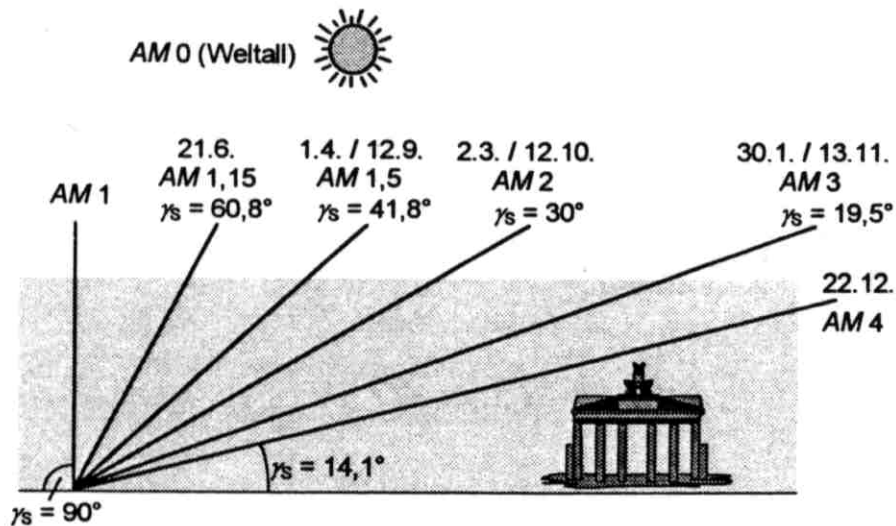


Abb. 28. AM-Werte und entsprechendem Winkel ( $\gamma_s$ ) zwischen Sonne und Erdoberfläche für verschiedene Tage im Jahr in Berlin (aus [103])

Die Strahlungsleistung der einzelnen AM-Werte entsprechen in etwa für  
 AM 0 = 1350 W/m<sup>2</sup>; AM 1 = 925 W/m<sup>2</sup>; AM 1,5 = 844 W/m<sup>2</sup>; AM 2 = 691 W/m<sup>2</sup>.

Um einzelne photovoltaische Zellen miteinander vergleichen zu können, müssen Lampen verwendet werden, welche die unterschiedlichen AM-Sonnenlichtspektren simulieren können. Standardmäßig werden AM 1,5 Simulatoren eingesetzt.

Der Aufbau einer **anorganischen**, also auf p- und n-dotiertem Silicium basierenden Solarzelle ist schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt:

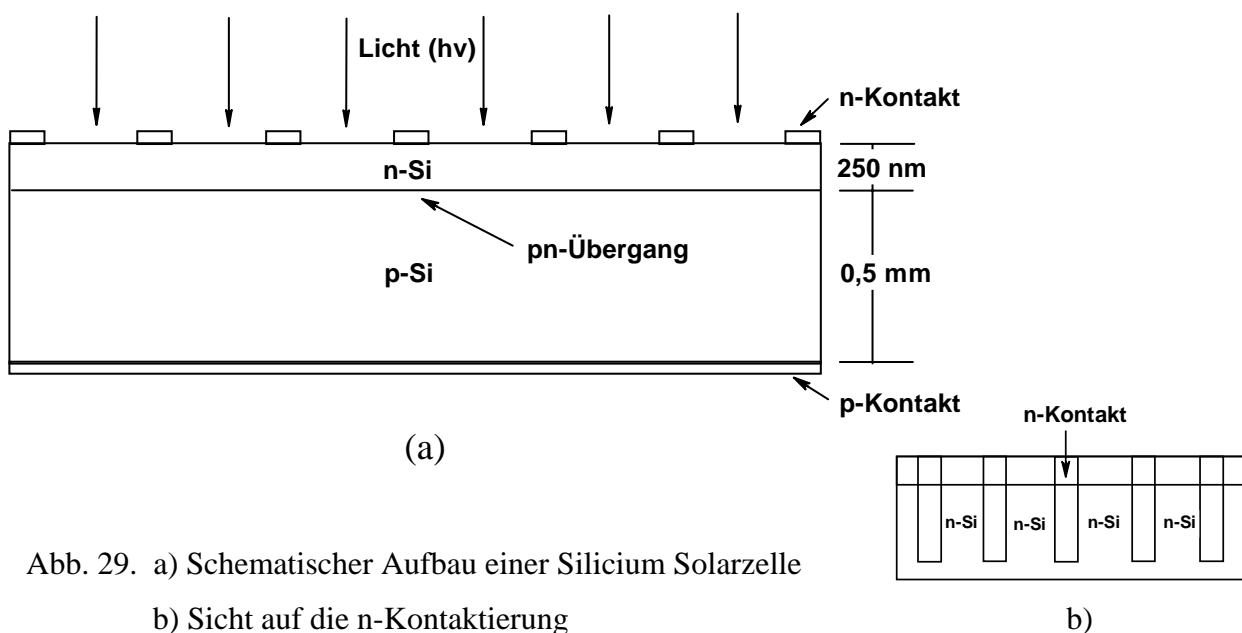


Abb. 29. a) Schematischer Aufbau einer Silicium Solarzelle  
 b) Sicht auf die n-Kontaktierung

Das Funktionsprinzip einer Solarzelle beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Der Vorgang ist komplementär zur Elektrolumineszenz. Trifft Licht auf eine anorganische Solarzelle, so durchdringt es die dünne (ca. 250 nm) n-dotierte Siliciumschicht (n-Si) und erreicht den ladungsträgerarmen Bereich der Grenzschicht (pn-Übergang). Dort (und nur dort) erzeugen die Photonen Elektronen-Loch-Paare (Excitonen), welche in Löcher und Leitungselektronen getrennt werden. Die freigesetzten Leitungselektronen wandern anschließend zur n-Schicht, die damit eine negative Überschussladung erhält, die Löcher hingegen bewegen sich Richtung p-Schicht (p-Si), welche dadurch positiv geladen wird. Zwischen den beiden Halbleitern entsteht somit eine Potentialdifferenz. In anorganischen Solarzellen findet die Generierung und der Transport der Ladungsträger im gleichen Material statt.

Die ersten **organischen**, auf Porphyrin- und Phthalocyanin-Farbstoffen basierenden Solarzellen wurden 1975 von Tang gebaut [104].

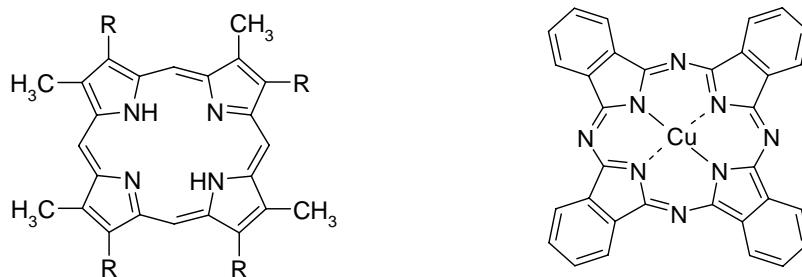


Abb. 30. Porphyrin (Grundstruktur)

Kupferphthalocyanin (CuPc)

Eine höhere Effizienz wurde durch ein Zweischicht-Device mit ebenen Grenzflächen erhalten, welches als Donormolekül Kupferphthalocyanin und als Akzeptormolekül ein Perylen-tetracarbonsäurederivat enthält. Der Wirkungsgrad betrug 1 % [105]. Es folgten weitere Varianten an Mehrschicht-Devices, bei denen u.a. auch Perylentetracarbonsäurederivate als Elektronenakzeptoren eingesetzt wurden [106-109]. Abbildung 31 zeigt ein Beispiel für den Aufbau einer organischen Mehrschicht-Solarzelle:

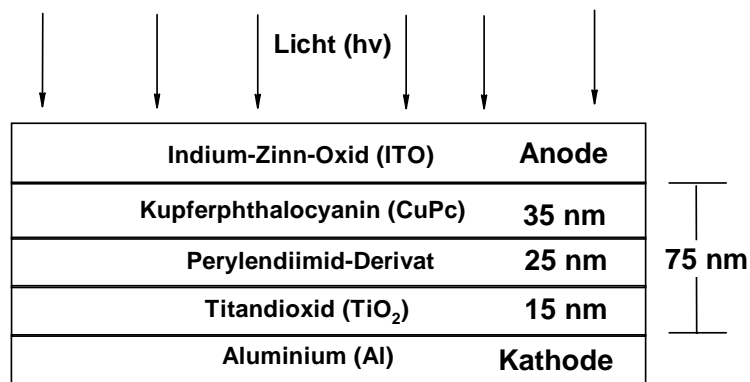


Abb. 31. Aufbau einer organischen Mehrschicht-Solarzelle

Neben Perylentetracarbonsäurederivaten werden auch häufig Fullerene als Elektronenakzeptoren eingesetzt [50]. Ein relativ hoher Wirkungsgrad von 5 % wurde bei einem System aus Polythiophen/ C<sub>60</sub> erhalten, bei denen Donor- und Akzeptormoleküle gemischt wurden und somit nicht als getrennte Schichten vorlagen. In letzter Zeit wurden auch sogenannte Tandem-Systeme untersucht, bei denen abwechselnd p- und n-leitende Schichten übereinandergestapelt wurden [110]. Desweiteren wurden auch kovalent gebundene D-A-Systeme untersucht [111]. Insgesamt sind bisher zahlreiche organische Halbleitermaterialien, u.a. auch viele Polymere [112,113], in den unterschiedlichsten Device-Bauarten (Mehrschicht-, Tandem-, Misch-, kovalent-gebundene D-A-Systeme) untersucht worden, jedoch sind die erzielten Wirkungsgrade im Vergleich zu den anorganischen Solarzellen noch recht gering.

Eine Variante der organischen Solarzelle stellt die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (Grätzel-Zelle) dar. Sie wurde von Grätzel und O'Regan entwickelt und 1992 zum Patent angemeldet [114,115]. Technischer Aufbau und Funktionsprinzip dieses Solarzellentyps sind in der folgenden Abbildung dargestellt:



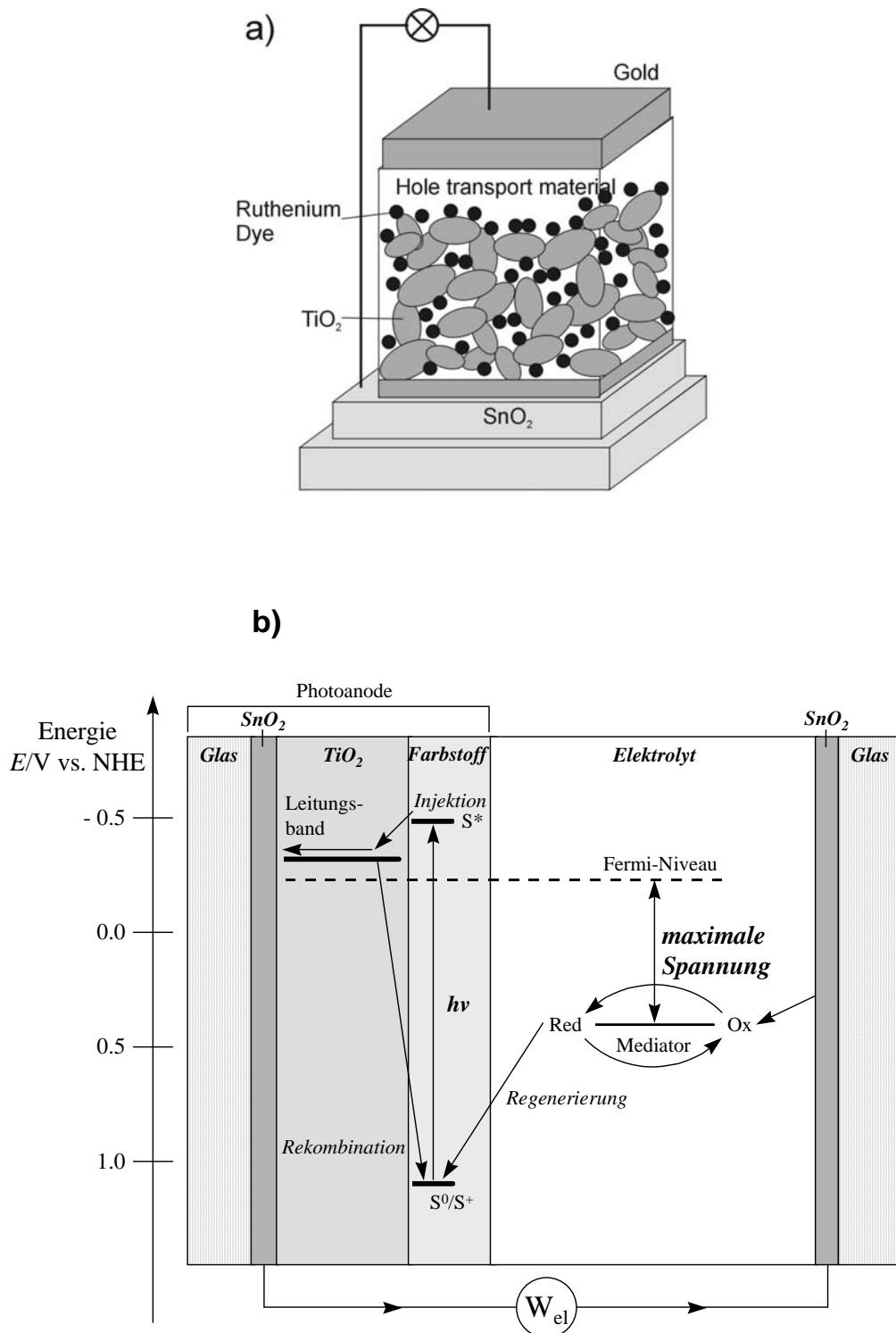


Abb. 32. a) Technischer Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle (Grätzel-Zelle)  
 b) Energieschema (Elektronentransport in Pfeilrichtung) (nach [6])

Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle besteht aus zwei planaren Glaselektroden; es handelt sich hierbei um Glasplatten, die einseitig mit einem transparenten, elektrisch leitfähigen Material wie z.B. Fluor-dotiertem Zinnoxid beschichtet sind und sich in einem Abstand von ca. 30  $\mu\text{m}$  befinden. Die eine Elektrode wird als Arbeitselektrode (linke Elektrode in Abb. 32), die andere als Gegenelektrode (rechte Elektrode in Abb. 32) bezeichnet. Auf der Arbeitselektrode wird zunächst eine kompakte  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufgebracht, die den direkten Kontakt zwischen  $\text{SnO}_2$  und Lochleiter verhindert; auf dieser befindet sich wiederum eine ca. 5-10  $\mu\text{m}$  dicke nanoporöse  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Auf der Oberfläche dieser nanoporösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht ist eine Monolage eines lichtsensiblen, redoxstabilen Farbstoffes (z.B. Ruthenium-Farbstoff) adsorbiert. Die große spezifische Oberfläche der nanoporösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht gewährleistet eine hohe Farbstoffadsorption und somit eine effiziente Lichtsammlung.  $\text{TiO}_2$  selbst absorbiert nur im nahen UV-Bereich und ist somit für sichtbares Licht durchlässig. Ein Lochleiter (Redoxelektrolyt, Mediator) durchdringt die nanoporöse  $\text{TiO}_2$ -Schicht und ist für den elektrischen Regenerationsvorgang zuständig. Es kann sich dabei um einen flüssigen Redoxelektrolyten (z.B. Iodid/ Triiodid-Redoxsystem gelöst in Acetonitril), ein gelartiges Material oder um einen Festkörper (z.B. amorphes Spiro-MeO-TAD) handeln. Der Lochleiter wird über die Gegenelektrode kontaktiert. Meist befindet sich eine wenige  $\mu\text{m}$  dicke katalytische Gold- oder Platinschicht auf der Gegenelektrode, die für eine bessere Kontaktierung des Lochleiters sorgt. Das Funktionsprinzip der farbstoffsensibilisierten Solarzelle beruht auf der optischen Anregung der Farbstoffmoleküle mit anschließender Ladungstrennung. Durch Absorption eines Photons findet zunächst eine Elektronenanregung des Farbstoffes statt, wodurch der Farbstoff aus seinem Grundzustand ( $S^0$ ) in einen angeregten Zustand ( $S^*$ ) übergeht. Aus dem angeregten ( $S^*$ )-Zustand wird ein Elektron in das Leitungsband des  $\text{TiO}_2$ -Halbleiters injiziert, welches sich sehr schnell durch den Halbleiter bewegt. Der Farbstoff liegt danach als Radikalkation ( $S^+$ ) vor. Der Grundzustand ( $S^0$ ) des Farbstoffes wird durch eine Elektronenübertragung vom Lochleiter (z.B. Spiro-MeO-TAD oder Iodid/ Triiodid-Redoxsystem) auf den Farbstoff wieder hergestellt. Dabei wird der Lochleiter oxidiert und übernimmt somit die positive Ladung.

Werden Front- und Gegenelektrode über einen äußeren Stromkreis verbunden, so fließen Elektronen von der Frontelektrode zur Gegenelektrode und reduzieren den Lochleiter, wodurch er wieder in seinen neutralen Zustand gelangt und für weitere Redox-Zyklen zur Verfügung steht. Im Gegensatz zur anorganischen Solarzelle ist für jeden der unterschiedlichen fundamentalen Prozesse (photoinduzierte Elektronenanregung, Ladungstrennung und Ladungstransport) ein spezifisches Material zuständig. Die maximale Zellspannung der

farbstoffsensibilisierten Solarzelle ergibt sich aus der Differenz zwischen der Fermienergie des Halbleiters und dem Redoxpotential des Lochleiters.

Die Vorteile der farbstoffsensibilisierten Solarzelle bestehen vor allem in der günstigen Herstellungsweise der Zelle. Von dem Farbstoff werden nur geringe Mengen benötigt und das  $\text{TiO}_2$  kann billig bereitgestellt werden. Außerdem wird keine Reinraumtechnologie benötigt. Nachteilig bei der Verwendung von flüssigen Redoxelektrolyten ist die Kopplung des Ladungstransports an einen Massentransport und der damit verbundenen Diffusion der gelösten, redoxaktiven Spezies, die geringe Langzeitstabilität, sowie die Flüchtigkeit des häufig verwendeten Lösungsmittels Acetonitril und des während des Redoxprozesses auftretenden Iods; daher muss die Zelle gut verkapselt sein.

Es wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die flüssigen Redoxelektrolyten zu ersetzen. Unter anderem wurden ionische Flüssigkeiten (bis 8 % Wirkungsgrad), vergelte Elektrolytsysteme [116] (bis 6 % Wirkungsgrad), Polymerlochleiter [119,120] (bis 5 % Wirkungsgrad) und niedermolekulare organische Lochleiter wie z.B. das bereits erwähnte Spiro-MeO-TAD [16,117,118] (bis 4 % Wirkungsgrad) verwendet. Verglichen mit dem flüssigen Iodid/Triiodid-System sind die Wirkungsgrade dieser Systeme jedoch insgesamt niedriger. Gründe dafür sind zum Teil die verringerten Lochmobilitäten und Elektronentransfargeschwindigkeiten, aber auch die schlechtere Kontaktierung an der Farbstoff-Lochleiter-Grenzfläche [121,122].

Die bisher höchsten Effizienzen unter AM 1.5 Belichtung mit Werten bis zu 11 % wurden mit Ruthenium-Komplexen als Farbstoffe und flüssigen Redoxelektrolyten (Iodid/ Triiodid-System) erzielt [123,124]. Die Strukturformeln von drei hocheffizienten Ruthenium-Komplexen sind in Abbildung 33 dargestellt:

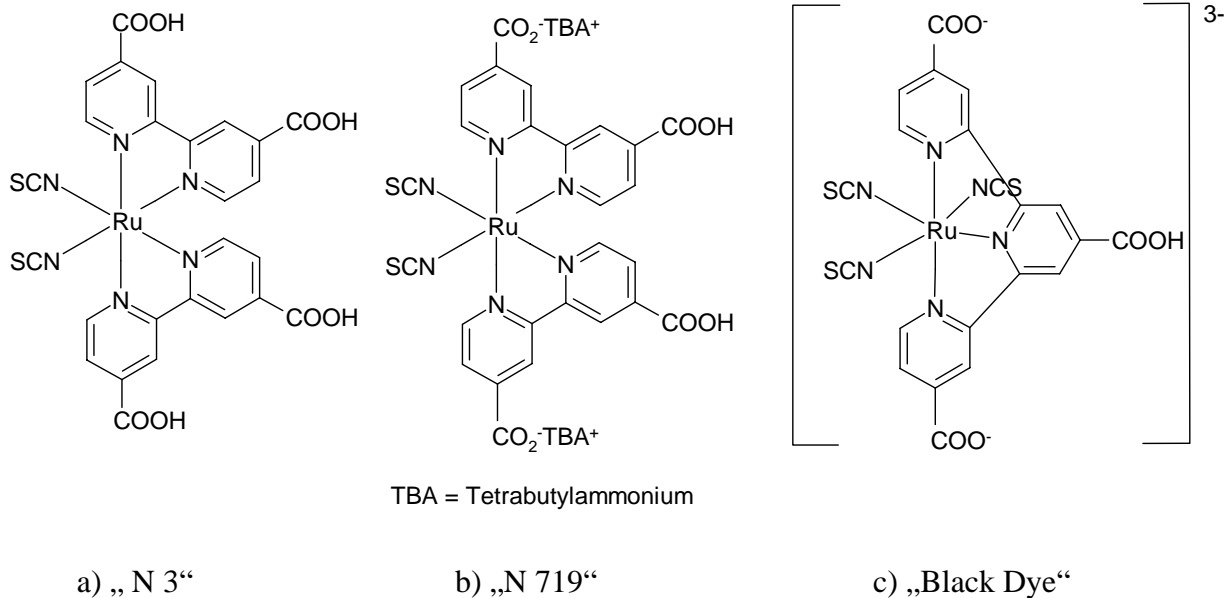


Abb. 33. Ruthenium-Komplexe mit Zellwirkungsgraden von über 10 %

Die generellen Anforderungen an einen effizienten Farbstoff für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle sind:

- breites Absorptionsspektrum
- hoher Extinktionskoeffizient über das gesamte nutzbare Spektrum
- angepasste Energielevel: -LUMO-Lage über Leitungsbandkante des Halbleiters,  
-HOMO-Lage unterhalb des Mediatorsystems (Iodid/ Triodid)
- hohe Licht- und Langzeitstabilität (mind. 20 Jahre)
- geeignete Ankergruppen (z.B. Carboxyl- oder Phosphonsäuregruppen) zur Bindung an die nanoporöse TiO<sub>2</sub>-Schicht
- relativ lange Lebensdauer des angeregten Zustandes
- sehr schnelle und quantitative Elektroneninjektion in den Halbleiter
- geringer Preis

Effiziente Farbstoffe werden mittels Ankergruppen wie Carboxyl- oder Phosphonsäuregruppe an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche chemisch adsorbiert, was einen guten Halt und eine gute Orbitalüberlappung von Ligand und Halbleiter ermöglicht und somit eine extrem schnelle Elektroneninjektion in den Halbleiter gewährleistet. Zusätzlich wird bei den Ru-Komplexen durch die Liganden eine gewisse räumliche Trennung der positiven Ladungsdichte im Farbstoffmolekül und den injizierten Elektronen erreicht, die einer Ladungsrekombination von injizierten Elektronen und positivem Farbstoffkation entgegenwirkt [121].

Ladungsrekombination ist ein entscheidender Faktor der Leistungsminderung einer Zelle. Insgesamt existieren drei potentielle, leistungsmindernde Ladungsrekombinationsprozesse:

- Rekombination der Elektronen des angeregten Farbstoffes ( $S^*$ ) unter Ausbildung des Grundzustandes ( $S^0$ )
- Rekombination eines Radikalkations des Farbstoffes ( $S^+$ ) und eines Elektrons aus dem  $TiO_2$ -Halbleiter unter Ausbildung des Grundzustandes ( $S^0$ )
- Rekombination des oxidierten Lochleiters und eines Elektrons aus dem  $TiO_2$ -Halbleiter unter Ausbildung eines neutralen Lochleiters

Es gibt zahlreiche Ansätze diese Rekombinationsprozesse durch geschickte Materialwahl und Device-Bauweisen zu verringern [125-127].

Neben den Ruthenium-Komplexen wurden auch Porphyrin- und Phtalocyaninfarbstoffe [128] sowie zahlreiche andere organische Donor-Akzeptor-Farbstoffe wie Cumarin- [129] und Indolinverbindungen [130], Benzothiadiazolverbindungen [131] und Polyen-diphenyl-aniline [132] auf ihre Eignung für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle untersucht. Einige dieser Donor-Akzeptor-Verbindungen zeigten Wirkungsgrade zwischen 4-8 %. Auch Perylen-anhydrid- und Perylendiimid-Farbstoffe, die teilweise Donor-Akzeptor-Charakter besitzen, wurden auf ihre Eignung hin untersucht [133-135]. Einige ausgewählte Perylenverbindungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

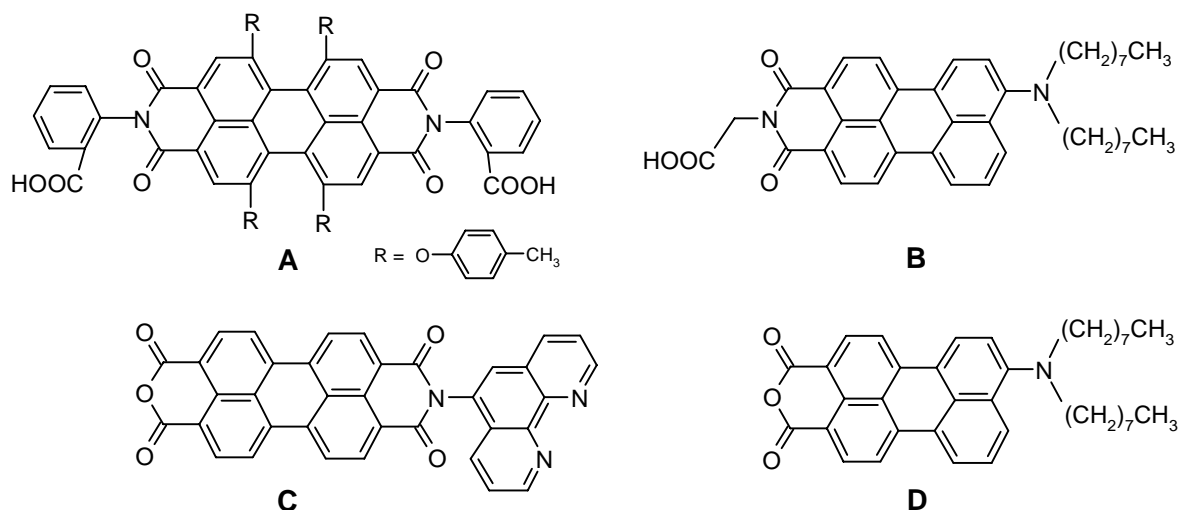


Abb. 34.      Untersuchte Perylenfarbstoffe für den Einsatz in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Von den vier abgebildeten Verbindungen zeigt **D** die höchste Effizienz von 1,9 %. Befindet sich ein Methyl-Spacer zwischen Ankergruppe (COOH) und dem Stickstoffatom der Imidgruppe (wie in Verbindung **B**), so sinkt die Effizienz auf 1,2 %. Verbindung **C** besitzt eine Effizienz von 0,89 %. Zum Vergleich wurde der „N3“-Ru-Komplex ebenfalls gemessen. Er zeigte eine Effizienz von 4,4 %. Für Verbindung **A** ist nur ein IPCE-Wert von 24 % angegeben.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, besitzen Perylenancarboximide einige herausragende Eigenschaften, welche auch für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle von großer Bedeutung sind. So verfügen sie über hohe Photostabilität, ein breites Absorptionsspektrum mit hohem Extinktionskoeffizient ( $\epsilon \sim 10^5 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ), sie sind thermisch äusserst stabil, kostengünstig herzustellen, nicht toxisch und verfügen als Anhydrid über eine Ankergruppe, die sie zur Bindung an  $\text{TiO}_2$  befähigt. Donorsubstituierte Spiroverbindungen (z.B. Spiro-MeO-TAD) werden bereits in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle als Lochleiter eingesetzt [16,117,118]. Sie lassen sich zu stabilen Radikalkationen oxidieren, die wiederum reversibel re-reduziert werden können. Die Verbindungen absorbieren im UV-Bereich und besitzen molare Extinktionskoeffizienten um  $\epsilon = 4 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ . Ihre HOMO-LUMO-Lagen können mittels chemischer Variation relativ leicht verändert werden.

Die aufgezählten Eigenschaften decken sich mit den Anforderungen an einen stabilen, effizienten Farbstoff für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle und läßt die Synthese eines neuartigen, leichtlöslichen, donorfunktionalisierten Spiro-Perylenanhydrid-imids sinnvoll erscheinen. Abbildung 35 zeigt die mögliche Struktur einer derartigen Verbindung:

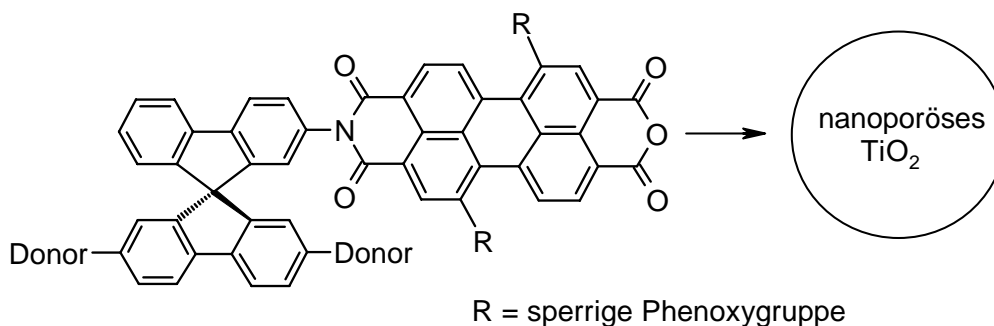


Abb. 35. Leichtlösliches, donorfunktionalisiertes Spiro-Perylenanhydrid-imid, sowie Andeutung der Anbindung an die nanoporöse  $\text{TiO}_2$ -Schicht durch die Anhydrid-Ankergruppe.

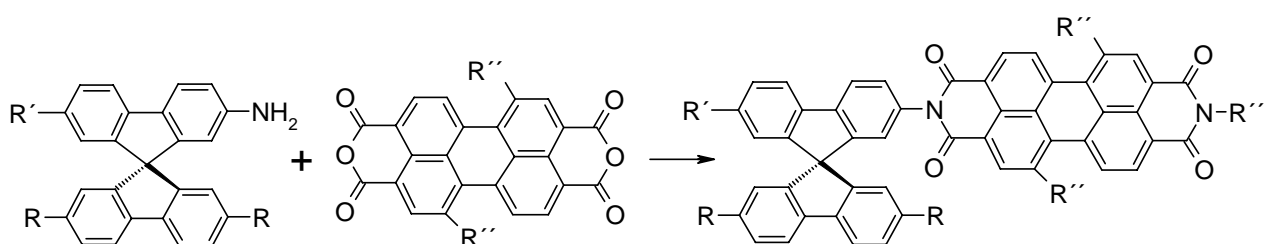
Das Spirokonzepkt weist dabei zwei wichtige Vorzüge auf:

- Die donorfunktionalisierte Spirohälfte, die orthogonal zur perylenverknüpfenden Spirohälfte angeordnet ist, kann chemisch so gestaltet werden, dass sie bezüglich eines eingesetzten Spiro-Lochleiters (z.B. Spiro-MeO-TAD) entweder identisch ist oder leicht variiert. Diese strukturelle „Gleichheit“ von Spiro-Lochleiter und donorfunktionalisierter Spirohälfte des Farbstoffes sollte eine sehr gute Chemiesorption ermöglichen und somit zu einer schnellen Regenerierung durch den Spiro-Lochleiter führen.
- Die orthogonale Spiroanordnung sollte eine räumliche Trennung der nach Lichtanregung verbliebenen positiven Ladungsdichte innerhalb der donorfunktionalisierten Spirohälfte und der über das Perylengerüst in den Halbleiter injizierten Elektronen bewirken. Durch die räumliche Trennung sollte die Ladungsrekombination zwischen dem injizierten Elektron und dem Farbstoffkation verlangsamt werden (so zeigen beispielsweise Diphenylamin-substituierte Porphyrin- und Ruthenium-Farbstoffe stark verlangsamte Rekombinationsgeschwindigkeiten, die auf die stärkere räumlichen Trennung von kationischer Ladung und  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche zurückzuführen sind [126,127]).

### 3 Präparativer Teil

#### 3.1 Aufbau und Klassifizierung der Zielverbindungen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese funktioneller Spiro-Perylen-carboximide, welche aus einem Spiroamin und einem Perylenanhydrid mittels Kondensationsreaktion (Imidisierung) aufgebaut werden können. Der allgemeine strukturelle Aufbau der dargestellten Spiro-Perylendiimide sieht wie folgt aus:



Als Reste R, R', R'', R''' wurden in dieser Arbeit verwendet:

- R = H, Br, Spirobifluoren, DPA
- R' = H, DPA
- R'' = H, Br, CN, BPO
- R''' = Spirobifluoren, subst.-Spirobifluoren, Pentafluorphenyl, BP

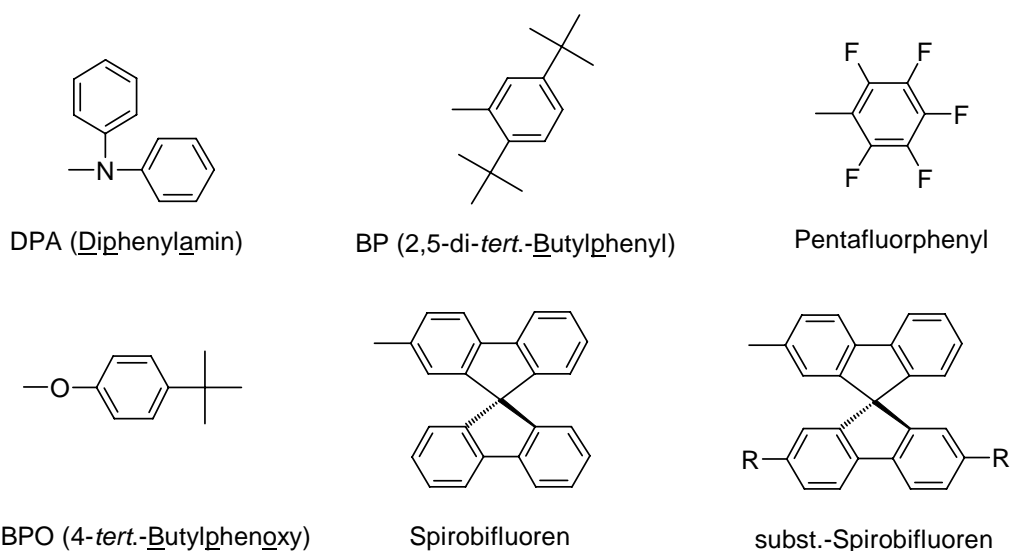


Abb. 36. Strukturformeln und Abkürzungen der verwendeten Reste



Die Kondensationsreaktion wird üblicherweise in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Chinolin oder Imidazol in Gegenwart eines Katalysators (z.B. Zinkacetat) bei Temperaturen zwischen 180 bis 230 °C durchgeführt [5]. Möchte man unsymmetrisch substituierte Spiro-Perylendiimide synthetisieren, so muss man als Edukt anstatt des Dianhydrids ein entsprechendes Anhydrid-Imid verwenden.

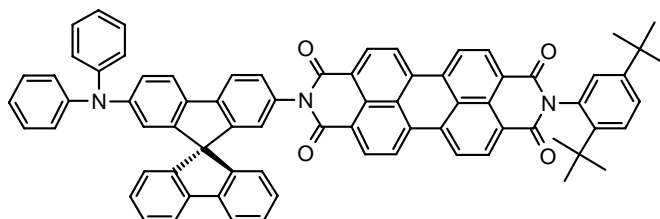
Neben der Synthese unterschiedlich substituierter Spiro-Perylendiimide, wurden auch zwei Spiro-Perylenmonoimide (**20** und **23**) und ein Spiro-Perylenanhydrid-imid (**19**) hergestellt. Desweiteren wurden zu Vergleichszwecken eine Spiro-Naphthyldiimidverbindung (**33**) und ein Fluorenperylendiimid (**38**) synthetisiert.

Um die unterschiedlichen Spiro-Perylen-carboximide (Zielverbindungen) zu klassifizieren, ist folgendes Vier-Punkte-Schema hilfreich:

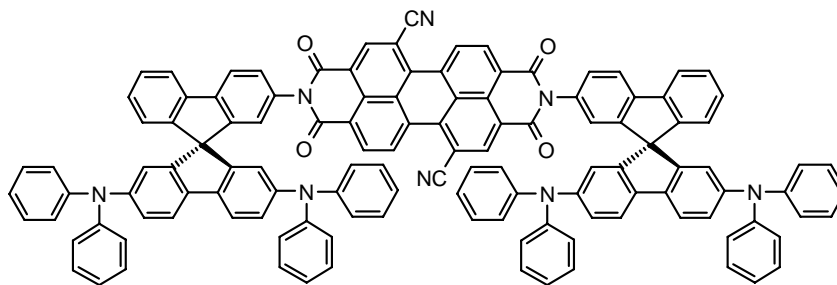
- |          |                                      |          |                                     |
|----------|--------------------------------------|----------|-------------------------------------|
| Punkt 1) | <u>Art des Perylen-carboximids:</u>  | Punkt 2) | <u>nur bei Diimiden:</u>            |
|          | a) Diimid                            |          | a) symmetrisch                      |
|          | b) Monoimid                          |          | b) unsymmetrisch                    |
|          | c) Anhydrid-Imid                     |          |                                     |
| Punkt 3) | <u>Substitution in bay-Position:</u> | Punkt 4) | <u>Substitution in Spirohälfte:</u> |
|          | a) 1,7-substituiert                  |          | a) unsubstituiert                   |
|          | b) unsubstituiert                    |          | b) 7-substituiert                   |
|          |                                      |          | c) 2',7'-substituiert               |

Die Klassifizierung sei an drei Beispielen näher erläutert:

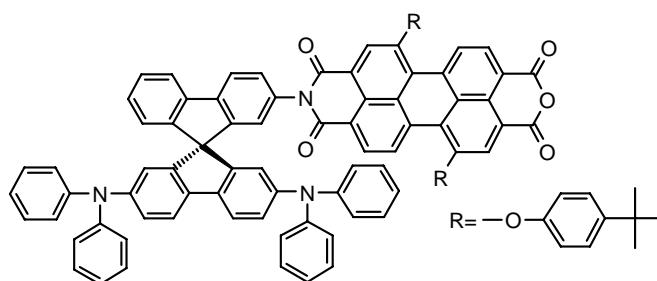
Beispiel 1: Diimid / unsymmetrisch / unsubstituiert / 7-substituiert



Beispiel 2: Diimid / symmetrisch / 1,7-substituiert / 2',7'-substituiert

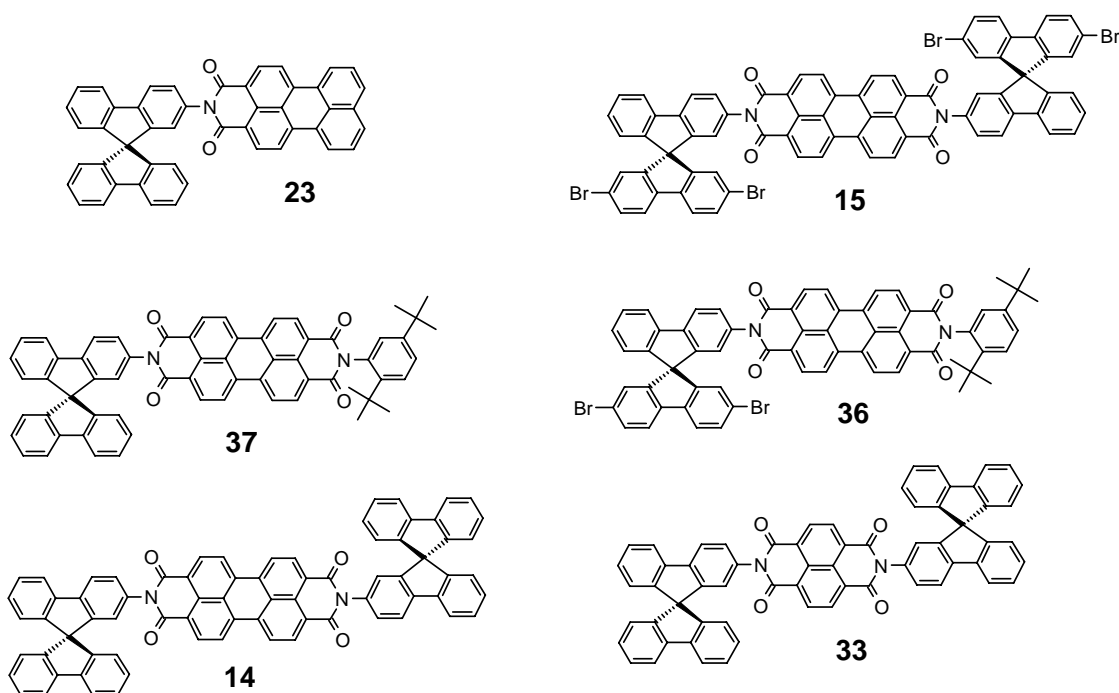


Beispiel 3: Anhydrid-Imid / 1,7-substituiert / 2',7'-substituiert



Mittels dieser Vorgehensweise können die verschiedenen Verbindungen leicht zugeordnet werden.

Abbildung 37 zeigt die in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Spiro-Perylen-carboximide (numerische Anordnung der Verbindungen s. Abschnitt 9 Formeltafeln):



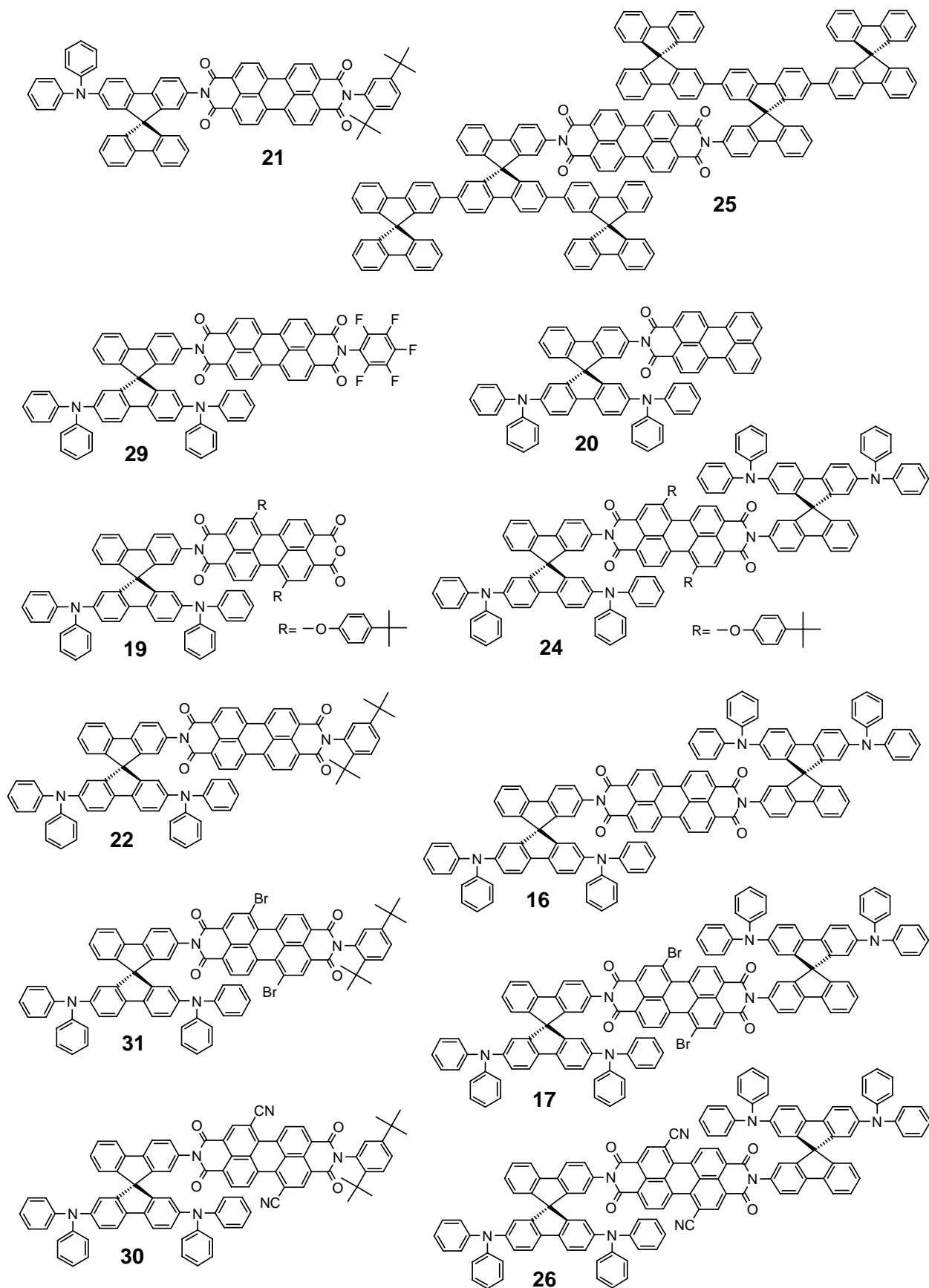


Abb. 37. Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Spiro-Perylen-carboximide

## 3.2 Angewandte Reaktionen bei den Eduktsynthesen

### 3.2.1 Nitrierung und Amindarstellung

Die für die Imidisierungsreaktion benötigten Spiroamin-Edukte wurden (bis auf eine Ausnahme) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen hergestellt. Somit stellen die Nitrierung und die Reduktion wichtige Reaktionen für die Synthese der gewünschten Zielverbindungen dar und ihre prinzipiellen Mechanismen sollen hier kurz erläutert werden. Für die Nitrierung von aromatischen Systemen werden häufig Gemische aus Salpetersäure/Essigsäure oder Salpetersäure/Schwefelsäure („Nitriersäure“) eingesetzt. Auch rauchende Salpetersäure, Nitroniumtetrafluoroborat ( $\text{NO}_2^+[\text{BF}_4]^-$ ) oder Acetylnitrat ( $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ ) werden verwendet [136,137]. Die Nitrierung verläuft als elektrophile Substitution (elektrophiler Angriff,  $\pi$ -Komplex-Bildung, Carbenium-Ion-Bildung, Deprotonierung), wobei das nitrierende Agens das Nitronium-Ion ( $\text{NO}_2^+$ ) darstellt [138]. Es entsteht aus der Nitriersäure durch Protonierung der Salpetersäure mittels Schwefelsäure unter Bildung von  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$  (Nitracidium-Ion), aus dem unter Wasserabspaltung das Nitronium-Ion ( $\text{NO}_2^+$ ) entsteht. In mäßig konzentrierter Salpetersäure werden aus zwei Molekülen Salpetersäure das Nitronium-Ion, ein Nitratanion und Wasser gebildet. In den von Olah et al. intensiv untersuchten Salzen ( $\text{NO}_2^+[\text{BF}_4]^-$  und  $\text{NO}_2^+[\text{PF}_6]^-$ ) liegt das Nitronium-Ion bereits direkt vor [137].

Eine neuere Variante zur Nitrierung von Aromaten ist der Einsatz von Bismutnitraten, wobei besonders mit dem kommerziell erhältlichen Bismutsubnitrat ( $\text{Bi}_5\text{O}[\text{OH}][\text{NO}_3]_4$ ) in Kombination mit Thionylchlorid sehr gute Ergebnisse erzielt wurden [139,140]. Die großen Vorteile dieser Nitrierungsmethode liegen in der niedrigen Reaktionstemperatur (Raumtemperatur), dem Einsatz des gut lösenden Dichlormethans, der guten Handhabbarkeit des Bismutsalzes und der geringen Anzahl an ungewünschten Nebenprodukten. Man geht davon aus, dass aus Thionylchlorid und Bismutsubnitrat Thionylchloridnitrat ( $\text{ClSO}[\text{NO}_2]$ ) gebildet wird, welches in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu Nitroniumchlorid ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ) reagiert. Das Nitroniumchlorid stellt das eigentlich nitrierende Agens dar. Diese Nitrierungsmethode hat sich auch für die Spiroverbindungen als besonders geeignet herausgestellt und wurde in dieser Arbeit bei zwei Synthesen verwendet.

Bei der Nitrierung eines Halogenaromaten kann neben der gewünschten elektrophilen Substitution am Aromaten auch eine nukleophile Substitution des Halogens durch das Nitritanion ( $\text{NO}_2^-$ ) auftreten (Halogenaustauschreaktion) [137], wobei die Tendenz, das Halogen zu substituieren, in der Reihenfolge  $\text{I} > \text{Br} \gg \text{Cl}$  abnimmt.

Die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen zu primären Aminen gelingt am einfachsten und kostengünstigsten mit einem unedlen Metall (z.B. Zn, Sn, Fe) in saurer Lösung. Als Zwischenstufen der Reduktion treten die Nitrosoverbindung ( $\text{R-N=O}$ ) und die Hydroxylaminverbindung ( $\text{R-NH-OH}$ ) auf. Reduktionen in neutraler oder schwach saurer Lösung bleiben auf der Stufe der Hydroxylaminverbindung stehen. Im alkalischen Medium entsteht eine Hydrazoverbindung ( $\text{R-NH-NH-R}$ ). Der Mechanismus der Reduktion von Nitroverbindungen in saurer Lösung ist in der folgenden Abbildung dargestellt, wobei der erste Schritt eine Elektronenübertragung vom unedlen Metall auf den Stickstoff ist [141]:

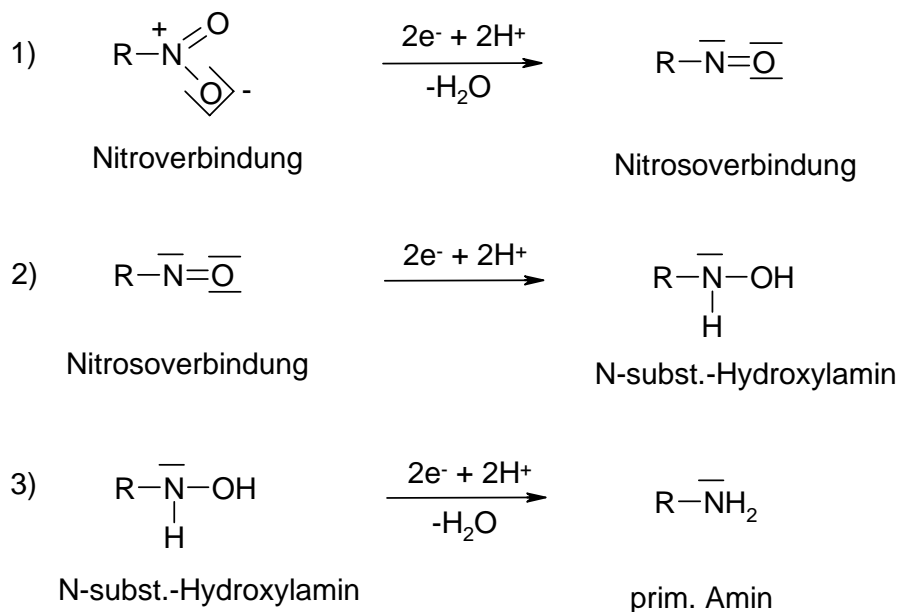


Abb. 38. Mechanismus der Reduktion von Nitroverbindungen in saurer Lösung

Auch bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/C und molekularem Wasserstoff besteht der erste Schritt in einer Elektronenübertragung. Allerdings dient hier das Palladium als Katalysator zur Elektronenübertragung vom Wasserstoff auf den Stickstoff [141]. Eine katalytische Hydrierung kann auch mit Hydrazinhydrat ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ) statt mit molekularem Wasserstoff durchgeführt werden, wobei das Hydrazinhydrat zu Stickstoff dehydriert wird.

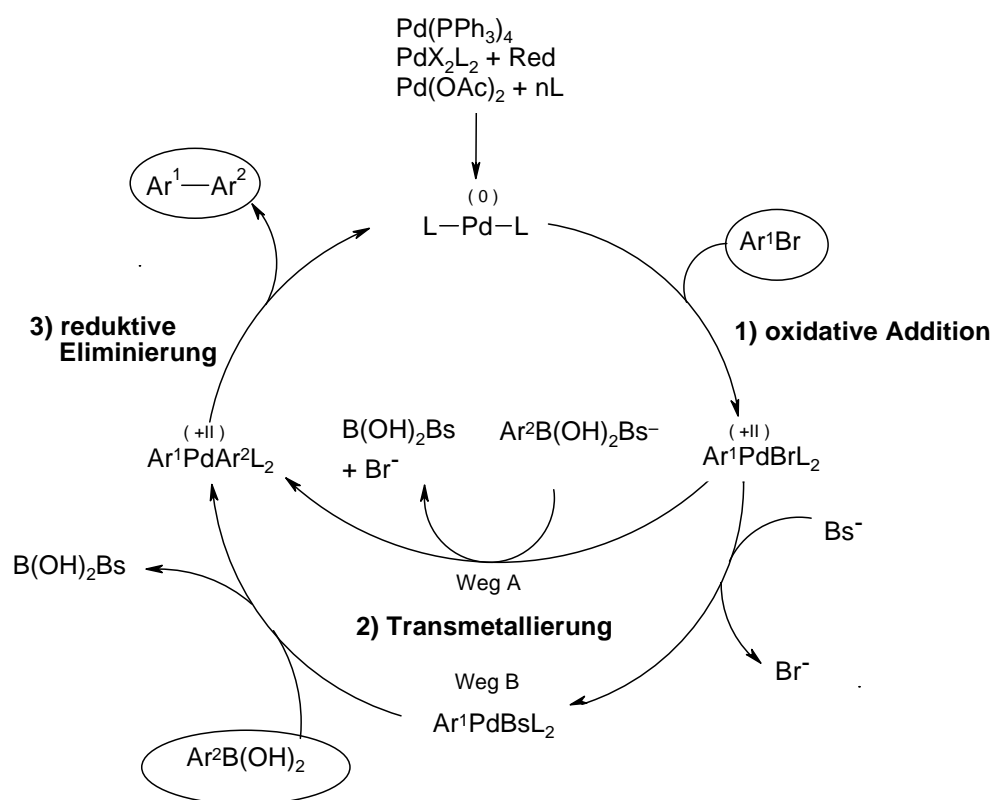
Die Reduktionen werden oft in THF, Ethanol oder Dioxan durchgeführt und verlaufen meist mit recht hohen Ausbeuten. Bei schwerlöslichen Verbindungen oder zur Ausbeutesteigerung kann zur Unterstützung des Reaktionsablaufes in einem Ultraschallbad gearbeitet werden. Alle drei genannten Methoden fanden in dieser Arbeit für die Herstellung der unterschiedlichen Spiroamin-Edukte Anwendung. Es zeigte sich, dass bei einigen der nitrierten Spiroverbindungen nur jeweils eine der Methoden zum Erfolg führte.

### 3.2.2 Suzuki-Reaktion (C-C-Kupplung)

Die Suzuki-Reaktion gehört neben der Negishi- (Umsetzung  $\text{Ar-ZnX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) mit einem Arylhalogenid), Kharasch- (Umsetzung  $\text{ArMgX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) mit einem Arylhalogenid) und Stille-Reaktion (Umsetzung  $\text{Ar-SnR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me, Bu}$ ) mit einem Arylhalogenid) zu einer der wichtigsten übergangsmetallkatalysierten Aryl-Aryl Kreuzkupplungs-Reaktionen. Sie wurde Ende der siebziger Jahre entwickelt und gestattet die Kupplung von Aryl-, Alkenyl- und Alkylboronsäuren oder deren Ester mit Arylhalogeniden, -triflaten und Enolphosphaten in Gegenwart einer Base und eines Pd(0)-Katalysators.

Die Suzuki-Reaktion verläuft unter milden Reaktionsbedingungen, sowie in hohen Ausbeuten und mit großer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen [142,143]. Die benötigten Boronsäuren können aus den entsprechenden Aryllithium- oder Arylgrignardverbindungen mit Trimethylborat oder Triisopropylborat hergestellt werden und lassen sich relativ einfach aufreinigen.

Der Katalysezyklus der Suzuki-Reaktion ist am Beispiel der Kupplung eines Arylbromids  $[\text{Ar}^1\text{Br}]$  mit einer Arylboronsäure  $[\text{Ar}^2\text{B}(\text{OH})_2]$  näher erläutert:



L = Ligand, Bs = Base,  $\text{Ar}^1\text{Br}$  = Arylbromid,  $\text{Ar}^2\text{B(OH)}_2$  = Arylboronsäure

Abb. 39. Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung

Der Katalysezyklus besteht (wie bei vielen anderen Kreuzkupplungen auch) aus der Abfolge von drei Prozessen:

- 1) **oxidative Addition** des Halogenids  $\text{Ar}^1\text{X}$  an den Pd(0)-Katalysator unter Bildung der Palladium(II)-Spezies
- 2) **Transmetallierung** zur Organopalladium(II)-Verbindung
- 3) **reductive Eliminierung** unter Bildung des Kupplungsprodukts  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^2$

Die oxidative Addition ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus. Die Reaktivität der verschiedenen Arylhalogenide nimmt in der Reihenfolge  $\text{Ar-I} > \text{Ar-OTf} > \text{Ar-Br} \gg \text{Ar-Cl}$  ab [144]. Als Katalysator für die Suzuki-Kupplung wird häufig  $[\text{Pd(PPh}_3)_4]$  verwendet, bei dem das Palladium in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Der Komplex besitzt jedoch auch einige Nachteile, wie z.B. Luft- und Lichtempfindlichkeit und begrenzte Reaktivität, weshalb man mittlerweile auch häufig Kombinationen aus einer Pd(II)-Vorstufe

und sterisch gehinderten basischen Liganden wie z.B. Tri-*tert.*-butylphosphin, Dialkylarylphosphinen einsetzt [145]. Man geht davon aus, dass die Pd(II)-Vorstufe unter Bildung von koordinativ ungesättigten Komplexen mit 16- ( $\text{PdL}_3$ ), 14- ( $\text{PdL}_2$ ) und 12 Elektronen ( $\text{PdL}$ ) reduziert wird. Diese koordinativ ungesättigten Komplexe stellen die eigentlichen Katalysatoren dar [146,147]. Palladium-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Liganden ermöglichen sogar die Umsetzung der ansonsten reaktionsträgen, aber ökonomisch attraktiven Arylchloride. Als Basen werden für die Kupplung von Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden bevorzugt Natrium- oder Kaliumcarbonat, Hydroxide und Alkoholate eingesetzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit einiger Basen in organischen Lösungsmitteln, wird bei der Suzuki-Reaktion oft in einem Zweiphasengemisch aus Wasser und Toluol gearbeitet, dem Tetrahydrofuran als Lösungsvermittler zugesetzt wird [143]. Die Suzuki-Reaktion wurde in dieser Arbeit zur Synthese eines nitrierten Trispirobifluorens benutzt, welches durch Zweifachkupplung von Spiroboronsäure mit einem nitrierten Dibromspirobifluoren erhalten wurde.

### 3.2.3 Hartwig-Buchwald-Reaktion (C-N-Kupplung)

Die Hartwig-Buchwald-Kupplung ist (ebenso wie die Suzuki-Kupplung) eine übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion, mit welcher sich ein Arylhalogenid oder -triflat mit einem primären oder sekundären Amin verknüpfen lässt [148]. Als Beispiel für eine Hartwig-Buchwald-Kupplung ist hier die Synthese des bereits in der Einleitung vorgestellten Lochleiters 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-TAD) beschrieben:

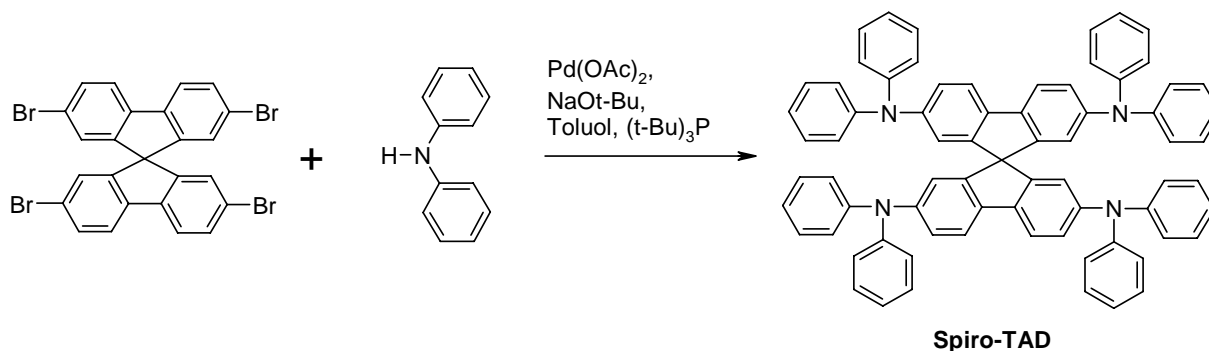


Abb. 40. Spiro-TAD-Synthese mittels Hartwig-Buchwald-Kupplung



Durchgeführt wird die Reaktion am häufigsten in Toluol, Xylol oder Dioxan. Der Gebrauch sterisch anspruchsvoller und elektronenreicher Ligandensysteme wie Tri-*tert.*-butylphosphin oder Di-*tert.*-butyl-biphenyl-2-yl-phosphin haben sich bei der Hartwig-Buchwald-Kupplung, ähnlich wie bei der Suzuki-Kupplung, als vorteilhaft erwiesen [149]. Als weitere Liganden eignen sich für bestimmte Edukte auch Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) und Dibenzylidenaceton (dba). Häufig werden aber auch die Pd(II)-Vorstufen, wie z.B. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> eingesetzt, die erst in situ zum eigentlich aktiven Pd(0)-Katalysator reduziert werden.

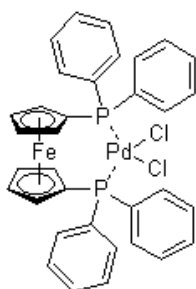


Abb. 41. Sterisch anspruchsvoller und elektronenreicher Pd(II)-Katalysator:  
Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)

Der Mechanismus der Hartwig-Buchwald-Kupplung verläuft dabei weitestgehend analog dem Katalysezyklus der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung, jedoch besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hier in der reduktiven Eliminierung des Di- oder Triarylamins aus dem Katalysatorkomplex und nicht in der oxidativen Addition des Arylhalogenids an den Palladiumkomplex [150,151].

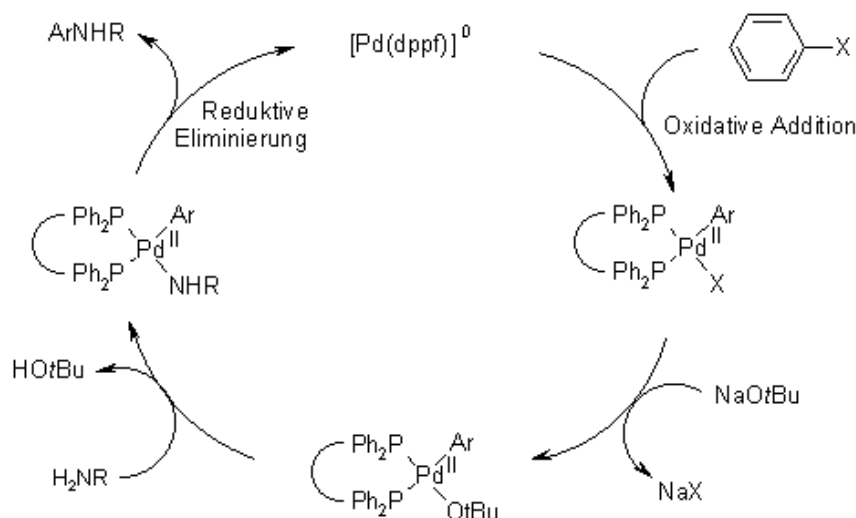


Abb. 42. Katalysezyklus der Hartwig-Buchwald-Reaktion

Für die Reaktion werden starke Basen wie z.B. Natrium-*tert.*-butylat verwendet, um das bei der Spaltung der Amin-H-Bindung (bei Anlagerung an den Katalysatorkomplex) freiwerdende Proton aufzunehmen. Die Hartwig-Buchwald-Kupplung wurde in dieser Arbeit bei zwei Synthesen angewandt. Einmal zur Monoaminierung eines Dibromspirobifluorens mit Diphenylamin und desweiteren zur Diaminierung eines nitrierten Dibromspirobifluorens, ebenfalls mit Diphenylamin. Die Reaktionen wurden in Toluol bei Temperaturen zwischen 80 - 105 °C durchgeführt. Als Base diente Natrium-*tert.*-butylat. Als Katalysator wurde für die Monoaminierung Bis(dibenzylidenaceton)-palladium mit Bis(diphenylphosphino)-ferrocen und für die Diaminierung Bis(tri-*tert.*-butylphosphin)-palladium verwendet, welches direkt in der Reaktionslösung durch Zugabe von Palladiumacetat und P(*t*Bu)<sub>3</sub> erzeugt wurde.

### 3.3 Synthese der Spiroamin-Edukte

#### 3.3.1 Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (3)

Das 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (3) wurde zuerst von Weißburger et al. beschrieben [152]. Der in der Literatur beschriebene Syntheseverlauf beginnt mit dem 9,9'-Spirobifluoren (1), welches erstmals von Clarkson und Gomberg [153] nach folgendem Schema hergestellt wurde:

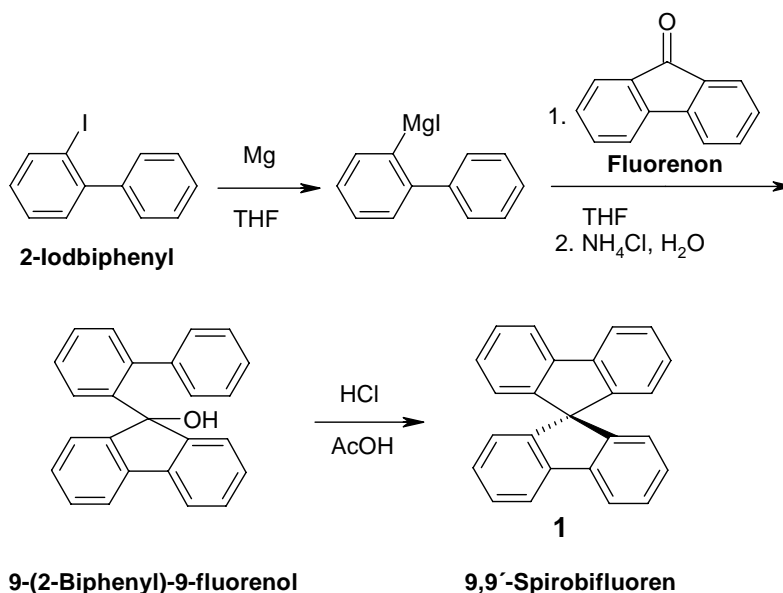


Abb. 43. Synthese von 9,9'-Spirobifluoren (1) nach Clarkson und Gomberg [153]

Einige Modifikationen der Herstellungsvorschrift von 9,9'-Spirobifluoren (**1**) sind in der Literatur beschrieben [6,154,155]. Das erhaltene 9,9'-Spirobifluoren (**1**) wurde von Weissburger et al. mit  $\text{HNO}_3$ /Eisessig zu 2-Nitro-9,9'-spirobifluoren (**2**) umgesetzt (60 % Ausbeute) und anschließend mit  $\text{Fe}/\text{HCl}$  zum 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) reduziert (Ausbeute: 84 % Rohprodukt, nach Umkristallisation in Benzol 47 %).

Aufgrund der guten Resultate aus Nitrierungsversuchen mit Bismutnitraten wurden in dieser Arbeit Versuche zur Nitrierung von 9,9'-Spirobifluoren (**1**) mit Bismutsubnitrat ( $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ ) und Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt. Es wurde gemäß Vorschrift [139] vorgegangen. Für die Mononitrierung wurde eine Ausbeute von 73 % erzielt. Allerdings sind auch hier (wie bei der Nitrierung mit  $\text{HNO}_3$ /Eisessig) Spuren eines Isomers (4-Nitro-9,9'-spirobifluoren), Dinitrierung (2,2'-Dinitro-9,9'-spirobifluoren) und nicht umgesetztes Edukt aufgetreten. Die Nebenprodukte und nicht komplett umgesetztes Edukt können durch zweifaches Umkristallisieren in Toluol oder durch Säulenchromatographie mit Toluol abgetrennt werden. Die Vorteile der Nitrierung mit dem Bismutsalz bestehen in einer einheitlich gelösten Phase und in der einfacheren stöchiometrischen Berechnung für die Reaktanden.

Die Reduktion zum 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) wurde in Ethanol mit  $\text{Pd}/\text{C}$  und Hydrazinhydrat gemäß der Vorschrift von Sutcliff et al. [154] mit 97 %iger Ausbeute durchgeführt.

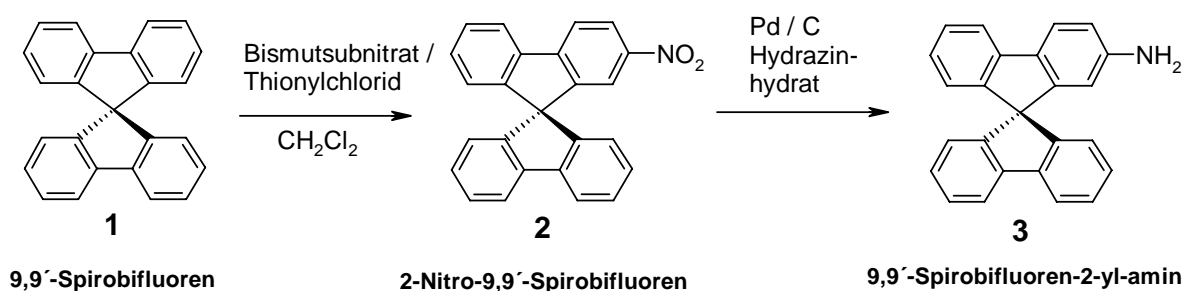


Abb. 44. Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**)

Das erhaltene 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) verhält sich analog zu anderen primären Arylaminen. Mit Bismutsubnitrat kann neben der Mononitrierung auch eine Dinitrierung des 9,9'-Spirobifluorens (**1**) erreicht werden (doppelter stöchiometrischer Ansatz). Darüber hinausgehende Nitrierungen (Tri- oder Tetranitrierung) konnten jedoch selbst bei vierfachem Über-

schuss an Nitrierungsmittel nicht erreicht werden. Die Dinitrierung verläuft mit hoher Ausbeute und geringen Mengen an Nebenprodukten. Sie stellt eine Alternative zur oft angewandten Methode mit konz.  $\text{HNO}_3$ /Eisessig [154] dar. Eine Tetranitrierung des 9,9'-Spirobifluorens (**1**) mit rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid (75 % Ausbeute) wird von Fournier et al. [156] beschrieben. Das erhaltene 2,2',7,7'-Tetranitro-9,9'-Spirobifluoren kann in THF mit molekularem Wasserstoff und Pd/C in einem Druckreaktor (11 bar, 25 °C) zu 2,2',7,7'-Tetraamino-9,9'-Spirobifluoren reduziert werden (Ausbeute 98 %).

### 3.3.2 Synthese von 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**)

Halogenierte Spiroverbindungen sind ideale Ausgangsverbindungen für Kupplungsreaktionen (z.B. Suzuki- oder Hartwig-Buchwald-Reaktion). Durch die Kupplungsreaktion kann das chromophore System erweitert werden bzw. eine gewünschte funktionelle Gruppe am Molekül eingeführt werden. Die direkte zweifache Halogenierung (z.B. Bromierung) in den 2,7-Positionen des 9,9'-Spirobifluorens (**1**) ist jedoch nicht möglich, da bevorzugt die 2,2'-Positionen substituiert werden. Die Halogenatome müssen daher bereits beim Aufbau des Spirobifluorens an den entsprechenden Positionen angebracht sein. Die Synthese des 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**) beginnt daher mit der Synthese des bekannten 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluorens (**8**), welches in einer dem 9,9'-Spirobifluoren (**1**) analogen Synthesesequenz durch Grignard-Reaktion von 2,7-Dibromfluorenon mit Biphenyl-2-magnesium-bromid und anschließender Cyclisierung des resultierenden Alkohols in Essigsäure/HCl in ca. 70 %iger Ausbeute erhalten wird [7,157,158].

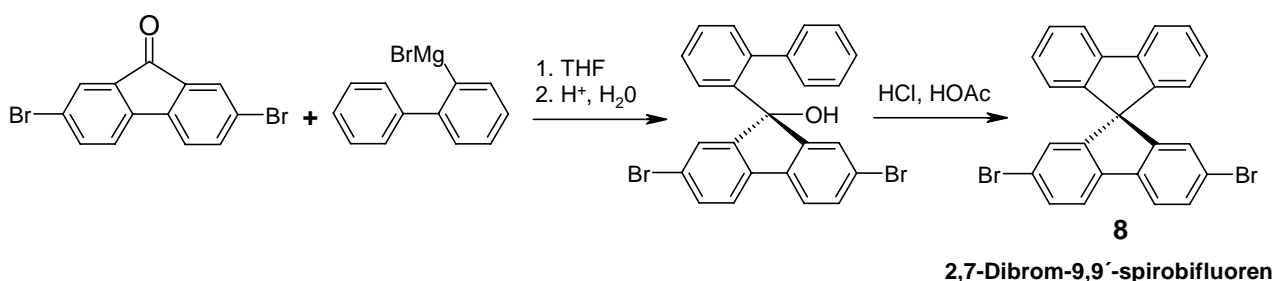


Abb. 45. Synthese von 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**8**) nach [157]

Das 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**8**) wird anschließend mit Bismutsubnitrat und Thionylchlorid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (gemäß [139]) zu 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren (**4**) nitriert.

Bei dieser Verbindung zeigt sich der große Vorteil der Nitrierungsmethode: 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**8**) ist im Vergleich zu 9,9'-Spirobifluoren (**1**) in vielen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. In Dichlormethan allerdings löst es sich jedoch gut. Daher kann die Nitrierung von 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**8**) in homogener Phase durchgeführt werden, was sich positiv auf die Ausbeute und die Anzahl entstehender Nebenprodukte auswirkt (Ausbeute: 79 %). Andere Nitrierungsversuche in  $\text{HNO}_3$ /Essigsäure oder  $\text{HNO}_3$ /Essigsäure/Essigsäureanhydrid (unter anderem mit Dioxanzugabe als Lösungsvermittler) ergaben keine befriedigenden Ausbeuten oder zu viele Nebenprodukte, welche nur schwer abtrennbar sind. Nur die Nitrierung mit Nitroniumtetrafluoroborat in Sulfolan zeigte ebenfalls akzeptable Ergebnisse.

Das 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren (**4**) läßt sich mit Fe/HCl analog [152,159] zu 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**) reduzieren (Ausbeute 85 %).

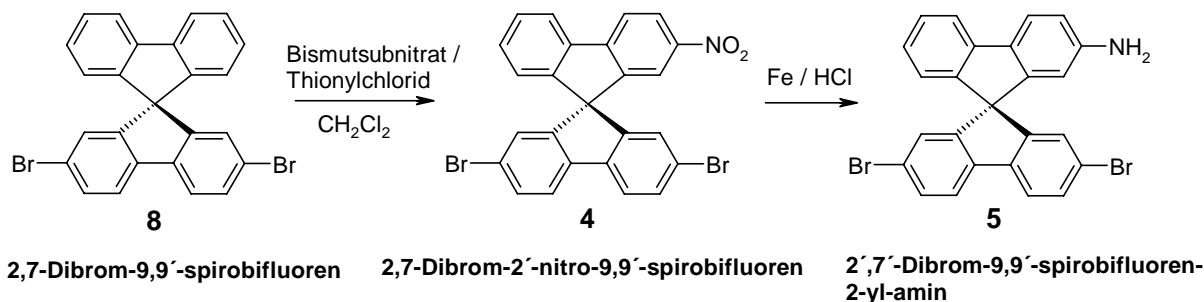


Abb. 46.      Synthese von 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**)

Die Reduktion sollte mittels Fe/HCl-Methode durchgeführt werden, da bei Verwendung von Pd/C und Hydrazinhydrat eine weitere Verbindung als Nebenprodukt auftreten kann, welche nahezu gleiches Laufverhalten wie die gewünschte Verbindung zeigt. Vermutlich handelt es sich um ein Dimer, welches durch eine intermolekulare palladiumkatalysierte Kupplung (analog der Hartwig-Buchwald-Reaktion) gebildet wird. Es ist nur schwer von der gewünschten Verbindung abtrennbar.

### 3.3.3 Synthese von 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**10**)

Als Edukte für die Synthese des 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**10**) werden 2',7'-Dibrom-2-nitro-9,9'-spirobifluoren (**4**) und 9,9'-Spirobifluoren-2-ylboronsäure (Herstellung gemäß [6]) eingesetzt. Mittels Suzuki-Reaktion werden die beiden Edukte zu 2-Nitro-2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**9**) umgesetzt. Die Suzuki-Kupplung wurde sowohl mit dem gebräuchlichen Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Katalysator als auch mit dem sterisch anspruchsvolleren Tri-*tert.*-butylphosphin in Kombination mit Palladium(II)-acetat durchgeführt. Bei der letzteren Kombination wurde bei nahezu identischer Produktverteilung eine beachtliche Verkürzung der Reaktionszeit (4 h statt 49 h) erzielt. Nach säulenchromatischer Aufarbeitung konnte das saubere Produkt in einer Ausbeute von 74 % erhalten werden. Die Reduktion des 2-Nitro-2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**9**) zu 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**10**) gelang nur durch katalytische Hydrierung mit Pd/C und molekularem Wasserstoff in Dioxan (gemäß [141]). Andere Reduktionsmethoden wie Fe/HCl oder NaBH<sub>4</sub> und LiAlH<sub>4</sub> führten entweder nicht zum Produkt oder ergaben wie im Falle mit Pd/C und Hydrazinhydrat nur eine sehr geringe Ausbeute. Nach Reduktion und anschließender Säulenchromatographie konnte 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**10**) in 79 %iger Ausbeute erhalten werden.

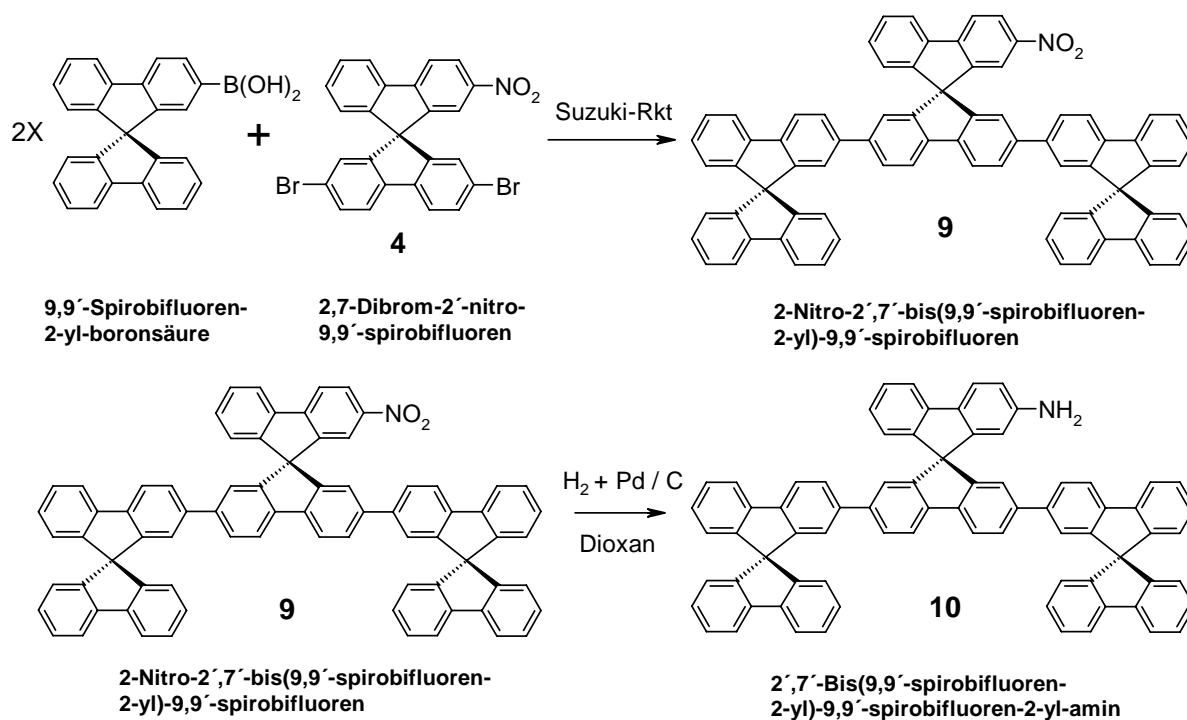


Abb. 47. Synthese von 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**10**)

Die Verbindung zeigt unter UV-Licht (Anregung bei 366 nm) eine intensiv blaue Fluoreszenz, wobei deren Lösung allerdings gegenüber Licht und Luft nicht sonderlich stabil ist.

Spirobifluorenverbindungen die in den 2,7 oder 2,2',7,7'-Positionen weitere Spirobifluoreinheiten tragen, besitzen sehr interessante morphologische und optische Eigenschaften. Beispielsweise zeigen das von Weissörtel et al. beschriebene 2,2',7,7'-Tetra(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren [6] sowie das von Wong et al. beschriebene 2,7-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren [160] hohe Glasübergangstemperaturen (273 °C resp. 237 °C), sie besitzen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung sowie im Festkörper und zeigen eine durch den Sexiphenylchromophor verursachte Absorption im UV-Bereich. Zusätzlich besitzt die von Wong et al. beschriebene Verbindung auch ambipolare Ladungstransporteigenschaften [161].

### 3.3.4 Synthese von 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7)

Eine wichtige Verbindung für die Synthese von donorfunktionalisierten Spiro-Perylen-carboximiden ist 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7). Hergestellt wird es aus 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren (4), welches zunächst in einer Hartwig-Buchwald-Reaktion mit Diphenylamin (gemäß [7,75]) zu 2-Nitro-2',7'-bis-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (6) umgesetzt wird (Ausbeute 98 %). Das erhaltene 2-Nitro-2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (6) wird mit Pd/C und Hydrazinhydrat (gemäß [154]) im Ultraschallbad zu 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7) reduziert. Die Ausbeute beträgt nach Säulenchromatographie 69 %. Die Synthesen und Aufarbeitungen verlaufen unkompliziert, so dass größere Mengen (> 15 g) an Substanz hergestellt wurden. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 48 dargestellt:

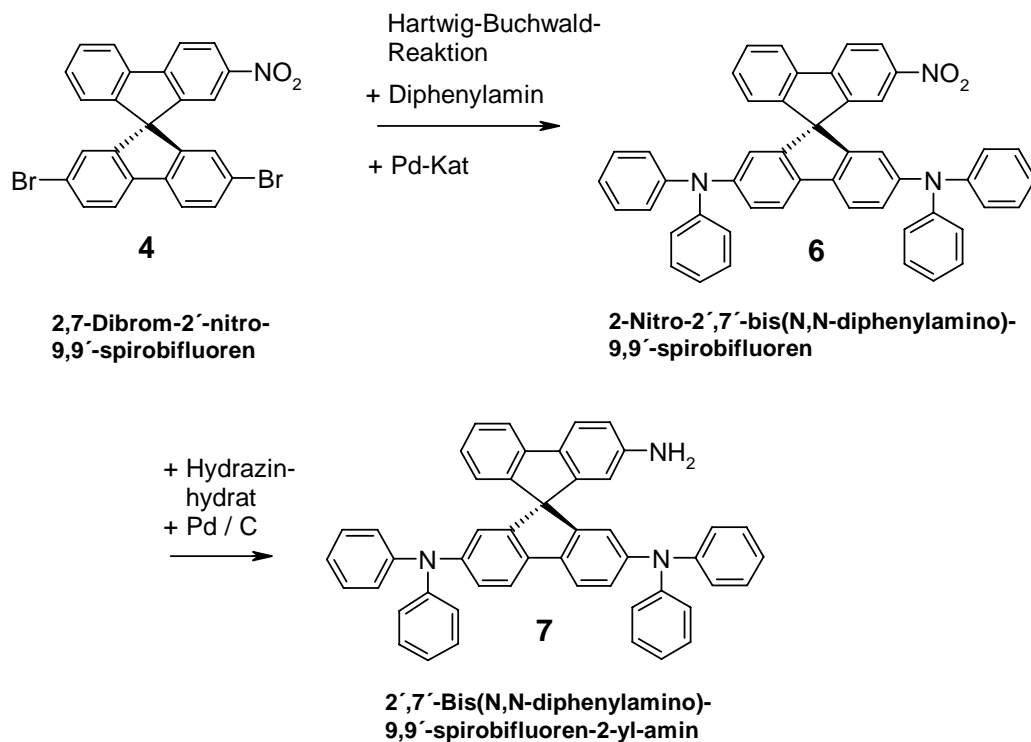


Abb. 48. Synthese von 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7)

Lösungen von 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7) fluoreszieren unter UV-Licht bei der Anregungswellenlänge von 366 nm intensiv blau; sie verfärben sich aber unter Licht- und Luftwirkung langsam gelb. Als Feststoff zeigt die Verbindung nur eine geringe Oxidationsempfindlichkeit, dennoch wurde sie vorsichtshalber unter Stickstoff aufbewahrt.

### 3.3.5 Synthese von 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (13)

7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (13) stellt eine Besonderheit unter den Spiroamin-Edukten dar, da bei seiner Synthese keine Nitrierungsreaktion angewandt wurde. Ausgangsverbindung ist 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (8), welches in einer Monokupplung mit Diphenylamin unter Hartwig-Buchwald-Bedingungen zu 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (11) umgesetzt wird. Es ist bereits in mehreren Publikationen über eine halbseitige Kupplung an dihalogenierten Fluorenverbindungen [73,162-164] berichtet worden, allerdings fallen die hier berichteten Ausbeuten recht unterschiedlich aus (23-90 %).



Die Umsetzung von 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**8**) wurde analog [162] durchgeführt. Als Katalysatorsystem wurde Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und Bis(diphenylphosphin)ferrocen eingesetzt. Bei weiteren, leicht veränderten Ansätzen stellte sich heraus, dass das Katalysatorsystem, die Menge an verwendetem Lösungsmittel und das Molverhältnis der Edukte einen erheblichen Einfluss auf das Verhältnis der Kupplungsprodukte (einfach oder zweifach gekuppeltes Produkt) haben und somit nicht ohne weiteres variiert werden dürfen. Bei der Reaktion wird auch stets zweifach gekuppeltes Produkt sowie nicht umgesetztes Edukt erhalten, welche anschließend von dem gewünschten Produkt abgetrennt werden müssen. Aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen gelingt eine Trennung nur durch Säulenchromatographie mit Hexan. Es stellte sich heraus, dass warmes Cyclohexan eine gleich große Trennwirkung wie Hexan besitzt, aber es hat den Vorteil, dass sich darin viel mehr Rohprodukt lösen lässt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (**11**) in 52 %iger Ausbeute. Die Verbindung fluoresziert in Lösung unter UV-Licht blau. Der Feststoff wurde vorsichtshalber unter Stickstoff und Lichtausschluss gelagert.

Durch palladiumkatalysierte Aminierung mit Benzophenonimin wurde 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (**11**) gemäß [165] zu 2-(N,N-Diphenylamino)-7-(diphenylmethylenimino)-9,9'-spirobifluoren (**12**) umgesetzt. Als Katalysator diente Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) mit BINAP als Ligand. Das zitronengelbe Produkt wurde nach Aufreinigung in einer Ausbeute von 93 % erhalten. Es ist weder licht- noch luftempfindlich und zeigt in THF und Dichlormethan eine ausgesprochen gute Löslichkeit.

Aus 2-(N,N-Diphenylamino)-7-(diphenylmethylenimino)-9,9'-spirobifluoren (**12**) kann durch Hydrolyse mit einer katalytischen Menge an HCl in THF 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**13**) erhalten werden (Ausbeute 94 %). Das Produkt ist extrem licht- und luftempfindlich und sollte nur mittels Schutzgasfritte getrocknet werden. Der komplette Syntheseweg ist in Abbildung 49 dargestellt:

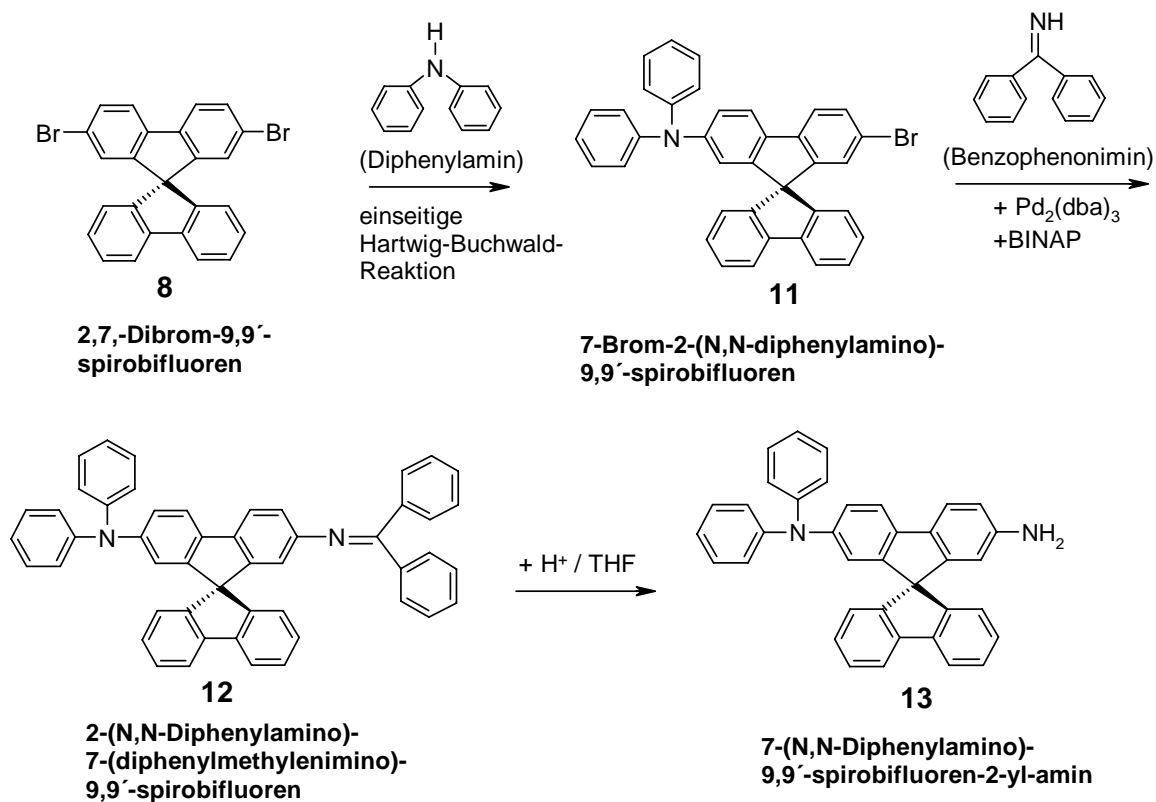


Abb. 49. Synthese von 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (13)

Über die palladiumkatalysierte Aminierung mit Benzophenonimin ist in zahlreichen Publikationen berichtet worden [73,166,167], darunter auch über die Aminierung an Perylen-carboximiden [99,168].

### 3.4 Synthese der Perylenanhydrid-Edukte

#### 3.4.1 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid

Das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid ist kommerziell erhältlich und wird technisch auf folgende Weise hergestellt [4]:

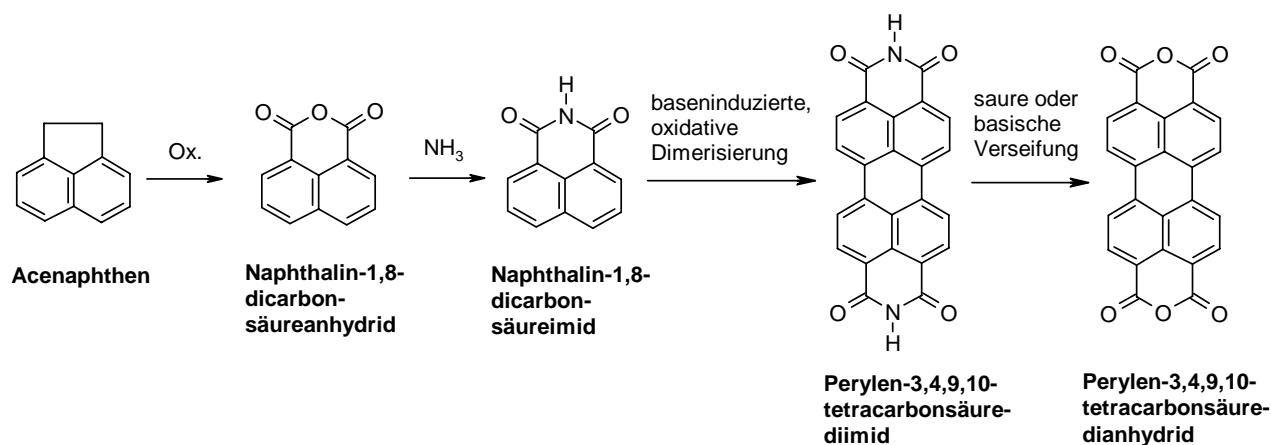


Abb. 50. Technische Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid

Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, sie lässt sich aber mit Laugen (NaOH oder KOH) oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung in die entsprechenden wasserlöslichen Salze überführen (wichtig für Abtrennung). Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid ist Ausgangsmaterial für die folgenden Perylenanhydrid-Edukte.

#### 3.4.2 Bay-substituierte Perylendianhydride

##### 3.4.2.1 1,6- & 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**39**)

Die Synthese von 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid ist in einem Patent der BASF-AG detailliert beschrieben [169]. Untersuchungen von Würthner et al. sowie Quante et al. haben jedoch gezeigt, dass das nach dem Patent erhaltene Produkt nicht isomerenrein vorliegt, sondern eine Mischung darstellt, die zu 76 % aus der 1,7-Dibromverbindung, zu 20 % aus der 1,6-Dibromverbindung und zu 4 % aus der 1,6,7-Tribromverbindung besteht [4,170]. Die Unterscheidung zwischen dem 1,6- und 1,7-Isomer gelingt anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahmen mit hoher Messfrequenz ( $> 400$  MHz).

In vielen Veröffentlichungen wird jedoch auf die Isomerenbildung nicht eingegangen. Eine Trennung der Isomere ist sehr aufwendig und gelingt nur anhand der löslicheren Diimide durch Säulenchromatographie und mehrfaches Umkristallisieren oder durch HPLC-Trennung. Zum Aufbau von bay-substituierten Spiro-Perylen-carboximiden wurde das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid gemäß dem BASF-Patent [169] bromiert. Das synthetisierte bromierte Produkt bestand somit hauptsächlich aus einer Mischung aus 1,6- & 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**39**). Die Dibromierung führt im Perylen-gerüst zu einem Verdrillungswinkel der Naphthyleinheiten von  $\sim 20^\circ$  [171].

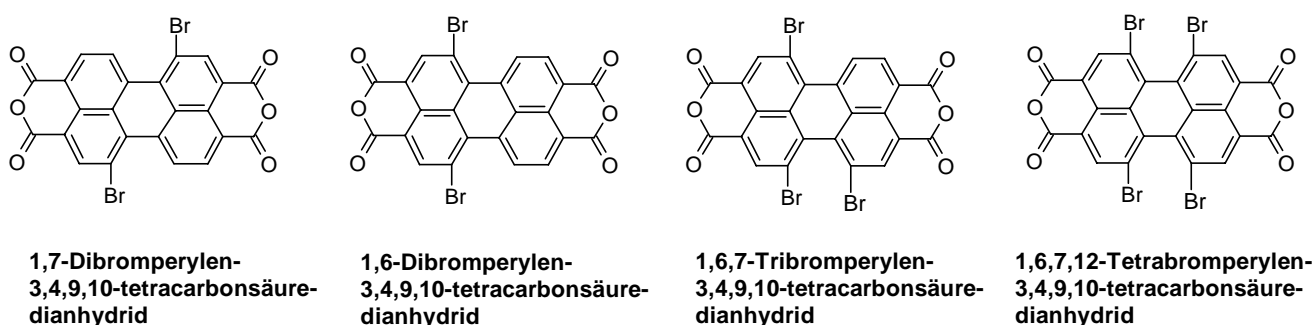


Abb. 51. Haupt- und Nebenprodukte, die bei der Bromierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid entstehen

Ausser den Synthesen von 1,6- & 1,7-Dibrom- und der 1,6,7-Tribromverbindung ist auch eine effiziente Darstellung der 1,6,7,12-Tetrabromverbindung beschrieben worden [172]. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei gegenüber dem BASF-Patent drastisch verändert (höhere Temperatur, längere Reaktionszeit und Bromüberschuss). Die Ausbeute an 1,6,7,12-Tetrabromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid betrug nach fünftägiger Reaktionszeit in kochender, konzentrierter Schwefelsäure 96 %. Nach Umsetzung mit einem Alkylamin zum entsprechenden Diimid und anschließender Säulenchromatographie zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  nur ein Singulett im aromatischen Bereich, was als Beweis für das Vorliegen der reinen 1,6,7,12-Tetrabromverbindung zu werten ist. 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid ist ebenfalls bekannt, die Synthese in einem Patent der BASF-AG beschrieben [173]. Ausgangsverbindung für die technische Synthese ist Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, das mit Chlor in Gegenwart von Iodbenzol als Katalysator in 100 %iger Schwefelsäure durch elektrophile aromatische Substitution zu 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid umgesetzt wird. Der Verdrillungswinkel zwischen den Naphthyleinheiten beträgt bei der Tetrachlorverbindung  $\sim 31^\circ$  [171].

Die bay-halogenierten Brom- und Chlorverbindungen zeigen gegenüber den nicht bay-substituierten Verbindungen eine bessere Löslichkeit und kurze Retentionszeiten, jedoch sind Form und Lage ihrer Absorptionsspektren nahezu identisch. Die bromierten Verbindungen sind aus chemischer Sicht wertvoller, da sie ein größeres Reaktionsspektrum bieten.

### 3.4.2.2 1,6- & 1,7-Bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**35**)

Sperrige Phenoxygruppen in den bay-Positionen des Perylengerüsts führen in der Regel zu einer beträchtlichen Löslichkeitssteigerung der entsprechenden Verbindung, wobei die Anzahl und der Raumbedarf der Phenoxygruppen von Bedeutung sind [4]. Die Einführung der Phenoxygruppe erfolgt durch eine nukleophile Substitution des Halogenatoms bay-substituierter bromierter- oder chlorierter Perylendianhydride. Die Synthese von 1,6- & 1,7-Bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**35**) erfolgt analog der Vorschrift von Wasielewski [174]. Zur Einführung sperriger *tert.*-Butylphenyloxygruppen werden 1,6- & 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**39**) mit 4-*tert.*-Butylphenol in Gegenwart von CsCO<sub>3</sub> in DMF gekocht. Das Produkt wird in 85 %iger Ausbeute erhalten.

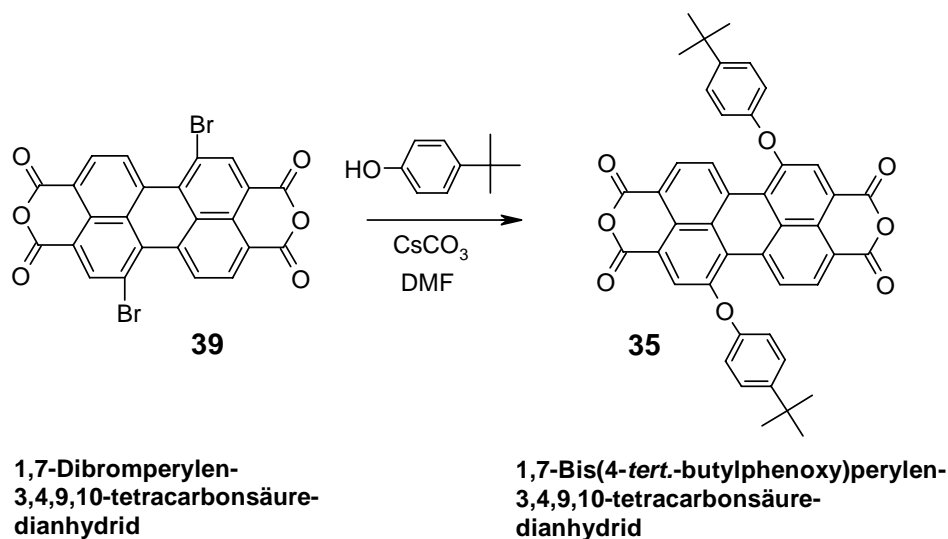


Abb. 52. Synthese von 1,7-Bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**35**) (1,6-Isomer ist nicht dargestellt)

Die phoxysubstituierten Verbindungen zeigen im Vergleich mit nicht bay-substituierten Verbindungen in ihren UV/Vis-Spektren eine bathochrome Verschiebung der Absorption des Perylenchromophors, was auf eine Anhebung der HOMO-Lage desselben schließen läßt.

Außerdem tritt ein Verlust der Schwingungsfeinstruktur auf. Die Verdrillung der Naphthylhälften beträgt  $\sim 15^\circ$  [4]. Eine bessere Löslichkeit könnte durch Verwendung von 3,5-Di-*tert.*-butylphenol oder 4-*tert.*-Octylphenol erreicht werden, allerdings besteht dann die Möglichkeit, dass der höhere Alkylanteil zu einer Senkung der Glasübergangstemperatur der Verbindungen führt.

### 3.4.3 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide können mit einem von Langhals et al. beschriebenen Verfahren hergestellt werden [175,176]. Ausgangsverbindung für die Synthese ist das entsprechende symmetrisch substituierte Perylendiimid ( $R^1 = R^2$ ), bei dem mit KOH in *tert.*-Butanol selektiv eine Imidgruppe verseift und durch Ansäuern in die gewünschte Verbindung übergeführt wird. Die Schwierigkeiten bei dem Verfahren liegen in der Festsetzung des idealen Zeitpunkts, die Reaktion abubrechen. Bei einer zu langen Reaktionszeit werden einerseits zu viele Nebenprodukte erhalten, andererseits erfolgt die Verseifung bis zum Dianhydrid, was eine verhältnismäßig komplizierte Aufreinigung und zu geringe Ausbeuten zur Folge hat. Da sich aber aus den 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imiden in hoher Reinheit und Ausbeute unsymmetrisch substituierte Perylendiimide ( $R^1 \neq R^2$ ) herstellen lassen, welche funktional hochinteressante Moleküle darstellen, wurden N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) und N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**) gemäß der Verseifungsmethode von Langhals [175,176] hergestellt.

#### 3.4.3.1 N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**)

Die Synthese von N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) ist in [175] explizit beschrieben. Das für die Reaktion benötigte N,N'-Bis-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**27**) wurde gemäß Vorschrift [5] hergestellt. Diimid **27** ist sehr gut löslich und durch Säulenchromatographie einfach aufzureinigen. Es zeigt eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute in Toluol und Dichlormethan und wurde als Referenzsubstanz für die Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute der Spiro-Perylencarboximide verwendet (siehe Experimenteller Teil).

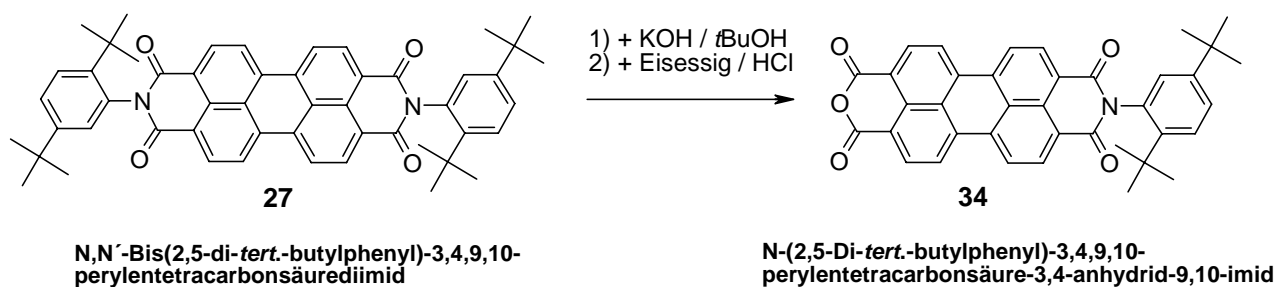


Abb. 53. Synthese von N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**)

Die Abtrennung von N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) ist mit einem größeren Aufwand verbunden, da sich Edukt und Produkt nicht allzu stark in ihrem Laufverhalten auf Kieselgel unterscheiden und der Löslichkeitsunterschied zwischen ihnen für eine gute Trennung nicht ausreichend ist. Gemäß der Vorschrift erfolgte die Trennung mittels einer wässrigen, 10 %igen Triethylaminlösung, in der sich nur das Produkt löst; allerdings sind große Volumina an Lösungsmittel zur Reinigung notwendig. Das gewünschte N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) konnte auf diese Weise in 16 %iger Ausbeute erhalten werden (Literaturausbeute: 18 %).

Die zu Vergleichszwecken ebenfalls durchgeführte halbseitige Verseifung des kostengünstigeren N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid ergab in 15 %iger Ausbeute das entsprechende Anhydrid-Imid, wobei allerdings die Isolierung des Produkts viel einfacher war (einfaches Batch-Säulen mit Isopropanol und nachspülen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Nachteilig jedoch ist, dass N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid nicht so gut löslich ist wie N,N'-Bis(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**27**).

3.4.3.2 N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**)

Bei N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**) handelt es sich um eine neue Verbindung, die aus dem bekannten N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**28**) [177] analog der Vorschrift nach Langhals [175] halbseitig verseift wurde.

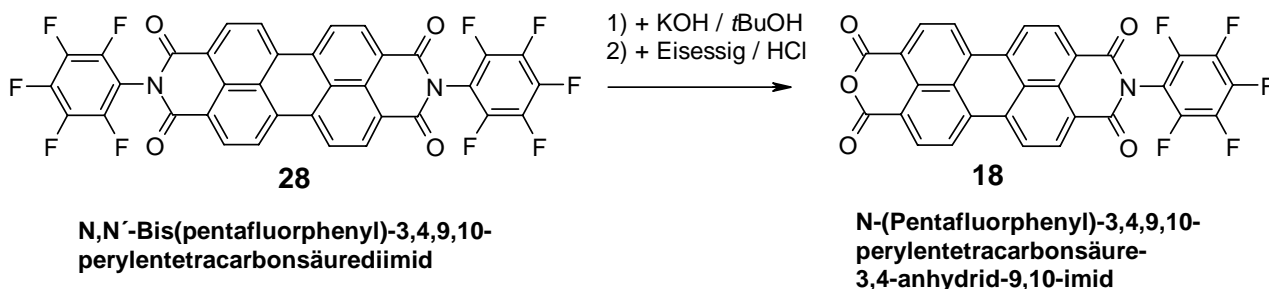


Abb. 54. Synthese von N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**)

Die Trennung von N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**28**) und N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**) läßt sich mit Toluol anstatt mit wässriger 10 %iger Triethylaminlösung durchführen. Die relativ einfache Trennung gelingt, da sich die beiden Verbindungen recht stark in ihrer Löslichkeit in kaltem Toluol unterscheiden. In siedendem Toluol lösen sich sowohl das Diimid als auch das Anhydrid-Imid recht gut. Läßt man eine heiße toluolische Lösung der Reaktionsmischung langsam erkalten, so fällt ausschließlich das N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**) aus und kann abfiltriert werden. Die Ausbeute betrug 21 %.

Aus den beiden Anhydrid-Imiden **18** und **34** (s. S. 76) sollten sich unsymmetrisch substituierte donorfunktionalisierte Spiro-Perylen-carboximide synthetisieren lassen, welche leicht löslich, thermisch hoch stabil und sublimierbar sein sollten. Desweiteren ist mit hohen Glasübergangstemperaturen der Verbindungen zu rechnen. Diese Annahme läßt sich aus den physikalischen Eigenschaften der symmetrischen Perylendiimide **27** und **28** (leicht löslich, thermisch hoch stabil und sublimierbar), den Spiroverbindungen **1** und Spiro-TAD (leicht löslich, hohe Glasübergangstemperaturen und sublimierbar) sowie anderen unsymmetrisch substituierten Perylendiimiden herleiten.



Daneben stellt das Pentafluorphenyl mit seinen polarisierten C-F-Bindungen einen stark elektronenziehenden Substituenten dar, der einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Perylendiimid-Chromophors erwarten lässt. Zudem zeigen perfluorierte Verbindungen oft eine hohe chemische Resistenz, hydrophobe Eigenschaften und nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen [178].

Die Synthese von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imiden (mit R = aromatischer Substituent) aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und einem aromatischen Amin im stöchiometrischen Verhältnis (1:1) oder weniger, führt oft nicht zum Erfolg, da in den meisten Fällen bevorzugt das Diimid gebildet wird oder überhaupt keine Reaktion stattfindet. Ein einziges Gegenbeispiel (allerdings mit einem bay-substituierten Perylendianhydrid) wird in der Publikation von Rybtchinski et al. beschrieben, der 1,7-(3',5'-Di-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid mit N,N-Diethyl-p-phenylendiamin in Pyridin umsetzt und das entsprechende Anhydrid-Imid in einer Ausbeute von 35 % erhält [61].

Die Synthese unsymmetrisch substituierter Perylendiimide ( $R^1 \neq R^2$ ) unter Verwendung einer Mischung von zwei verschiedenen aromatischen Aminen und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid im stöchiometrischen Verhältnis (1:1:1) führt meistens ebenfalls zu keinem Erfolg, da oft ein Produktgemisch aus nur schwer trennbaren symmetrischen und unsymmetrischen Perylendiimiden erhalten wird [175].

#### 3.4.4 Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (40)

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) kann nach einer Vorschrift von Langhals et al. hergestellt werden [179]. Eine leichte Modifikation der Synthese und Aufarbeitung ist bei Tomizaki et al. beschrieben [180]. Ausgangsverbindung für die Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) ist Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, das zusammen mit 2,5-Di-*tert.*-butylanilin, Wasser, Zinkacetat und Imidazol 23 h bei 190 °C in einem Druckreaktor erhitzt wird. Dabei bildet sich unter einseitiger Decarboxylierung (Druckanstieg bis 20 bar) N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**32**) (Literaturausbeute: 50 %), das anschließend mit KOH in *tert.*-Butanol zum gewünschten Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) verseift wird (Literaturausbeute: 67 %).

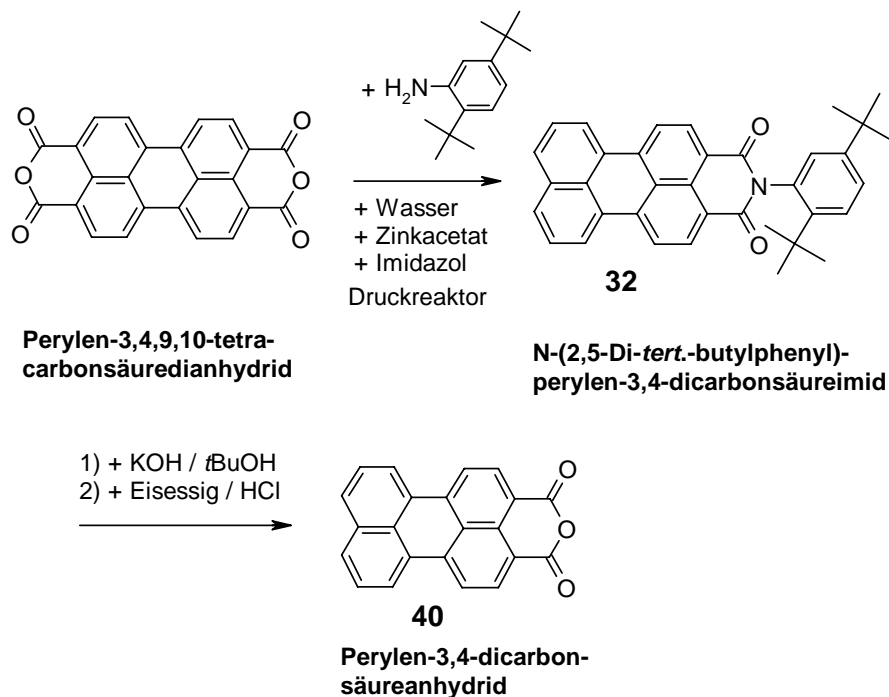


Abb. 55. Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**)

Die direkte Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid ist ebenfalls von Langhals et al. beschrieben [181], allerdings in geringerer Ausbeute (25 %). Die von mir erzielte Ausbeute betrug für N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**32**) 41 %. Das zu Vergleichszwecken hergestellte N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid konnte in einer Ausbeute von 36 % erhalten werden. Die anschließende Verseifung von N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**32**) zu Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) gemäß der Vorschrift von Langhals et al. ergab nur eine sehr geringe Ausbeute (14 %). Daher wurde die Verseifungsreaktion nach der Vorschrift von Tomizaki et al. durchgeführt. Durch Variation der Reaktionszeit sowie der Aufarbeitung konnte eine Ausbeute von 77 % erzielt werden. Auch die direkte Herstellung aus dem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid gemäß Langhals wurde getestet, es konnte jedoch keine Umsetzung beobachtet werden.

N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**32**) zeigt sowohl in Lösung als auch als Feststoff eine sehr starke Fluoreszenz. Die Lösung in DMF besitzt eine zwanzigmal höhere Photostabilität als diejenige von N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**27**) [179].

### 3.5 Synthese der Zielverbindungen

Anmerkung: Alle folgenden Synthesen haben eine Kondensationsreaktion zur Grundlage. Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Durchführung der Reaktion analog zur Literatur [5]. Die Details der jeweiligen Synthese sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

#### 3.5.1 Verbindungen aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin

##### 3.5.1.1 N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**23**)

N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**23**) wird aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) und Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) hergestellt.

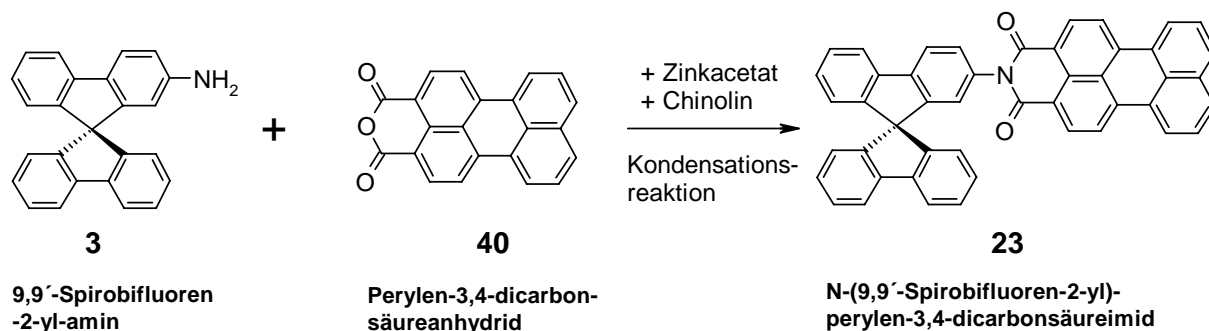


Abb. 56. Synthese von N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**23**)

Die Verbindung zeigt sowohl in Lösung als auch als Festkörper eine sehr intensive Fluoreszenz (orange), sie ist jedoch schwer löslich. Es konnte daher in CDCl<sub>3</sub> nur das <sup>1</sup>H-NMR aufgenommen werden. Die Schwerlöslichkeit ist für die Aufreinigung von Vorteil, da überschüssiges 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) leicht löslich ist und nicht umgesetztes Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) mit 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in das wasserlösliche Dikalium-Salz übergeführt werden kann. Die Ausbeute betrug nach Aufreinigung 91 %.

### 3.5.1.2 N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**37**)

Das unsymmetrische N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**37**) wird aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) und dem N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) hergestellt.

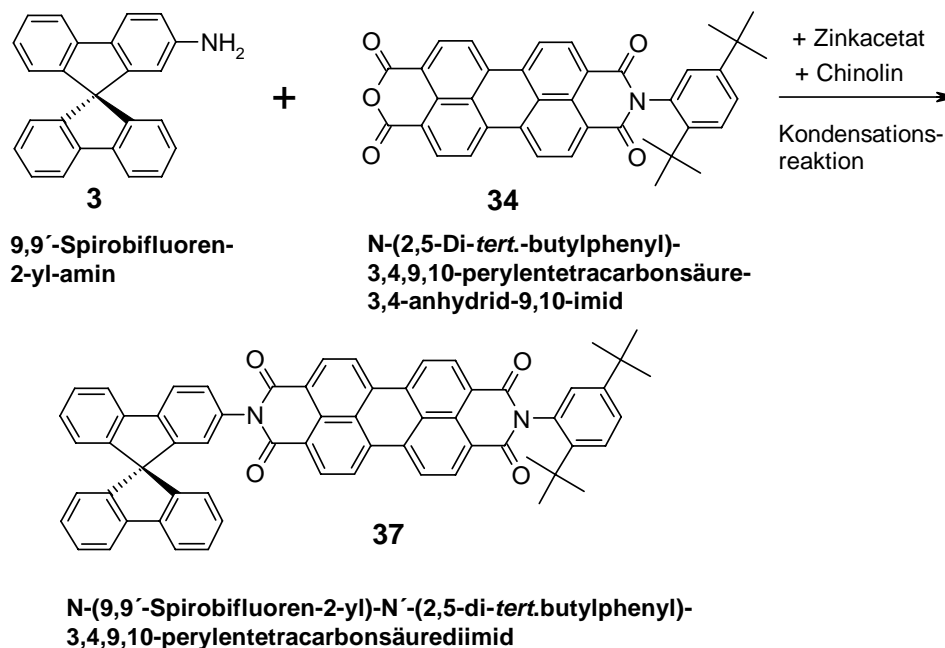


Abb. 57. Synthese von N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**37**)

Die Verbindung zeigt eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, die auf den 2,5-Di-*tert.*-butylphenyl-Substituenten und die Unsymmetrie des Moleküls zurückzuführen ist. Außerdem lassen sich amorphe Filme erzeugen, die nur eine geringe Kristallisationsneigung zeigen. Eine Fluoreszenz ist in Dichlormethan nur ganz schwach zu erkennen, dagegen ist sie in Toluol sehr intensiv. Das Produkt wurde nach Aufreinigung in einer Ausbeute von 79 % erhalten.

3.5.1.3 N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**14**)

Edukte für die Synthese des symmetrischen N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**14**) sind 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid.

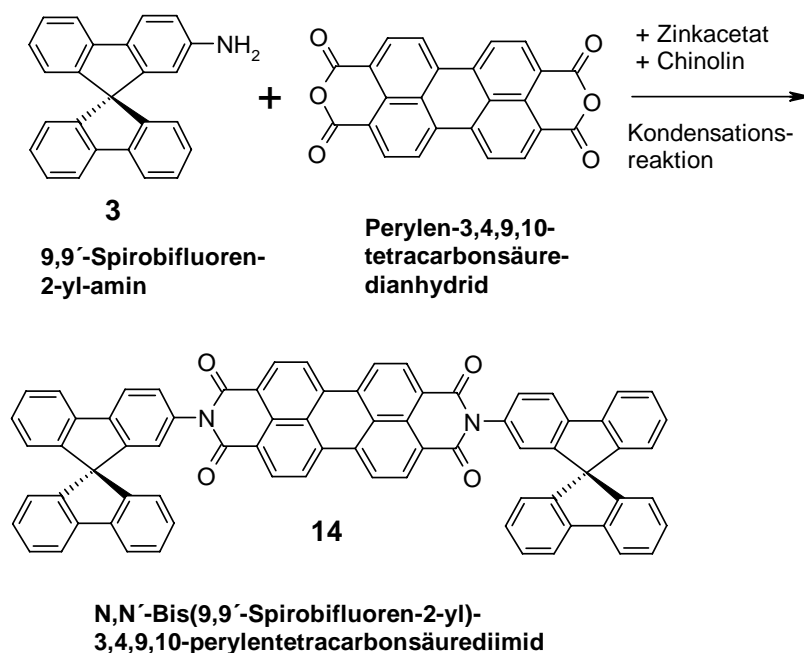


Abb. 58. Synthese von N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**14**)

Die Ausbeute der Reaktion betrug 68 %. N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**14**) zeigt ein recht ungewöhnliches Löslichkeitsverhalten. In der Hitze löst es sich in einigen Lösungsmitteln (Toluol, Chloroform, DMSO, THF, NMP) verhältnismäßig gut. Lässt man die Lösungen abkühlen, so fällt die Substanz in Form von feinkristallinen Nadeln aus. Nur in Toluol konnte ein orangefarbenes Pulver erhalten werden. Um schöne Kristalle zu erhalten, wurde die Substanz in einer großen Menge Dichlormethan gelöst, dann aufkonzentriert und in ein großes Schnappdeckelgläschen gefüllt, dessen Deckel mit einer Nadel mehrfach perforiert und das Gläschen damit verschlossen wurde. Dann wurde es auf einen lauwarmen Heizpilz gestellt (ca. 50 °C) und das Dichlormethan langsam abgedampft. Nach mehreren Stunden konnten so rote Kristallnadeln erhalten werden.

Eine Aufreinigung in größeren Mengen durch Säulenchromatographie wird durch die Schwerlöslichkeit verhindert. N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**14**) zeigt eine mittelstarke rote Festkörperfluoreszenz. In Dichlormethan gelöst fluoresziert es nur schwach, in Toluol dagegen sehr intensiv. Die Verbindung lässt sich sehr gut aufdampfen und bildet einen stabilen amorphen Film.

#### 3.5.1.4 N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (**33**)

Zu Vergleichszwecken wurde auch N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (**33**) aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) und dem kommerziell erhältlichen Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid synthetisiert.

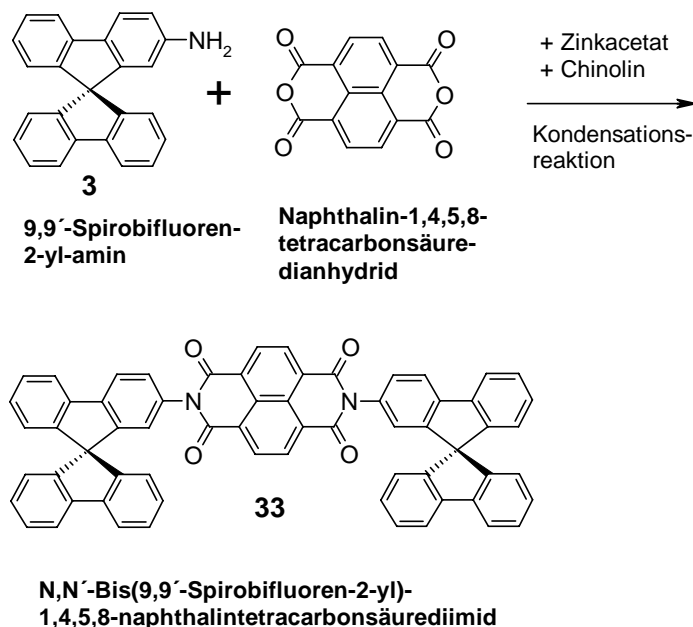


Abb. 59. Synthese von N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (**33**)

N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (**33**) ist eine gelbe Verbindung, welche in Dichlormethan und Toluol keine Fluoreszenz zeigt. **33** kann (wie Verbindung **14**) in Dichlormethan umkristallisiert werden. Sofern es zuvor in einem amorphen Zustand vorliegt, ist es sehr gut löslich, und es können stark übersättigte Lösungen hergestellt werden. Dagegen ist es nach Auskristallisieren schwerer löslich. Auch bei dieser Verbindung ist die Säulenchromatographie nicht gut zur Aufreinigung geeignet. Die Ausbeute betrug 62 %.

### 3.5.2 Verbindungen aus 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin

#### 3.5.2.1 N-(2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**36**)

Ein unsymmetrisch substituiertes, halogeniertes Spiro-Perylencarboximid stellt N-(2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**36**) dar. Es kann aus 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**) und N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) synthetisiert werden.

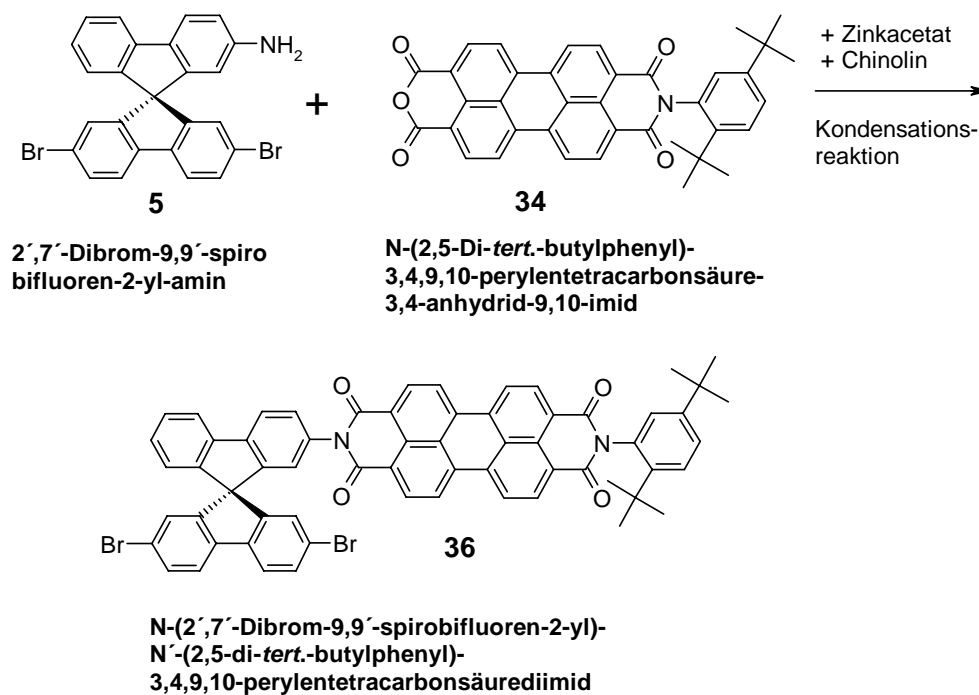


Abb. 60. Synthese von N-(2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**36**)

Das Produkt zeigt eine hohe Löslichkeit in Dichlormethan, Chloroform, THF, DMSO und Toluol. Zudem ist es ein guter Glasbildner, welcher eine rote Festkörperfluoreszenz zeigt. In Dichlormethan gelöst fluoresziert es mittelstark, dagegen in Toluol sehr intensiv. Für die Isolierung ist die Reinheit des N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) von entscheidender Bedeutung. Verunreinigungen von N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**27**), welche aus der

Anhydrid-Imid-Synthese stammen können, lassen sich aufgrund des gleichen Laufverhaltens auf Kieselgel nur mit großem Aufwand von der Zielverbindung abtrennen. N-(2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**36**) wurde in einer Ausbeute von 78 % erhalten.

### 3.5.2.2 N,N'-Bis(2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**15**)

Ein symmetrisches, halogeniertes Spiro-Perylencarboximid stellt N,N'-Bis(2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**15**) dar. Es kann aus 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid synthetisiert werden.

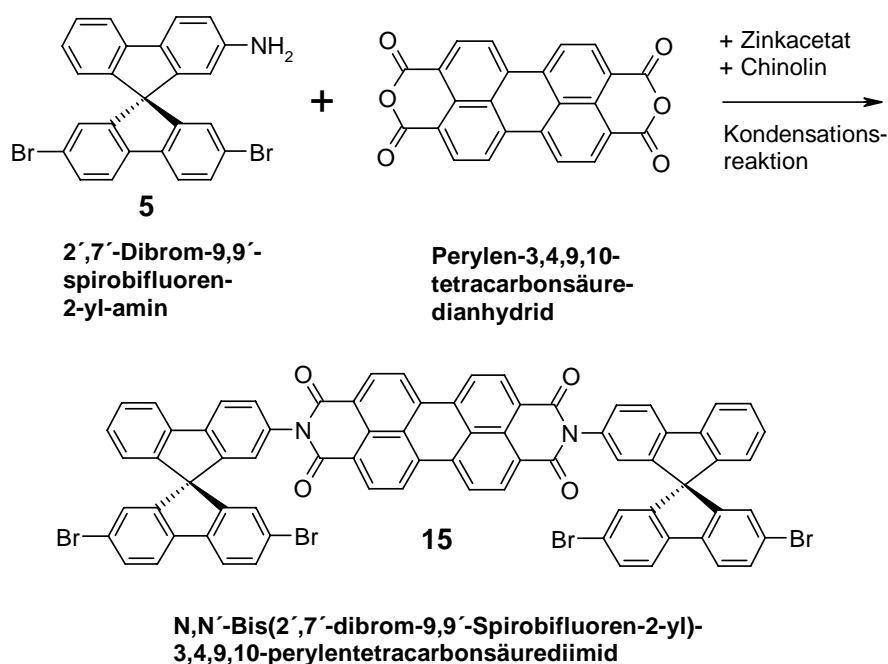


Abb. 61. Synthese von N,N'-Bis(2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**15**)

Die Schwerlöslichkeit des Produktes in gängigen Lösungsmitteln hilft bei der Aufreinigung. Es kann in heißem NMP gelöst werden und fällt in der Kälte wieder aus. Restliche Spuren an 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**) bleiben in Lösung. Die Abtrennung des nicht umgesetzten Dianhydrids erfolgt über die Bildung des wasserlöslichen Tetrakaliumsalzes mit 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. Die in Dichlormethan gelöste Verbindung (**15**) zeigt nur schwache





Die Verbindung ist bei Raumtemperatur in Chlorbenzol und NMP löslich. Toluol und DMSO lösen es in der Hitze, dagegen ist es in Dichlormethan und Chloroform nahezu unlöslich. Erstaunlicherweise kann es in einer Mischung aus Chlorbenzol/THF (97,5/2,5) relativ gut säulenchromatographisch aufgearbeitet werden. Die Fluoreszenz ist sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol sehr gering. Die Verbindung zeigt, insofern sie in einem amorphen Zustand vorliegt, eine viel höhere Löslichkeit. Diese Tatsache wurde für die Messungen der Absorption und Emission sowie bei der CV-Messung ausgenutzt. Die drei verknüpften Spirobifluorenhälften bilden ein neues Chromophor („Sexiphenylchromophor“), der eine intensive und breite Absorptionsbande im Bereich zwischen 300-400 nm zeigt.

### 3.5.4 Verbindungen aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin

#### 3.5.4.1 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]perylene-3,4-dicarbonsäureimid (20)

Das donorfunktionalisierte N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]perylene-3,4-dicarbonsäureimid (20) wird aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7) und Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (40) in einer Ausbeute von 86 % erhalten.

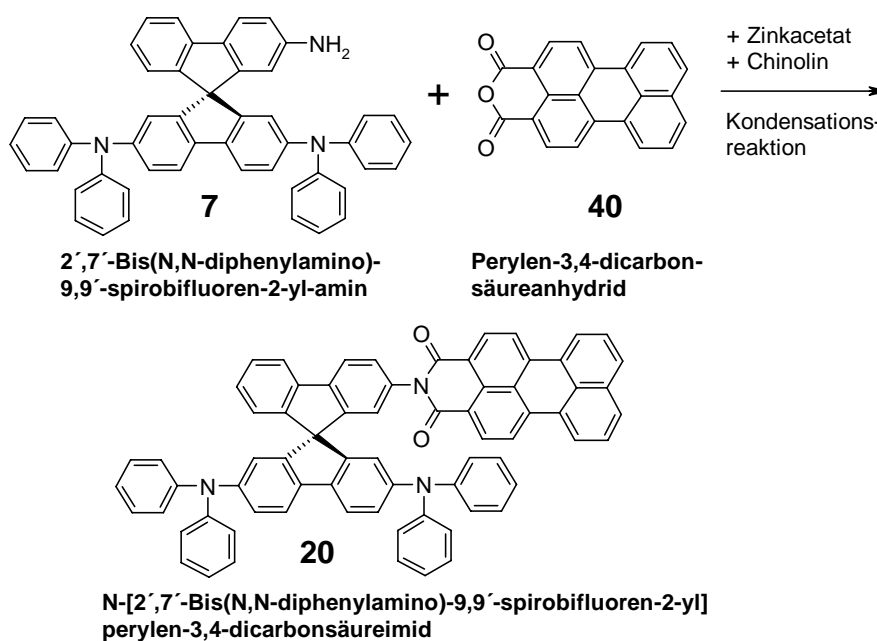


Abb. 63. Synthese von N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (20)

Die Verbindung ist in Toluol, Dioxan und THF sehr gut löslich, in Dichlormethan und Chloroform gut löslich und in Ether und Acetonitril unlöslich. Die Unlöslichkeit des Produkts in Acetonitril kann für die Isolierung genutzt werden, da sich das Amin-Edukt (**7**) außerordentlich gut in Acetonitril löst. Das N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**20**) ist ein orangefarbenes Pulver, welches sich gut aufdampfen läßt und sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol keine Fluoreszenz zeigt.

### 3.5.4.2 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**22**)

Die hohe löslichkeitssteigernde Wirkung von 2,5-Di-*tert.*-butylphenyl-Substituenten war Anlaß für die Synthese des unsymmetrischen, donorfunktionalisierten N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**22**). Es kann aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**) hergestellt werden.

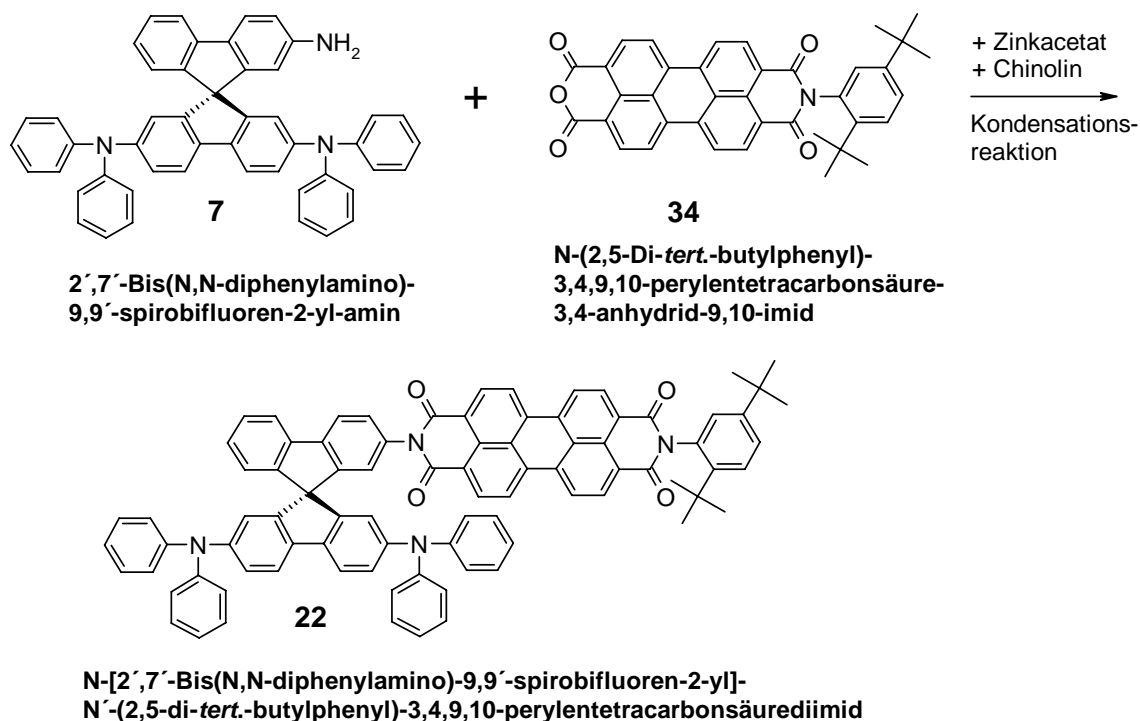
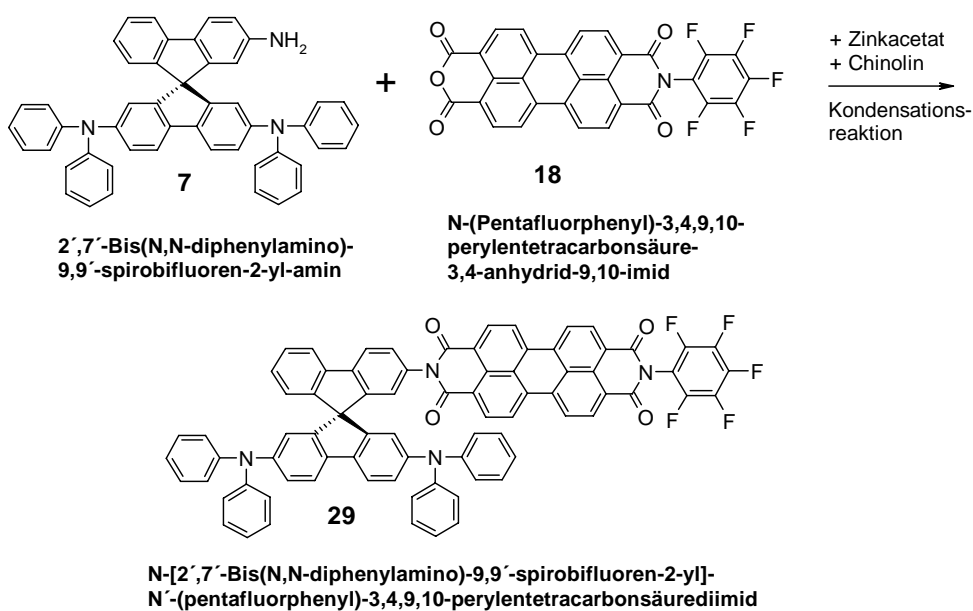


Abb. 64. Synthese von N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**22**)

Für die Reaktion ist die Reinheit des verwendeten Anhydrid-Imids (**34**) sehr wichtig. Noch von dem Edukt *N,N'*-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**27**) herrührende Rückstände, die in der bei der Synthese verwendeten Anhydrid-Imid-Verbindung enthalten sind, lassen sich nur schwer von Verbindung **22** abtrennen. *N*-[2',7'-Bis(*N,N*-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-*N'*-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**22**) läßt sich sehr gut aufdampfen und bildet amorphe Schichten, die nur eine geringe Kristallisationsneigung aufweisen. Es ist in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol sehr gut löslich, wenig löslich dagegen in Ether und unlöslich in Acetonitril, Ethanol und Hexan. Aufgrund seiner außerordentlich guten Löslichkeit kann es gut durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Es zeigt keine Fluoreszenz in DCM oder Toluol. Die Ausbeute betrug nach Aufreinigung 70 %.

#### 3.5.4.3 *N*-[2',7'-Bis(*N,N*-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-*N'*-(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**29**)

Das unsymmetrische, donorfunktionalisierte *N*-[2',7'-Bis(*N,N*-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-*N'*-(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**29**) wurde synthetisiert, um die Auswirkung des Pentafluorphenyl-Substituenten auf die Löslichkeit und die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindung untersuchen zu können. Edukte für die Reaktion sind 2',7'-Bis(*N,N*-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und *N*-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**).



Die Verbindung ist in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol sehr gut löslich, wenig löslich dagegen in Cyclohexan, Ether und Acetonitril. Unlöslich ist sie in Aceton, Methanol und Hexan. Sie kann gut durch Säulenchromatographie mit Toluol gereinigt werden. Spuren von N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**28**), welche aus der Anhydrid-Imid-Synthese stammen können, lassen sich aufgrund des unterschiedlichen Laufverhaltens in Toluol gut von dem Zielprodukt abtrennen. N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]N'-(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**29**) liegt nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einem glasartigen Zustand vor und weist nur eine geringe Kristallisationsneigung auf. Es konnte in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden und zeigt keine Fluoreszenz in DCM oder Toluol.

#### 3.5.4.4 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**16**)

Die Synthese des symmetrischen, donorfunktionalisierten N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**16**) erfolgt aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und Perylen-3,4,9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid.

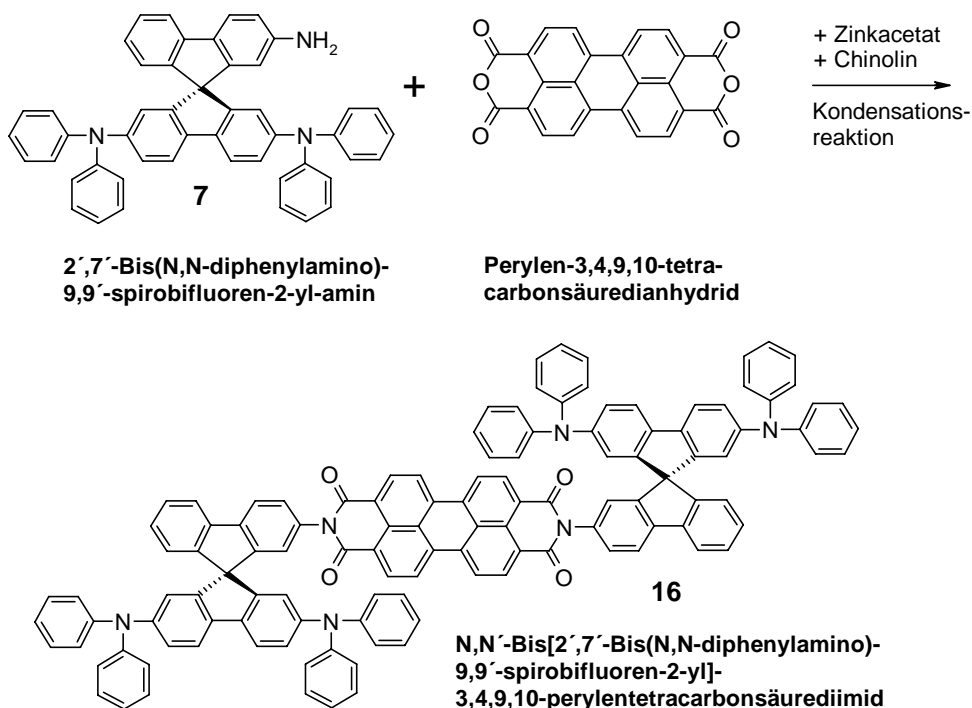


Abb. 66. Synthese von N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**16**)

Die auskristallisierte Verbindung ist in den meisten gängigen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich. Sie löst sich jedoch gut in heißem Chlorbenzol und Toluol und kann in Chlorbenzol umkristallisiert werden (kleine dunkelrote Kristalle). Heißes NMP, Dioxan und DMSO hingegen zersetzen die Verbindung. Eine chromatographische Trennung mittels Säule ist aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Die Verbindung ist nicht aufdampfbar und zeigt weder in DCM noch in Toluol Fluoreszenz. Die Ausbeute betrug 65 %.

### 3.5.4.5 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,6- & 1,7-bis-(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**24**)

Um bei dem symmetrischen, donorfunktionalisierten N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,6- & 1,7-bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**24**) die Löslichkeit zu steigern, wurden sperrige Phenoxygruppen in den bay-Positionen des Perylengrundkörpers angebracht. Die Synthese erfolgt aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und 1,6- & 1,7-bis-(4-*tert.*-butylphenoxy)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**35**).

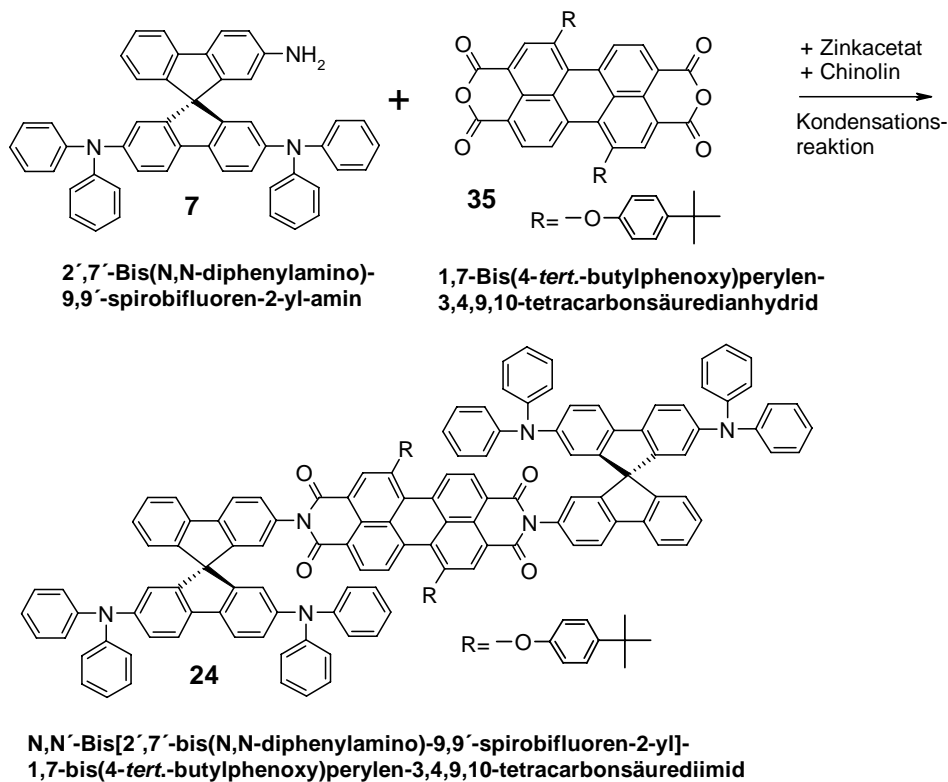


Abb. 67. Synthese von N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**24**) (1,6-Isomer ist nicht abgebildet)



Die Kondensationsreaktion wurde in Propionsäure ohne Zinkacetat bei 140 °C durchgeführt, da einerseits bei hohen Reaktionstemperaturen in Gegenwart von Zinkkatalysatoren Debromierungen auftreten können [182], und andererseits in einigen Vorschriften mit Propionsäure ohne Zinkacetat bereits erfolgreich bay-halogenierte symmetrische Perylen-diimide hergestellt wurden [183,184]. In einer Publikation von Müllen et al. [185] wird sogar die Synthese eines bay-halogenierten unsymmetrischen Perylendiimids mit Propionsäure beschrieben (ausgehend von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid; Ausbeute der Reaktion 30 %).

Die Aufreinigung des N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**31**) erweist sich als recht schwierig, da die drei möglichen, bei der Synthese gebildeten Diimide (2× sym. Diimid und 1× unsym. Diimid) nur schwer voneinander zu trennen sind. Die Reinigung von **31** gelingt mittels HPLC in zwei Läufen (s. Experimenteller Teil). Zusätzlich ist auch eine Isomerentrennung möglich, wobei das 1,7-Isomer vor dem 1,6-Isomer eluiert wird. Beide Isomere sind in Chloroform, THF, DCM, Dioxan, Aceton, Chlorbenzol und Toluol sehr gut löslich, nicht jedoch in Hexan. Das 1,7-Isomer bildet nach HPLC-Säulenelution und Einengen der Lösung eine stabile, amorphe Schicht, welche über Nacht nicht auskristallisiert. Die Ausbeute ist mit 5 % an reiner 1,7-Verbindung sehr gering.

Bei einem Parallelansatz in Chinolin ohne Zinkacetat bei 150 °C wurde bevorzugt symmetrisches N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**17**) gebildet. Die Ausbeute an N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**31**) war gegenüber dem Propionsäureansatz geringer (~ 3 %).



3.5.4.7 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**30**)

Palladiumkatalysiert lassen sich die beiden Bromsubstituenten in N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**31**) mittels Zinkcyanid in Dioxan in Gegenwart des Katalysatorsystems 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen/ Tris(dibenzylidenacetone)-dipalladium(0) gegen die Cyanogruppe austauschen, und man erhält N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**30**).

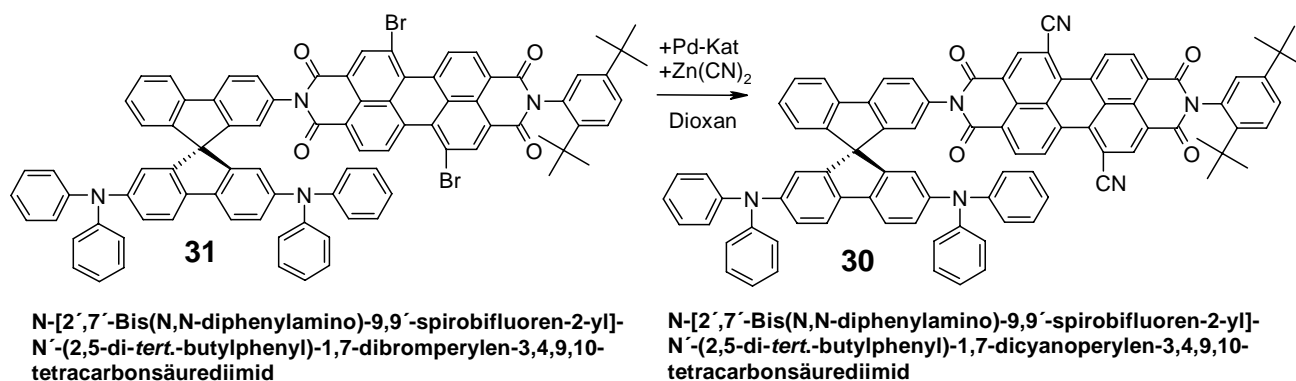


Abb. 69. Synthese von N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**30**)

Die Reaktion wurde gemäß der Vorschrift von Wasielewski et al. durchgeführt [186]. In der Publikation wird berichtet, dass die klassische Cyanierung mit CuCN in kochendem DMF zu einem hohen Anteil an debromiertem Edukt führt. Hingegen erhält man mit CuCN oder Zn(CN)<sub>2</sub> in Gegenwart eines Pd-Katalysators die Cyanoverbindungen in hoher Ausbeute. In einer weiteren Publikation wurden bay-cyanierete Perylenverbindungen, u.a. N,N'-Bis(cyclohexyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid als elektronenleitende Materialien für OFET-Anwendungen untersucht [187]. Die Verbindungen zeigen hohe Elektronenbeweglichkeiten, ein sehr niedriges Reduktionspotential sowie eine hohe Löslichkeit.

N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**30**) wurde in einer Ausbeute von 67 % erhalten. Es ist in Chloroform, THF, DCM, Dioxan und Toluol sehr gut löslich, dagegen unlöslich in Methanol und Hexan. Es bildet nach Säulenelution und Einengen der Lösung eine amorphe Schicht, welche über Nacht nicht kristallin wird.

### 3.5.4.8 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**17**)

Das in den bay-Positionen bromierte, symmetrische, donorfunktionalisierte N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**17**) ist gegenüber der entsprechenden unsymmetrischen Verbindung sehr einfach und in hoher Ausbeute aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und 1,6- & 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**39**) herstellbar. Damit keine Debromierung auftritt, wird die Reaktion ohne Zinkacetat in Chinolin bei 150 °C durchgeführt.

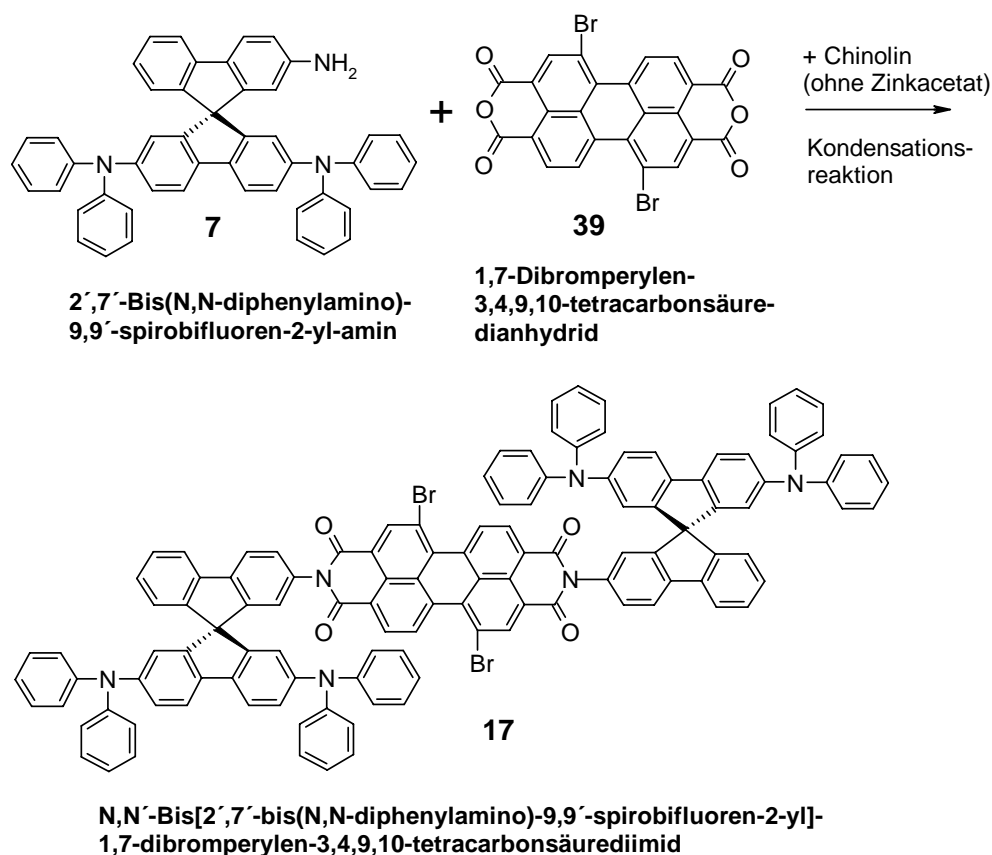


Abb. 70. Synthese von N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**17**)  
(1,6-Isomer ist nicht abgebildet)

Die Löslichkeit von **17** ist gegenüber der nicht bromierten Verbindung **16** deutlich erhöht und stark davon abhängig, ob sie amorph oder kristallin vorliegt. Besonders in THF und Chloroform ist sie gut löslich. In DCM neigt sie dazu, bei höheren Konzentrationen

auszufallen. Die Verbindung läuft auf Kieselgel in 100 % DCM recht schnell, was typisch für bay-substituierte Verbindungen ist. Die Ausbeute betrug 61 %. Mittels HPLC (Laufmittel 100 % Dichlormethan) kann eine analytisch isomerenreine Probe erhalten werden, wobei das 1,7-Dibromisomer vor dem 1,6-Dibromisomer eluiert wird.

### 3.5.4.9 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**26**)

Zur Herstellung des symmetrischen, donorfunktionalisierten N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**26**) dient N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,6-&1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**17**), welches durch palladiumkatalysierte Cyanierung mit Zinkcyanid in Gegenwart von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen und Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) in Dioxan zu den entsprechenden Cyanoprodukten umgesetzt werden kann.

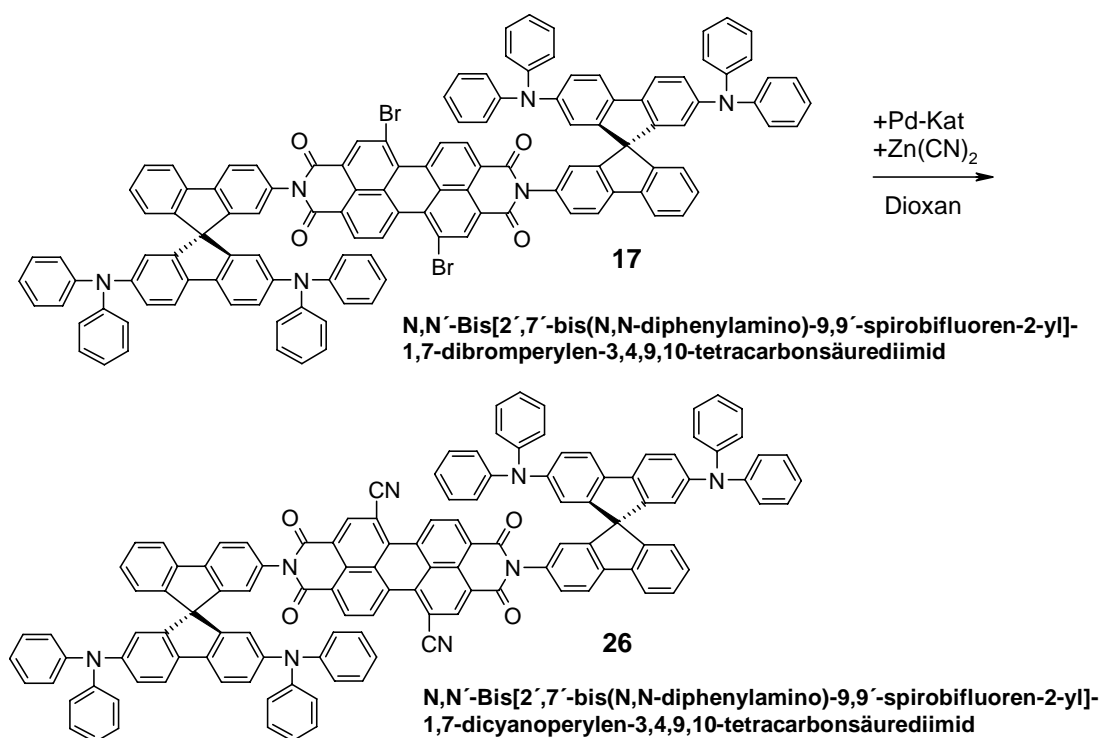


Abb. 71. Synthese von N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**26**) (1,6-Isomer ist nicht abgebildet)

N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**26**) besitzt eine außergewöhnlich hohe Löslichkeit, welche die des bromierten Edukts (**17**) übertrifft. Es ist in Chloroform, THF, DCM, Dioxan, Toluol gut löslich, schlecht löslich in Essigester und Aceton und unlöslich in Ethanol, Isopropanol, Hexan und kaltem Cyclohexan. Mittels HPLC (Laufmittel 100 % DCM) kann eine Isomerentrennung erreicht werden, wobei das 1,7- Isomer vor dem 1,6-Isomer eluiert wird. Die Verbindung bildet nach HPLC-Säulenelution und schnellem Einrotieren zur Trockene eine amorphe Schicht, welche aber über Nacht kristallin wird. Die auskristallisierte Verbindung läßt sich jedoch wieder gut lösen. Die Ausbeute an reinem 1,7-Isomer betrug 72 %.

#### 3.5.4.10 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**19**)

N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**19**) wurde als Sensibilisierungsfarbstoff für die Grätzelzelle synthetisiert. Da Anhydrid-Imide normalerweise eine geringere Löslichkeit als die entsprechenden Diimide besitzen, wurden die bay-Positionen mit den stark löslichkeitsvermittelnden Phenoxygruppen substituiert, die die Löslichkeit und Aufreinigung der Verbindung sicherstellen. Die Synthese von N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**19**) wurde gemäß der Vorschrift von Rybtchinski et al. durchgeführt, in der die Synthese eines Anhydrid-Imids aus 1,7-(3',5'-Di-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und N,N-Diethyl-p-phenylendiamin in Pyridin in 35 % Ausbeute beschrieben wurde [61].

Edukte für die Synthese von N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis-(4-*tert.*-butyl-phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**19**) sind 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und 1,6- & 1,7-Bis-(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**35**).

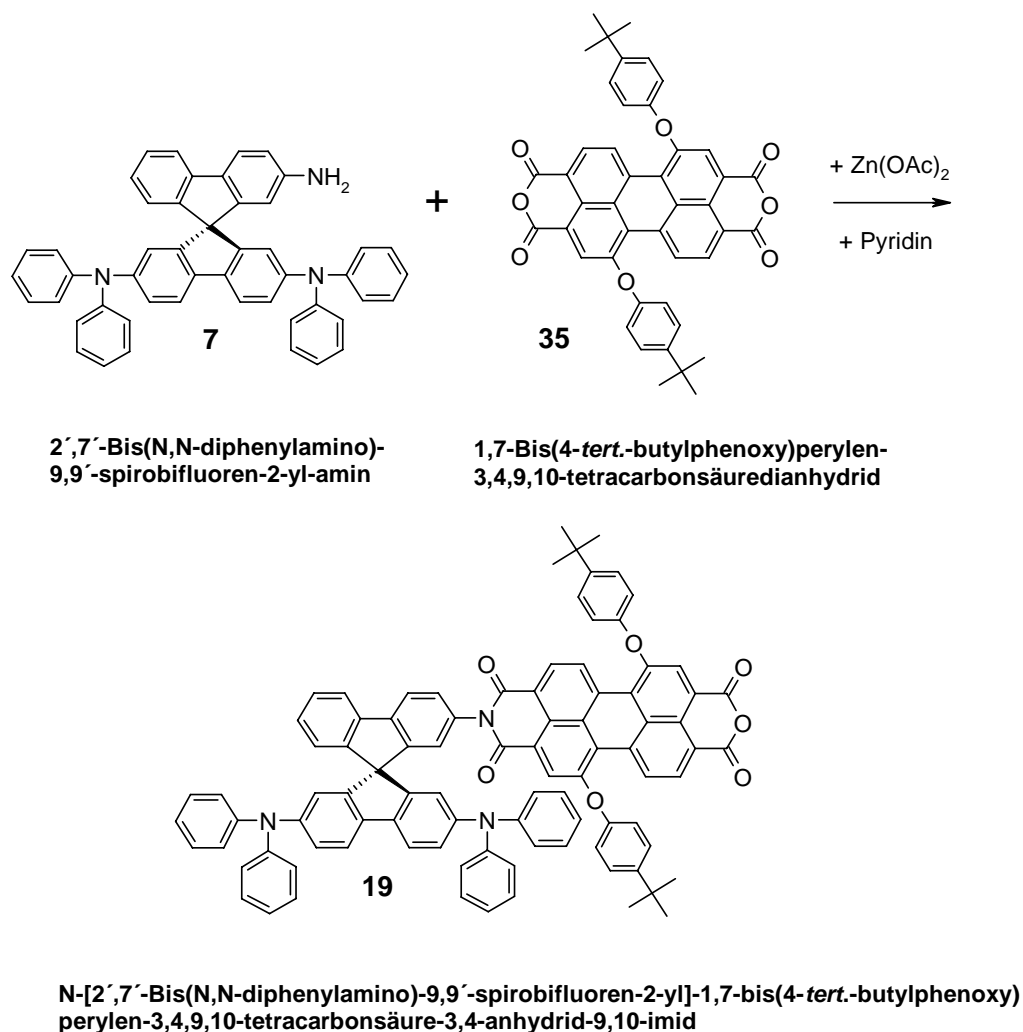


Abb. 72. Synthese von N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis-(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**19**) (1,6-Isomer ist nicht abgebildet)

Verbindung **19** zeigt - außer in Acetonitril, Ethanol, Hexan, wässriger 10 % NaOH oder 10 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung - eine erstaunlich hohe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Eine Isomerentrennung gelingt recht einfach, da die Laufeigenschaften der einzelnen Isomere an Kieselgel ziemlich unterschiedlich sind. Sie lassen sich säulenchromatographisch an Kieselgel unter Normaldruck mit DCM/ Hexan (0,85/0,15) trennen, wobei das 1,7-Isomer vor dem 1,6-Isomer eluiert wird. Die Ausbeute an reinem 1,7-Isomer (**19**) beträgt allerdings nur 9 %, da bevorzugt das symmetrische Diimid (**24**) gebildet wird. Verbindung **19** ist eine dunkelrote, amorphe Substanz, die nur eine geringe Neigung zur Kristallisation besitzt.

### 3.5.5 Verbindung aus 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin

#### 3.5.5.1 N-[7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**21**)

In N-[7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**21**) ist ein Diphenylamin-Donor an der Spirobifluorenhälfte angebracht, welche mit dem Perylenchromophor verknüpft ist (s. Abb. 73). Anhand dieser Verbindung läßt sich untersuchen, ob und wie stark Donor und Perylenakzeptor Wechselwirkung zeigen, wenn sich der Donor in einer günstigen konjugativen Position befindet. Daneben dient Verbindung **21** auch als Vergleichssubstanz gegenüber Verbindungen, die die Donoren in der orthogonal zu der mit dem Perylenchromophor verknüpften Spirobifluorenhälfte enthalten (z.B. **22**).

Das Molekül (**21**) steht strukturell in enger Beziehung zu den von Wasielewski et al. [73] synthetisierten Verbindungen (s. S. 24). Die Synthese von **21** erfolgt aus 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**13**) und N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**).

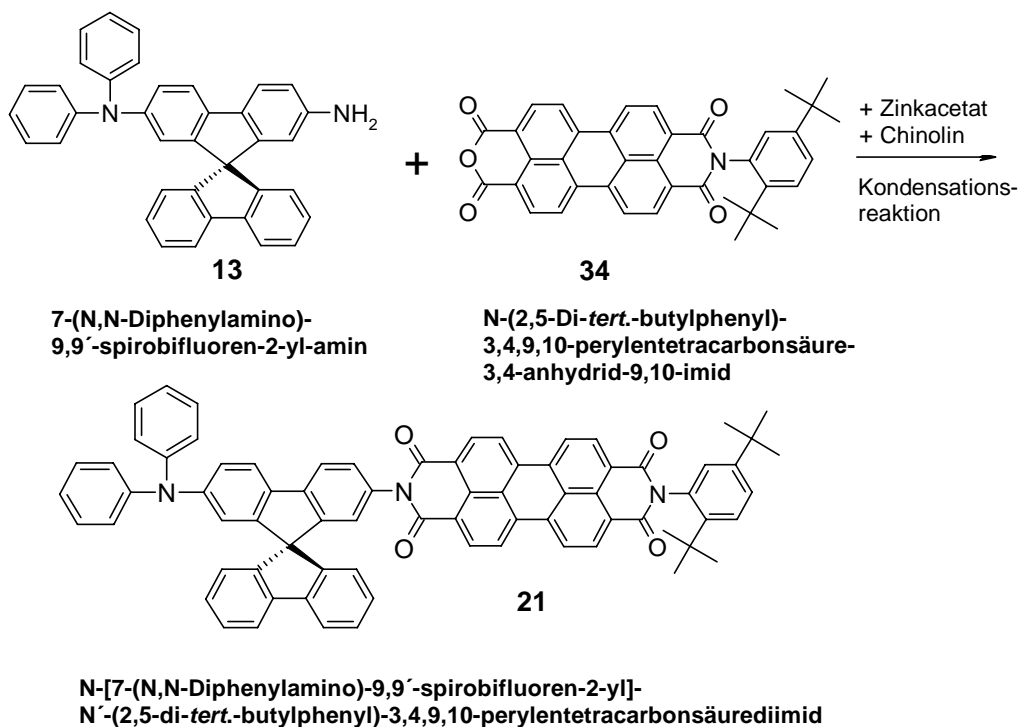


Abb. 73. Synthese von N-[7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**21**)

Die Verbindung ist in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol sehr gut löslich, wenig löslich dagegen in Aceton und unlöslich in Acetonitril, Ethanol und Ether. Für die Reaktion ist die Reinheit des verwendeten Anhydrid-Imids (**34**) sehr wichtig. Verunreinigungen von N,N'-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**27**), die aus der Synthese von **34** stammen können, lassen sich nur sehr schwer von dem gewünschten Produkt (**21**) abtrennen. Verbindung **21** kann eine amorphe Schicht bilden, welche nur eine geringe Kristallisationsneigung zeigt. Die Ausbeute der Reaktion betrug 63 %.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Elektrochemische Messungen

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (CV) lassen sich die Potentiale ermitteln, bei denen einem Molekül ein oder mehrere Elektron(en) entzogen (oxidative Seite, Radikalkationen-Bildung), bzw. hinzugefügt (reduktive Seite, Radikalanionen-Bildung) werden können. Aus den gemessenen Potentialen lassen sich HOMO- und LUMO-Lage einer Verbindung berechnen (Methode nach Daub [191]).

Bei den spiroverknüpften Perylencarboximiden sind die Donoreinheit (Spirosubstituent) und Akzeptoreinheit (Perylenchromophor) aufgrund der starken elektronischen Entkopplung (s. S. 8) als separate Einheiten aufzufassen. Dies hat zur Folge, dass sich sowohl für die Donoreinheit als auch für die Akzeptoreinheit jeweils eigene HOMO- und LUMO-Lagen bestimmen lassen. Die HOMO-Lage des Donors kann aus dem ersten Halbstufenpotential der Oxidation, die LUMO-Lage des Akzeptors aus dem ersten Halbstufenpotential der Reduktion ermittelt werden (Bedingung:  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  liegt höher als  $\text{HOMO}_{\text{Akzeptor}}$  und  $\text{LUMO}_{\text{Donor}}$  liegt höher als  $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ ). Der Abstand zwischen  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  und  $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$  ergibt die cyclovoltammographisch ermittelte HOMO-LUMO-Differenz (CV-HOMO-LUMO-Differenz). Die CV-HOMO-LUMO-Differenz ist in der Regel kleiner als die über optische Methoden (UV-Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum) ermittelte HOMO-LUMO-Differenz (s. Abb. 74).

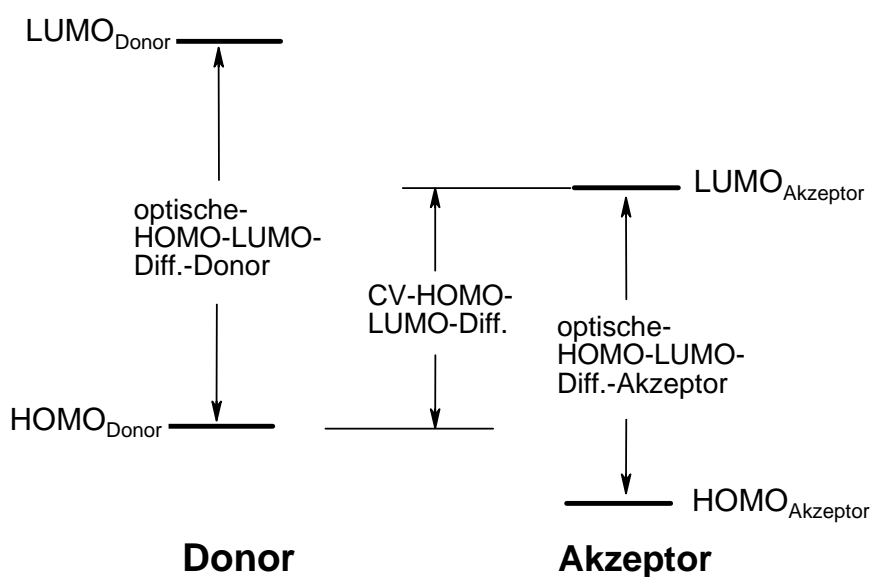


Abb. 74. Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen CV-HOMO-LUMO-Differenz und der durch optische Methoden ermittelten HOMO-LUMO-Differenz



Die folgenden Ziel- und Vergleichsverbindungen wurden cyclovoltammetrisch untersucht (Anmerkung: Die Messungen wurden von Frau Dipl.-Chem. I. Suske durchgeführt):

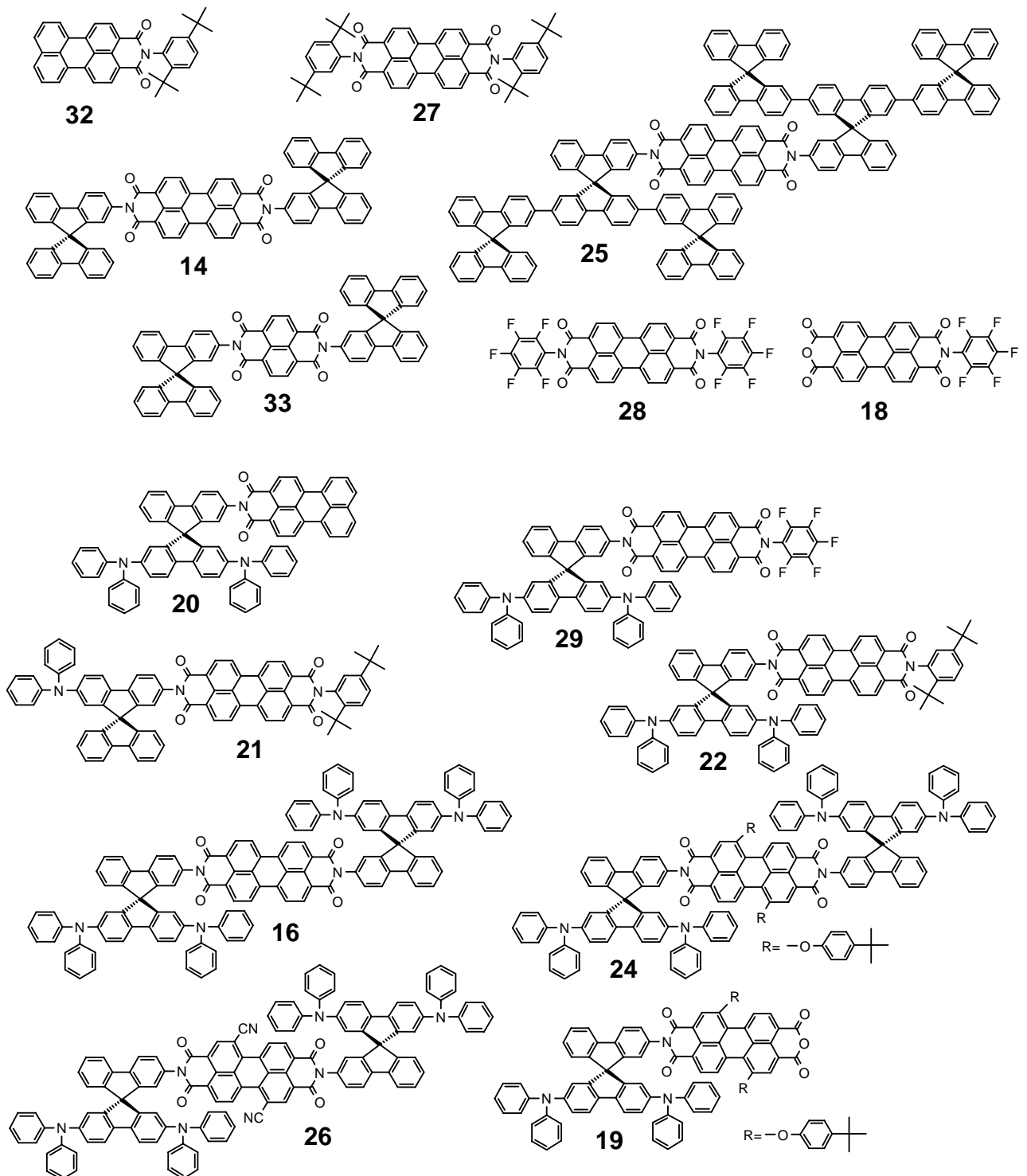


Abb. 75. Strukturformeln der cyclovoltammetrisch untersuchten Verbindungen

Als Beispiel für eine CV-Messung ist das Spektrum von Verbindung **29** abgebildet.

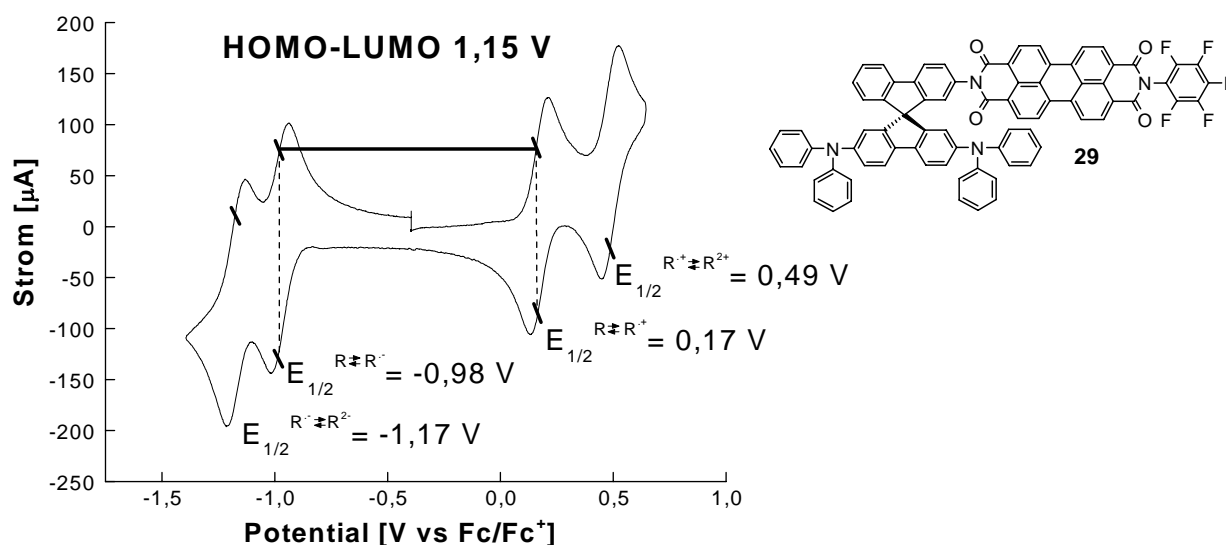


Abb. 76. Cyclovoltammogramm von Verbindung **29** in Dichlormethan

Ergebnisse der CV-Messungen einiger Ziel- und Vergleichsverbindungen in Dichlormethan:

Ver- bindung	Oxidation $E_{1/2}$ , [V] vs. Ferrocen in DCM			Reduktion $E_{1/2}$ , [V] vs. Ferrocen in DCM		HOMO <sub>Donor</sub> [eV]	LUMO <sub>Akzeptor</sub> [eV]	CV-Band- lücke [eV]
	-	-		-	-			
<b>32</b>	-	-	0,93 <sup>a)</sup>	-1,49	-1,99	-	-3,31	-
<b>27</b>	-	-	-	-1,06	-1,27	-	-3,74	-
<b>25</b>	-	-	0,91	-1,05	-	-5,71	-3,75	1,96
<b>14</b>	-	-	1,23 <sup>b)</sup>	-1,04	-1,22	-6,03	-3,76	2,27
<b>33</b>	-	-	-	-1,05	-1,49	-	-3,75	-
<b>28</b>	-	-	-	-0,89	-1,09	-	-3,91	-
<b>18</b>	-	-	-	-0,86	-1,08	-	-3,94	-
<b>20</b>	0,17	0,51	0,91 <sup>a)</sup>	-1,48	-1,95	-4,97	-3,31	1,66
<b>29</b>	0,17	0,49	-	-0,98	-1,17	-4,97	-3,82	1,15
<b>22</b>	0,18	0,50	-	-1,05	-1,25	-4,98	-3,75	1,23
<b>21</b>	-	0,45	-	-1,04	-1,25	-5,25	-3,76	1,49
<b>16</b>	0,19	0,51	-	-1,04	-1,23	-4,99	-3,76	1,23
<b>24</b>	0,18	0,52	0,97 <sup>a)</sup>	-1,15	-1,33	-4,98	-3,65	1,33
<b>26</b>	0,19	0,49	-	-0,64	-0,95	-4,99	-4,16	0,83
<b>19</b>	0,19	0,50	1,06 <sup>a)</sup>	-1,02	-1,22	-4,99	-3,78	1,21

Tab. 2. Ergebnisse der CV-Messungen (Lösungsmittel: Dichlormethan)

<sup>a)</sup> = Oxidation des Perylenchromophors <sup>b)</sup> = irrev. Peak

Die Vorhersage, ob bei Belichtung eines Perylen-carboximides bevorzugt ein Ladungstransfer oder Fluoreszenz stattfindet, sollte gemäß dem Konzept von Langhals [67] (s. S. 19) anhand der relativen Anordnung der HOMO-Energielage von Donor (Substituent) und Akzeptor (Perylenchromophor) zueinander möglich sein. Dabei lassen sich die folgenden zwei Fälle unterscheiden:

- 1)  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  höher als  $\text{HOMO}_{\text{Akzeptor}}$ : bevorzugter Ladungstransfer, geringe Fluoreszenz
- 2)  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  niedriger  $\text{HOMO}_{\text{Akzeptor}}$ : intensive Fluoreszenz

Ab initio Rechnungen von Holman et al. [68] an unterschiedlichen Perylendiimiden (s. S. 21) haben ergeben, dass die HOMO-Lage eines nicht-bay substituierten Perylendiimides bei  $\sim -6$  eV und die LUMO-Lage bei  $\sim 3,5$  eV liegt (s. Abb. 77). Die berechneten HOMO-Lagen der drei Substituenten (Tetramethylbiphenyl, Biphenyl und Fluoren) lagen im Fall von Tetramethylbiphenyl und Biphenyl unterhalb ( $-6,35$  eV und  $-6,12$  eV) bzw. im Fall von Fluoren ( $-5,86$  eV) oberhalb der HOMO-Lage des Perylendiimides ( $-6$  eV). Bei dem Fluorensubstituenten findet somit bevorzugt ein Elektronentransfer statt (geringe Fluoreszenz), während bei den anderen beiden Substituenten eine intensive Fluoreszenz auftritt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen überein.

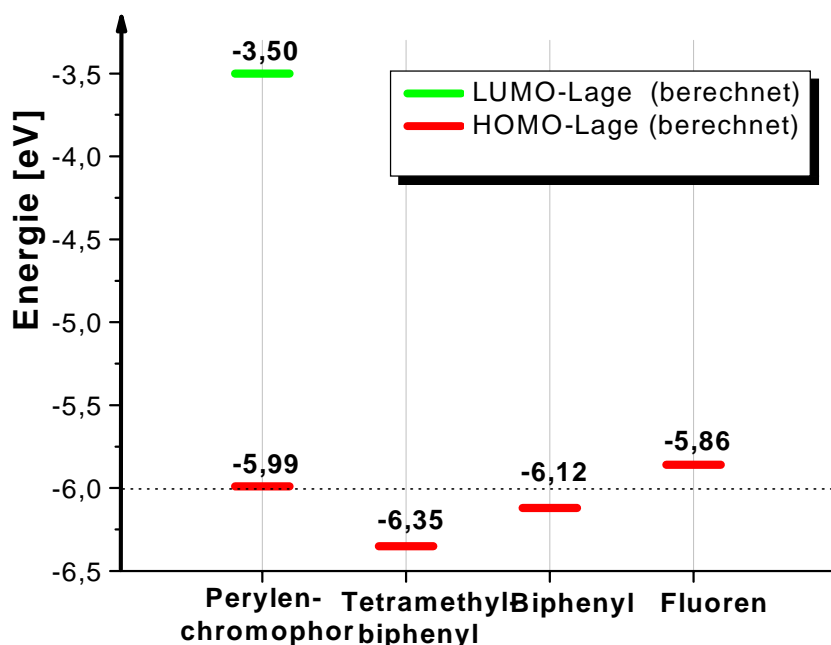
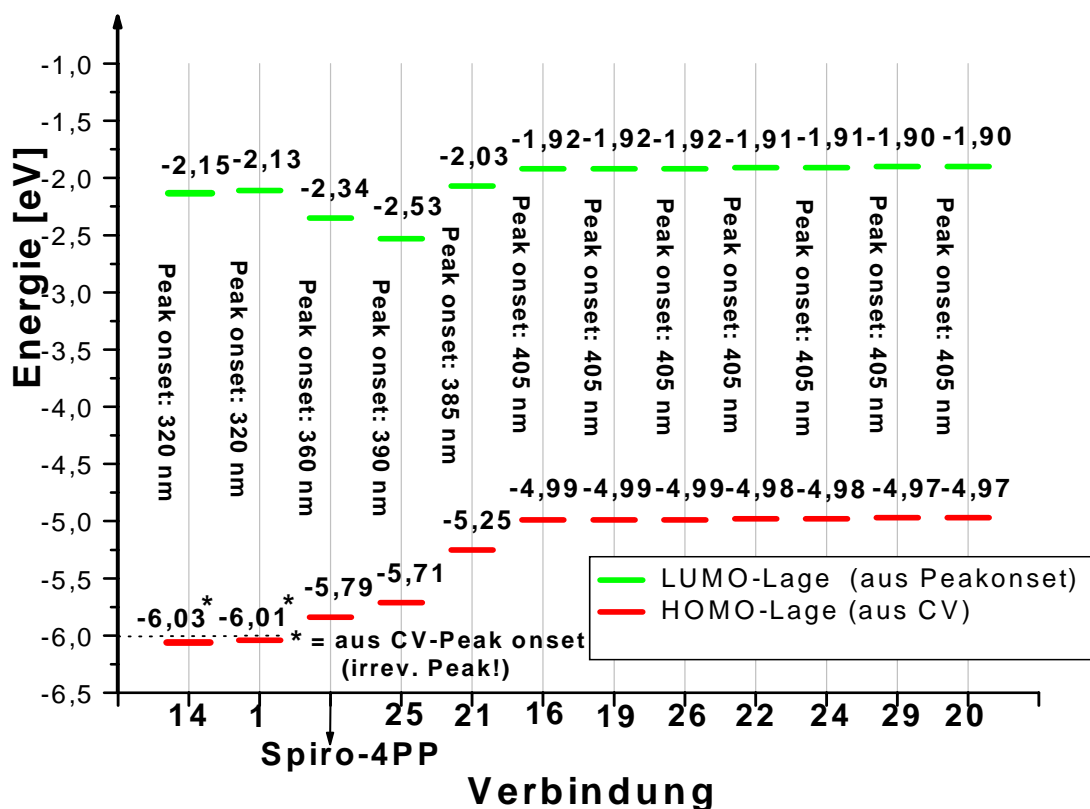


Abb. 77. Ab initio Rechnung der HOMO/LUMO-Lage eines Perylenchromophors sowie der HOMO-Lagen von drei verschiedenen Substituenten (nach Holman et al. [68]; s. S. 21)

Um zu überprüfen, ob sich die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten der spiroverknüpften Perylencarboximide ebenfalls mit dem Konzept von Langhals [67] erklären lassen, wurden bei einigen spiroverknüpften Perylencarboximiden die HOMO- und LUMO-Lagen sowohl von der Donoreinheit (Spirosubstituent) als auch von der Akzeptoreinheit (Perylenchromophor) bestimmt. Die  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  und  $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ -Lagen wurden anhand der CV-Messungen (siehe Tabelle 2) bestimmt; hingegen ergeben sich die korrespondierenden  $\text{LUMO}_{\text{Donor}}$  und  $\text{HOMO}_{\text{Akzeptor}}$ -Lagen aus der Summe bzw. Differenz von der durch optische Methoden ermittelten HOMO-LUMO-Differenz (berechnet nach der Formel:  $1239,85/\lambda_{(\text{Peak onset})}$  der längstwelligsten Absorption der Donor- bzw. Akzeptoreinheit) und den aus den CV-Messungen erhaltenen Werten der  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  bzw.  $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$ -Lagen. Als Lösungsmittel wurde bei allen Messungen Dichlormethan verwendet. Folgende HOMO/LUMO-Lagen wurden für die Spirosubstituenten erhalten:

### HOMO/LUMO-Lagen der Spirosubstituenten



Verbindung **1** = 9,9'-Spirobifluoren, Verbindung **Spiro-4PP** = 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'spirobifluoren (als Referenz)

Abb. 78. HOMO/LUMO-Lagen der Spirosubstituenten verschiedener spiroverknüpfter Perylencarboximide (Ausnahmen: Verbindung **1** und **Spiro-4PP**)

Die gemessenen HOMO-Lagen der Spirosubstituenten der Perylen-carboximide sind mit den von Wong et al. publizierten HOMO-Lagen der Spirostammverbindungen 2-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren, 2,7-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren und 2,7-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren) [51,160] nahezu identisch (Abweichung bis 0,03 eV; Werte aus CV-Messungen, gleiches Lösungsmittel und Leitsalz), d.h., die Bestimmung der HOMO-Lage des Spirosubstituenten kann sowohl anhand der Spirostammverbindung als auch der spiroverknüpften Perylen-carboximid-Verbindung erfolgen. Daher wurden auch die Messwerte der HOMO-Lagen der Spiroverbindung **1** und des **Spiro-4PP** mit angegeben. Spirobifluoren **1** und Verbindung **14** zeigen beide auf der oxidativen Seite der CV-Messung ein irreversibles Signal, weshalb zur Berechnung der HOMO-Lage der Onsetwert des CV-Peaks benutzt wurde. Zwischen den HOMO-Lagen der Verbindung **1** und dem Spirosubstituenten der Verbindung **14** wurden nur minimale Unterschiede (-6,01 eV zu -6,03 eV; s. Abb. 78) festgestellt.

Die HOMO-Lage von 9,9'-Spirobifluoren **1** (-6,01 eV) liegt genau zwischen den von Holman et al. berechneten HOMO-Lagen von Fluoren und Biphenyl (-5,86 eV und -6,12 eV) und in etwa im Bereich der berechneten HOMO-Lage des Perylenchromophors (-5,99 eV; s. Abb. 77).

Aus Abbildung 78 ist ersichtlich, dass die HOMO-Lagen der Spirosubstituenten der Verbindungen **16**, **19**, **26**, **22**, **24**, **29** und **20** (zwei Diphenylamin-Donoren an der nicht mit dem Perylenchromophor verknüpften Spirobifluorenhälfte) fast identische HOMO-Lagen aufweisen ( $\sim -4,98$  eV), d.h., die Art des Perylenchromophors (sym. oder unsym. Perylen-carboximid, Monoimid, Diimid oder bay-Substitution) hat keinen Einfluss auf die HOMO-Lage des Spirosubstituenten. Befindet sich wie bei Verbindung **21** nur ein Diphenylamin-Donor an der mit dem Perylenchromophor verknüpften Spirobifluorenhälfte, so liegt die HOMO-Lage des Spirosubstituenten (aufgrund der geringeren Oxidationstendenz) bei -5,25 eV.

Bei Verbindung **25** enthält der Spirosubstituent keinen Diphenylamin-Donor. Hier wirkt der „Sexiphenylchromophor“ (s. Strukturformel von Verbindung **25**) als Donoreinheit. Anhand der Vergleichsverbindungen **Spiro-4PP** und Spirobifluoren **1** ist zu erkennen, dass mit abnehmender Phenylkettenlänge die HOMO-Lage des Spirosubstituenten sinkt.

Auch die HOMO/LUMO-Lagen der Perylenchromophore wurden berechnet. Folgende Werte wurden erhalten:

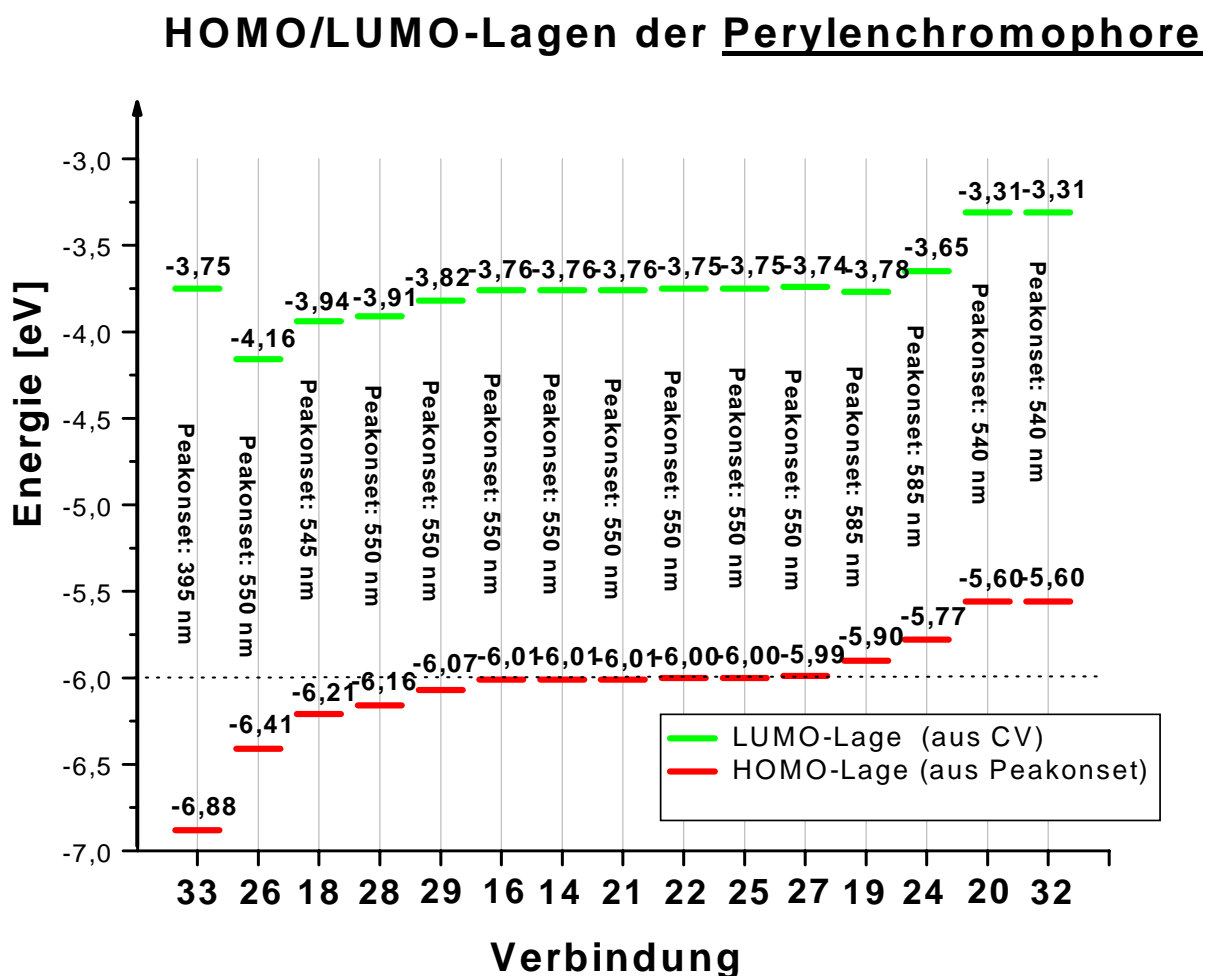


Abb. 79. HOMO/LUMO-Lagen der Perylenchromophore verschiedener spiro- und nicht-spiroverknüpfter Perylen-carboximide (Ausnahme: Verbindung **33** ist ein spiroverknüpftes Naphthyl-carboximid)

Anhand von Abbildung 79 ist zu erkennen, dass die HOMO- und LUMO-Lagen der nicht bay-substituierten Perylendiimide **16**, **14**, **21**, **22**, **25** und **27** nahezu identisch sind, d.h., der Perylenchromophor wird durch die unterschiedlichen Spirosubstituenten nicht beeinflusst. Die HOMO-Lage dieser Verbindungen (-6 eV) stimmt sehr gut mit der von Holmann et al. berechneten HOMO-Lage für ein Perylendiimidchromophor (-5,99 eV) [68] überein.

Die Perylencarboximide mit Pentafluorphenyl als Substituent (Verbindungen **18**, **28** und **29**) besitzen eine niedrigere HOMO-Lage (-6,21 eV, -6,16 eV, -6,07 eV). Diese Verbindungen stellen eine Ausnahme dar, da bei ihnen die HOMO- und LUMO-Lage des Perylenchromophors durch den stark elektronenziehenden Substituenten (Pentafluorphenyl) beeinflusst wird. Der Peak onset der Absorption des Perylenchromophors liegt bei den Verbindungen **28** und **29** bei 550 nm, was auch mit den anderen Perylendiimiden (**16**, **14**, **21**, **22**, **25**, **27**) übereinstimmt. Da die Verbindungen **28** und **29** unterschiedliche LUMO-Lagen besitzen, muss eine leichte elektronische Kopplung zwischen dem Pentafluorphenylsubstituent und dem Perylenchromophor vorhanden sein. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die LUMO-Lagen den gleichen Wert aufweisen. Der Pentafluorphenylsubstituent senkt sowohl die LUMO-Lage als auch die HOMO-Lage des Perylenchromophors. Zu Vergleichszwecken wurden auch die HOMO- und LUMO-Lagen von Pentafluorbenzol (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H) bestimmt. Die LUMO-Lage liegt bei -3,5 eV (ermittelt aus CV-Peak onset = -1,3 V) und die HOMO-Lage bei -7,92 eV (ermittelt aus dem Peak onset der Absorption = 280 nm), d.h., der Perylenchromophor von Verbindung **29** besitzt eine niedrigere LUMO-Lage als Pentafluorbenzol und ist daher leichter zu reduzieren. Damit ist sichergestellt, dass die LUMO-Lage von Verbindung **29** in Tab. 79 auch wirklich diejenige des Perylenchromophors ist und nicht die des Pentafluorphenylsubstituenten.

Die in den bay-Positionen substituierte Cyanoverbindung **26** besitzt von allen gemessenen Perylenverbindungen die niedrigste LUMO-Lage (-4,16 eV; s. Abb 79), was auf den stark elektronenziehenden Charakter der Cyanogruppen zurückzuführen ist. Die HOMO-Lage liegt bei -6,41 eV. Das spiroverknüpfte Naphthyldiimid **33** besitzt im Vergleich zu den Perylenverbindungen eine noch niedrigere HOMO-Lage (-6,84 eV), allerdings ist die LUMO-Lage (-3,76 eV) identisch mit denen der nicht bay-substituierten Perylendiimide **16**, **14**, **21**, **22**, **25** und **27**. Naphthyldiimid **33** ist also genauso leicht zu reduzieren wie die meisten Perylendiimide, dafür aber schwerer zu oxidieren. Die HOMO-Lagen der Verbindungen **19** (-5,90 eV) und **24** (-5,78 eV), die in den bay-Positionen elektronenschiebende Phenoxygruppen enthalten, liegen oberhalb von -6 eV. Bei der Anhydrid-Imid-Verbindung **19** wird der elektronenschiebende Effekt teilweise durch die hohe Elektronenaffinität der Anhydrid-Gruppe wieder kompensiert. Die Perylenmonoimide **20** und **32** besitzen die höchste HOMO-Lage des Perylenchromophors. Da bei diesen Verbindungen im Gegensatz zu den anderen Perylenchromophoren die zweite elektronenziehende Anhydrid- bzw. Imid-Gruppe fehlt, sind sie leichter zu oxidieren (höhere HOMO-Lage) und schwerer zu reduzieren (höhere LUMO-Lage). Allerdings sind auch die Perylenmonoimide in der Lage, reversibel zwei Elektronen aufzunehmen.

In der folgenden Tabelle sind die HOMO-Lagen der Spirosubstituenten, der Perylenchromophore und deren Differenz ( $\Delta$ ) sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten der spiroverknüpften Perylen-carboximide zusammengefasst:

Verbindung	$\Phi_F$ in DCM (%)	$\Phi_F$ in Toluol (%)	HOMO Spirosubstituent [eV]	HOMO Perylenchromophor [eV]	HOMO-Diff. ( $\Delta$ ) [eV]
<b>26</b>	<1	<1	-4,98	-6,41	1,43
<b>29</b>	<1	<1	-4,98	-6,07	1,09
<b>16</b>	<1	<1	-4,98	-6,01	1,03
<b>22</b>	<1	<1	-4,98	-6,00	1,02
<b>19</b>	<1	<1	-4,98	-5,90	0,92
<b>24</b>	<1	<1	-4,98	-5,77	0,79
<b>21</b>	<1	<1	-5,25	-6,01	0,76
<b>20</b>	<1	<1	-4,98	-5,60	0,62
<b>25</b>	<1	1	-5,71	-6,00	0,29
<b>38</b>	3	35	-5,86 <sup>a)</sup>	-5,99 <sup>a)</sup>	0,13
<b>14</b>	2	77	-6,03 <sup>b)</sup>	-6,01	-0,02
<b>15</b>	9	91	n.b.	n.b.	
<b>23</b>	78	84	-6,03 <sup>c)</sup>	-5,60 <sup>d)</sup>	-0,43

<sup>a)</sup> = berechnete Werte von Holman et al. [68] (s.S. 104); <sup>b)</sup> = aus CV-Peak onset (irrev. Peak);

<sup>c)</sup> = Wert von Verbindung **14**; <sup>d)</sup> = Wert von Verbindung **20**; n.b. = nicht bestimmt

Tab. 3. HOMO-Lagen der Spirosubstituenten, Perylenchromophore und deren Differenz ( $\Delta$ ) sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten verschiedener spiroverknüpfter Perylen-carboximide (Ausnahme: **38** = Fluorenverbindung)

Anhand der ermittelten HOMO-Lagen von Spirosubstituent und Perylenchromophor (bzw. durch deren relative Anordnung zueinander) lassen sich die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten der spiroverknüpften Perylen-carboximide erklären.

Alle spiroverknüpften Perylen-carboximide, die eine oder zwei Diphenylaminogruppen als Donor am Spirosubstituenten tragen (Verbindung **16**, **19**, **20**, **21**, **22**, **24**, **26** und **29**), zeigen sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol eine Fluoreszenzquantenausbeute < 1 %. Bei diesen Verbindungen liegt die HOMO-Lage des Spirosubstituenten deutlich oberhalb der HOMO-Lage des Perylenchromophors, weshalb (gemäss dem Konzept von Langhals [67]; s. S. 19) ein effizienter Ladungstransfer stattfindet und somit nur eine geringe Fluoreszenz auftritt. Die Differenz der HOMO-Lagen ( $\Delta$ -Wert) liegt zwischen 1,64 bis 0,62 eV.



Verbindung **25** enthält einen Trispirosubstituenten (siehe Strukturformel), bei dem der „Sexiphenylchromophor“ als Donor wirkt. Der  $\Delta$ -Wert von **25** beträgt 0,25 eV (s. Tab. 3) und ist ausreichend groß, damit auch bei dieser Verbindung sowohl in DCM als auch in Toluol ein effizienter Ladungstransfer stattfindet. Einen geringeren  $\Delta$ -Wert von 0,13 eV weist die Fluorenverbindung **38** auf. Bei dieser Verbindung zeigt sich der zunehmende Einfluss der Lösungsmittelpolarität, wenn die HOMO-Lagen eng beieinander liegen. Das polare DCM kann den ladungstrennten Zustand besser stabilisieren als das unpolare Toluol, weshalb in DCM bevorzugt ein Ladungstransfer stattfindet und nur eine geringe Fluoreszenz gemessen wird. In Toluol tritt dagegen eine erhöhte Fluoreszenz auf (35 % Fluoreszenzquantenausbeute). Im Fall von Verbindung **14** beträgt der  $\Delta$ -Wert -0,02 eV, d.h., die HOMO-Lagen von Spirosubstituent und Perylenchromophor sind nahezu identisch. Diese Konstellation stellt den Grenzfall im Konzept von Langhals [67] (s. S. 19) dar, da weder Ladungstransfer noch Fluoreszenz bevorzugt wird. Die nahezu identischen HOMO-Lagen bei Verbindung **14** haben zur Folge, dass eine extreme Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität besteht. Während in DCM wegen der besseren Stabilisierung des ladungstrennten Zustands bevorzugt ein Ladungstransfer stattfindet, ist in Toluol eine sehr intensive Fluoreszenz (77 % Fluoreszenzquantenausbeute) zu beobachten.

Verbindung **15** enthält in der nicht mit dem Perylenchromophor verknüpften Spirofluorenhälfte zwei Bromatome. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist im Vergleich zu der nicht bromierten Verbindung **14** sowohl in DCM als auch in Toluol höher. Dieser Befund, dass die Fluoreszenzquantenausbeute in beiden Lösungsmitteln höher ist, gibt einen Hinweis auf eine tiefere HOMO-Lage des bromierten gegenüber dem nicht bromierten Spirosubstituenten (d.h. HOMO-Lage < -6 eV). Da jedoch eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Lösungsmittelpolarität besteht, kann die HOMO-Lage des bromierten Spirosubstituenten nicht sehr viel tiefer liegen, da ansonsten in beiden Lösungsmitteln eine intensive Fluoreszenz auftreten müsste, wie dies im Fall von Verbindung **23** ( $\Delta = -0,43$  eV) der Fall ist. Es ist daher davon auszugehen, dass die HOMO-Lage des bromierten Spirosubstituenten zwischen -6 und -6,3 eV liegt.

Bei dem spiroverknüpften Perylenmonoimid **23** beträgt der  $\Delta$ -Wert -0,43 eV. Da der Perylenchromophor verhältnismäßig leicht oxidiert werden kann, liegt die HOMO-Lage des Perylenchromophors deutlich über der HOMO-Lage des Spirosubstituenten. Die Konsequenz ist, dass sowohl in Toluol als auch in DCM eine intensive Fluoreszenz auftritt.

## 4.2 Spektroskopische Charakterisierung

### 4.2.1 Spektren der Spiroamin-Edukte

Es wurden die Absorptionsspektren aller synthetisierten Spiroamin-Edukte sowie von unsubstituiertem Spirobifluoren in Dichlormethan aufgenommen.

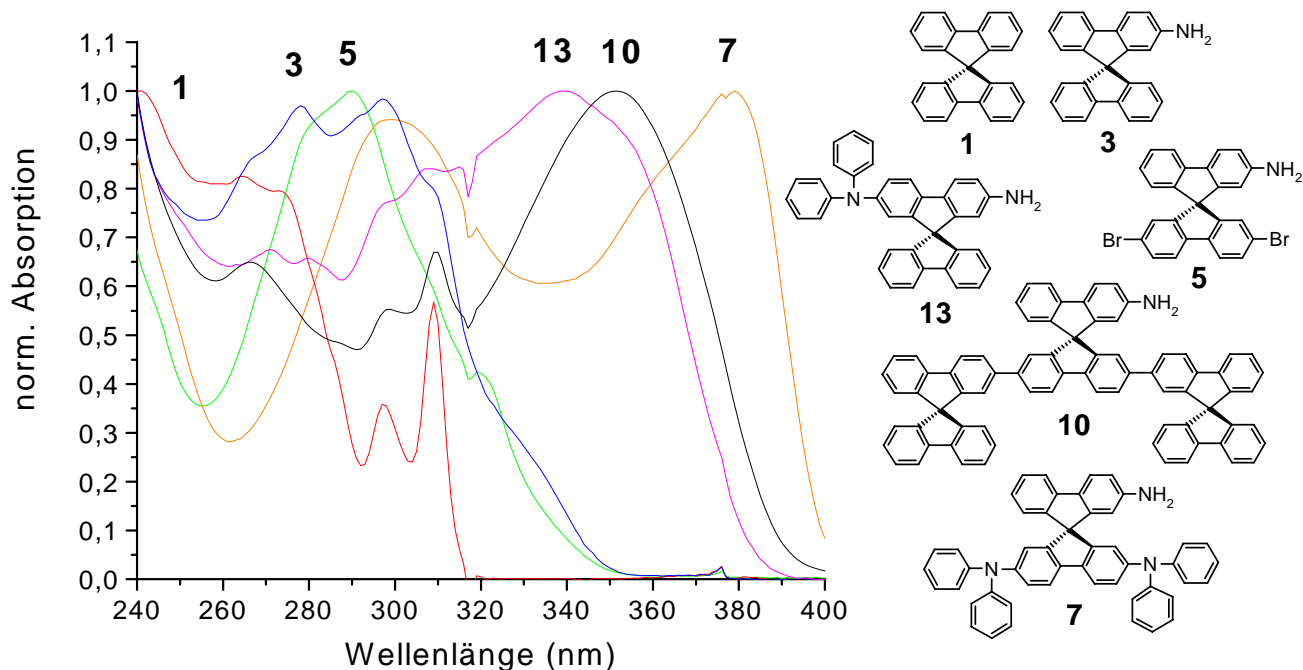


Abb. 80. Absorptionsspektren der Spiroamin-Edukte und Spirobifluoren in Dichlormethan (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l)

Anhand der Spektren ist zu erkennen, dass 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) gegenüber dem unsubstituierten Spirobifluoren (**1**) eine weniger strukturierte, verbreiterte Absorptionsbande besitzt, die um ca. 45 nm (360 nm statt 320 nm) längerwellig ausläuft. Bei dem unsubstituierten Spirobifluoren (**1**) ist die charakteristische Fluorenabsorption im Bereich um 310 nm gut zu erkennen. Die in der unteren Spirobifluorenhälfte zweifach bromierte Verbindung **5** zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\sim 290$  nm sowie ein gegenüber Verbindung **3** verringertes Absorptionsminimum bei  $\sim 260$  nm. Bei Verbindung **10** ist ein zusätzlicher Chromophor („Sexiphenylchromophor“) vorhanden, der eine breite Absorptionsbande mit einem Peakmaximum bei  $\sim 350$  nm verursacht. Eine sehr ähnliche Absorptionsbande tritt bei Verbindung **13** auf, wobei das Absorptionsmaximum im Vergleich zu Verbindung **10** etwa 20 nm hypsochrom verschoben ist. Die größte bathochrome Verschiebung gegenüber **1** tritt bei Verbindung **7** auf. Es sind zwei breite Banden zu erkennen, deren Peakmaxima bei  $\sim 300$  und  $380$  nm liegen.

#### 4.2.2 Spektren der Zielverbindungen aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin

Es wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der vier Zielverbindungen, welche aus dem 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) synthetisiert wurden, in Dichlormethan und Toluol gemessen.

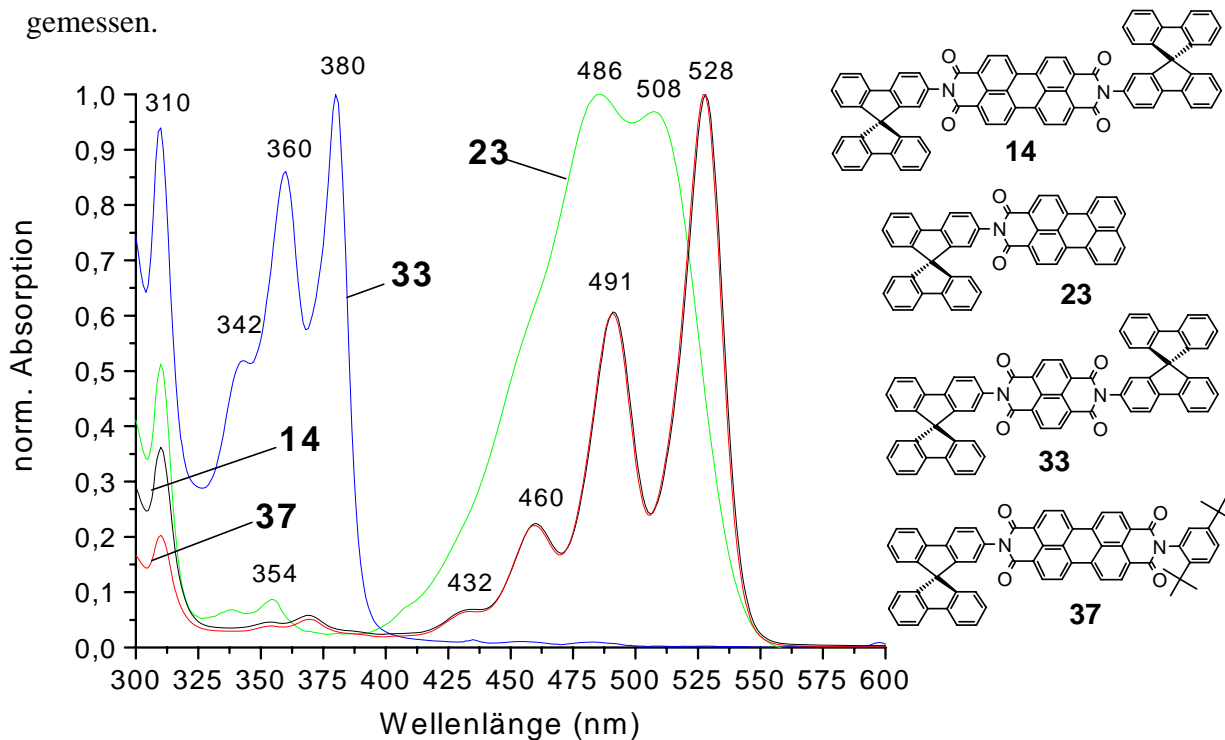


Abb. 81. Absorptionsspektren der Zielverbindungen **14**, **23**, **33** und **37** in Dichlormethan (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l)

Auch von den Referenzverbindungen **27** und **32** wurden Absorptionsspektren gemessen.

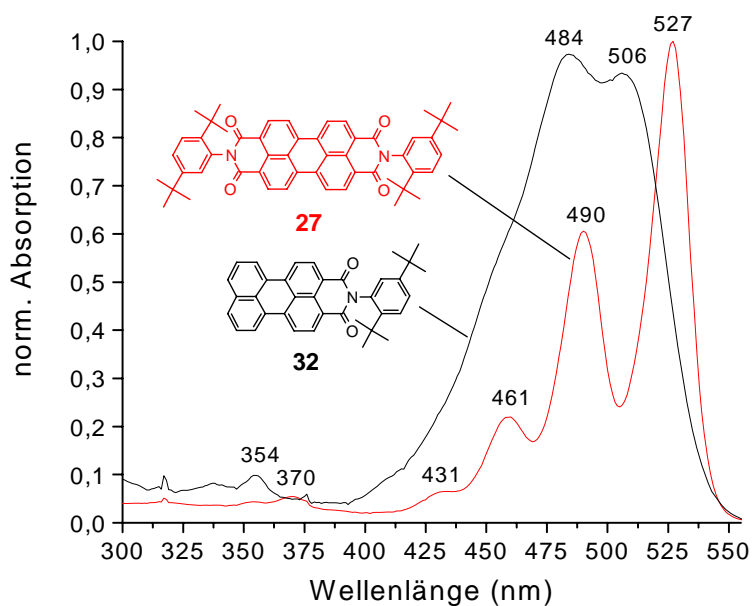


Abb. 82. Absorptionsspektren der Referenzverbindungen **27** und **32** in DCM (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l)

Die gemessenen Extinktionskoeffizienten der Verbindungen **14**, **23**, **33** und **37** im Peakmaximum in Dichlormethan [l/mol×cm]:

Verbindung <b>14</b>	Verbindung <b>23</b>	Verbindung <b>33</b>	Verbindung <b>37</b>
$\epsilon_{486}$ : 97000	$\epsilon_{528}$ : 35000	$\epsilon_{528}$ : 35000	$\epsilon_{380}$ : 96000

Tab. 4. Extinktionskoeffizienten der Zielverbindungen **14**, **23**, **33** und **37** in DCM

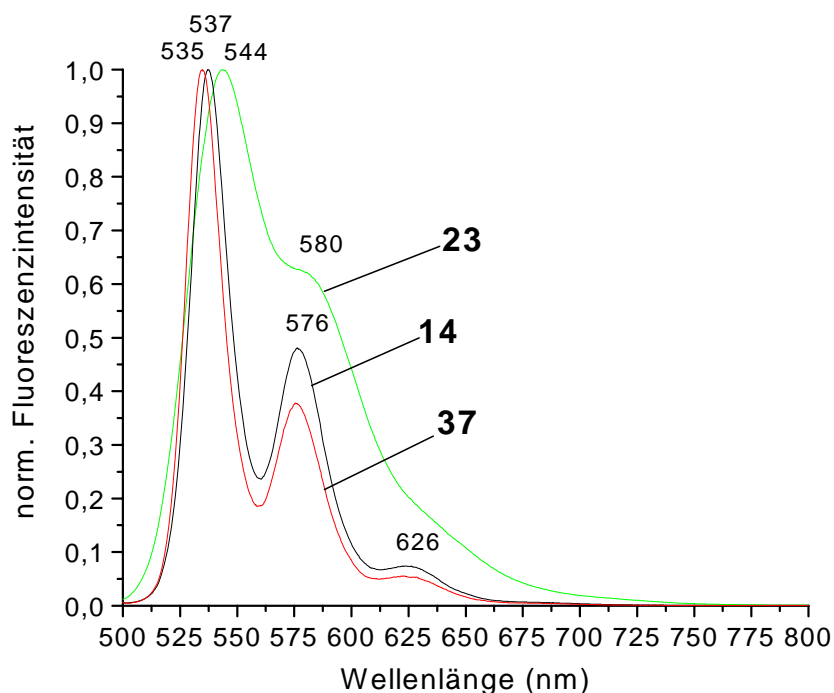


Abb. 83. Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen **14**, **23** und **37** in Dichlormethan (Anregungswellenlänge: 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l)

Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen wurde in Dichlormethan und Toluol bestimmt. Als Referenz diente Verbindung **27** ( $\Phi_{Ref} = 99\%$  in Dichlormethan bzw.  $97\%$  in Toluol; Details s. Experimenteller Teil).

Lösungsmittel	Verbindung <b>23</b>	Verbindung <b>14</b>	Verbindung <b>37</b>
Dichlormethan	78 %	2 %	4 %
Toluol	84 %	77 %	85 %

Tab. 5. Fluoreszenzquantenausbeute der Zielverbindungen **14**, **23** und **37**

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **14**, **23**, **33** und **37** (s. Abb. 81) sind typisch für die jeweiligen Verbindungsklassen (Perylendiimide, Naphthalindiimide und Perylenmonoimide). Die beiden Perylendiimide **14** und **37** zeigen die charakteristische Schwingungsfeinstruktur im Bereich von 410 - 550 nm. Die vier Absorptionsbanden mit Peakmaxima bei 432, 460, 491 ( $\lambda_{0 \rightarrow 1}$ ) und 528 ( $\lambda_{0 \rightarrow 0}$ ) werden durch die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Perylenchromophor verursacht. Die Peakmaxima sind mit den Peakmaxima der Referenzverbindung **27** identisch. Zudem besteht kein Unterschied in den Absorptionsspektren zwischen Dichlormethan und Toluol. Desweiteren zeigen die beiden Perylendiimide **14** und **37** hohe Extinktionskoeffizienten, wie sie auch bei der Referenz **27** ( $\epsilon_{528} = (9,6 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ l/mol} \times \text{cm}$ ) [31] gemessen werden. Verbindung **14** zeigt bei 310 nm eine doppelt so hohe Absorption wie Verbindung **37**, da es die doppelte Anzahl an Spirosubstituenten besitzt. Ansonsten ist das Absorptionsverhalten der symmetrischen (**14**) und unsymmetrischen (**37**) Verbindung identisch.

Die Absorption des Monoimids **23** unterscheidet sich deutlich von denen der Diimide **14** und **37**. Die typische Schwingungsfeinstruktur der Diimide ist bei **23** nicht mehr zu erkennen. Stattdessen sind nur noch zwei langwellige, intensitätsinvertierte Absorptionsbanden festzustellen (486 und 508 nm), wobei die längstwellige Bande gegenüber der längstwelligen Diimid-Bande um 20 nm hypsochrom verschoben ist. Das Absorptionsspektrum von Verbindung **23** stimmt in seiner Form und seinen Peaklagen mit dem des Monoimids **32** überein, jedoch ist zusätzlich die Spiroabsorption bei 310 nm zu erkennen. Der Extinktionskoeffizient des Monoimids **23** ist nur  $\sim \frac{1}{3}$  so groß ist wie bei den Diimiden **14** und **37**, was in Übereinstimmung mit den Werten der Referenzverbindungen **27** und **32** ist [4].

Verbindung **33** zeigt die für ein peri-Naphthalindiimid charakteristische Schwingungsfeinstruktur im Bereich von 325 - 400 nm (drei Banden mit Peakmaxima bei 342, 360 und 380 nm). Es konnten keine Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln Dichlormethan und Toluol festgestellt werden. Der Extinktionskoeffizient von dem Naphthalindiimid **33** ist nur  $\sim \frac{1}{3}$  so groß wie bei den Diimiden **14** und **37**.

Auch die Fluoreszenzspektren der Verbindungen (s. Abb. 83) sind typisch für die jeweiligen Verbindungsklassen. Die beiden Diimide **14** und **37** emittieren im Bereich von 500 - 720 nm mit Peakmaxima bei 537 ( $\lambda_{0\rightarrow 0}$ ), 576 ( $\lambda_{1\rightarrow 0}$ ), 626 und 685 nm. Die vierte Emissionsbande erstreckt sich von ca. 670 - 720 nm und besitzt nur eine sehr geringe Intensität. Die Emissionsspektren (Form und Peaklagen) sind mit dem Emissionsspektrum der Referenzverbindung **27** identisch. Zudem besteht kein Unterschied in den Spektren zwischen Dichlormethan und Toluol. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **14** und **37** ist stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig (im Gegensatz zur Verbindung **27**), was durch die sehr ähnlichen HOMO-Lagen von Spirosubstituent und Perylenchromophor erklärt werden kann (s. 4.1). Die Fluoreszenzquantenausbeute der symmetrischen Verbindung **14** ist in Dichlormethan in etwa halb so groß wie die der unsymmetrischen Verbindung **37**. Geht man davon aus, dass der Spirosubstituent als Donor wirkt und ein Elektron auf den Perylenchromophor überträgt, so ist die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer bei einer Verbindung mit zwei Spirosubstituenten (**14**) deutlich höher als bei einer Verbindung mit nur einem Spirosubstituenten (**37**). Durch die zwei Spirosubstituenten wird die Geschwindigkeitskonstante des Ladungstransfers ( $k_{CT}$ ) erhöht und die Fluoreszenzquantenausbeute verringert. Die gleiche Erscheinung tritt bei den Verbindungen **15** (symmetrisch) und **36** (unsymmetrisch) auf.

Das Monoimid **23** emittiert im Bereich von 500 - 750 nm, wobei zwei Emissionsmaxima bei 544 und 580 nm erhalten werden. Das Emissionsspektrum von Verbindung **23** stimmt in seiner Form und seinen Peaklagen mit dem des Monoimids **32** überein [4]. Die hohe Fluoreszenzintensität des Perylenmonoimids **23** (sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol) kann durch die höhere HOMO-Lage des Perylenchromophors im Verhältnis zu der HOMO-Lage des Spirosubstituenten erklärt werden (s. 4.1). Auch bei anderen Perylenmonoimiden wird eine sehr intensive Fluoreszenz beobachtet [179]. Bei dem Monoimid **23** ist sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzspektrum nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln Dichlormethan und Toluol festzustellen (Solvatochromie).

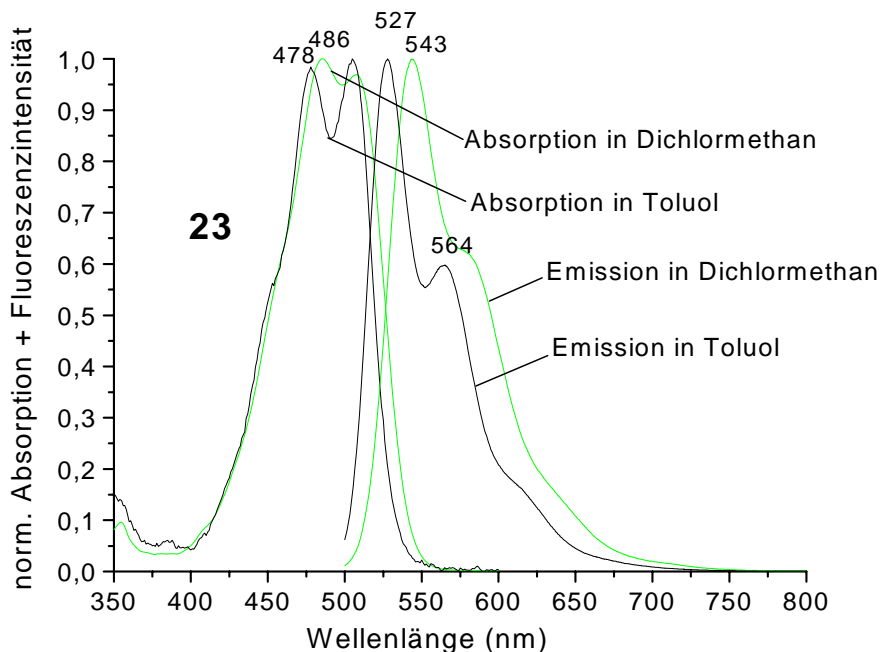


Abb. 84. Absorptionsspektren (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l) und Fluoreszenzspektren (Anregungswellenlänge: 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l) der Verbindung **23** in DCM und Toluol

Das Peakmaximum der ersten Absorptionbande ist von 478 nm in Toluol zu 486 nm in Dichlormethan geringfügig bathochrom verschoben. Das Peakmaximum der ersten Emissionsbande ist etwas stärker verschoben und zwar von 527 nm in Toluol zu 543 nm in Dichlormethan. Die Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsmaxima weisen auf einen erhöhten Dipolcharakter des angeregten Zustands der Verbindung hin. Das polare Dichlormethan kann den angeregten Zustand besser stabilisieren als das unpolare Toluol, weshalb es zu einer Verschiebung der Energie-Lagen kommt. Je größer der Unterschied des Dipolcharakters zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist, umso stärker ausgeprägt ist die Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität. Auch bei der von Langhals et al. [179] beschriebenen Verbindung 9-Amino-N-(hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid tritt Solvatochromie auf. Das Peakmaximum der Absorptionbande dieser Verbindung liegt bei 550 nm in Toluol und 555 nm in Dichlormethan. Das Peakmaximum der Fluoreszenzbande liegt bei 631 nm in Toluol und 646 nm in Dichlormethan. Die Intensität der Fluoreszenz ist nur sehr gering.

### 4.2.3 Spektren der Zielverbindungen aus 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin

Es wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der zwei Zielverbindungen, welche aus 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin synthetisiert wurden, in Dichlormethan und Toluol gemessen.

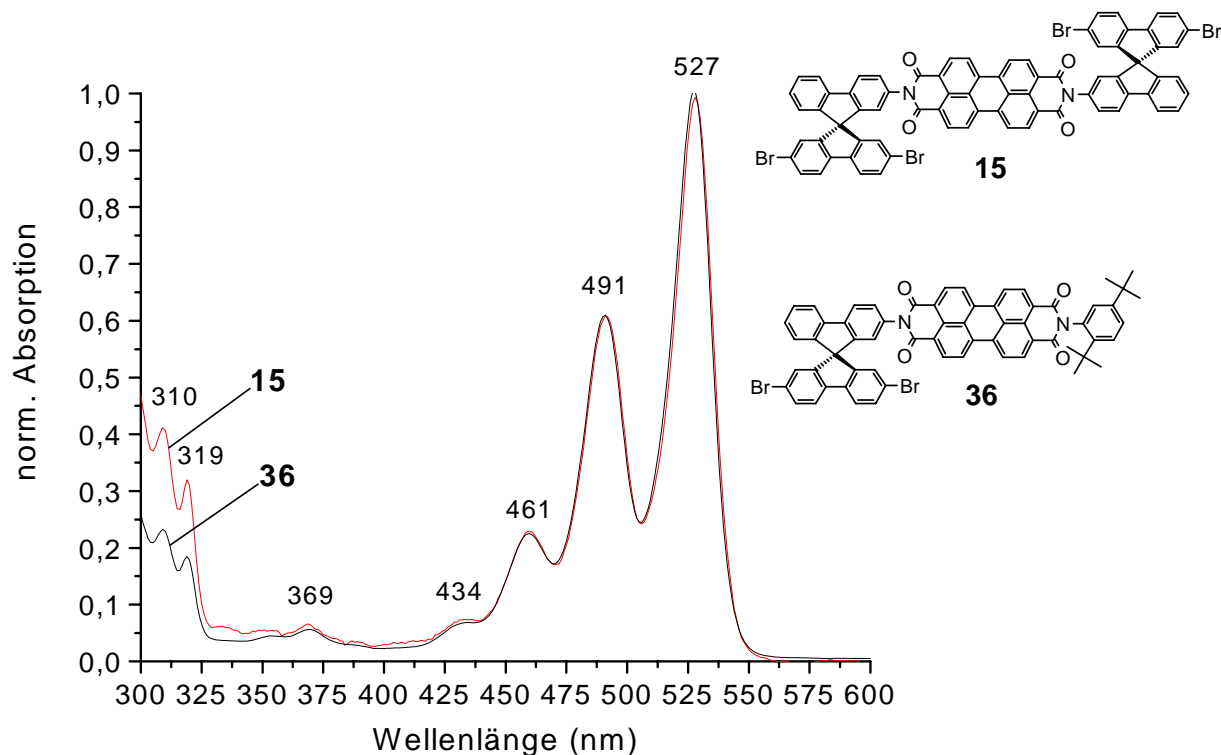


Abb. 85. Absorptionsspektren der Zielverbindungen **15** und **36** in Dichlormethan (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l)

Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen im Peakmaximum, gemessen in Dichlormethan [l/mol $\times$ cm]:

Verbindung <b>15</b>	Verbindung <b>36</b>
$\epsilon_{527}$ : 98000	$\epsilon_{527}$ : 98000

Tab. 6. Extinktionskoeffizienten der Zielverbindungen **15** und **36** in DCM



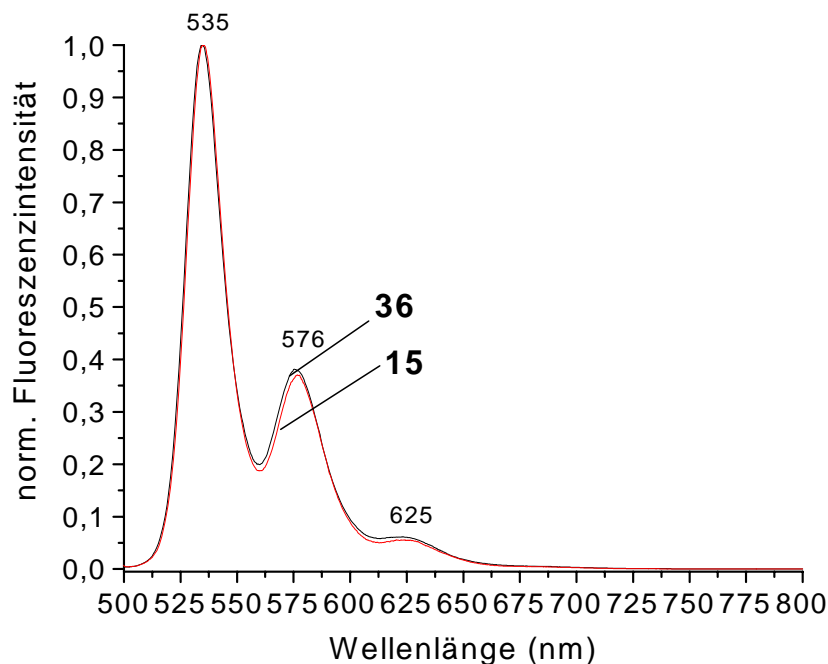


Abb. 86. Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen **15** und **36** in Dichlormethan (Anregungswellenlänge: 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l)

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde in Dichlormethan und Toluol gemessen.

Lösungsmittel	Verbindung <b>15</b>	Verbindung <b>36</b>
Dichlormethan	9 %	17 %
Toluol	90 %	94 %

Tab. 7. Fluoreszenzquantenausbeute der Zielverbindungen **15** und **36**

Die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen **15** und **36** unterscheiden sich in der Intensität der Absorption im Bereich  $< 325$  nm, was auf die unterschiedliche Anzahl an bromierten Spirosubstituenten zurückzuführen ist. Im Vergleich zu den nicht bromierten Verbindungen **14** und **37** ist eine zusätzliche Absorption bei 319 nm zu erkennen, welche auch bei dem bromierten Spiroamin-Edukt (**5**) vorhanden ist. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **15** und **36** sind identisch. Ebenso besteht kein Unterschied in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren zwischen Dichlormethan und Toluol. Die Fluoreszenzquantenausbeute der symmetrischen Verbindung **15** ist in Dichlormethan in etwa halb so groß wie die der unsymmetrischen Verbindung **36**, was mit der grösseren Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer bei der symmetrischen Verbindung erklärt werden kann (s. S. 115).

Die im Vergleich zu den nicht bromierten Verbindungen **14** und **37** deutlich erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute von **15** und **36** kann anhand einer tieferen HOMO-Lage des bromierten Spirosubstituenten erklärt werden (s. S. 110).

Von Verbindung **36** wurde zusätzlich ein Fluoreszenzspektrum in Dichlormethan bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm (Absorptionslage des Spirosubstituenten) aufgenommen.

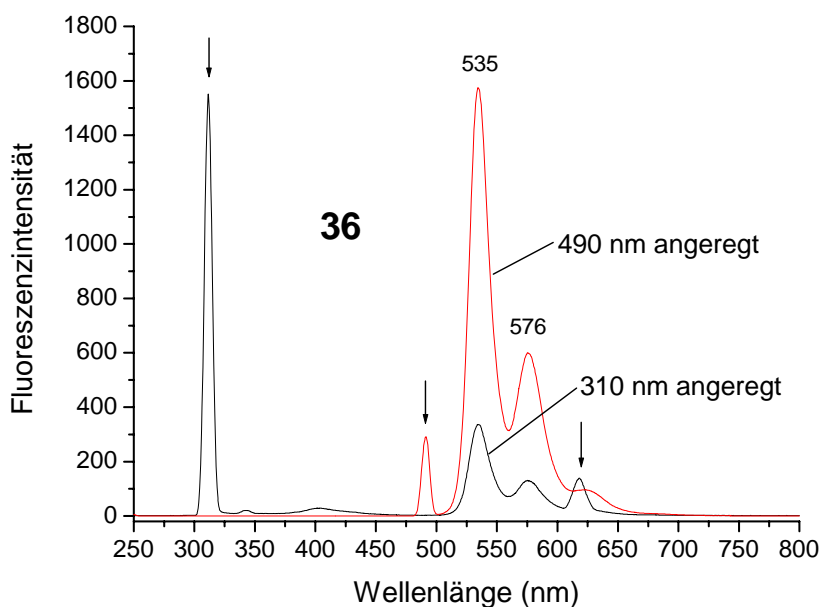


Abb. 87. Fluoreszenzspektren der Verbindung **36** in Dichlormethan (Anregungswellenlängen: 310 nm und 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l), Pfeile markieren die Anregungswellenlängen bzw. Streulichtsignale erster Ordnung

Bei beiden Anregungswellenlängen (310 nm und 490 nm) ist eine Emission des Perylenchromophor zu beobachten. Allerdings ist die Intensität der Fluoreszenz bei Anregung des Spirosubstituenten (310 nm) nur ca.  $\frac{1}{4}$  so groß wie bei direkter Anregung des Perylenchromophor. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Energietransfer zwischen Spirosubstituent und Perylenchromophor entweder nur gering ist oder aber überhaupt nicht stattfindet. In diesem Fall wäre die geringe Fluoreszenzintensität allein auf die geringe Absorption des Perylenchromophors im Bereich um 310 nm zurückzuführen (s. S.18).

#### 4.2.4 Spektren der Zielverbindung aus 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin

Es wurde das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Zielverbindung, welche aus 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin synthetisiert wurde, in Dichlormethan und Toluol gemessen.

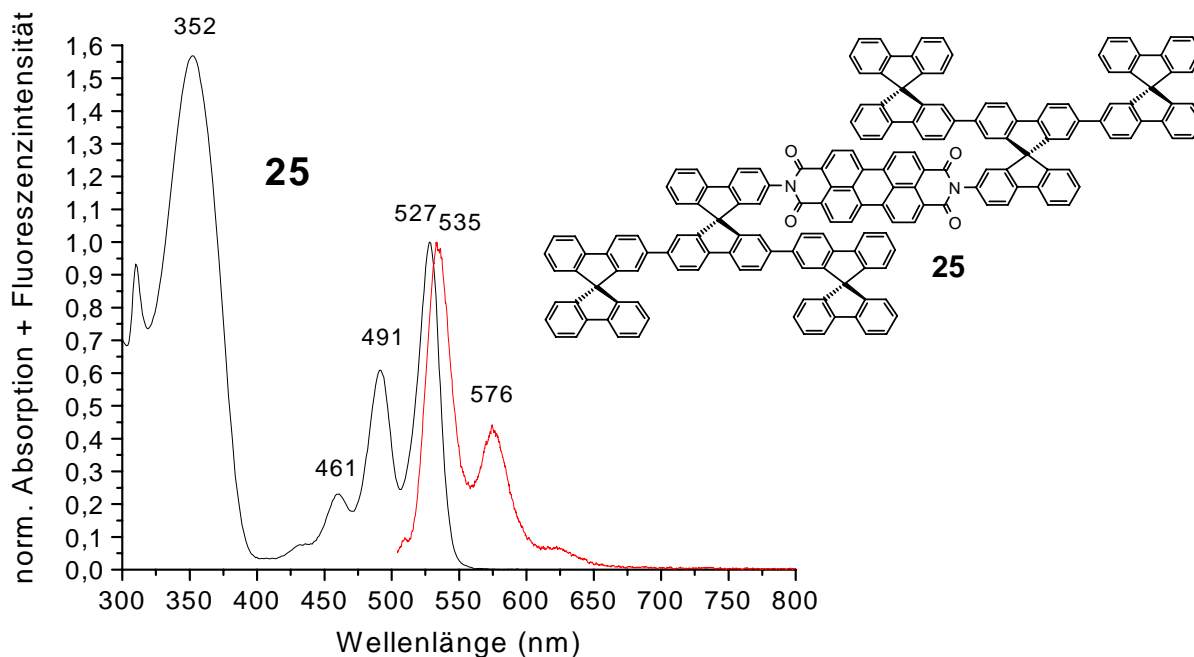


Abb. 88. Absorptions- (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l) und Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge: 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l) der Zielverbindung **25** in DCM

Der „Sexiphenylchromophor“ des Spirosubstituenten absorbiert im Bereich zwischen 300 - 400 nm mit einem hohen Extinktionskoeffizienten im Peakmaximum (352 nm). Die geringe Fluoreszenz von Verbindung **25** kann durch die höhere HOMO-Lage des „Sexiphenylchromophors“ im Vergleich zum Perylenchromophor erklärt werden (s. S. 110). Die in Dichlormethan und Toluol gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind identisch.

Verbindung <b>25</b>
$\epsilon_{352}$ : 151000
$\epsilon_{527}$ : 94000

Tab. 8. Extinktionskoeffizienten der Zielverbindung **25** in DCM [l/mol $\times$ cm]

Lösungsmittel	Verbindung <b>25</b>
Dichlormethan	0,3 %
Toluol	1 %

Tab. 9. Fluoreszenzquantenausbeute von **25** (Anregungswellenlängen: 490 nm)

#### 4.2.5 Spektren der Zielverbindungen aus 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin

Es wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der acht Zielverbindungen, welche aus dem 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin synthetisiert wurden, in Dichlormethan und Toluol gemessen. Übersichtshalber wurden die acht Verbindungen aufgeteilt in Teil A (**16**, **20**, **22**, **29**) und Teil B (**19**, **24**, **26**, **30**).

##### Verbindungen Teil A

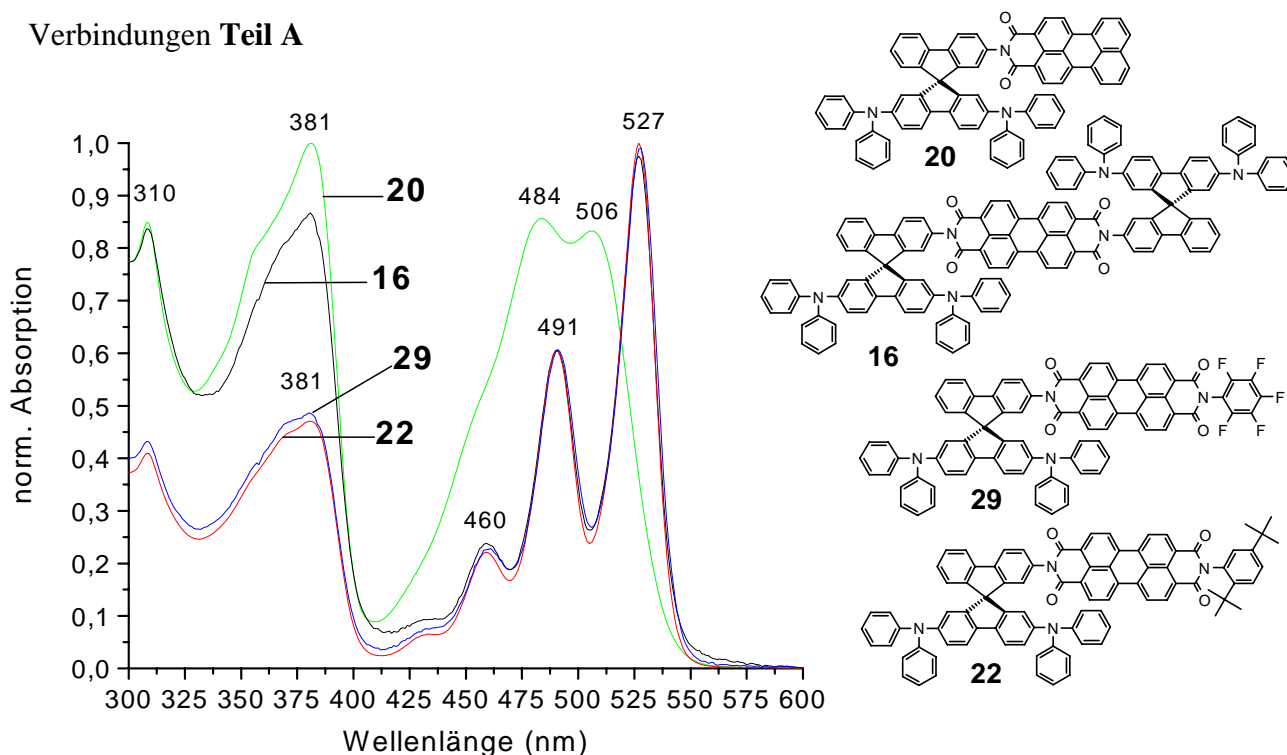


Abb. 89. Absorptionsspektren der Zielverbindungen **16**, **20**, **22** und **29** in Dichlormethan (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l)

Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen im Peakmaximum, gemessen in Dichlormethan [l/mol×cm]:

Verbindung <b>16</b>	Verbindung <b>20</b>	Verbindung <b>22</b>	Verbindung <b>29</b>
$\epsilon_{381}$ : 67000	$\epsilon_{381}$ : 43000	$\epsilon_{381}$ : 46000	$\epsilon_{381}$ : 44000
$\epsilon_{527}$ : 75000	$\epsilon_{484}$ : 37000	$\epsilon_{527}$ : 97000	$\epsilon_{527}$ : 90000

Tab. 10. Extinktionskoeffizienten der Zielverbindungen **16**, **20**, **22** und **29**

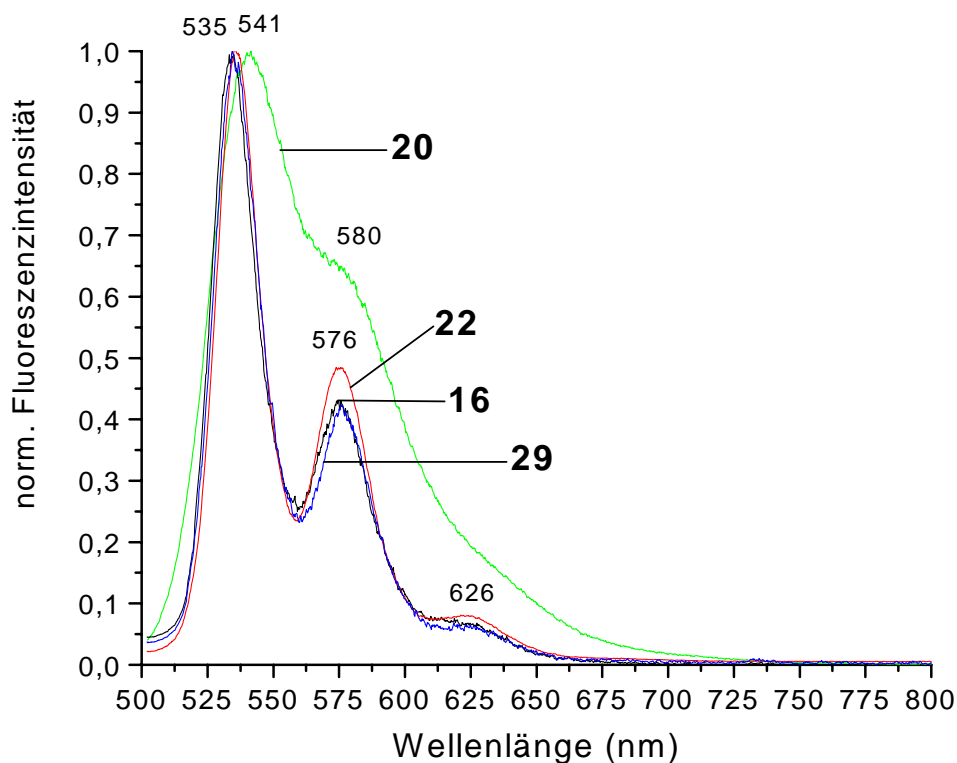


Abb. 90. Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen **16**, **20**, **22** und **29** in Dichlormethan (Anregungswellenlänge: 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l)

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde in Dichlormethan und Toluol gemessen.

Lösungsmittel	Verbindung <b>16</b>	Verbindung <b>20</b>	Verbindung <b>22</b>	Verbindung <b>29</b>
Dichlormethan	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,3 %
Toluol	0,3 %	0,6 %	0,7 %	0,3 %

Tab. 11. Fluoreszenzquantenausbeute der Zielverbindungen **16**, **20**, **22** und **29**

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **16**, **20**, **22** und **29** (s. Abb. 89) zeigen neben der Spirobifluorenabsorption (300 - 325 nm) und der Absorption des Perylenchromophors (410 - 550 nm) zusätzlich die Absorption des Diphenylaminchromophors (325 - 410 nm). Das Absorptionsmaximum der Bande liegt bei 381 nm, was mit dem Spiroamin-Edukt **7** bzw. der Spirostammverbindung (2,7-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren) übereinstimmt. Die Höhe des Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{381}$ ) von ca. 44000 l/mol $\times$ cm stimmt mit dem Literaturwert für die Stammverbindung überein [50].

Bei den Absorptions- und Fluoreszenzmessungen der Verbindungen konnten keine Unterschiede zwischen Dichlormethan und Toluol festgestellt werden. Nur bei Verbindung **20** ist ein leichter Unterschied in den Peaklagen zu erkennen. Der Grund dürfte (wie auch bei Verbindung **23**) in dem höheren Dipolmoment des angeregten Zustandes liegen (s. S. 116).

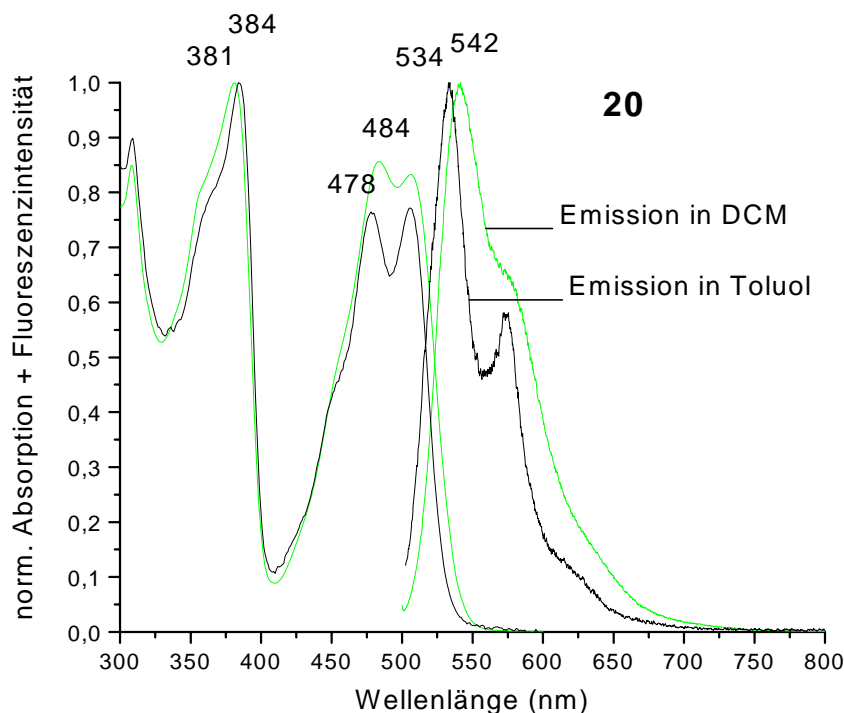


Abb. 91. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung **20** in Dichlormethan und Toluol (Anregungswellenlänge: 490 nm)

Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen **16**, **20**, **22** und **29** ist sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol sehr gering ( $< 1\%$ ). Der Grund liegt in der höheren HOMO-Lage des donorfunktionalisierten Spirosubstituenten gegenüber der des Perylenchromophors (s. S. 109). Die geringen Fluoreszenzquantenausbeuten weisen auf einen sehr effizienten Ladungstransfer hin. Die Fluoreszenz stammt aus dem Perylenchromophor und stimmt mit den charakteristischen Emissionswerten der Perylendiimide (537 + 576 + 626 nm) und Perylenmonoimide (541 + 580 nm) überein. Da die Fluoreszenz nicht verschoben ist, erfolgt keine Emission aus einem ladungstrennten Zustand, wie es bei einigen spiroverbrückten Donor-Akzeptor-Verbindungen von Pudzich et al. und Wong et al. (z. B. Spiro-DPO, Spiro-DPSP oder D2A2; Strukturformel s. S. 29 + 38) der Fall ist [51,59,75]. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieser strukturell ähnlich aufgebauten Verbindungen beträgt für Spiro-DPO 5 % bzw. für D2A2 0,5 % (in Dichlormethan) [51].

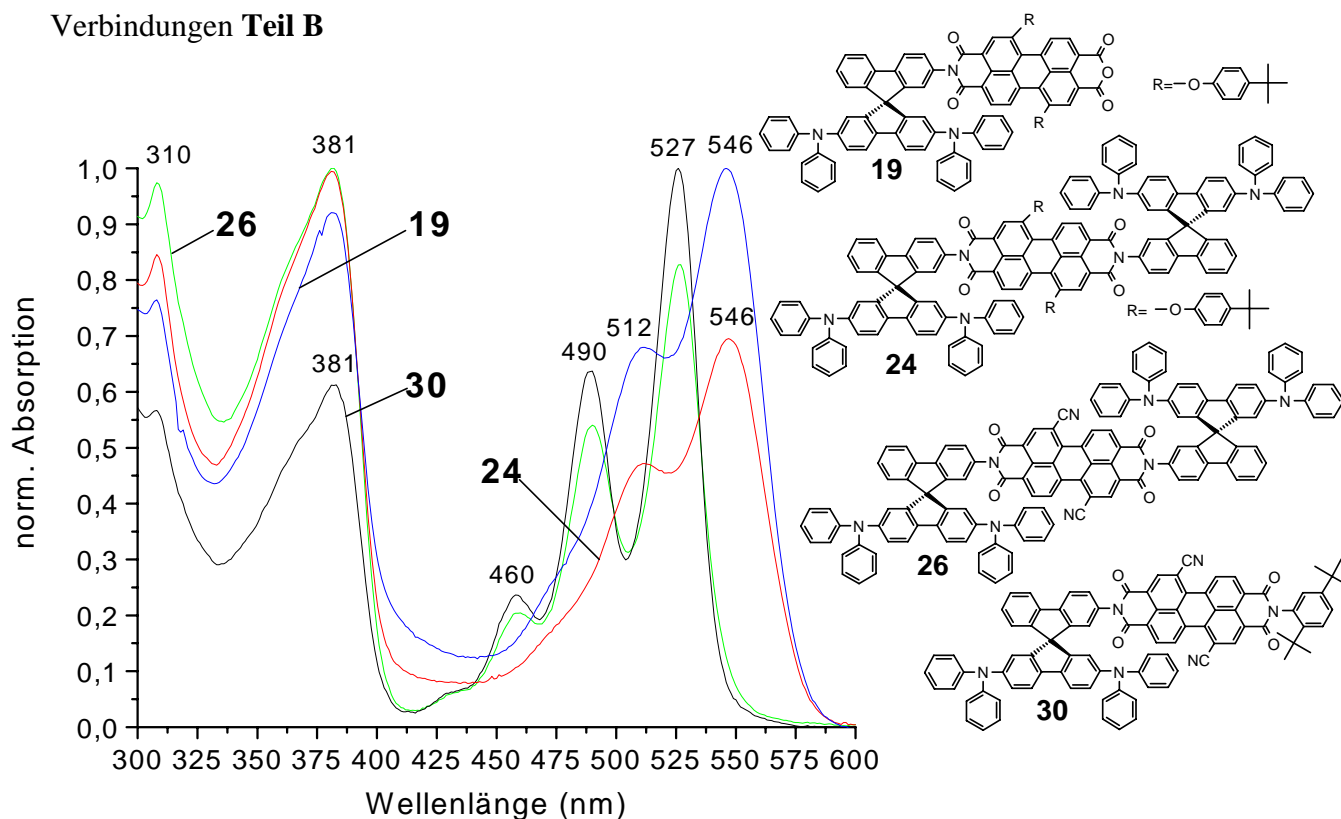
Verbindungen **Teil B**

Abb. 92. Absorptionsspektren der Zielverbindungen **19**, **24**, **26** und **30** in Dichlormethan (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l)

Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen im Peakmaximum, gemessen in Dichlormethan [l/mol×cm]:

Verbindung <b>19</b>	Verbindung <b>24</b>	Verbindung <b>26</b>	Verbindung <b>30</b>
$\epsilon_{381}$ : 33000	$\epsilon_{381}$ : 86000	$\epsilon_{381}$ : 86000	$\epsilon_{381}$ : 44000
$\epsilon_{546}$ : 37000	$\epsilon_{546}$ : 58000	$\epsilon_{527}$ : 71000	$\epsilon_{527}$ : 72000

Tab. 11. Extinktionskoeffizienten der Zielverbindungen **19**, **24**, **26** und **30**

Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen wurde in Dichlormethan und Toluol bestimmt.

Lösungsmittel	Verbindung <b>19</b>	Verbindung <b>24</b>	Verbindung <b>26</b>	Verbindung <b>30</b>
Dichlormethan	0,2 %	0,2 %	0,1 %	0,2 %
Toluol	0,3 %	0,3 %	0,2 %	0,2 %

Tab. 12. Fluoreszenzquantenausbeute der Zielverbindungen **19**, **24**, **26** und **30**

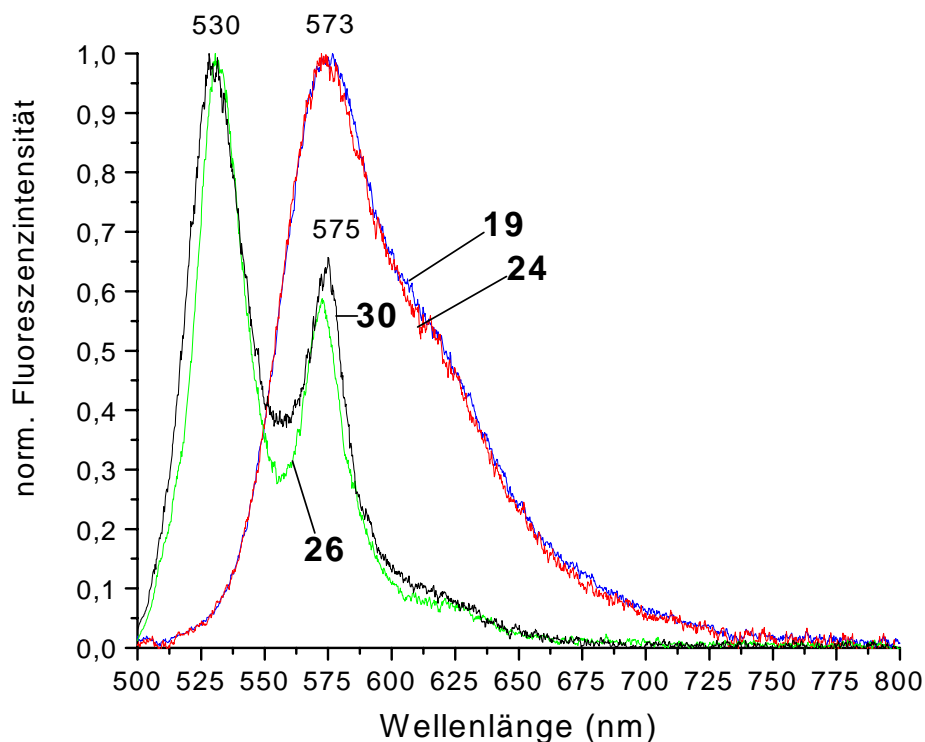


Abb. 93 Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen **19**, **24**, **26** und **30** in Dichlormethan (Anregungswellenlänge: 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l)

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **19** und **24** (s. Abb. 92) zeigen im Vergleich mit den Spektren unsubstituierter Perylendiimide einen Verlust der Schwingungsfinestruktur sowie eine bathochrome Verschiebung der Absorptionssignale des Perylenchromophors um ca. 20 nm. Die Absorptionslagen des Spirosubstituenten (310 nm und 381 nm) bleiben hingegen unbeeinflusst. Der Verlust der Schwingungsfinestruktur resultiert aus der Verbreiterung der einzelnen Absorptionsbanden. Durch die Phenoxygruppen werden die beiden Naphthyleinheiten des Perylengerüsts um einen bestimmten Winkel ( $\sim 15-20^\circ$ ; s. S. 73) gegeneinander verdreht. Durch die Verdrillung entsteht eine erhöhte Mobilität des Moleküls, die zu einer Verbreiterung der einzelnen Absorptionsbanden führt [4]. Die Absorptionsspektren der Verbindungen **19** und **24** (Diimid bzw. Anhydrid-Imid) unterscheiden sich nur in der Absorptionsintensität, welche durch die unterschiedliche Anzahl an Spirochromophore verursacht wird. Die Peaklagen sind identisch. Die nicht bay-substituierten Verbindungen **27** und **34** (Diimid bzw. Anhydrid-Imid) besitzen ebenfalls nahezu identische Absorptionsspektren, wobei die Peakmaxima der Anhydrid-Imid-Verbindung **34** in Chloroform um ca. 5 nm hypsochrom verschoben sind [31,175].



Die Lage der Absorptionsmaxima des Perylenchromophors (512 + 546 nm; s. Abb. 92) von Verbindung **24**, sowie die Höhe des Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{546} = 58000 \text{ l/mol}\times\text{cm}$ ) stimmen mit der von anderen 1,7-phenoxysubstituierten Perylendiimiden (wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-1,7-bis-(4-*tert.*-butylphenoxy)-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid) überein. Bei den Vergleichsverbindungen tritt eine zusätzliche Bande mit geringer Intensität zwischen 380 - 440 nm (Peakmaxima bei 410 nm) auf, welche die Absorption der durch die Verdrillung verursachten Naphthylimid-Partialstruktur repräsentiert [4]. Auch Verbindung **24** zeigt eine erhöhte Absorption in diesem Wellenlängenbereich (s. Abb. 92). Allerdings ist eine separate Absorptionsbande, aufgrund der Überlagerung mit der Absorptionsbande des Diphenylaminchromophors (325 - 410 nm), nicht zu erkennen.

Auch die Absorptionsspektren der Cyanoverbindungen **26** und **30** unterscheiden sich erwartungsgemäss nur in der Absorptionsintensität. Im Vergleich zu den Verbindungen **19** und **24** ist jedoch die Schwingungsfeinstruktur des Perylenchromophors zu erkennen, und es tritt keinerlei bathochrome Verschiebung gegenüber den charakteristischen Absorptionsbanden eines nicht bay-substituierten Perylendiimids (z.B. **16**, **22** oder **27**) auf. Die Absorptionslagen von Verbindung **26** und **30** weichen nur minimal von den gemessenen Absorptionslagen des von Wasielewski et al. untersuchten N,N'-Bis(cyclohexyl)-1,7-dicyanoperlylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ab [186]. Der Extinktionskoeffizient ( $\epsilon_{530}$ ) dieser Vergleichsverbindung beträgt  $47000 \text{ l/mol}\times\text{cm}$  in Toluol und liegt niedriger als bei den Verbindungen **26** und **30** in Dichlormethan ( $71000 \text{ l/mol}\times\text{cm}$ ). Für die Vergleichsverbindung wird eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % in Toluol und 64 % in Chloroform angegeben [186].

Die Fluoreszenzspektren (s. Abb. 93) der Verbindungen **19**, **24**, **26** und **30** sind spiegelsymmetrisch zu den Absorptionsspektren, wobei die Phenoxyverbindungen **19** und **24** einen Stokes-Shift von 27 nm und die Cyanoverbindungen **26** und **30** einen Stokes-Shift von 3 nm aufweisen. Die Intensität der Fluoreszenz ist bei allen vier Verbindungen sehr gering, weshalb die Fluoreszenzspektren etwas verrauscht sind. Die geringe Fluoreszenzquantenausbeute weist auf einen effizienten Ladungstransfer hin. Bei den Fluoreszenzspektren ist in Toluol eine ca. 3 nm hypsochrome Verschiebung der Peakmaxima festzustellen.

#### 4.2.6 Spektren der Zielverbindung aus 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin

Es wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der aus 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin synthetisierten Zielverbindung **21** sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol gemessen.

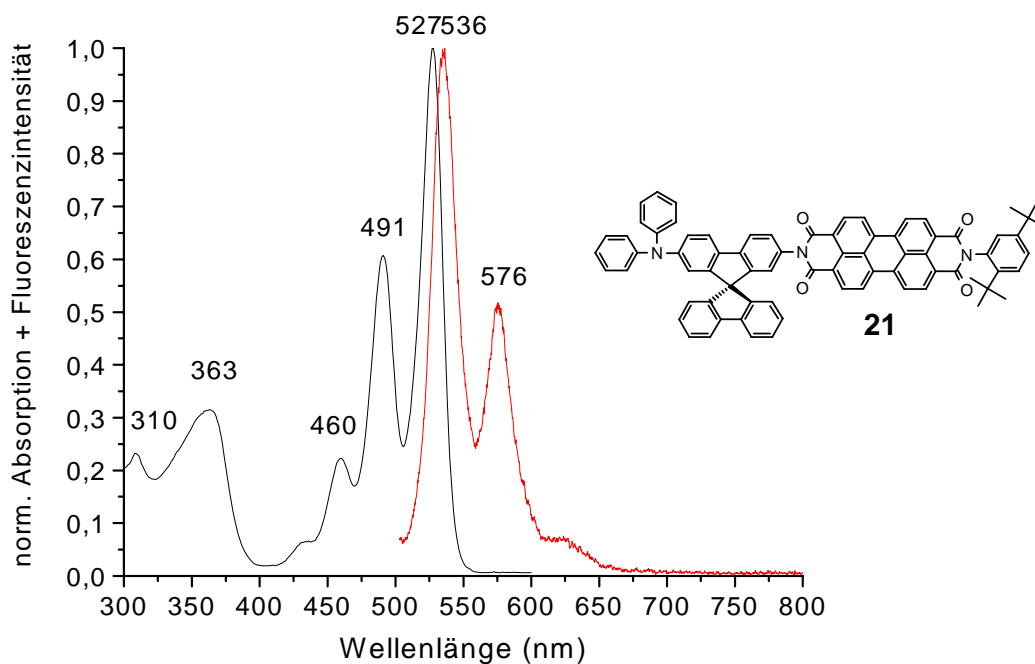


Abb. 94. Absorptions- (Konz.:  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mol/l) und Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge: 490 nm; Konz.:  $\sim 0,5 \times 10^{-6}$  mol/l) der Zielverbindung **21** in DCM

Die Extinktionskoeffizienten der Verbindung im Peakmaximum, gemessen in Dichlormethan [l/mol×cm]:

Verbindung <b>21</b>
$\epsilon_{363}$ : 33000
$\epsilon_{527}$ : 99000

Tab. 13. Extinktionskoeffizienten der Zielverbindung **21**

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde in Dichlormethan sowie in Toluol bestimmt.

Lösungsmittel	Verbindung <b>21</b>
Dichlormethan	0,2 %
Toluol	0,2 %

Tab. 14. Fluoreszenzquantenausbeute der Zielverbindungen **21**

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **21** ist dem der Verbindung **22** sehr ähnlich, allerdings ist das Absorptionsmaximum der Diphenylamin-Einheit von **21** ca. 20 nm hypsochrom verschoben. Die Absorptionlage des Perylenchromophors wird durch die Diphenylamin-Einheit, welche sich direkt an der mit dem Perylenchromophor gebundenen Spirobifluorenhälfte befindet, nicht beeinflusst und weist die für Perylendiimide charakteristischen Lagen (460, 491 und 527 nm) sowie deren typische Schwingungsfeinstruktur auf. Auch das Fluoreszenzspektrum des Perylenchromophors ist mit dem von Verbindung **22** identisch. Die in Dichlormethan und Toluol gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren weisen keine Unterschiede auf, in beiden Lösungsmitteln ist nur eine sehr geringe Fluoreszenz zu beobachten. Die Emission stammt aus dem Perylenchromophor und stimmt mit der auch bei Verbindung **22** gemessenen, charakteristischen Perylendiimid-Fluoreszenz (Maxima bei 535 + 576 + 625 nm) überein.

Beim Vergleich der in Toluol gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute von Verbindung **37** (ohne Diphenylamin-Donor) mit derjenigen von **21** (mit Diphenylamin-Donor) stellt man einen extremen Unterschied fest: ohne Donor: 85 %, mit Donor: 0,2 %. Zurückzuführen ist dies auf den starken Einfluss des Diphenylamins auf die HOMO-Lage des Substituenten, so dass selbst in dem unpolaren Toluol eine effiziente Ladungstrennung auftritt (s. S. 109). Ebenso muß eine Unterbrechung der Konjugation zwischen Perylenchromophor und dem donorsubstituierten Spirobifluoren vorliegen, da ansonsten - ähnlich wie bei den Donor-Akzeptor-Verbindungen von Pudzich [59] (z.B. Spiro-AMO-tBu; Strukturformel s. S. 29) - eine intensive Fluoreszenz auftreten müsste.

### 4.3 Morphologische Eigenschaften

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) eine wichtige Größe für die Stabilität einer amorphen Schicht. Für eine stabile amorphe Schicht sollte die  $T_g$  der Verbindung daher möglichst hoch sein. Zahlreiche spiroverknüpfte p-Oligophenyle und viele ihrer Derivate (z.B. spiroverknüpfte Arylamine) besitzen hohe  $T_g$ -Werte, deren Ursache auf den erhöhten sterischen Anspruch (verringerte Kristallisationsneigung) und die erhöhte Molmasse dieser Verbindungen zurückzuführen sind (s. S. 3). Der positive Einfluss der Spiroverknüpfung auf die Höhe der  $T_g$  kann beispielsweise am TAD ( $T_g = 70\text{ °C}$ ) bzw. Spiro-TAD ( $T_g = 133\text{ °C}$ ; Strukturformel s. S. 131) belegt werden.

Untersuchungen von Pudzich [7] an donorfunktionalisierten Spirobifluorenverbindungen haben gezeigt, dass die Anzahl der Bindungen, um die eine freie Rotation möglich ist (molekulare Beweglichkeit) die  $T_g$  beeinflusst. Mit zunehmender Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden wird die  $T_g$  geringer. Daraus folgt, dass bei starren Molekülen hohe  $T_g$ -Werte zu erwarten sind.

Neben der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) sind auch Schmelzpunkt ( $T_{\text{Schm.}}$ ) und Zersetzungstemperatur ( $T_{\text{Zers.}}$ ) wichtige Stabilitätsparameter und geben Hinweise über die Verarbeitbarkeit einer Verbindung. Nach einer von Beaman und Boyer für Polymere aufgestellten empirischen Regel (grobe Näherung) beträgt das Verhältnis  $T_g$  (in K) /  $T_{\text{Schm.}}$  (in K)  $\approx \frac{2}{3}$  [9,10]. Es wurde untersucht, inwiefern diese Regel auch auf die spiroverknüpften Perylencarboximide zutreffend ist.

Anhand von DSC- und TGA-Messungen wurden  $T_g$ ,  $T_{\text{Schm.}}$  und  $T_{\text{Zers.}}$ -Werte einiger Zielverbindungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Verbindung	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>Schm.</sub> [°C]	T <sub>g</sub> (K) / T <sub>Schm.</sub> (K)	T <sub>Zers.</sub> [°C]
<b>14</b>	n.d.	n.d.	-	576
<b>16</b>	n.d.	n.d.	-	508
<b>19</b>	222 (495 K)	388 (661 K)	~0,75	453
<b>20</b>	211 (484 K)	396 (669 K)	~0,72	505
<b>21</b>	268 (541 K)	n.d.	-	462
<b>22</b>	266 (539 K)	414 (687 K)	~0,78	486
<b>24</b>	n.d.	n.d.	-	479
<b>25</b>	323 (596 K)	486 (759 K)	~0,78	538
<b>26</b>	261 (534 K)	443 (716 K)	~0,75	483
<b>29</b>	243 (516 K)	446 (719 K)	~0,72	491
<b>33</b>	260 (533 K)	497 (770 K)	~0,69	514

Tab.15. Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>), Schmelzpunkt (T<sub>Schm.</sub>) und Zersetzungstemperatur (T<sub>Zers.</sub>) einiger Zielverbindungen (n.d. = nicht detektierbar)

Um eine Korrelation zwischen der Struktur und den morphologischen Eigenschaften einer Verbindung erkennen zu können, wurden die Verbindungen nach steigenden T<sub>g</sub>, T<sub>Schm.</sub> und T<sub>Zers.</sub>-Werten geordnet.

T <sub>g</sub> [°C]	Verbindung (Molmasse in g/mol)	T <sub>Schm.</sub> [°C]	Verbindung (Molmasse in g/mol)	T <sub>Zers.</sub> [°C]	Verbindung (Molmasse in g/mol)
211	<b>20</b> (970)	388	<b>19</b> (1336)	453	<b>19</b> (1336)
222	<b>19</b> (1336)	396	<b>20</b> (970)	462	<b>21</b> (1060)
243	<b>29</b> (1205)	414	<b>22</b> (1227)	479	<b>24</b> (1984)
260	<b>33</b> (895)	443	<b>26</b> (1738)	483	<b>26</b> (1738)
261	<b>26</b> (1738)	446	<b>29</b> (1205)	486	<b>22</b> (1227)
266	<b>22</b> (1227)	486	<b>25</b> (2276)	491	<b>29</b> (1205)
268	<b>21</b> (1060)	497	<b>33</b> (895)	505	<b>20</b> (970)
323	<b>25</b> (2276)			508	<b>16</b> (1688)
				514	<b>33</b> (895)
				538	<b>25</b> (2276)
				576	<b>14</b> (1019)

Tab. 16. Anordnung der Verbindungen nach steigenden T<sub>g</sub>, T<sub>Schm.</sub> und T<sub>Zers.</sub>-Werten

Zu Vergleichszwecken die Werte einiger Stamm- bzw. Referenzverbindungen aus der Literatur:

Verbindung	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>Schm.</sub> [°C]	T <sub>Zers.</sub> [°C]	Lit.
 (TAD)	70	-	-	[7]
	89	-	280	[51]
	112	-	329	[51]
 (Spiro-TAD)	133	275	-	[7]
	139	234	406	[7,51]
	-	457	-	[160]
 (32)	171	394	*	eigene Mess.
 (27)	n.d.	n.d.	450	eigene Mess.
	93	-	395	[190]
	135	-	413	[190]
	137	256	-	[70]
 H <sub>21</sub> C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> H <sub>21</sub> C <sub>10</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	110	-	380	[74]

n.d. = nicht detektierbar; \* = sublimiert im N<sub>2</sub>-Strom

Tab. 17. T<sub>g</sub>, T<sub>Schm.</sub> und T<sub>Zers.</sub>-Werte einiger Stamm- bzw. Referenzverbindungen

Betrachtet man die  $T_g$ -Werte der spiroverknüpften Perylencarboximide (Tab. 16), so zeigen das Monoimid **20** und das Anhydrid-Imid **19** die niedrigsten Werte (211 und 222 °C). Die niedrigen  $T_g$ -Werte sind bei **20** auf die geringe Masse bzw. bei **19** auf die erhöhte molekulare Beweglichkeit, welche durch die Phenoxygruppen in den bay-Positionen verursacht wird, zurückzuführen.

Die unsymmetrische perfluorierte Verbindung **29** besitzt im Vergleich zu der unsymmetrischen Verbindung **22** eine um ca. 50 °C niedrigere  $T_g$  (243 °C), was sich mit der erleichterten Rotation des Pentafluorphenylsubstituent um die planare Perylenimid-Einheit (Rotation um die C-N-Bindung) erklären läßt.

Die strukturell sehr ähnlichen Verbindungen **21** und **22** unterscheiden sich in ihren  $T_g$ -Werten nur minimal (268 bzw. 266 °C). Verbindung **22** besitzt eine etwas höhere Molmasse als **21**, dafür aber auch eine größere Anzahl an Bindungen um die eine freie Rotation möglich ist, was gemäß Pudzich [7] zu einer verringerten  $T_g$  führen sollte. Es besteht daher die Möglichkeit, dass sich die beiden Effekte (höhere Molmasse resp. Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade) kompensieren, was zu den nahezu gleichen  $T_g$ -Werten führt. Allerdings weisen die entsprechenden Spiro-Stammverbindungen (s. Tab. 17) geringfügig unterschiedliche  $T_g$ -Werte (89 bzw. 112 °C) auf. Die  $T_g$  von Verbindung **22** liegt im Vergleich zu dem von Pudzich [7] beschriebenen Spiro-DPO ( $T_g = 139$  °C; s. Tab. 17) um 127 °C höher.

Die  $T_g$  der Cyanoverbindung **26** beträgt 261 °C, was in der Größenordnung der unsymmetrischen Verbindungen **21** und **22** liegt. Die durch die Cyanogruppen verursachte Verdrillung des Perylenkörpers sollte zu einer erhöhten Beweglichkeit des Moleküls und somit zu einer Erniedrigung der  $T_g$  führen. Allerdings besitzt **26** wiederum eine verhältnismäßig hohe Molmasse, die einer Erniedrigung der  $T_g$  entgegenwirkt.

An den Verbindungen **33** und **25** lassen sich die Auswirkungen des starren Spirosubstituenten sowie der Einfluss der Molmasse auf die  $T_g$  deutlich erkennen. Trotz der geringen Molmasse von Verbindung **33** wird eine vergleichsweise hohe  $T_g$  gemessen (260 °C), die auf die Starrheit des gesamten Moleküls zurückzuführen ist. Die besonders hohe  $T_g$  von Verbindung **25** ist auf die beträchtliche Anzahl an Spirobifluoren-Einheiten im Molekül und der damit verbundenen hohen Molmasse zurückzuführen.

Ein ähnliches Bild wie für die Glasübergangstemperaturen zeigt sich auch bei den Schmelztemperaturen ( $T_{\text{Schm.}}$ ). Die Verbindungen **19** und **20** weisen die niedrigsten  $T_{\text{Schm.}}$ -Werte auf (388 und 396 °C). Besonders hohe  $T_{\text{Schm.}}$ -Werte werden dagegen bei den Verbindungen **33** und **25** gemessen (497 und 486 °C), welche nur Spirosubstituenten tragen und in den bay-Positionen unsubstituiert sind. Die unsymmetrischen Verbindungen **22** und **29** sowie die in den bay-Positionen cyanierte Verbindung **26** liegen mit ihren  $T_{\text{Schm.}}$ -Werten dazwischen (414, 446 und 443 °C). Berechnet man für die Verbindungen den Quotienten  $T_g \text{ (K)} / T_{\text{Schm.}} \text{ (K)}$  (s. Tab. 15), so stellt man fest, dass bei den spiroverknüpften Perylencarboximiden Werte zwischen 0,69 und 0,78 erhalten werden. Der Durchschnittswert (0,74) liegt insgesamt etwas höher als nach der von Beaman und Boyer für Polymere aufgestellten empirischen Regel  $T_g / T_{\text{Schm.}} \approx \frac{2}{3}$  [9,10] zu erwarten wäre.

Die Verbindung **19** besitzt die geringste Zersetzungstemperatur ( $T_{\text{Zers.}}$ ) von allen gemessenen Substanzen (453 °C). Vermutlich tritt bei dieser Temperatur Decarboxylierung oder Abspaltung der Phenoxygruppen auf. Eine etwas höhere  $T_{\text{Zers.}}$  von 462 °C zeigt Verbindung **21**. Die im Vergleich zu **22** ( $T_{\text{Zers.}}$  491 °C) geringe  $T_{\text{Zers.}}$  deutet auf eine leichtere Abspaltung der Diphenylamin-Einheit hin, was auch bei den Spirostammverbindungen (s. Tab. 17) zu beobachten ist. Die in den bay-Positionen substituierten Verbindungen **24** ( $T_{\text{Zers.}}$  479 °C) und **26** ( $T_{\text{Zers.}}$  483 °C) zeigen gegenüber der nicht bay-substituierten Verbindung **16** ( $T_{\text{Zers.}}$  508 °C) niedrigere  $T_{\text{Zers.}}$ -Werte, was auf eine Destabilisierung des Moleküls durch die bay-Substitution hinweist. Die  $T_{\text{Zers.}}$ -Werte der Phenoxyverbindung **24** und der Cyano-Verbindung **26** sind nahezu gleich. Auch die Cyano-Referenzverbindung (s. Tab. 17) weist einen hohen  $T_{\text{Zers.}}$ -Wert auf. Zwischen den beiden unsymmetrischen Verbindungen **22** und **29** besteht nur ein geringer Unterschied in den  $T_{\text{Zers.}}$ -Werten. Sowohl der Di-*tert.*-butylphenyl-Substituent als auch der Pentafluorphenyl-Substituent zeigen eine hohe thermische Stabilität. Das Monoimid **20** und die symmetrische Verbindung **16** besitzen ebenfalls hohe Stabilität mit nahezu identischen  $T_{\text{Zers.}}$ -Werten (505 und 508 °C). Anhand dieser Verbindungen lässt sich die besondere thermische Stabilität des Spirosubstituenten mit zwei Diphenylamin-Donoren in einer Spirohälfte erkennen. Höhere  $T_{\text{Zers.}}$ -Werte werden nur bei den symmetrischen Verbindungen mit Spirosubstituenten ohne Diphenylamin-Donoren (**14**, **25** und **33**) gemessen.

Insgesamt besitzen alle neuartigen spiroverknüpften Perylencarboximide im Vergleich zu den Stammverbindungen bzw. zu den strukturell ähnlichen Referenzverbindungen höhere  $T_g$ ,  $T_{\text{Schm.}}$  und  $T_{\text{Zers.}}$ -Werte.



#### 4.4 Sublimations- und Löslichkeitsverhalten

Eine Methode, amorphe Schichten zu erzeugen, ist das relativ zeit- und kostenaufwendige Sublimationsverfahren (Aufdampfverfahren) im Hochvakuum. Voraussetzung dafür ist die Sublimierbarkeit der Verbindung, welche bei Molekülen mit hoher Molmasse häufig nicht gegeben ist. Ein Vorteil von aufgedampften Schichten ist ihr hoher Reinheitsgrad, da Verunreinigungen meist vorzeitig sublimieren und so abgetrennt werden können. Eine weitere Methode zur Bildung amorpher Schichten ist das kostengünstige Spincoating-Verfahren. Dazu müssen die Verbindungen in ausreichend konzentrierten Lösungen vorliegen ( $\sim 10$  mg/ml), um geeignete amorphe Schichten bilden zu können. Für das Spincoating-Verfahren werden im allgemeinen Lösungsmittel verwendet, die die Substanz gut lösen, aber gleichzeitig einen nicht zu geringen Dampfdruck besitzen (z. B. Toluol oder Chlorbenzol). In einigen Fällen werden jedoch auch Chloroform oder Dichlormethan für die amorphe Schichtbildung eingesetzt. Konzentrierte Lösungen erlauben auch die prozesstechnisch wichtige Methode, amorphe Schichten mittels Ink-Jet-Verfahrens aufzubringen. Da Löslichkeit und Sublimationsfähigkeit wichtige Eigenschaften für die Verarbeitbarkeit der Verbindungen sind, folgt eine qualitative Angabe der Löslichkeit und der Sublimationsfähigkeit einiger Verbindungen. Die Strukturen der entsprechenden Verbindungen können den Formeltafeln entnommen werden.

Die Verbindungen **14**, **16**, **20**, **21**, **22** und **33** wurden bezüglich ihrer Sublimierbarkeit untersucht. In der Literatur ist beschrieben, dass die Vergleichsverbindungen **27** und **28** mittels Sublimation aufgereinigt werden können [5,177]. Die Molmassen der Verbindungen **27** und **28** liegen bei 767 bzw. 722 g/mol und sind damit niedriger als die der untersuchten Spiro-Perylencarboximide.

Die symmetrischen Verbindungen **14** und **33** (1019 g/mol) lassen sich im Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) gut aufdampfen und bilden eine stabile amorphe Schicht, die auch nach längerer Lagerung nicht zur Kristallisation neigt. Die donorhaltige, symmetrische Verbindung **16** konnte trotz mehrfacher Versuche nicht sublimiert werden. Vermutlich ist ihre Molmasse (1687 g/mol) zu hoch. Unterstützt wird diese Annahme durch das Sublimationsverhalten der Verbindung **22**. Die unsymmetrische Verbindung **22** läßt sich im Gegensatz zu Verbindung **16** gut aufdampfen und besitzt eine Molmasse von 1227 g/mol. Ebenfalls gut aufdampfbar ist das donorhaltige Monoimid **20**, welches eine Molmasse von 970 g/mol besitzt. Auch Verbindung **21** (1060 g/mol) kann problemlos sublimiert werden.

Die bay-substituierten Verbindungen **24** (1984 g/mol) und **26** (1738 g/mol) sowie die voluminöse Verbindung **25** (2276 g/mol) wurden aufgrund ihrer hohen Molmassen nicht für Sublimationsversuche eingesetzt. Es ist davon auszugehen, dass sie ein ähnliches Sublimationsverhalten wie die Verbindung **16** zeigen.

Die hohe Löslichkeit von Verbindung **27** wird mit dem sterischen Anspruch der *tert.*-Butyl-Gruppen begründet, welche eine Stapelung der planaren Perylen- $\pi$ -Systeme ( $\pi$ - $\pi$ -stacking) übereinander effizient verhindern. Bestätigt wird dies durch das entsprechende symmetrische N,N'-Diphenyl-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (ohne *tert.*-Butyl-Gruppen), welches nur eine sehr geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufweist [188].

Aufgrund des sterischen Anspruches der orthogonal aufeinanderstehenden Biphenyleinheiten im Spirobifluorenmolekül wurde auch für die symmetrischen Spiro-Rylencarboximide (z.B. **14**, **15**, **25** und **33**) eine erhöhte Löslichkeit erwartet. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die löslichkeitssteigernde Wirkung der Spirobifluoreneinheit nicht so hoch ist wie angenommen. Während Verbindung **33** in Dichlormethan und Chloroform noch recht gut löslich ist, sinkt die Löslichkeit beim Übergang zu den symmetrischen Spiro-Perylendiimiden erheblich. Allerdings hat der morphologische Zustand einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit. Liegen die Verbindungen amorph vor, so lösen sie sich ausgesprochen gut, fallen jedoch häufig mit zunehmender Zeit wieder aus. Beispielsweise fällt Verbindung **14** in den meisten Lösungsmitteln über Nacht wieder aus. Sie kann jedoch nach Fällung durch eine größere Menge Dichlormethan wieder in Lösung gebracht werden. Die entsprechende halogenierte Verbindung **15** besitzt im Vergleich zu Verbindung **14** eine schlechtere Löslichkeit. Bereits das bromierte Spiroamin-Edukt **5** ist schlechter löslich als die nicht bromierte Verbindung **3**.

Wie Verbindung **14** zeigt auch Verbindung **25** eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit von ihrem morphologischen Zustand. Nach Auskristallisation ist die Verbindung nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen. Mittels Kraftfeld-Rechnung wurden die optimierten Molekülstrukturen von Verbindung **25** und **27** erhalten (Parameter: Molekularmechanik = MM+ Kraftfeld; Algorithmus = Fletcher-Reeves):

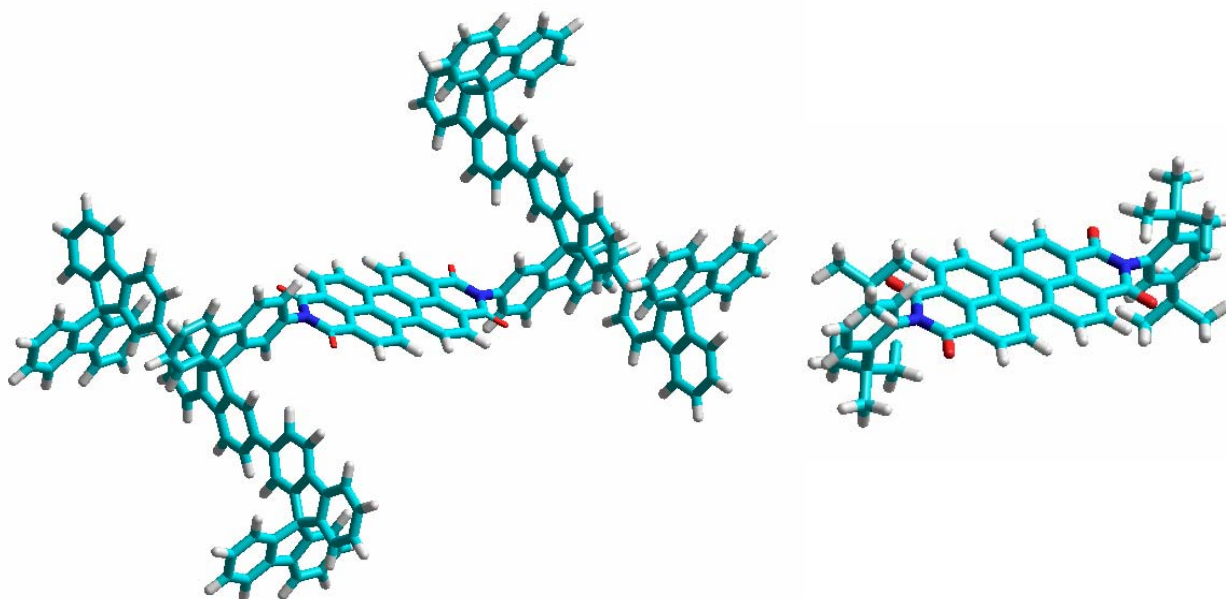


Abb. 95. Optimierte Molekülstrukturen der Verbindungen **25** (links) und **27** (rechts)

Vergleicht man die Struktur von **25** mit der Struktur der Referenzverbindung **27**, so ist man über die hohe Kristallisationstendenz der Verbindung überrascht. Offensichtlich kann trotz der sperrigen und voluminösen Spirobifluoreneinheiten noch eine effiziente Stapelung der Moleküle erfolgen. Auch das Spiro-Perylenmonoimid **23** besitzt nur eine geringe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln. Dagegen weist das donorsubstituierte Spiro-Perylenmonoimid **20** eine etwas höhere Löslichkeit (besonders in THF und Dioxan) auf.

Im Gegensatz dazu ist das Löslichkeitsverhalten der donorsubstituierten symmetrischen Verbindungen **16** schlechter als das der Verbindung **14** ohne Donor. Verbindung **16** ist, insofern es auskristallisiert ist, nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen. Es kann dann sogar mit Dichlormethan und THF gewaschen werden, ohne dass es sich löst. Der Grund für die schlechtere Löslichkeit liegt vermutlich in einer besseren Kristallpackung der Moleküle. Es konnten jedoch keine Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, da die erhaltenen Kristalle keine ausreichende Größe aufwiesen.

Eine hohe Löslichkeit und nur eine geringe Kristallisationstendenz zeigen die unsymmetrischen Verbindungen **21**, **22**, **29**, **30**, **36** und **37**. Der Grund für die gute Löslichkeit liegt primär in der Di-*tert.*-butylphenyleinheit, welche eine effiziente Stapelung der planaren Perylen- $\pi$ -Systeme verhindert. Zusätzlich wirkt sich auch die Unsymmetrie des Moleküls aus, welche eine

regelmäßige Anordnung zusätzlich behindert. Der Einfluss der Unsymmetrie kann auch an der Verbindung **29** beobachtet werden. Die symmetrische Verbindung **28** sowie die symmetrische Verbindung **16** besitzen beide eine geringere Löslichkeit als die unsymmetrische Verbindung **29**. Die höhere Löslichkeit kann hier nur auf den Effekt der Unsymmetrie zurückgeführt werden.

Auch die Löslichkeit der bromierten Verbindung **36** ist gegenüber derjenigen der sehr schwer löslichen Verbindung **15** stark erhöht. Dies erleichtert die Durchführung von chemischen Reaktionen an dieser Verbindung sowie die anschließende Aufreinigung des Reaktionsproduktes. Die Verbindungen **21** und **22** besitzen ebenfalls eine hohe Löslichkeit, wobei kein Unterschied in der Größenordnung zwischen diesen beiden festzustellen ist. Eine zusätzliche Löslichkeitssteigerung kann erreicht werden, wenn die bay-Positionen der unsymmetrischen Verbindungen durch Halogenatome (**31**) oder Cyanogruppen (**30**) substituiert sind.

Die bay-substituierten symmetrischen Verbindungen **17**, **24** und **26** zeigen gegenüber der nicht bay-substituierten Verbindung **16** eine erhebliche Löslichkeitssteigerung, kristallisieren aber über Nacht in Lösung, wie auch als Film, wieder aus. Die Verbindung **26** lässt sich, nachdem sie auskristallisiert ist, wieder gut lösen, wogegen die Verbindungen **17** und **24** nur schwer in Lösung zu bringen sind.

Verbindung **19** ist außergewöhnlich gut löslich (trotz Anhydrid-Imid-Struktur) und kann aufgrund ihrer guten Löslichkeit mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Sie bildet eine amorphe Schicht, welche nur eine geringe Kristallisationsneigung besitzt.

#### 4.5 Einsatz eines donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximids als organisches Phototransistormaterial

Um die Eignung und die Leistungsfähigkeit der donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximide für den Einsatz als Phototransistor-Materialien zu testen, wurde aus Verbindung **21** ein organischer Phototransistor (OPT) mit OFET-artigen Aufbau (s. S. 37) hergestellt. Das organische Material wurde dabei aufgedampft (~ 100 nm amorphe Schicht). Die genauen experimentellen Parameter sowie eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse der Messung sind in einer Publikation beschrieben [189]. Nachfolgend soll eine kurze Zusammenfassung der Resultate gegeben werden (Anmerkung: Die OPT-Messungen wurden von Herrn Dr. T. Saragi in unserem Arbeitskreis durchgeführt).

Der hergestellte OPT zeigt ambipolares Leitungsverhalten, d.h. er weist sowohl Lochleitung als auch Elektronenleitung auf. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ( $\mu_{\text{sat}}$ ) beträgt  $0,67 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$  für die Löcher und  $0,68 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  für die Elektronen. Wird der OPT mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt, so tritt sowohl bei der Lochleitung als auch bei der Elektronenleitung eine signifikante Verstärkung (Faktor 70 - 100) des Drainstroms ( $I_{\text{DS}}$ ) auf. Die Verstärkung des Drainstroms kann mit der zusätzlichen Generierung von Ladungsträgern durch das eingestrahlte Licht (Photoeffekt) erklärt werden. Das Licht erzeugt also genau wie das angelegte elektrische Feld zusätzliche Ladungsträger, welche den Drainstrom verändern. Der Effekt ist umso größer, je intensiver das eingestrahlte Licht ist und je besser die Wellenlänge mit dem Absorptionsspektrum von **21** übereinstimmt.

Anhand der Messungen konnte bewiesen werden, dass sich die donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximide als Phototransistor-Material eignen. Zudem ist die gemessene Verstärkung des Drainstroms ein indirekter Beweis dafür, dass bei der Verbindung eine effiziente Ladungstrennung unter Belichtung stattfindet. Gegenüber dem von Saragi et al. in unserer Arbeitsgruppe untersuchten UV-Phototransistor mit Spiro-DPSP (Strukturformel s. S. 38) als organischem Halbleitermaterial [22] zeigt das donorfunktionalisierte Spiro-Perylencarboximid **21** ambipolares Leitungsverhalten, eine Absorption im sichtbaren Bereich sowie eine höhere Glastemperatur. Allerdings ist die Ladungsträgerbeweglichkeit ( $\mu_{\text{sat}}$ ) der Löcher im Spiro-DPSP etwas höher als bei **21** ( $1,3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  gegenüber  $0,67 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ).

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximiden, welche für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen wie z.B. organischen Phototransistoren (OPT's), Feldeffekttransistoren (OFET's) oder Solarzellen vorgesehen sind. Die donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximide stellen kovalent gebundene Donor-Akzeptor-Verbindungen dar, die unter geeigneter Belichtung einen ladungstrennten Zustand bilden können. Die Verbindungen wurden aus unterschiedlichen Spiroamin- und Perylenanhydrid-Edukten synthetisiert, die im Baukastenprinzip zu den entsprechenden Zielverbindungen umgesetzt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier neue Spiroamin-Edukte (Verbindung **5**, **7**, **10** und **13**) erstmalig synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindungen **5**, **7** und **10** wurden aus den bisher noch nicht beschriebenen Nitroverbindungen **4**, **6** und **9** hergestellt. Das Spiroamin-Edukt **13** wurde aus der ebenfalls noch nicht beschriebenen Verbindung **11** erhalten. Als Perylenanhydrid-Edukt wurde die perfluorierte Perylenanhydrid-Imid-Verbindung **18** erstmals hergestellt. Aus den Spiroamin- und Perylenanhydrid-Edukten wurden insgesamt neun neuartige, donorfunktionalisierte Spiro-Perylencarboximide (**16**, **19**, **20**, **21**, **22**, **24**, **26**, **29** und **30**) sowie sechs neuartige Spiro-Perylencarboximide ohne Diphenylamin-Donoren (**14**, **15**, **23**, **25**, **36** und **37**) synthetisiert. Letztere dienten als Vergleichssubstanzen für die entsprechenden donorstabilisierten Verbindungen sowie zu Vergleichszwecken untereinander (Unterschied zwischen Monoimid, symmetrischen Diimid und unsymmetrischen Diimid).

Die erwartete hohe morphologische und thermische Stabilität der spiroverknüpften Perylencarboximide, welche sich aus den Eigenschaften der Stammverbindungen ableiten ließ, konnte durch DSC- und TGA-Messungen bestätigt werden. Die Verbindungen weisen  $T_g$ -Werte zwischen 211-323 °C,  $T_{Schm.}$ -Werte zwischen 388-497 °C und  $T_{Zers.}$ -Werte zwischen 453-576 °C auf. Die Werte liegen höher als die der entsprechenden Stammverbindungen bzw. strukturell ähnlicher Spiro- und Perylencarboximid-Verbindungen. Besonders hohe Werte wurden bei Verbindung **25** gemessen ( $T_g = 323$  °C;  $T_{Schm.} = 486$  °C;  $T_{Zers.} = 538$  °C), welche eine große Anzahl an Spirobifluoreneinheiten besitzt. Im Vergleich zu dem von Pudzich [7] hergestellten Spiro-DPO ( $T_g = 139$  °C) besitzt Verbindung **22** ( $T_g = 266$  °C) eine um ~ 130 °C höhere  $T_g$ . Für das Verhältnis  $T_g/T_{Schm.}$  wurden bei den spiroverknüpften Perylencarboximiden Werte zwischen 0,69 - 0,78 erhalten.

Die aufgrund der orthogonalen Ausrichtung der beiden Spirohälften erwartete hohe Löslichkeit der spiroverknüpften Perylen-carboximide konnte nicht verifiziert werden. Die symmetrischen Verbindungen **14**, **15**, **16** und **25** sowie die Monoimide **20** und **23** sind nur relativ schwer löslich. Die bay-substituierten Verbindungen **24** und **26** neigen zur Kristallisation, sind aber erheblich besser löslich als die nicht bay-substituierte Verbindung **16**. Dagegen zeigen die unsymmetrischen Verbindungen **21**, **22**, **29**, **30**, **36** und **37** eine hohe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln und bilden stabile, amorphe Schichten mit nur geringer Kristallisationsneigung. Die Verbindungen sind zudem sublimierbar.

Die Absorptionsspektren der spiroverknüpften Perylen-carboximide entsprechen der Addition der Einzelchromophor-Spektren, wobei aufgrund der mehrfachen Chromophore ein breiter Absorptionsbereich im UV und im sichtbaren Spektralbereich abgedeckt wird. Die Verbindungen zeigen hohe Extinktionskoeffizienten. Die Absorptionsspektren der spiroverknüpften Perylen-carboximide sind unabhängig von der Art des Lösungsmittel (DCM bzw. Toluol).

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der donorfunktionalisierten Spiro-Perylen-carboximide liegen sowohl in Toluol und Dichlormethan unter 1 %, was auf eine effiziente Ladungstrennung hinweist. Bei den Verbindungen **14**, **15**, **36** und **37** ohne Diphenylamindonoren am Spirosubstituenten ist dagegen eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Lösungsmittelpolarität festzustellen. Die gemessene Fluoreszenz stammt aus dem jeweiligen Perylenchromophor, wobei die Emission unabhängig vom Lösungsmittel ist und in Lage und Form mit der typischen Emission des Perylenchromophors übereinstimmt. Es ist keine Emission aus einem ladungstrennten Zustand (CT-Zustand) zu beobachten, wie es bei einigen donorfunktionalisierten Spiro-Verbindungen beschrieben wurde [59,51,75]. Bei Verbindung **21** muss eine Unterbrechung der elektronischen Wechselwirkung zwischen Perylenchromophor und dem donorsubstituierten Spirobifluoren vorliegen, da ansonsten eine intensive Fluoreszenz sichtbar sein sollte, ähnlich wie es bei den Donor-Akzeptorverbindungen von Pudzich (z.B Spiro-AMO-tBu) [59] der Fall ist.

Spirosubstituent und Perylenchromophor der spiroverknüpften Perylencarboximide sind aufgrund der schwachen Kopplung (s. S. 8) als separate Einheiten aufzufassen. Mittels Absorptions- und CV-Messungen konnten die HOMO- und LUMO-Lagen sowohl für den Spirosubstituent als auch für den Perylenchromophor ermittelt werden. Anhand der relativen Anordnung der HOMO-Lagen können die unterschiedlichen Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen erklärt werden und eine Abschätzung über den Ladungstransfer gemacht werden. Die experimentellen Befunde bestätigen dabei die Gültigkeit des von Langhals et al. aufgestellten Konzepts über den Einfluss der HOMO-Lagen auf das Fluoreszenzverhalten bei Perylencarboximiden [67].

Alle donorfunktionalisierten Verbindungen zeigen in den CV-Messungen reversibles Verhalten, was auf die besonderen Redox Eigenschaften der jeweiligen Molekülhälften zurückzuführen ist. Mittels CV-Messungen konnte der Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die HOMO-/LUMO-Lagen untersucht werden. Große Auswirkungen auf die LUMO-Lage des Perylenchromophors haben die Cyanogruppen in den bay-Positionen bei Verbindung **26** (Erhöhung des Akzeptorcharakters) sowie die Phenoxygruppen in den bay-Positionen bei Verbindung **24** (Erniedrigung des Akzeptorcharakters). Eine Ausnahme stellt Verbindung **29** dar, bei der ein geringer Einfluss des Pentafluorphenylsubstituenten auf den Perylenchromophor festzustellen ist.

Mit Verbindung **21** wurde ein organischer Phototransistor (OPT) gebaut und seine Ladungsträgerbeweglichkeit und sein Lichtverhalten gemessen. Es konnte ambipolares Leitungsverhalten festgestellt werden sowie eine stark erhöhte Leitfähigkeit unter Belichtung. Letzteres beweist indirekt die effiziente Bildung eines ladungstrennten Zustandes. Der erfolgreiche Einsatz von Verbindung **21** zum Bau eines ambipolaren Phototransistors ist bereits in einer Publikation [189] beschrieben worden.

Die donorfunktionalisierten Spiro-Perylencarboximide zeigen exzellente optische, morphologische und elektrochemische Eigenschaften, die sie zu aussichtsreichen Kandidaten für optoelektronische Anwendungen machen. Messungen über die spektroelektrischen Eigenschaften sowie über die Eignung einiger in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen für den Einsatz in Solarzellen werden zur Zeit im Rahmen weiterer Dissertationen in der Arbeitsgruppe Prof. Salbeck durchgeführt.



## 6 Ausblick

Im nachfolgenden Ausblick soll auf weitere Ideen, Folgearbeiten und zukünftige Synthesen eingegangen werden.

Um Informationen über den ladungstrennten Zustand zu erhalten, sollten die synthetisierten Verbindungen mittels zeitaufgelöster transientser Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Mit dieser Methode können die gebildeten Radikalspezies nachgewiesen werden und die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes bestimmt werden.

Eine effiziente Methode um den elektronenziehenden Charakter des Perylenchromophors zu erhöhen, ist das Anbringen von stark elektronenziehenden Cyanogruppen an den Perylenchromophor. Da die Cyanoverbindung **26** in hoher Ausbeute aus der dibromierten Verbindung **17** erhalten werden kann, sollte (insofern keine sterische Hinderung auftritt) auch eine vierfach cyanierte Verbindung aus der Tetrabromverbindung herstellbar sein. Eine effiziente Synthese von 1,6,7,12-Tetrabromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid ist in einer Publikation aus dem Jahr 2006 beschrieben worden [172]. Geht man dabei von einer Verringerung des Reduktionspotentials pro CN-Gruppe um 0,2 V aus (wie bei Verbindung **26**), so sollte das erste Halbstufenpotential der Reduktion bei ca. 0,24 V und die entsprechende LUMO-Lage des Akzeptors bei  $\sim -4,56$  eV liegen, was einen sehr niedrigen Wert darstellt.

Ein interessantes Edukt für die Synthese neuer Verbindungen ist das N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**). Die Verbindung ist thermisch sehr stabil und der Phenylsubstituent vollständig fluoriert. Wenn es gelingen sollte, das Anhydrid-Imid einer Bromierung zu unterziehen (vorausgesetzt es hält die Reaktionsbedingungen der Bromierung aus), so hätte man eine einfache Methode, um unsymmetrische Verbindungen herzustellen, welche in den bay-Positionen bromiert bzw. cyaniert sind und zusätzlich einen elektronenziehenden Substituenten (Pentafluorphenyl) tragen. Solche Verbindungen lassen sich mit den bisherigen Synthesemethoden nicht herstellen. Die potentielle Syntheseroute ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

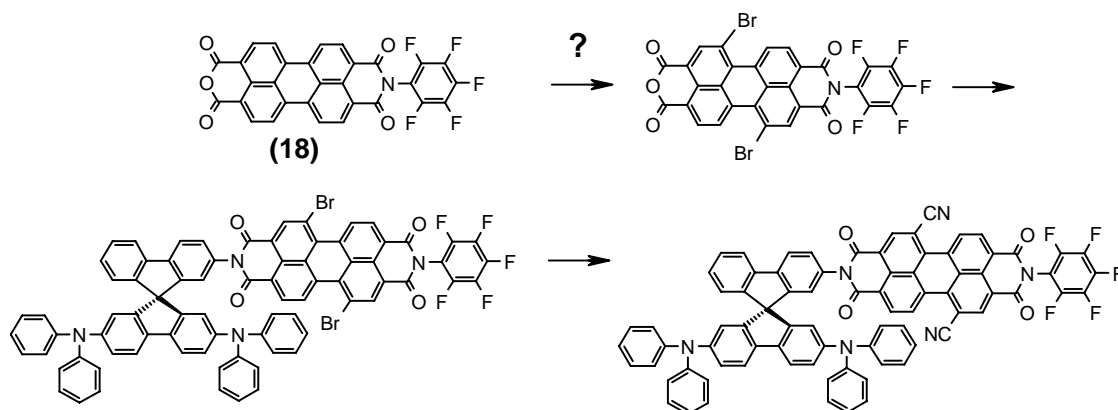


Abb. 96. Mögliche Syntheseroute zu unsymmetrischen, bay-cyanierten Verbindungen

Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen der unsymmetrischen donorfunktionalisierten Spiro-Perylen-carboximide **22** und **29** verlaufen über eine Kondensationsreaktion des donorfunktionalisierten Spiro-Aminedukt **7** mit dem entsprechenden Perylenanhydrid-Imid (**34** bzw. **18**). Während Verbindung **7** problemlos in größeren Mengen hergestellt werden kann, ist die Synthese der Perylenanhydrid-Imide (**34** bzw. **18**) aufgrund der geringen Ausbeute (~ 20 %) sowie der verhältnismäßig komplizierten Aufreinigungsprozedur mit einem größeren Aufwand verbunden. Aus diesen Gründen wäre eine alternative Syntheseroute wünschenswert. Analog zu einem von Müllen et al. erst vor kurzem publizierten Syntheseverfahren von unsymmetrischen Terrylendiimiden [100] sollte auch die Synthese der donorfunktionalisierten unsymmetrischen Spiro-Perylendiimide in größerem Maßstab möglich sein. Die potentielle alternative Syntheseroute zu Verbindung **22** ist in Abb. 97 dargestellt. Das bromierte Naphthalinimid **A** wird mit dem Naphthalinimid-Boronsäureester **B** mittels Suzuki-Reaktion zu Verbindung **C** verknüpft, welche anschließend durch eine Cyclodehydrierung (kochen in Ethanolamin/ $K_2CO_3$ ) planarisiert wird. Aufgrund der relativ milden alkalischen Reaktionsbedingungen tritt eine vorzeitige Verseifung eines Substituenten nicht auf [100].

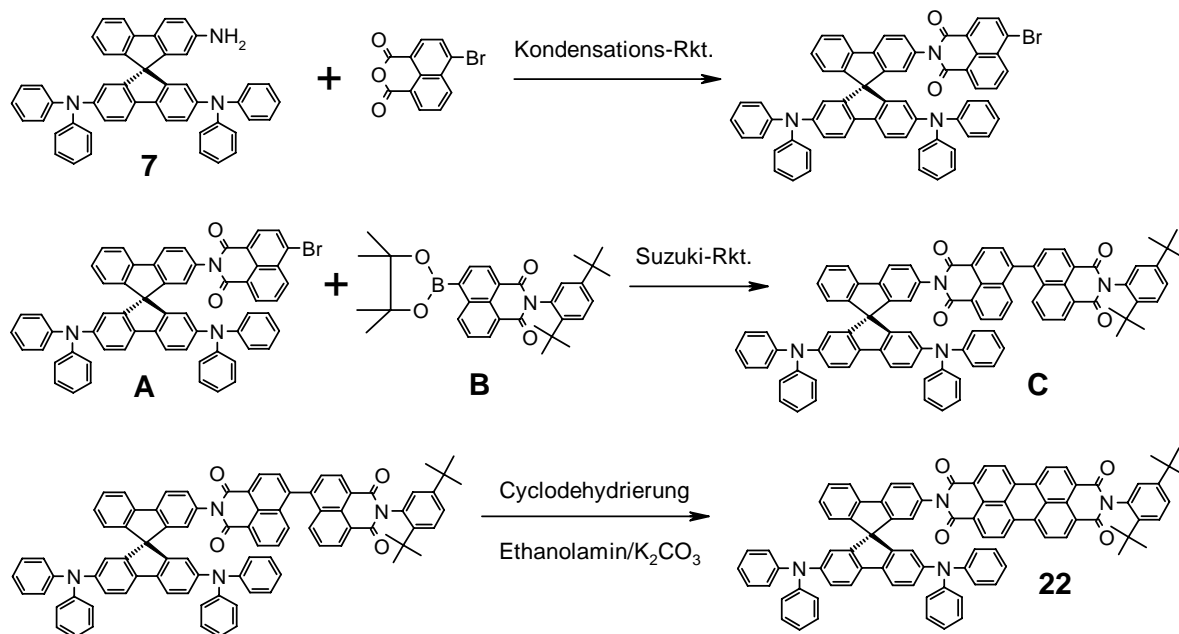


Abb. 97. Potentielle alternative Syntheseroute zu dem unsymmetrischen donorfunktionalisierten Spiro-Perylen-carboximid **22**

Vorversuche mit Spiro-TAD (Struktur s. S. 35) haben gezeigt, dass die donorfunktionalisierte Spirobifluoreneinheit die Reaktionsbedingungen der Cyclodehydrierung (Kochen in Ethanolamin/ $K_2CO_3$ ) ohne Zersetzung übersteht. Auch die Synthese eines unsymmetrischen, donorfunktionalisierten Spiro-Perylen-carboximids mit einem löslichkeitssteigernden Cyclohexyl-Substituent (linke Verbindung in Abb. 98) sollte auf diese Weise in größerem Maßstab möglich sein. Der Cyclohexyl-Substituent wirkt sich nicht nur löslichkeitssteigernd aus, sondern läßt sich auch recht leicht verseifen. Daher sollte es auch kein Problem sein, das donorfunktionalisierte Spiro-Perylenanhydrid-Imid (rechte Verbindung in Abb. 98) durch eine Verseifungsreaktion herzustellen, welches eine sehr interessante Verbindung für den Einsatz in der Grätzelzelle darstellt. Die zu erwartenden Löslichkeitsunterschiede zwischen den beiden Verbindungen sollten für eine Trennung ausreichend sein.

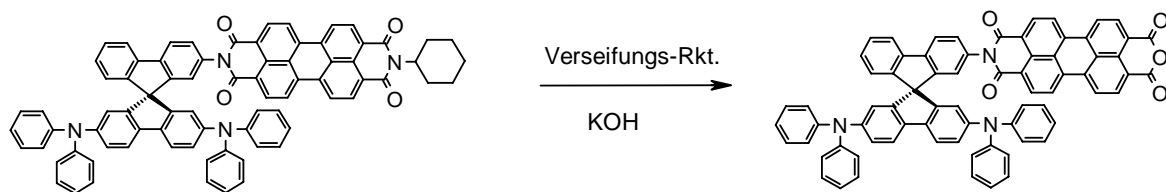


Abb. 98. Potentielle Syntheseroute zu einem donorfunktionalisierten Spiro-Perylenanhydrid-Imid

---

Mit dem sonst üblichen Verfahren zur Herstellung eines Anhydrid-Imid (einseitige Verseifung des entsprechenden Diimids) ist das donorfunktionalisierte Spiro-Perylenanhydrid-Imid nur in geringer Ausbeute darstellbar und kann aufgrund der Schwerlöslichkeit beider Verbindungen nicht von dem Diimid **16** abgetrennt werden. Eine Trennung mittels Chromatographie ist aufgrund der Adsorption des Spiro-Perylenanhydrid-Imids an Kieselgel nicht möglich.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Methoden und Geräte

#### 1) Dünnschichtchromatographie:

- Kieselgelplatten von Firma Machery + Nagel Alugram SIL G/UV<sub>254</sub> (40 x 80 mm)

#### 2) NMR-Spektroskopie:

- Die Spektren wurden an einem Gerät der Firma Varian, Model Unity Inova 500 gemessen. Messfrequenzen: 500 MHz (<sup>1</sup>H-NMR) und 125.7 MHz (<sup>13</sup>C-NMR). Es wurden die angegebenen deuterierten Lösungsmittel, bzw. Mischungen aus deuteriertem Lösungsmittel und NMP benutzt. Die chemischen Verschiebungen in ppm sind relativ zu den verwandten deuterierten Lösungsmitteln angegeben. Folgende Abkürzungen wurden bei der Multiplizitätsangabe der <sup>1</sup>H-NMR Spektren verwendet: s = Singulett; bs = breites Singulett; d = Dublett; dd = Dublett vom Dublett; dt = Dublett vom Triplet; t = Triplet; m = Multiplett. Bei den <sup>13</sup>C-NMR Spektren ist teilweise eine Zuordnung des jeweiligen Kohlenstoffatoms in Klammern mit angegeben.

#### 3) IR-Spektroskopie:

- Die Spektren wurden an einem Gerät der Firma Biorad, Model FTS 40A mit der Biorad Win-IR-Software im ATR-Modus gemessen. Die Angabe der Absorptionsbanden erfolgt in Wellenzahlen, 1/cm.

#### 4) UV/Vis-Spektroskopie:

- Die Aufnahmen in verdünnter Lösung wurden an einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Model Lambda 900 UV/Vis/NIR-Spektrometer in 1cm-Standardquarzküvetten (Firma Hellma) durchgeführt. Es wurden Lösungsmittel für die UV-Vis-Spektroskopie der Firma Merck und Firma Sigma-Aldrich benutzt.

### 5) Fluoreszenzspektroskopie:

- Gemessen wurde an einem Hitachi F-4500 Fluorescence Spectrophotometer. Software des Geräteherstellers diente der Online-Messwerterfassung. Die Quantenausbeuten in Lösung wurden in Bezug auf eine Referenzsubstanz bestimmt. Dabei wurde folgende Beziehung benutzt:

$$\Phi_{\text{Probe}} = \frac{\Phi_{\text{Ref}} * S_{\text{Probe}} * A_{\text{Ref}}}{S_{\text{Ref}} * A_{\text{Probe}}}$$

$\Phi$  = Quantenausbeute der Probe- bzw. Referenzsubstanz

$A$  = Absorption der Probe- bzw. Referenzsubstanz bei der Anregungswellenlänge

$S$  = Fläche unter der Fluoreszenzbande von Probe- bzw. Referenzsubstanz.

Als Referenzverbindung wurde das N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid (**27**) verwendet, für welches eine Quantenausbeute ( $\Phi_{\text{Ref}}$ ) von 99 % in Chloroform, bzw. 97 % in Benzol angegeben ist [31]. Ein Vergleich zeigte, daß die Quantenausbeuten in DCM und Chloroform identisch sind. Ebenso verhält es sich bei Toluol und Benzol.

### 6) High Performance Liquid Chromatography (HPLC):

- Die Trennung der Verbindungen erfolgte an einer HPLC-Anlage der Firma Knauer, Model Well Chrom K-1800 mit 1000 ml Pumpenkopf und einem K-2600 UV- Detektor sowie einer semipräparativen Vertex-Säule ( $\varnothing = 20$  mm,  $h = 25$  cm) mit sphärischem Eurospher-100 Kieselgel.

### 7) Cyclovoltammetrie (CV):

- Die Messungen wurden mittels eines Potentiostat/Galvanostat der Firma EG & G Princeton Model 273 durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Pt-Scheibenelektrode, als Gegenelektrode eine glassy-Carbon-Elektrode und als Pseudo-Referenzelektrode eine Silberchloridelektrode. Es wurden  $\sim 0.5 \times 10^{-3}$  molare Lösungen gemessen. Die Oxidations- und Reduktionspotentiale wurden bei allen Verbindungen in DCM gemessen mit 0,1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Leitsalz. Die Vorschubspannung betrug

50 mV/s. Die angegebenen Messwerte sind die ersten Halbstufenpotentiale der Reduktion bzw. Oxidation und gegen Ferrocen referenziert. Die HOMO-Lage des Donors kann aus dem ersten Halbstufenpotential der Oxidation, die LUMO-Lage des Akzeptors aus dem ersten Halbstufenpotential der Reduktion ermittelt werden. Der Abstand zwischen  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  und  $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$  ergibt die cyclovoltammographisch ermittelte HOMO-LUMO-Differenz (CV-HOMO-LUMO-Differenz, s. S. 101). Die Absolutlagen wurden wie folgt berechnet:

- 1)  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  (eV) =  $-4.8 \text{ (eV)} - E_{1/2}^{\text{Ox}}$  (V)
- 2)  $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$  (eV) =  $-4.8 \text{ (eV)} - E_{1/2}^{\text{Red}}$  (V)
- 3) CV-HOMO-LUMO-Differenz =  $\text{LUMO}_{\text{Akzeptor}}$  (eV) -  $\text{HOMO}_{\text{Donor}}$  (eV)

### 8) Differential Scanning Calorimetry (DSC):

- Die thermischen Untersuchungen wurden an einem Perkin-Elmer DSC 7X Thermal Analysis System durchgeführt. Die Heizrate betrug  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  bei einem  $\text{N}_2$ -Fluß von  $20 \text{ ml}/\text{min}$ . Für die Angabe der Schmelztemperatur wurde der Peak onset der Kurven gewählt. Die Glasübergangstemperatur wurde aus den Kurven der zweiten Aufheizung bestimmt, wobei der Wendepunkt der Kurve die Glasübergangstemperatur kennzeichnet.

### 9) Thermogravimetry Analysis (TGA):

- Für die Bestimmung der Zersetzungstemperatur wurde ein Gerät der Fa. Pyris Model Diamond TG/DTA eingesetzt, wobei eine Heizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  und ein  $\text{N}_2$ -Fluß von  $200 \text{ ml}/\text{min}$  benutzt wurden. Die Zersetzungstemperatur ist dabei auf jenen Punkt festgesetzt, bei welcher nur noch  $95 \%$  der ursprünglichen Masse vorhanden ist.

### 10) Elementaranalysen:

- Die Elementaranalysen wurden extern an der Universität Regensburg, Abteilung Zentrale Analytik, gemessen.

## 7.2 Synthesen

### 7.2.1 9,9'-Spirobifluoren (1)

Synthese erfolgte gemäß Literatur [7]

### 7.2.2 2-Nitro-9,9'-spirobifluoren (2)

In einen 500 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer werden 7,9 g (25 mmol) 9,9'-Spirobifluoren, 300 ml trockenes Dichlormethan und 3,83 ml (52,5 mmol) Thionylchlorid gegeben. Es wird kurz gerührt und danach 11 g (6,25 mmol) Bismutsubnitrat (80 %) hinzugegeben. Der Ansatz wird 2,5 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend werden die unlöslichen anorganischen Salze durch Abfiltrieren entfernt. Das Filtrat wird einmal mit verdünnter HCl und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Eine DC-Kontrolle erfolgt mit einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (40/60). Neben dem gewünschten Produkt ist etwas Edukt, sowie 2,2'-Dinitro-9,9'-spirobifluoren und Spuren von 4-Nitro-9,9'-spirobifluoren vorhanden. Zur Aufreinigung wird das gewonnene Rohprodukt an Kieselgel mit Toluol chromatographiert (zweifaches Umkristallisieren in Toluol ist ebenfalls möglich, verringert jedoch die Ausbeute). Die erste Fraktion ist 9,9'-Spirobifluoren, die zweite Fraktion 4-Nitro-9,9'-spirobifluoren, die dritte Fraktion 2-Nitro-9,9'-spirobifluoren und die vierte Fraktion 2,2'-Dinitro-9,9'-spirobifluoren. Das erhaltene reine 2-Nitro-9,9'-spirobifluoren wird im Vakuum bei 100 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 6,58 g (18,20 mmol, 73 % d. Th.) gelbes Pulver

C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (361,40 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.35 (dd, 1H, J = 8.43 Hz, J = 2.09 Hz, H3), 8.04 (m, 2H, H4, H5), 7.99 (d, 2H, J = 7.66 Hz, H4'), 7.66 (d, 1H, J = 2.06 Hz, H1), 7.48 (m, 3H, H6, H3'), 7.27 (t, 1H, J = 7.57 Hz, H7'), 7.18 (t, 2H, J = 7.54 Hz, H2'), 6.83 (d, 1H, J = 7.65 Hz, H8), 6.77 (d, 2H, J = 7.61 Hz, H1')

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 150.59, 150.39, 148.40, 147.82, 147.13, 142.20, 139.62, 130.16, 128.61, 128.59, 128.30, 124.42, 124.19, 123.95, 121.81, 120.72, 120.63, 119.63, 66.10 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3057, 1587, 1516, 1446, 1335, 1333, 1151, 1105, 1070, 1005, 958, 895, 841, 729, 669, 634



### 7.2.3 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (3)

In einen unter Stickstoff ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit kleinem Tropftrichter, Rückflusskühler, Stickstoffanschluß und Magnetrührer, werden zu 2,17 g (6 mmol) fein gemörsertem 2-Nitro-9,9'-spirobifluoren 130 ml absolutem Ethanol gegeben und unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 0,1 g 10 % Palladium auf Kohle in 5 ml Ethanol suspendiert und zur Reaktionsmischung zugegeben. Man erwärmt zum Rückfluß und tropft dann innerhalb von 15 min 7 ml (144 mmol) Hydrazinhydrat zu. Nach ca. 1 h klärt sich der Ansatz und wird transparent. Nach 1,5 h wird der Heizer ausgestellt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, welcher durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Eine DC-Kontrolle erfolgt mittels 100 % Dichlormethan. Zur Abtrennung des unlöslichen Pd/Kohle-Katalysators wird die warme Lösung durch eine 2 cm hohe Celite<sup>®</sup>-Schicht filtriert und in einem 250 ml Rundkolben aufgefangen. Die Celite<sup>®</sup>-Schicht wird mit etwas warmen Ethanol nachgespült. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Zuerst eluieren minimale Mengen an nicht umgesetztem Edukt, gefolgt von dem gewünschten Produkt. Kurz darauf folgt eine Fraktion unbekannter Verbindung, welche jedoch mengenmäßig nur in Spuren vorhanden ist. Das saubere 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt und im Vakuum bei 60° C getrocknet. Eine Umkristallisation des 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin in Benzol ist möglich.

**Ausbeute:** 1,94 g (16,9 mmol, 97 % d. Th.) weißes Pulver

C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N (331,42 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.84 (d, 2H, J = 7.59 Hz, H4'), 7.69 (d, 1H, J = 7.62 Hz, H5), 7.62 (d, 1H, J = 8.09 Hz, H4), 7.36 (t, 2H, J = 7.45 Hz, H3'), 7.31 (t, 1H, J = 7.43 Hz, H6), 7.13 (t, 2H, J = 7.48 Hz, H2'), 6.99 (t, 1H, J = 7.40 Hz, H7), 6.78 (d, 2H, J = 7.56 Hz, H1'), 6.67 (m, 2H, H3, H8), 6.03 (s, 1H, 8.10 Hz, H1), 3.52 (s, 2H, NH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.28, 150, 148.54, 147.22, 143.04, 142.35, 133.48, 128.52, 128.33, 126.82, 124.92, 124.50, 121.56, 120.59, 119.40, 118.68, 115.44, 111.25, 66.49 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3439, 3385, 3015, 1612, 1493, 1447, 1356, 1292, 1153, 1120, 1028, 866, 827, 750, 735, 634, 619

#### 7.2.4 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren (4)

In einen 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluß und Magnetührer, werden unter Rühren und leichtem Erwärmen 10 g (21,1 mmol) 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren in 460 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dann werden 3,1 ml (42,1 mmol) Thionylchlorid und 9,28 g (5,25 mmol) Bismutsubnitrat (80 %) hinzugegeben. Die Mischung wird 4 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend werden die unlöslichen anorganischen Salze durch Abfiltrieren entfernt. Das Filtrat wird einmal mit verdünnter HCl und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das gewonnene Rohprodukt (10,56 g) wird in 60 ml heißem Toluol gelöst und über Nacht stehen gelassen. Nach Abnutschen des Niederschlages fallen 5,3 g sauberes 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren an. Die restliche Mutterlauge enthält neben dem gewünschten Produkt noch etwas Edukt, sowie 2,7-Dibrom-4'-nitro-9,9'-spirobifluoren und Spuren von höher nitrierten Verbindungen. Zur Aufreinigung wird die Mutterlauge zur Trockene eingeeengt und an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (40/60) chromatographiert. Die erste Fraktion ist Edukt, die zweite Fraktion 2,7-Dibrom-4'-nitro-9,9'-spirobifluoren, die dritte Fraktion 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren und anschließende Fraktionen sind höher nitrierte Verbindungen. Die erhaltenen Mengen an reinem 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren aus Umkristallisation und Chromatographie werden vereinigt und im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Zweifaches Umkristallisieren des Rohprodukts in Toluol ist ebenfalls möglich, verringert jedoch die Ausbeute auf ca. 68 %.

**Ausbeute:** 8,65 g (16,7 mmol, 79 % d. Th.) gelbliches Pulver

C<sub>25</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (519,20 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.33 (dd, 1H, J = 8.41 Hz, J = 2.07 Hz, H3'), 7.97 (d, 1H, J = 8.41 Hz, H4'), 7.94 (d, 1H, J = 7.68 Hz, H5'), 7.72 (d, 2H, J = 8.17 Hz, H4), 7.58 (d, 1H, J = 2.01 Hz, H1'), 7.54 (dd, 2H, J = 8.21 Hz, J = 1.76 Hz, H3), 7.48 (td, 1H, J = 7.55 Hz, J = 0.90 Hz, H6'), 7.28 (td, 1H, J = 7.55 Hz, J = 0.90 Hz, H7'), 6.81 (d, 2H, J = 1.76 Hz, H1), 6.80 (d, 1H, 7.53 Hz, H8')

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.54, 148.49, 148.45, 147.87, 147.58, 139.71, 139.17, 131.77, 130.25, 128.90, 127.11, 124.53, 124.45, 122.11, 121.80, 121.66, 120.47, 119.65, 65.31 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3056, 1591, 1518, 1398, 1333, 1252, 1171, 1117, 1061, 1005, 956, 883, 810, 733, 669, 634

### 7.2.5 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (5)

In einen 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetührer, werden 4 g (7,70 mmol) 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren, sowie 6,5 g (116,39 mmol) Eisenpulver in 115 ml Ethanol suspendiert und auf 60 °C erwärmt. Dann wird unter leichtem Rühren 28 ml konz. Salzsäure innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach 4 h wird der Heizer ausgestellt und zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht weitergerührt. Die anfänglich gelbe Suspension wechselt dabei ihre Farbe nach weiß/grau. Es wird nun soviel Dichlormethan hinzugefügt, bis sich der weiße Niederschlag komplett gelöst hat. Zur Entfernung nicht reagiertem Eisenpulver filtriert man über eine G3-Fritte ab und spült mit ein wenig Dichlormethan nach. Das Filtrat wird in einen Scheidetrichter überführt, wo es mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt wird. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Da das erhaltene Rohprodukt noch etwas Edukt und eine weitere unbekannte Verbindung enthält, wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (60/40) chromatographiert. Die erste Fraktion ist Edukt, die zweite Fraktion gewünschtes Produkt und als dritte Fraktion eluiert eine unbekannte Verbindung. Das 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin wird im Vakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

**Ausbeute:** 3,2 g (6,54 mmol, 85 % d. Th.) weißes Pulver

C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>N (489,21 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.69 (d, 1H, J = 7.65 Hz, H5), 7.65 (d, 2H, J = 8.15 Hz, H4'), 7.62 (d, 1H, J = 8.15 Hz, H4), 7.48 (dd, 2H, J = 8.17 Hz, J = 1.81 Hz, H3'), 7.34 (td, 1H, J = 7.53 Hz, J = 0.89 Hz, H6), 7.03 (td, 1H, J = 7.51 Hz, J = 0.95 Hz, H7), 6.89 (d, 2H, J = 1.64 Hz, H1'), 6.71 (dd, 1H, J = 8.14 Hz, J = 2.13 Hz, H3), 6.65 (d, 1H, J = 7.54 Hz, H8), 6.01 (d, 1H, 2.06 Hz, H1)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 151, 148.83, 146.66, 146.05, 142.22, 139.46, 132.52, 130.98, 128.14, 127.44, 126.28, 123.75, 121.84, 121.24, 121.14, 118.92, 115.15, 110.39, 65.40 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3474, 3382, 3054, 3009, 1618, 1450, 1410, 1352, 1309, 1248, 1209, 1167, 1128, 1059, 1007, 945, 885, 804, 727, 673

**7.2.6 2-Nitro-2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (6)**

In einen unter Stickstoff ausgeheizten 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetrührer, werden 12,98 g (25 mmol) 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren, 8,45 g (50 mmol) Diphenylamin und 0,28 g (1,25 mmol = 5 Mol-% in Bezug auf 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren) Palladium(II)-acetat in 125 ml trockenem Toluol gelöst. Dazu werden 100 ml einer 0,055 M (5,5 mmol) Tri-*tert.*-butylphosphin in Toluollösung und 5,75 g (60 mmol) Natrium-*t*-butylat gegeben. Der Ansatz wird 5 h bei 105 °C gerührt. Nach Reaktionsende werden 1,21 g (18,5 mmol) Kaliumcyanid und 620 ml Wasser der Reaktionsmischung zugegeben und 1 h bei 60 °C gerührt. Das komplexierte Palladium und die anorganischen Salze werden durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser in einem Scheidetrichter entfernt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das so gewonnene Rohprodukt (17,25 g) enthält noch Spuren an Edukten und einer weiteren polaren Komponente (DC-Kontrolle mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (40/60)). Das Rohprodukt wird daher in 30 ml warmem Dichlormethan gelöst und anschließend 60 ml siedendes Hexan zugegeben. Beim langsamen Abkühlen fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abgefrittet, in DCM gelöst und mit DCM durch eine kurze Kieselgelschicht laufen gelassen („batch-gesäult“). Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das saubere 2-Nitro-2',7'-bis-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Das Produkt ist in THF und Dichlormethan gut löslich, in Ethanol dagegen nur recht schwer.

**Ausbeute:** 17,1 g (24,5 mmol, 98 % d. Th.) gelbes, leicht oranges Pulver

C<sub>49</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (695,83 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.21 (dd, 1H, J = 8.27 Hz, J = 2.11 Hz, H3), 7.81 (d, 1H, J = 8.28 Hz, H4), 7.80 (d, 1H, J = 7.11 Hz, H5), 7.74 (d, 1H, J = 2.13 Hz, H1), 7.67 (d, 2H, J = 8.30 Hz, H4'), 7.39 (td, 1H, J = 7.51 Hz, J = 0.98 Hz, H6), 7.30 (td, 1H, J = 7.54 Hz, J = 0.99 Hz, H7), 7.11 (m, 8H, Aminophenyl-meta-H), 7.03 (dd, 2H, J = 8.30 Hz, J = 2.06 Hz, H3'), 6.95 (d, 1H, 7.57 Hz, H8), 6.94 (m, 12H, Aminophenyl-ortho + para-H), 6.44 (d, 2H, J = 1.97 Hz, H1')

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 150.36, 150.12, 148.26, 148.07, 147.57, 147.52, 147.22, 139.21, 136.64, 129.85, 129.08, 128.26, 124.47, 124.09, 124, 123.84, 122.70, 121.60, 120.51, 120.49, 119.46, 119.33, 65.73 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3064, 1587, 1522, 1489, 1464, 1333, 1267, 1173, 1118, 1068, 1028, 902, 877, 816, 750, 733, 692, 621

### 7.2.7 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (7)

In einen unter Stickstoff ausgeheizten 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetrührer, werden zu 17 g (24,43 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenyl-amino)-2-nitro-9,9'-spirobifluoren 330 ml Ethanol gegeben und unter kräftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 0,51 g 10 % Palladium auf Kohle in 40 ml Ethanol suspendiert und zur Reaktionsmischung zugegeben. Man rührt noch ein wenig weiter und ersetzt dann den Magnetrührer durch ein beheizbares Ultraschallbad. Unter Ultraschall und Rückfluss werden nun mittels Tropftrichter 15 ml (309 mmol) Hydrazinhydrat langsam zugetropft. Nach 2 h Reaktionszeit werden 160 ml Tetrahydrofuran zugegeben, welche restliche ungelöste Substanz in Lösung bringt. Es wird für eine weitere halbe Stunde beschallt und zum Rückfluss erhitzt. Dann wird das Ultraschallbad gegen einen Magnetrührer ausgetauscht und noch 1,5 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird der Heizer ausgestellt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mittels einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (70/30).

Zur Abtrennung des unlöslichen Pd/Kohle-Katalysators wird der Ansatz durch eine 2 cm hohe Celite<sup>®</sup>-Schicht filtriert und in einem 1 l Rundkolben aufgefangen. Die Celite<sup>®</sup>-Schicht wird mit etwas Tetrahydrofuran nachgespült. Die Lösung wird zügig am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird mit ca. 600 ml Dichlormethan aufgenommen und wieder bis auf ca. 50 ml Restvolumen eingengt (sirupöse Lösung). Diese sirupöse Lösung wird an Kieselgel (Säulendurchmesser: 5 cm, Säulenhöhe: 35 cm hoch) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (70/30) chromatographiert. Zuerst eluiert eine stark gelbe Fraktion (nicht fluoreszent) unbekannter Zusammensetzung. Es folgt eine gelb/braune Fraktion, bestehend aus nicht umgesetztem 2',7'-Bis-(N,N-diphenylamino)-2-nitro-9,9'-spirobifluoren. Dann eluiert eine unbekannte, blau fluoreszierende Verbindung, knapp vor dem Zielprodukt. Schließlich folgt das ebenfalls blau fluoreszierende 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin. Desweiteren folgen mehrere blau und grünlich fluoreszierende Banden, welche jedoch mengenmäßig nur in Spuren vorhanden sind. Das saubere 2',7'-Bis(N,N-diphenyl-amino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin wird vorsichtig! (Schaumbildung) am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt, im Vakuum getrocknet und unter Stickstoff im Dunkeln gelagert. Das Produkt ist in Ethanol nur gering, in 10 % oder 36 % HCl gar nicht löslich. In Ether, heißem Cyclohexan und Acetonitril löst es sich mittelmäßig bis gut. Sehr gut löst es sich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran. Eine Umkristallisation gelingt aufgrund der äußerst geringen Kristallisationsneigung nicht.

**Ausbeute:** 11,3 g (16,9 mmol, 69 % d. Th.) weißes Pulver

$C_{49}H_{35}N_3$  (665,85 g/mol)

**Zersetzung:** 303 °C

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.64 (d, 2H,  $J$  = 8.26 Hz, H4'), 7.55 (d, 1H,  $J$  = 7.60 Hz, H5), 7.47 (d, 1H,  $J$  = 8.09 Hz, H4), 7.25 (t, 1H,  $J$  = 7.47 Hz, H6), 7.13 (m, 8H, Aminophenyl-meta-H), 7.04 (t, 1H,  $J$  = 7.46 Hz, H7), 7.00 (dd, 2H,  $J$  = 8.25 Hz,  $J$  = 2.04 Hz, H3'), 6.98 (m, 12H, Aminophenyl-ortho+para-H), 6.78 (d, 1H,  $J$  = 7.53 Hz, H8), 6.63 (dd, 1H, 8.10 Hz,  $J$  = 2.12 Hz, H3), 6.49 (d, 2H,  $J$  = 1.96 Hz, H1'), 6.18 (d, 1H,  $J$  = 2.05 Hz, H1)

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 150.83, 150.41, 147.72, 147.71, 147.05, 146.94, 142.22, 136.54, 132.19, 129.04, 127.54, 125.88, 124.11, 123.75, 123.39, 122.54, 120.91, 120.06, 119.94, 118.68, 114.46, 109.85, 65.69 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3480, 3385, 3032, 1582, 1489, 1452, 1267, 1174, 1118, 1076, 1026, 895, 816, 748, 692, 644

### 7.2.8 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (8)

Synthese erfolgte gemäß Literatur [7]

### 7.2.9 2-Nitro-2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (9)

In einen unter Stickstoff ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluß und Magnetrührer, werden 1,1 g (2,12 mmol) 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren, 1,84 g (5,12 mmol) 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-boronsäure\*, sowie 0,55 g (5,73 mmol) Natrium-*tert.*-butylat und 65 ml getrocknetes Toluol gegeben. Dazu werden 5 ml einer 0,055 M (0,28 mmol) Tri-*tert.*-butylphosphin in Toluol-Lösung und 0,05 g (0,19 mmol = 10 Mol-% in Bezug auf 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren) Palladium(II)-acetat, welches in wenig trockenem Toluol vorgelöst wird, zugegeben. Der Ansatz wird kräftig gerührt und 4 h auf 75 °C erhitzt. Eine DC-Kontrolle erfolgt mit  $CH_2Cl_2$ /Hexan (40/60). Der Ansatz wird mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumcyanid in 100 ml Wasser versetzt und 1h bei 60 °C gerührt. Das komplexierte Palladium und die anorganischen Salze werden durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser in einem Scheidetrichter entfernt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Das so gewonnene Rohprodukt wird in Dichlormethan komplett gelöst und anschließend wieder stark eingengt (kein Ausfallen der Lösung aufgrund geringer Kristallisationsneigung). Die eingengte Lösung wird an Kieselgel mit einer Mischung aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan (40/60)

chromatographiert. Zuerst eluiert eine stark blau fluoreszierende Fraktion, bestehend aus 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-9,9'-spirobifluoren. Es folgt eine Fraktion aus nicht umgesetztem 2,7-Dibrom-2'-nitro-9,9'-spirobifluoren. Dann eluiert einfach gekoppeltes 2'-Brom-7'-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-2-nitro-9,9'-spirobifluoren und anschließend das gewünschte, zweifach gekoppelte 2-Nitro-2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren. Reste nicht umgesetzter 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-boronsäure bleiben aufgrund der hohen Polarität der Verbindung nahezu an der Auftragszone hängen. Das saubere 2-Nitro-2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren wird vorsichtig! (Schaumbildung) am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und im Vakuum bei 120 °C getrocknet. Das Produkt ist in THF sehr gut löslich, Dioxan und Toluol lösen es in der Hitze recht gut, in der Kälte jedoch recht schlecht. Unlöslich ist es in Ethanol und Hexan.

\* = 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-boronsäure: Synthese erfolgte gemäß Literatur [6]

**Ausbeute:** 1,57 g (1,58 mmol, 74 % d. Th.), hellgelbes Pulver

$C_{75}H_{43}NO_2$  (990,18 g/mol)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.27 (dd, 1H,  $J$  = 8.46 Hz,  $J$  = 2.11 Hz, H3), 7.92 (d, 1H,  $J$  = 8.46 Hz, H4), 7.90 (d, 1H,  $J$  = 7.56 Hz, H5), 7.82 (d, 4H,  $J$  = 7.61), 7.77 (d, 2H,  $J$  = 7.66), 7.73 (d, 2H,  $J$  = 8.29 Hz), 7.71 (d, 2H,  $J$  = 9.09 Hz), 7.54 (d, 1H,  $J$  = 2.01 Hz, H1), 7.41 (t, 1H,  $J$  = 7.55 Hz, H6), 7.38-7.30 (m, 10H), 7.18 (t, 1H,  $J$  = 7.51 Hz, H7), 7.10-7.03 (m, 6H), 6.82 (d, 2H,  $J$  = 1.27 Hz), 6.76 (d, 1H,  $J$  = 7.64, H8), 6.72 (d, 2H,  $J$  = 1.25), 6.72-6.68 (m, 4H), 6.63 (d, 2H,  $J$  = 7.57 Hz)

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 150.18, 149.92, 149.21, 149.05, 148.61, 148.56, 148.08, 147.54, 141.71, 141.67, 141.18, 141.02, 140.57, 140.48, 139.28, 130.01, 128.31, 127.86, 127.81, 127.78, 127.71, 127.65, 127.08, 124.64, 124.11, 124.07, 123.83, 122.56, 122.25, 121.49, 120.40, 120.30, 120.03, 119.96, 119.89, 65.96 (Spiro-C), 65.84 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3059, 2924, 1904, 1607, 1524, 1464, 1446, 1336, 1265, 1153, 1070, 1005, 945, 883, 814, 729, 725, 634

**7.2.10 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (10)**

An den beiden äußeren Öffnungen eines 500 ml Dreihalskolben werden ein Argon- bzw. ein Wasserstoffanschluss angebracht. Mittels Glasrohrverlängerung können die jeweiligen Gase direkt in die Reaktionslösung eingeleitet werden. Die Anschlüsse sind jeweils mit einem Hahn versehen, so dass die Gase getrennt voneinander eingeleitet werden können. Die mittlere Öffnung des 500 ml Dreihalskolben wird mit einem Schlauchadapter und passendem Schlauch versehen, welcher die eingeleiteten Gase direkt in die Absaugeinrichtung leitet. Der Dreihalskolben wird unter Argon ausgeheizt und mit 270 ml getrocknetem Dioxan befüllt. In dem Dioxan werden anschließend 1,2 g (1,21 mmol) 2-Nitro-2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren gelöst. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Lösung auf 60 °C erwärmt und unter konstanter Argoneinleitung 30 min gerührt. Dann werden 150 mg 10 % Palladium auf Kohle in 5 ml getrocknetem Dioxan suspendiert und zur Reaktionsmischung gegeben. Um den bei der Zugabe des Katalysators eingetragenen Sauerstoff zu entfernen, wird nochmals für ca. 2 min Argon eingeleitet. Danach wird von Argoneinleitung auf Wasserstoffeinleitung umgestellt. Dabei sollte eine langsame, aber konstante Einleitungsrate von Wasserstoff in die Reaktionsmischung erfolgen. Nach 3 h wird der Reaktionsmischung nochmals eine Suspension aus 30 mg 10 % Palladium auf Kohle in 2 ml getrocknetem Dioxan zugegeben. Das vorherige Suspendieren des Katalysators ist sehr wichtig, da er sich unter Umständen stark erhitzen kann und den Wasserstoff bei Zugabe entzünden könnte. Durch die Reaktionsmischung wird dann weitere 30 h Wasserstoff eingeleitet. Anschließend wird die Wasserstoffzufuhr abgestellt und mit Argon gespült. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (70/30). Nach Beendigung der Reaktion ist auf dem DC kein Edukt mehr, dafür aber ein großer, unter UV-Licht stark blau fluoreszierender Produktfleck zu sehen. Unter dem Produktfleck ist eine weitere blau fluoreszierende Verbindung zu erkennen, welche aber mengenmäßig recht gering ausfällt.

Zur Abtrennung des unlöslichen Pd/Kohle-Katalysators wird der Ansatz durch eine 2 cm hohe Celite<sup>®</sup>-Schicht filtriert und in einem 500 ml Rundkolben aufgefangen. Die Celite<sup>®</sup>-Schicht wird mit etwas Dioxan nachgespült. Die Lösung wird zügig am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Um restliches Dioxan zu entfernen, wird dem Rohprodukt 15 ml kaltes Ethanol zugegeben und im Ultraschallbad beschallt. Es wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in etwas Dichlormethan gelöst und an Kieselgel mit einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (70/30) chromatographiert.



Das 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin eluiert zuerst, gefolgt von einer unbekannter Verbindung, welche ebenfalls unter UV-Licht stark blau fluoresziert. Das saubere 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin wird vorsichtig! (Schaumbildung) am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und im Vakuum bei 60° C getrocknet.

**Ausbeute:** 0,92 g (0,95 mmol, 79 % d. Th.), weißes Pulver

$C_{75}H_{45}N$  (960,20 g/mol)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.81 (d, 4H,  $J$  = 7.59 Hz), 7.77 (d, 2H,  $J$  = 7.60 Hz), 7.71 (d, 2H,  $J$  = 8.03 Hz), 7.67-7.63 (m, 3H,  $H_5 + H_5'$ ), 7.58 (d, 1H,  $J$  = 8.10,  $H_4$ ), 7.36-7.25 (m, 11H), 7.09-7.02 (m, 6H), 6.93 (t, 1H,  $J$  = 7.37 Hz,  $H_7$ ), 6.85-6.81 (m, 4H), 6.70 (d, 4H,  $J$  = 7.58 Hz), 6.65-6.60 (m, 4H), 5.97 (d, 1H,  $J$  = 2.01 Hz,  $H_1$ ), 3.47 (s, 2H,  $NH_2$ )

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 150.37, 150.01, 149.19, 148.99, 148.65, 147.63, 146.39, 142.28, 141.72, 141.70, 141.18, 140.92, 140.85, 140.76, 140.26, 132.72, 130.86, 128.77, 127.80, 127.69, 127.66, 127.61, 127.56, 127.14, 126.97, 126.08, 124.12, 123.96, 123.83, 122.57, 120.84, 119.96, 119.87, 118.68, 114.72, 110.73, 65.95 (Spiro-C), 65.80 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3470, 3382, 3059, 2924, 2855, 1720, 1616, 1446, 1263, 1124, 1026, 945, 883, 814, 729, 725, 661, 636

### 7.2.11 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (11)

In einen unter Stickstoff ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetührer, werden 4,41 g (9,3 mmol) 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren, 0,79 g (4,67 mmol) Diphenylamin, sowie 30 mg (0,05 mmol) Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0), 32 mg (0,06 mmol) Bis(diphenylphosphin)ferrocen und 0,54 g (5,62 mmol) Natrium-*tert.*-butylat gegeben und in 90 ml absolutem Toluol suspendiert. Unter Stickstoff wird der Ansatz 18 h auf 80 °C erwärmt. Dabei bleibt ungelöstes Edukt zurück. Nach den 18 h werden nochmals 5 mg Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0), 5 mg Bis(diphenylphosphin)ferrocen und 50 mg Natrium-*tert.*-butylat zugegeben und für weitere 7 h bei 100 °C gerührt. Eine DC-Kontrolle erfolgt mit  $CH_2Cl_2$ /Hexan (40/60). Danach wird der heiße Ansatz abfiltriert (der Filterkuchen besteht dabei aus nicht ungesetztem 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren) und das warme Filtrat mit 100 ml Toluol versetzt. Diese Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend filtriert man ab und dampft am Rotationsverdampfer zur Trockene ein. Um nicht reagiertes Diphenylamin abzutrennen, wird das Rohprodukt zweimal mit etwas

Hexan gewaschen. Man filtriert und trocknet im Vakuum. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in 200 ml heißem Cyclohexan gelöst und an Kieselgel mit warmen Cyclohexan chromatographiert (Säuledurchmesser: 9,5 cm, Kieselgelhöhe: 7 cm). Zuerst eluiert nicht ungesetztes 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren, dann folgt das gewünschte, unter UV-Licht blau fluoreszierende 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren. Schließlich eluiert das stark blau fluoreszierende, zweifach gekuppelte 2,7-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren. Es folgen weitere kleinere blau bzw. grünlich fluoreszierende Banden, welche jedoch nur in Spuren vorhanden sind. Das saubere 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und im Vakuum getrocknet. Es wird unter Stickstoff und Lichtausschluss gelagert.

**Ausbeute:** 1,36 g (2,42 mmol, 52 % d. Th., bezogen auf Einwaage an Diphenylamin), weißes Pulver

$C_{37}H_{24}BrN$  (562,51 g/mol)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.80 (d, 2H,  $J$  = 7.60 Hz, H4'), 7.70 (d, 1H,  $J$  = 8.36 Hz, H4), 7.65 (d, 1H,  $J$  = 8.08 Hz, H5), 7.46 (dd, 1H,  $J$  = 8.13,  $J$  = 1.75, H6), 7.37 (td, 2H,  $J$  = 7.50,  $J$  = 0.88 Hz, H3'), 7.16 (td, 2H,  $J$  = 7.50,  $J$  = 0.87, H2'), 7.12 (t, 4H,  $J$  = 7.75 Hz, Aminophenyl-meta-H), 7.02 (dd, 1H,  $J$  = 8.31 Hz,  $J$  = 2.05 Hz, H3), 6.95-6.90 (m, 6H, Aminophenyl-ortho-und para-H), 6.8 (d, 2H,  $J$  = 7.60 Hz, H1'), 6.76 (d, 1H,  $J$  = 1.66, H8), 6.48 (d, 1H,  $J$  = 1.79 Hz, H1)

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 151.02, 149.88, 148.12, 147.93, 147.53, 141.72, 140.68, 135.47, 130.84, 129.11, 128.02, 127.90, 126.82, 124.01, 123.92, 123.77, 122.83, 120.92, 120.26, 119.39, 65.76 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3036, 1585, 1487, 1446, 1342, 1298, 1273, 1182, 1084, 1030, 954, 870, 812, 733, 690, 638

**7.2.12 2-(N,N-Diphenylamino)-7-(diphenylmethylenimino)-9,9'-spirobifluoren (12)**

In einen unter Stickstoff ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer und Stickstoffanschluss, werden 2,5 g (4,44 mmol) 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren, 1,61 g (8,88 mmol) Benzophenonimin, 11 mg (0,012 mmol) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0), 23 mg (0,036 mmol) BINAP und 0,6 g (6,24 mmol) Natrium-*tert.*-butylat gegeben und in 18 ml absolutem Toluol suspendiert. Unter Stickstoff wird der Ansatz 16 h auf 80 °C erhitzt. Dabei bleibt ungelöstes Edukt zurück. Nach 16 h werden nochmals 4 ml absolutes Toluol hinzugefügt und weitere 8 h gerührt. Eine DC-Kontrolle erfolgt mit 100 % Dichlormethan. Zum Ansatz werden 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und die Lösung anschließend mit Dichlormethan chromatographiert (Säulendurchmesser: 3,5 cm, Kieselgelhöhe: 30 cm). Zuerst eluiert eine Mischung aus nicht ungesetztem 7-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren und BINAP, gefolgt von dem gewünschten, zitronengelben 2-(N,N-Diphenylamino)-7-(diphenylmethylenimino)-9,9'-spirobifluoren. Anschließend folgt überschüssiges Benzophenonimin und schließlich Reste des Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-Katalysators. Eine komplette Trennung von 2-(N,N-Diphenylamino)-7-(diphenylmethylenimino)-9,9'-spirobifluoren und Resten von Benzophenonimin und Pd-Katalysator kann durch einmaliges chromatographieren an Kieselgel nicht erreicht werden. Daher werden die produkthaltigen Fraktionen zur Trockene einrotiert und der Feststoff mit 30 ml Methanol gewaschen. Es wird abfiltriert und die erhaltenen Kristalle bei 65 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2,73 g (4,11 mmol, 93 % d. Th.), zitronengelbe Kristalle

C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> (662,84 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.72 (d, 2H, J = 7.59 Hz, H4'), 7.64-7.57 (m, 4H, H4, H5, Imin-meta-H), 7.41 (t, 1H, J = 7.43 Hz, Imin-para-H), 7.35-7.30 (m, 4H, Imin-meta-H, H3'), 7.17 (t, 1H, J = 7.45 Hz, Imin-para-H), 7.15-7.05 (m, 8H, Imin-ortho-H, H2', Aminophenyl-meta-H), 6.98 (dd, 1H, J = 8.24 Hz, J = 1.99 Hz, H3), 6.92-6.85 (m, 8H, Imin-ortho-H, Aminophenyl-ortho-und para-H), 6.80 (dd, 1H, J = 8.03, J = 1.76 Hz, H6), 6.65 (d, 2H, J = 7.59, H1'), 6.42 (d, 1H, J = 1.76 Hz, H1), 5.83 (d, 1H, J = 1.38 Hz, H8)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 168.21, 150.93, 149.94, 149.41, 148.57, 147.70, 146.96, 141.51, 139.38, 137.03, 136.63, 136.01, 130.61, 129.11, 129.09, 129.01, 128.51, 128.05, 127.78, 127.67, 127.54, 124.32, 123.71, 123.64, 122.45, 121.14, 120.16, 120.08, 119.90, 119.45, 116.45, 65.67 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3019, 1593, 1487, 1460, 1342, 1263, 1180, 1120, 1028, 953, 914, 868, 814, 740, 692, 657, 601

**7.2.13 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (13)**

In einen unter Stickstoff ausgeheizten 100 ml Rundkolben mit seitlichem Glashahn und Magnetrührer werden 2 g (3,02 mmol) 2-(N,N-Diphenylamino)-7-(diphenylmethylenimino)-9,9'-spirobifluoren in 14 ml THF gelöst. Zur Entfernung restlichen Sauerstoffs wird der Kolben nochmals gut mit Stickstoff gespült. Dann wird unter leichtem Rühren 1 ml 7 % HCl zugegeben und die Lösung 30 min auf 60 °C erwärmt. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit Dichlormethan. Bei kompletter Umsetzung entfärbt sich die gelbliche Lösung und fluoresziert unter UV-Licht intensiv blau. Dann werden 30 ml Toluol zur Lösung gegeben und kurz gerührt. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser ausgeschüttelt. Aufgrund der hohen Sauerstoffempfindlichkeit des 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amins, sollte der Scheidetrichter vorher mit Stickstoff gespült werden und eine rasche Durchführung der Arbeiten erfolgen. Die organische Phase wird in einem 100 ml Rundkolben mit seitlichem Glashahn gesammelt und am Rotationsverdampfer fast bis zur Trockene eingengt. Dann wird soviel Hexan zur konzentrierten Lösung zugegeben, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Schließlich wird der Feststoff unter Zuhilfenahme einer Schutzgasfritte unter leichtem Stickstoffstrom filtriert. Verbleibende Feststoffreste im Rundkolben können mit Hexan, welches mittels einer Spritzennadel durch den Glashahn injiziert wird, auf die Fritte gespült werden. Mittels Stickstoffstrom wird der Feststoff getrocknet. Das Filtrat enthält neben geringen Spuren unbekannter Verbindungen, das bei der Reaktion entstandene Benzophenon. Das gewünschte 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin hingegen ist in Hexan kaum löslich. Aufgrund seiner hohen Sauerstoff- und Lichtempfindlichkeit muss es unter Stickstoff und im Dunkeln gelagert werden.

**Ausbeute:** 1,42 g (2,85 mmol, 94 % d. Th.), weißes Pulver

$C_{37}H_{26}N_2$  (498,63 g/mol)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.79 (d, 2H,  $J$  = 7.59 Hz, H4'), 7.60 (d, 1H,  $J$  = 8.21 Hz, H5), 7.56 (d, 1H,  $J$  = 8.12 Hz, H4), 7.35 (t, 2H,  $J$  = 7.48 Hz, H3'), 7.16 (t, 2H,  $J$  = 7.47 Hz, H2'), 7.11 (t, 4H,  $J$  = 7.62, Aminophenyl-meta-H), 6.99 (dd, 1H,  $J$  = 8.22 Hz,  $J$  = 1.88 Hz, H6), 6.93-6.86 (m, 6H, Aminophenyl-ortho-und para-H), 6.81 (d, 2H,  $J$  = 7.55 Hz, H1'), 6.65 (dd, 1H,  $J$  = 8.16 Hz,  $J$  = 1.98 Hz, H3), 6.46 (d, 1H,  $J$  = 1.71 Hz, H8), 5.92 (d, 1H,  $J$  = 1.78 Hz, H1), 3.57 (s, 2H,  $NH_2$ )

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 150.74, 149.24, 149.12, 147.84, 146.55, 146.01, 141.60, 138.06, 132.05, 128.97, 127.78, 127.67, 124.77, 123.83, 123.38, 122.20, 120.59, 120.49, 120.05, 119.34, 114.54, 109.85, 65.74 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3457, 3376, 3034, 1583, 1493, 1466, 1269, 1207, 1121, 1030, 860, 810, 738, 692, 638, 619

#### 7.2.14 N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (14)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,4 g (1,02 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 1,02 g (3,07 mmol) 9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**1**), 150 mg (0,82 mmol) wasserfreies Zinkacetat und 20 ml frisch destilliertes Chinolin gegeben. Der Ansatz wird mittels eines großen Rührfisches kräftig gerührt und auf 180 °C erhitzt. Nach 5 h werden nochmals 20 mg wasserfreies Zinkacetat zugefügt und für weitere 2 h bei 180 °C gerührt. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit Dichlormethan. Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer (Vakuum: 8 mbar, Wasserbadtemp.: 100 °C) maximal abgezogen. Um restliche Spuren an Chinolin zu entfernen, wird der Rückstand mit 60 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Das entstehende Chinolinhydrochlorid ist ebenso wie das Zinkacetat wasserlöslich und kann durch Filtration von dem organischen Feststoff abgetrennt werden. Der Feststoff wird getrocknet und dann zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen (Entfernung überschüssigen Amins). Es wird abfiltriert und der Feststoff getrocknet. Zur Abtrennung restlicher Spuren Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrids, wird der Feststoff in wenig heißem NMP komplett gelöst und mit 800 ml heißer 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Die Lösung wird 10 min bei 90 °C gerührt. Nicht reagiertes Dianhydrid wird dabei in das wasserlösliche Tetrakaliumsalz der Perylentetracarbonsäure (grüne Farbe) umgesetzt. Aufgrund der Wasserlöslichkeit des NMP fällt das gewünschte Produkt als Niederschlag aus und wird abfiltriert. Zur weiteren Aufreinigung wird die Substanz komplett in Dichlormethan gelöst und das Lösungsmittel sehr langsam abgezogen. Dabei bilden sich kleine rote Kristallnadeln. Das Produkt wird im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 2 h getrocknet. Analytische Mengen können auch durch Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan) erhalten werden. Präparative Mengen mittels Chromatographie bereiten jedoch aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit Schwierigkeiten. Die Verbindung fällt mit der Zeit in den meisten Lösungsmitteln (selbst NMP) wieder aus. Die Substanz ist gut aufdampfbar. Sie fluoresziert in Toluol sehr intensiv, dagegen in Dichlormethan nur recht schwach. Sie zeigt mittelstarke, rote Festkörperfluoreszenz.

**Ausbeute:** 0,71 g (0,7 mmol, 68 % d. Th.), rote Kristalle

$C_{74}H_{38}N_2O_4$  (1019,14 g/mol)

**Schmp.:** kein  $T_g$  und  $T_{Schm.}$  sichtbar

**Zersetzung:** stabil bis 550 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{74}H_{38}N_2O_4 \times \frac{1}{2} H_2O$  (1028,14 g/mol)

**ber. (%)**: C 86.37 H 3.89 N 2.72

**gef. (%)**: C 86.31 H 3.90 N 2.68

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.62-8.56 (m, 8H, Perylen-H1 + H2 + H5 + H6 + H7 + H8 + H11 + H12), 8.01 (d, 2H,  $J$  = 8.07 Hz, Spiro-H5), 7.88 (d, 2H,  $J$  = 7.64 Hz, Spiro-H4), 7.76 (d, 4H,  $J$  = 7.57 Spiro-H4'), 7.38 (td, 2H,  $J$  = 7.70 Hz,  $J$  = 0.98 Spiro-H6), 7.36-7.30 (m, 6H, Spiro-H2 + H3'), 7.15-7.10 (m, 6H, Spiro-H7 + H2'), 6.85 (d, 4H,  $J$  = 7.59 Hz, H1'), 6.73-6.70 (m, 4H, Spiro-H1 + H8)

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 163.75, 149.72, 149.45, 148.14, 142.50, 141.69, 140.80, 134.90, 134.34, 131.70, 129.59, 128.25, 128.10, 127.83, 127.81, 126.65, 126.59, 124.54, 124.33, 124.02, 123.37, 123.24, 120.66, 120.32, 119.86, 65.83 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3061, 1699, 1661, 1591, 1576, 1467, 1339, 1248, 1171, 1107, 1007, 968, 866, 810, 738, 723, 634

### 7.2.15 N,N'-Bis(2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (15)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,77 g (1,96 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,87 g (5,86 mmol) 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**5**), 275 mg (1,5 mmol) wasserfreies Zinkacetat und 10 ml frisch destilliertes Chinolin gegeben. Der Ansatz wird mittels eines großen Rührfisches kräftig gerührt und auf 180 °C erhitzt. Nach 5 h werden nochmals 30 mg wasserfreies Zinkacetat, sowie 4 ml Chinolin zugefügt und für weitere 2 h bei 180 °C reagieren gelassen. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit Dichlormethan. Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Der Rückstand wird mit 100 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Das entstehende Chinolinhydrochlorid ist ebenso wie das Zinkacetat wasserlöslich und kann durch Filtration von dem organischen Feststoff abgetrennt werden. Der Feststoff wird getrocknet und dann zweimal mit je 150 ml Ether gewaschen (Entfernung überschüssigen Amins). Es wird abfiltriert und der Feststoff getrocknet. Zur Abtrennung restlicher Spuren Perylen-3,4,9,10-

tetracarbonsäuredianhydrids wird der Feststoff in wenig heißem NMP komplett gelöst und mit 1 l heißer 10 %  $K_2CO_3$ -Lösung versetzt. Die Lösung wird 10 min bei 90 °C gerührt. Aufgrund der Wasserlöslichkeit des NMP fällt das gewünschte Produkt als Niederschlag aus und wird abfiltriert. Zur weiteren Aufreinigung wird der Feststoff in 150 ml heißem NMP komplett gelöst und im Kühlschrank langsam auskristallisiert. Dabei bilden sich rote Kristalle. Diese werden abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Die Kristalle werden anschließend zweimal mit Dichlormethan aufgeschlämmt, stehen gelassen und wieder abfiltriert. Das Produkt wird im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 2 h getrocknet. Eine chromatographische Trennung ist aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln nicht gelungen. Die Substanz ist aufdampfbar und zeigt eine intensive, rote Festkörperfluoreszenz.

**Ausbeute:** 2,02 g (1,51 mmol, 77 % d. Th.), rote Kristalle

$C_{74}H_{34}Br_4N_2O_4$  (1334,72 g/mol)

**Elementaranalyse:**  $C_{74}H_{34}Br_4N_2O_4 \times 1H_2O$  (1352,72 g/mol)

**ber. (%)**: C 65.64 H 2.66 N 2.07

**gef. (%)**: C 65.19 H 2.56 N 2.07

**$^1H$ -NMR** (500 MHz; NMP/ $CDCl_3$  (85%/15%)):  $\delta$  = 8.70-8.55 (m, 4H, Perylen-H2 + H5 + H8 + H11),  $\delta$  = 8.25-8.18 (m, 4H, Perylen-H1 + H6 + H7 + H12), 7.96 (d, 2H,  $J$  = 7.37 Hz, Spiro-H5), 7.87 (d, 2H,  $J$  = 7.81 Hz, Spiro-H4), 7.73 (d, 4H,  $J$  = 8.30 Spiro-H4'), 7.35 (d, 2H,  $J$  = 7.81 Hz, Spiro-H3), 7.31 (d, 4H,  $J$  = 8.30 Hz, Spiro-H3), 7.31 (d, 4H,  $J$  = 8.30 Hz, Spiro-H3'), 7.24 (t, 2H,  $J$  = 7.38 Hz, Spiro-H6), 6.98 (t, 2H,  $J$  = 7.38 Hz, H7), 6.75 (s, 2H, Spiro-H1), 6.63 (s, 4H, Spiro-H1'), 6.47 (d, 2H,  $J$  = 7.32 Hz, Spiro-H8)

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3052, 1697, 1661, 1591, 1575, 1489, 1450, 1402, 1340, 1248, 1174, 1134, 1118, 1061, 1007, 956, 854, 808, 749, 731, 673, 640, 609

### 7.2.16 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (16)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,35 g (0,89 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 1,78 g (2,67 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**), 160 mg (0,87 mmol) wasserfreies Zinkacetat und 20 ml frisch destilliertes Chinolin gegeben. Der Ansatz wird mittels eines großen Rührfisches kräftig gerührt und auf 180 °C erhitzt. Nach 5 h werden nochmals 20 mg wasserfreies Zinkacetat sowie 5 ml Chinolin zugefügt und für weitere 3 h bei 180 °C reagieren gelassen. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit Chlorbenzol/THF (97,5/2,5). Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen und der Rückstand mit 100 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt, abfiltriert und der Feststoff getrocknet. Dann zweimal mit je 200 ml warmem Ether gewaschen (Entfernung überschüssigen Amins). Es wird abfiltriert und der Feststoff getrocknet. Zur Abtrennung restlicher Spuren Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrids wird der Feststoff in wenig heißem NMP komplett gelöst und mit 1 l heißer 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Die Lösung wird 10 min bei 90 °C gerührt. Aufgrund der Wasserlöslichkeit des NMP fällt das gewünschte Produkt als Niederschlag aus und wird abfiltriert. Es wird mit warmem Wasser nachgespült. Zur weiteren Aufreinigung wird der Feststoff dreimal in Chlorbenzol umkristallisiert (Entfernung einer unbekanntem blau fluoreszierenden und einer weiteren unbekanntem, roten Verbindung). Es bilden sich kleine rote Kristalle, welche abfiltriert und mit Ether, Dichlormethan und Tetrahydrofuran gewaschen werden. Das Produkt wird im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 2 h getrocknet. Eine chromatographische Trennung mittels Säule ist aufgrund der schlechten Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln schwierig. Die Substanz ist nicht aufdampfbar. Sie löst sich gut in heißem Chlorbenzol und Toluol, dagegen in den meisten anderen gängigen Lösungsmitteln nur sehr schlecht. Heißes NMP, Dioxan und DMSO zersetzen die Verbindung.

**Ausbeute:** 0,97 g (0,57 mmol, 65 % d. Th.), dunkelrote Kristalle

C<sub>122</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (1687,99 g/mol)

**Schmp.:** kein T<sub>Schm.</sub> und T<sub>g</sub> sichtbar

**Zersetzung:** stabil bis 510° C

**Elementaranalyse:** C<sub>122</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (1687,99 g/mol)

**ber. (%)**: C 86.81 H 4.42 N 4.98

**gef. (%)**: C 86.50 H 4.36 N 4.79



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; NMP/CDCl<sub>3</sub> (85 %/15 %)): δ = 8.90-8.75 (m, 4H, Perylen-H2 + H5 + H8 + H11), δ = 8.50-8.35 (m, 4H, Perylen-H1 + H6 + H7 + H12), 7.71 (d, 2H, J = 8.05 Hz, Spiro-H5), 7.65 (d, 2H, J = 7.32 Hz, Spiro-H4), 7.51 (d, 4H, J = 8.55 Spiro-H4'), 7.23 (d, 2H, J = 7.32 Hz, Spiro-H3), 7.13 (t, 2H, J = 7.81 Hz, Spiro-H6), 7.03-6.95 (m, 20H, Spiro-H3' + Aminophenyl-meta-H), 6.90 (t, 2H, J = 7.76 Hz, Spiro-H7), 6.75-6.60 (m, 28H, Spiro-H1 + Spiro-H8 + Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.30 (s, 4H, Spiro-H1')

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3059, 1705, 1670, 1591, 1487, 1464, 1450, 1340, 1252, 1176, 1118, 1072, 1007, 854, 810, 746, 694, 646, 623

### 7.2.17 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (17)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,5 g (0,91 mmol) 1,6- & 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid\* (**39**), 1,52 g (2,28 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**), und 18 ml frisch destilliertes Chinolin gegeben. Der Ansatz wird gut durchmischt und für 5 h auf 150 °C erhitzt. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit 100 % Dichlormethan. Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Der Rückstand wird mit 140 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Das entstehende Chinolinhydrochlorid ist wasserlöslich und kann durch Filtration von dem organischen Feststoff abgetrennt werden. Der Feststoff wird mit Wasser nachgespült. Zur Abtrennung restlicher Spuren von 1,6- & 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrids wird der Feststoff in wenig warmen NMP gelöst und mit 300 ml warmer 10 % NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird 5 min bei 50 °C gerührt. Aufgrund der Wasserlöslichkeit des NMP fällt das gewünschte Produkt als Niederschlag aus und wird abfiltriert. Es wird mit warmem Wasser nachgespült und getrocknet. Anschließend wird der Feststoff zweifach mit 200 ml warmem Hexan gewaschen, wobei ein Großteil des überschüssigen Amins in Lösung geht (fluoresziert unter UV-Licht intensiv blau) und von dem unlöslichen Zielprodukt entfernt werden kann. Zur weiteren Aufreinigung wird der Feststoff in DCM gelöst und etwas Hexan zugegeben. Dann wird das Dichlormethan am Rotationsverdampfer langsam abgezogen, bis ein Niederschlag fällt. Der Kolben wird vom Rotationsverdampfer abgenommen und für 2 h ruhen gelassen. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei 100 °C über einen Zeitraum von 2 h getrocknet. Zur Erhöhung der Ausbeute kann die Mutterlauge chromatographisch getrennt werden. Als Laufmittel dient Chloroform (Zielprodukt läuft als erste Bande sehr schnell, dahinter das

Amin). Mittels HPLC (Laufmittel 100 % Dichlormethan) kann eine analytische, isomerenreine Probe erhalten werden, wobei das N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid vor dem 1,6-Dibromisomer eluiert. Die Substanz ist in Chloroform und THF gut löslich.

\* = 1,6- & 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**39**):

Synthese erfolgte gemäß Literatur [169]

**Ausbeute:** 1,03 g (0,56 mmol, 61 % d. Th., Isomerengemisch), rotes Pulver

$C_{122}H_{72}Br_2N_6O_4$  (1845,78 g/mol)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.51 (d, 2H,  $J$  = 8.13 Hz, Perylen-H6 + H12), 8.92 (s, 2H, Perylen-H2 + H8), 8.73 (d, 2H,  $J$  = 8.09 Hz, Perylen-H5 + H11), 7.81 (d, 2H,  $J$  = 8.20 Hz, Spiro-H5), 7.73 (d, 2H,  $J$  = 7.54 Hz, Spiro-H4), 7.52 (d, 4H,  $J$  = 8.28 Hz, Spiro-H4'), 7.35 (t, 2H,  $J$  = 7.54 Hz, Spiro-H6), 7.28 (dd, 2H,  $J$  = 7.49,  $J$  = 1.83 Hz, Spiro-H3), 7.24-7.15 (m, 18H, Spiro-H7 + Aminophenyl-meta-H), 7.01 (d, 16H,  $J$  = 7.65 Hz, Aminophenyl-ortho-H), 6.98-6.91 (m, 14H, Spiro-H3' + Spiro-H8 + Aminophenyl-para-H), 6.82 (d, 2H,  $J$  = 1.83 Hz, Spiro-H1), 6.68 (d, 4H,  $J$  = 2 Hz, Spiro-H1')

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 162.77, 162.24, 149.93, 149.19, 148.90, 147.46, 146.82, 141.98, 140.89, 138.07, 136.16, 133.94, 133.22, 133.01, 130.17, 129.42, 129.12, 128.65, 128.02, 127.96, 127.77, 127.17, 124.06, 124.01, 123.95, 123.63, 123.40, 123.02, 122.57, 120.86, 120.75, 120.51, 119.82, 119.56, 65.73 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3034, 1709, 1672, 1587, 1491, 1464, 1435, 1387, 1333, 1311, 1277, 1242, 1201, 1122, 1074, 1028, 862, 810, 752, 733, 694, 663, 609

### 7.2.18 N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (18)

In einen 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer werden 1,46 g (2,02 mmol) N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**28**) in 70 ml *tert.*-Butanol suspendiert und dann unter Rühren mit 0,38 g (6,77 mmol) 85 % fein gemörsertem KOH versetzt. Der Ansatz wird zum Rückfluß erhitzt. Nach 10 min färbt sich der Ansatz dunkelrot bis schwarz und wird breiartig. Es werden dann nochmals 10 ml *tert.*-Butanol zugegeben. Nach einer halben Stunde wird der Heizer abgestellt und der Ansatz in 300 ml 10 % HCl gegossen. Es fällt ein tief roter Niederschlag aus. Zu dem Ansatz werden 2 ml Eisessig gegeben und für 10 min gerührt. Dabei werden die wasserlöslichen Dikalium- bzw. Tetrakaliumsalze in die wasserunlöslichen Mono- bzw. Dianhydride überführt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit warmem Wasser gespült (Entfernung von *tert.*-Butanol und Salzen) und getrocknet. Das Rohprodukt wird in 400 ml heißem Toluol gelöst und über Nacht stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag wird über eine D3-Fritte abfiltriert. Das Filtrat besteht aus unreaktiertem und gut löslichem N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid, etwas Zielprodukt, sowie abgespaltener Pentafluorphenylverbindung. Der Feststoff wird mit ca. 2 l warmem THF durch die D3-Fritte gespült und anschließend nochmals durch eine D4-Fritte gesaugt (Entfernung unlöslichen Dianhydrids). Man erhält eine klare, stark gelb fluoreszierende Lösung, welche am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt wird. Der erhaltene Feststoff wird in 100 ml Isopropanol kurz erhitzt und für 10 min gerührt (Abtrennung von Spuren an abgespaltener Pentafluorphenylverbindung und einer violetten, stark polaren Lactamverbindung). Man filtriert ab und trocknet den Feststoff im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 100 °C über einen Zeitraum von 2 h. Die toluolische Mutterlauge (s. oben) kann eingengt und einer erneuten einseitigen Verseifung unterzogen werden. Die Zielverbindung sublimiert im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 300 °C.

\* = N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (**28**):

Synthese erfolgte gemäß Literatur [177]

**Ausbeute:** 0,24 g (0,43 mmol, 21 % d. Th.), dunkelrotes Pulver

$C_{30}H_8F_5NO_5$  (557,39 g/mol)

**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_8F_5NO_5$  (557,39 g/mol)

**ber. (%)**: C 64.65 H 1.45 N 2.51

**gef. (%)**: C 64.60 H 1.58 N 2.38

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; THF):  $\delta$  = 8.98 (d, 2H,  $J$  = 8.13 Hz, Perylen-H8 + H11), 8.96 (d, 2H,  $J$  = 8.02 Hz, Perylen-H2 + H5), 8.75 (d, 2H,  $J$  = 7.93 Hz, Perylen-H7 + H12), 8.66 (d, 2H,  $J$  = 7.91 Hz, Perylen-H1 + H6)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3100, 1767, 1718, 1688, 1589, 1512, 1402, 1358, 1306, 1242, 1176, 1144, 1113, 1016, 993, 929, 862, 808, 792, 733, 679

### 7.2.19 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (19)

In einen 1 l Dreihalskolben mit Magnetührer, 250 ml Tropftrichter, sowie Rückflusskühler und einem seitlich angebrachten Glashahn mit einem Teflonschlauch, werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,69 g (1 mmol) 1,6- & 1,7-Bis(4-*tert.*-butylphenoxy)-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**35**) und 0,2 g Zinkacetat in 350 ml Pyridin suspendiert und zum Rückfluß erhitzt. Der Tropftrichter wird mit einer Lösung aus 0,67 g (1 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) in 140 ml Pyridin befüllt und die Lösung langsam zur refluxierenden Suspension zugetropft. Der Ansatz wird dabei permanent gerührt und unter Rückfluß gehalten. Nach 24 h und 48 h Reaktionszeit werden dem Ansatz jeweils zusätzlich 0,15 g Zinkacetat hinzugefügt. Nach der letzten Zugabe (48 h) wird der Glashahn so weit geöffnet, dass kondensiertes Pyridin tropfenweise über den Teflonschlauch in ein separates Sammelgefäß ablaufen kann. Somit wird der Ansatz ganz langsam bis auf ca. 1/3 des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens eingengt. Man läßt noch 5 h weiter reagieren und stellt dann den Heizer aus. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit DCM/Hexan (85/15) (Substanz läuft unterhalb des Amins). Dann wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und der Feststoff mit 100 ml 10 % HCl versetzt und 10 min im Ultraschallbad behandelt. Wasserlösliches Zinkacetat und Spuren an restlichem Pyridiniumsalz werden durch Filtration von dem organischen Feststoff abgetrennt. Der Feststoff wird mit Wasser gespült und getrocknet. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und an Kieselgel mit DCM als Laufmittel chromatographiert (Säulendurchmesser: 6 cm, Kieselgelhöhe: 50 cm). Zuerst eluiert als Hauptprodukt entstandenes rotes Diimid, gefolgt von nicht umgesetztem Amin und anschließend das gewünschte Zielprodukt (Mischung aus 1,6- und 1,7-Isomere). Danach folgen Reste nicht umgesetzten Dianhydrids. Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingengt und dreimal mit heißem Acetonitril gewaschen (Entfernung von Aminresten). Anschließend wird der Feststoff mit etwas Ethanol nachgespült und im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 1,5 h getrocknet.

Eine Isomerentrennung kann entweder durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel DCM/Hexan (85/15)) oder mittels HPLC (Laufmittel 100 % DCM) erfolgen, wobei das 1,7-Isomer vor dem 1,6-Isomer eluiert. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln gut löslich, außer Acetonitril, Ethanol, Hexan, wässriger 10 % NaOH oder 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung.

\* = 1,6- & 1,7-Bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**35**):  
Synthese erfolgte gemäß Literatur [174]

**Ausbeute:** 0,12 g (0,09 mmol, 9 % d. Th., Isomerenrein), dunkelrote, amorphe Substanz

C<sub>93</sub>H<sub>65</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (1336,57 g/mol)

**Schmp.:** 388 °C (T<sub>g</sub> = 222° C)

**Zersetzung:** 453 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>93</sub>H<sub>65</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> × ½ H<sub>2</sub>O (1345,57 g/mol)

**ber. (%)**: C 82.93 H 4.90 N 3.12

**gef. (%)**: C 82.76 H 4.87 N 3.08

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 9.69 (d, 1H, J = 8.36 Hz, Perylen-H12), 9.68 (d, 1H, J = 8.39 Hz, Perylen-H6), 8.62 (d, 1H, J = 8.38 Hz, Perylen-H11), 8.58 (d, 1H, J = 8.37 Hz, Perylen-H5), 8.33 (s, 1H, Perylen-H2), 8.30 (s, 1H, Perylen-H8), 7.84 (d, 1H, J = 8.06 Hz, Spiro-H5), 7.76 (d, 1H, J = 7.74, Spiro-H4), 7.58-7.47 (m, 4H, Spiro-H4' + Phenoxy-meta-H), 7.36 (t, 1H, J = 7.59 Hz, Spiro-H6), 7.30 (dd, 1H, J = 8.05 Hz, J = 1.84 Hz, Spiro-H3), 7.22 (t, 1H, J = 7.59 Hz, Spiro-H7), 7.18-7.1 (m, 12H, Phenoxy-ortho-H + Aminophenyl-meta-H), 6.96-6.87 (m, 15H, Spiro-H3' + Spiro-H8 + Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.77 (d, 1H, J = 1.78 Hz, Spiro-H1), 6.57 (d, 2H, J = 1.47 Hz, Spiro-H1'), 1.37 (s, 9H, Phenoxy-*t*-Bu-H), 1.31 (s, 9H, Phenoxy-*t*-Bu-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=163.15, 162.73, 159.96, 159.85, 156.28, 155.49, 152.55, 152.50, 149.79, 149.44, 148.89, 148.62, 148.59, 147.59, 147.02, 141.88, 140.93, 136.39, 135.21, 134.52, 133.11, 132.06, 130.01, 129.76, 129.70, 129.57, 129.15, 128.94, 128.16, 128.11, 127.92, 127.60, 127.54, 127.29, 125.49, 125.16, 124.71, 124.09, 123.92, 123.88, 123.55, 123.17, 123.12, 122.61, 120.57, 120.05, 119.63, 119.41, 119.30, 117.85, 65.78 (Spiro-C), 34.53 (C(CH<sub>3</sub>)), 34.48 (C(CH<sub>3</sub>)), 31.23 (C(CH<sub>3</sub>)), 31.17 (C(CH<sub>3</sub>))

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3036, 2920, 2851, 1769, 1742, 1711, 1672, 1591, 1491, 1464, 1404, 1323, 1259, 1203, 1109, 1016, 910, 854, 808, 748, 619, 555

### 7.2.20 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (20)

In einen 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 1 g (3,1 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**) sowie 3,1 g (4,65 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und 0,31 g wasserfreies Zinkacetat in 25 ml Chinolin suspendiert und für 7 h auf 180 °C erhitzt. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit Dichlormethan (Substanz läuft oberhalb des Amins). Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Der Rückstand wird mit 100 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Das entstehende Chinolinhydrochlorid ist wasserlöslich und kann durch Filtration von dem organischen Feststoff abgetrennt werden. Der Feststoff wird mit Wasser und Ethanol gespült und getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird in 600 ml Ether für 10 min unter Rückfluß gesiedet und anschließend abfiltriert. Es wird mit 400 ml warmem Ether nachgewaschen und getrocknet. Im Filtrat ist sowohl überschüssiges Amin, wie auch Spuren anderer leichtlöslicher Verbindungen enthalten. Das erhaltene Rohprodukt (ca. 3 g) wird zur Abtrennung nicht umgesetzten Monoanhydrids in 70 ml heißem NMP gelöst und mit 1,4 l 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Es bildet sich eine grüne wässrige Phase (Dikaliumsalz) und roter Niederschlag. Die Suspension wird bis zum Sieden erhitzt und etwa 10 min gerührt. Der Niederschlag wird dann abfiltriert, mit etwas 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend 200 ml warmem Wasser gespült. Schließlich wird der Feststoff in 200 ml Acetonitril für 5 min refluxiert, abfiltriert und mit 2 l Ether gespült. Eine Trocknung erfolgt im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 1,5 h.

\* = Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**): Synthese erfolgte gemäß [180] mit folgender Variation: 1) 3 h statt 2 h Rückfluß 2) das mit Essigsäure gefällte Rohprodukt wird auf eine mit zwei Filterpapieren versehene Kieselgel-Schicht (Pad) gegeben und mit siedendem Aceton gespült, wobei das Monoanhydrid auf dem Filterpapier liegen bleibt und das Monoimid und polare Nebenprodukte laufen.

**Ausbeute:** 2,58 g (2,66 mmol, 86 % d. Th.), oranges Pulver

C<sub>71</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (970,15 g/mol)

**Schmp.:** 396 °C (T<sub>g</sub> = 211 °C ; T<sub>Rekristall</sub> = 289 °C)

**Zersetzung:** 505 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>71</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (970,15 g/mol)

**ber. (%)**: C 87.90 H 4.47 N 4.33

**gef. (%)**: C 87.61 H 4.59 N 4.34

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.58 (d, 2H, J = 8.02 Hz, Perylen-H2 + H5), 8.48 (d, 2H, J = 8.22 Hz, Perylen-H7 + H12), 8.46 (d, 2H, J = 8.18 Hz, Perylen-H1 + H6), 7.93 (d, 2H, J = 8.26 Hz, Perylen-H9 + H10), 7.87 (d, 1H, J = 8.01 Hz, Spiro-H5), 7.78 (d, 1H, J = 7.64, Spiro-H4), 7.65 (t, 2H, J = 7.68 Hz, Perylen-H8 + H11), 7.58 (d, 2H, J = 8.22 Hz, Spiro-H4'), 7.37 (td, 1H, J = 7.62 Hz, J = 0.92 Hz, Spiro-H6), 7.30 (dd, 1H, J = 8.01 Hz, J = 1.91 Hz, Spiro-H3), 7.25-7.17 (m, 9H, Spiro-H7 + Aminophenyl-meta-H), 7.01-6.91 (m, 15H, Spiro-H3' + Spiro-H8 + Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.80 (d, 1H, J = 1.78 Hz, Spiro-H1), 6.62 (d, 2H, J = 1.99 Hz, Spiro-H1')

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=163.81, 149.79, 149.55, 148.84, 147.67, 147.63, 147.01, 141.52, 141.18, 137.43, 136.44, 135.41, 134.38, 131.47, 130.99, 130.21, 129.23, 129.19, 129.06, 128.33, 128.03, 127.97, 127.90, 127.16, 127.05, 127.29, 124.34, 123.98, 123.93, 122.59, 121.29, 120.53, 120.46, 120.40, 120.08, 119.66, 65.79 (Spiro-C)

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3034, 1697, 1661, 1589, 1487, 1466, 1360, 1319, 1294, 1267, 1244, 1198, 1174, 1122, 1074, 1026, 1009, 924, 891, 841, 812, 750, 735, 696, 661, 617

### 7.2.21 N-[7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (21)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,87 g (1,5 mmol) N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid\* (**34**), sowie 1,42 g (2,85 mmol) 7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-ylamin (**13**) und 0,16 g wasserfreies Zinkacetat in 10 ml frisch destilliertem Chinolin gelöst und für 7 h auf 180 °C erhitzt. Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Der Rückstand wird mit 50 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Der Feststoff wird mit Wasser und Ethanol gespült und dann getrocknet. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit DCM/Hexan (85/15) (Substanz läuft unterhalb des Amins und über dem Anhydrid-Imid). Zur weiteren Aufreinigung wird der Feststoff zweimal kurz in 50 ml Acetonitril und dann in 50 ml Isopropanol jeweils aufgeköcht, abgekühlt und abfiltriert (Entfernung überschüssigen Amins und Spuren anderer leichtlöslicher Verbindungen). Zur Abtrennung von nicht umgesetzten Anhydrid-Imid (unlöslich in wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- oder NaOH-Lösung), wird der Feststoff in 15 ml DCM gelöst und an Kiesel-

gel mit DCM/Hexan (85/15) als Laufmittel chromatographiert (Säuledurchmesser: 6 cm, Kieselgelhöhe: 30 cm). Als erste Bande eluiert das gewünschte N-[7-(N,N-Diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid, gefolgt von Resten nicht umgesetzten N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid. Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingengt und im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) 1,5 h bei 250 °C getrocknet. Die Verbindung kann aufgrund ihrer hohen Löslichkeit auch in größeren Mengen mittels HPLC in 100 % DCM aufgereinigt werden. Verunreinigungen von N,N'-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (Edukt der Anhydrid-Imid Synthese) lassen sich nur sehr schwer von der gewünschten Zielverbindung abtrennen. Die Zielverbindung ist in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol sehr gut löslich, wenig löslich dagegen in Aceton und unlöslich in Acetonitril, Ethanol und Ether.

\* = N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**): Synthese erfolgte gemäß [175]

**Ausbeute:** 1,01 g (0,95 mmol, 63 % d. Th.), rote, glasartige Substanz

$C_{75}H_{53}N_3O_4$  (1060,28 g/mol)

**Schmp.:** - ; ( $T_g = 268$  °C)

**Zersetzung:** 462 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{75}H_{53}N_3O_4$  (1060,28 g/mol)

**ber. (%)**: C 84.96 H 5.04 N 3.96

**gef. (%)**: C 84.64 H 5.24 N 3.87

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 8.68$  (d, 2H,  $J = 7.94$  Hz, Perylen-H), 8.65-8.50 (m, 6H, Perylen-H), 7.97 (d, 1H,  $J = 8.01$  Hz, Spiro-H5), 7.81 (d, 1H,  $J = 8.28$ , Spiro-H4), 7.76 (d, 2H,  $J = 7.60$ , Spiro-H4'), 7.62 (d, 1H,  $J = 8.64$  Hz, t-Butylphenyl-H3), 7.50 (dd, 1H,  $J = 8.65$  Hz,  $J = 2.25$  Hz, t-Butylphenyl-H4), 7.40-7.33 (m, 3H, Spiro-H3 + Spiro-H3'), 7.22 (td, 2H,  $J = 7.59$  Hz,  $J = 0.94$  Hz, Spiro-H2'), 7.14 (td, 4H,  $J = 7.39$  Hz,  $J = 1.05$  Hz, Aminophenyl-meta-H), 7.10 (s, 1H, t-Butylphenyl-H6), 7.07 (dd, 1H,  $J = 8.26$  Hz,  $J = 2.08$  Hz, Spiro-H6), 7.97-6.91 (m, 8H, Spiro-H1' + Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.58 (s, 1H, Spiro-H1), 6.52 (d, 1H,  $J = 2.01$  Hz, Spiro-H8), 1.33 (s, 9H, t-Butyl), 1.26 (s, 9H, t-Butyl)



$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ =164.40, 163.40, 150.48, 149.90, 148.29, 148.22, 147.58, 144.18, 142.05, 141.73, 135.75, 134.88, 134.77, 134.01, 133.24, 131.59, 131.36, 129.76, 129.41, 129.12, 128.84, 128.56, 128.07, 128.01, 127.96, 126.48, 126.15, 124.07, 123.92, 123.88, 123.65, 123.38, 123.35, 122.84, 121.23, 120.19, 120.07, 119.37, 65.90 (Spiro-C), 35.47 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ), 34.25 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ), 31.49 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 31.01( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ )

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3059, 3036, 2957, 2865, 1703, 1668, 1593, 1489, 1466, 1431, 1404, 1340, 1300, 1252, 1194, 1173, 1111, 1080, 1028, 970, 856, 810, 777, 748, 696, 650, 632

### 7.2.22 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (22)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 1,4 g (2,41 mmol) N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid\* (**34**), sowie 3,21 g (4,82 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**) und 0,25 g wasserfreies Zinkacetat in 25 ml frisch destilliertem Chinolin gelöst und für 7 h auf 180 °C erhitzt, wobei nach 3,5 h nochmals 65 mg wasserfreies Zinkacetat zugegeben wird. Dann wird das Chinolin maximal abgezogen. Um restliche Spuren an Chinolin zu entfernen wird der Rückstand mit 100 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Der Feststoff wird mit Wasser und Ethanol gespült und dann getrocknet. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit DCM (Substanz läuft unterhalb des Amins und über dem Anhydrid-Imid). Zur weiteren Aufreinigung wird der Feststoff zweimal kurz in 50 ml Acetonitril und dann in 50 ml Cyclohexan jeweils aufgekocht, abgekühlt und abfiltriert (Entfernung überschüssigen Amins und Spuren anderer leichtlöslicher Verbindungen). Zur Abtrennung nicht umgesetzten Imid-Anhydrids wird der Feststoff in 50 ml DCM gelöst und an Kieselgel mit DCM als Laufmittel chromatographiert (Säuledurchmesser: 7 cm, Kieselgelhöhe: 30 cm). Zuerst eluiert das gewünschte N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid, gefolgt von Resten nicht umgesetzten N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid.

Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingengt und im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) 1,5 h bei 250 °C getrocknet. Die Verbindung kann aufgrund ihrer hohen Löslichkeit auch in größeren Mengen mittels HPLC in 100 % DCM aufgereinigt werden. Für die Reaktion ist die Reinheit des verwendeten Anhydrid-Imids sehr wichtig. Verunreinigungen von N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (Edukt der Anhydrid-Imid-Synthese) lassen sich nur schwer von der gewünschten Zielverbindung

abtrennen. Die Zielverbindung ist gut aufdampfbar (bildet amorphe Schicht) und ist in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol sehr gut löslich, wenig löslich dagegen in Ether und unlöslich in Acetonitril, Ethanol und Hexan.

\* = N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-

3,4-anhydrid-9,10-imid (**34**): Synthese erfolgte gemäß Literatur [175]

**Ausbeute:** 2,07 g (1,68 mmol, 70 % d. Th.), rote, glasartige Substanz

$C_{87}H_{62}N_4O_4$  (1227,49 g/mol)

**Schmp.:** 414 °C ( $T_g = 266$  °C)

**Zersetzung:** 486 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{87}H_{62}N_4O_4$  (1227,49 g/mol)

**ber. (%)**: C 85.13 H 5.09 N 4.56

**gef. (%)**: C 84.95 H 5.23 N 4.56

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 8.75$ -8.66 (m, 8H, Perylen-H1 + H2 + H5 + H6 + H7 + H8 + H11 + H12), 7.89 (d, 1H,  $J = 8.01$  Hz, Spiro-H5), 7.79 (d, 1H,  $J = 7.55$ , Spiro-H4), 7.62 (d, 1H,  $J = 8.64$  Hz, t-Butylphenyl-H3), 7.58 (d, 2H,  $J = 8.22$  Hz, Spiro-H4'), 7.51 (dd, 1H,  $J = 8.65$  Hz,  $J = 2.26$  Hz, t-Butylphenyl-H4), 7.38 (td, 2H,  $J = 7.59$  Hz,  $J = 0.97$  Hz, Spiro-H6), 7.34 (d, 1H,  $J = 7.98$  Hz, Spiro-H3), 7.24 (td, 1H,  $J = 7.56$  Hz,  $J = 1.03$  Hz, Spiro-H7), 7.19 (td, 8H,  $J = 7.34$  Hz,  $J = 1.16$  Hz, Aminophenyl-meta-H), 7.08 (s, 1H, t-Butylphenyl-H6), 7.01-6.92 (m, 15H, Spiro-H3', Spiro-H8, Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.82 (d, 1H,  $J = 1.66$  Hz, Spiro-H1), 6.63 (d, 2H,  $J = 2.03$  Hz, Spiro-H1'), 1.33 (s, 9H, t-Butyl), 1.27 (s, 9H, t-Butyl)

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 164.43, 163.29, 150.51, 149.90, 149.49, 148.84, 147.59, 147.01, 144.17, 141.79, 141.05, 136.40, 134.96, 134.83, 134.75, 133.22, 131.63, 131.33, 129.79, 129.53, 129.42, 129.19, 128.96, 128.85, 128.41, 128.15, 128.05, 127.96, 126.65, 126.57, 126.20, 124.12, 123.92, 123.65, 123.58, 123.45, 123.37, 122.64, 120.65, 120.59, 120.09, 119.60, 65.80$  (Spiro-C), 35.49 ( $\underline{C}(\underline{CH}_3)$ ), 34.24 ( $\underline{C}(\underline{CH}_3)$ ), 31.51 ( $\underline{C}(\underline{CH}_3)$ ), 30.97( $\underline{C}(\underline{CH}_3)$ )

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3059, 3034, 2961, 2866, 1703, 1667, 1592, 1489, 1464, 1430, 1403, 1341, 1250, 1175, 1119, 1072, 1028, 968, 852, 827, 810, 746, 733, 692, 650, 615$

**7.2.23 N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (23)**

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,5 g (1,55 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid\* (**40**), sowie 0,77 g (2,32 mmol) 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) und 0,16 g wasserfreies Zinkacetat in 25 ml Chinolin suspendiert und für 7 h auf 180 °C erhitzt, wobei nach 4 h nochmals 50 mg wasserfreies Zinkacetat hinzugefügt wird. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit 100 % DCM (Substanz läuft auf Höhe des Amins). Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Um restliche Spuren an Chinolin zu entfernen wird der Rückstand mit 50 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Das entstehende Chinolinhydrochlorid ist wasserlöslich und kann durch Filtration von dem organischen Feststoff abgetrennt werden. Der Feststoff wird mit Wasser und Ethanol gespült und getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird zweimal in 200 ml Diethylether für 10 min unter Rückfluß gesiedet und dann abfiltriert. Schließlich wird mit Ether nachgewaschen und getrocknet. Das leuchtend rote Rohprodukt wird zur Abtrennung nicht umgesetzten Monoanhydrids in 100 ml heißem NMP gelöst und mit 500 ml heißer 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Es bildet sich eine leicht grünliche wässrige Phase (Dikaliumsalz) und roter Niederschlag. Die Suspension wird bis zum Sieden erhitzt und etwa 10 min gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit 200 ml warmem Wasser, sowie Ethanol und etwas Ether nachgespült. Eine Trocknung erfolgt im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 1,5 h. Die Zielverbindung ist in DCM, Chloroform und meisten anderen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie fluoresziert in Lösung (Toluol und DCM) sehr intensiv.

\* = Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**40**): Synthese erfolgte gemäß Literatur [180] mit folgender Variation: 1) 3 h statt 2 h Rückfluß 2) das mit Essigsäure gefällte Rohprodukt wird auf eine mit zwei Filterpapieren versehene Kieselgel-Schicht (Pad) gegeben und mit siedendem Aceton gespült, wobei das Monoanhydrid auf dem Filterpapier liegen bleibt und das Monoimid und polare Nebenprodukte laufen

**Ausbeute:** 0,89 g (1,4 mmol, 91 % d. Th.), oranges Pulver

C<sub>47</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (635,73 g/mol)

**Zersetzung:** keine Zersetzung bis 300 °C

**Elementaranalyse:** C<sub>47</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> × ½ H<sub>2</sub>O (644,73 g/mol)

**ber.** (%): C 87.48 H 4.18 N 2.17

**gef.** (%): C 87.41 H 4.15 N 2.33

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.47 (d, 2H, J = 8.01 Hz, Perylen-H2 + H5), 8.38 (d, 2H, J = 7.47 Hz, Perylen-H7 + H12), 8.34 (d, 2H, J = 8.17 Hz, Perylen-H1 + H6), 8.00 (d, 1H, J = 7.90 Hz, Spiro-H5), 7.89-7.84 (m, 3H, Spiro-H4, Perylen-H9 + H10), 7.77 (d, 2H, J = 7.67, Spiro-H4'), 7.58 (t, 2H, J = 7.73 Hz, Perylen-H8 + H11), 7.39-7.30 (m, 4H, J = 8.22 Hz, Spiro-H3 + H3' + H6), 7.15-7.09 (m, 3H, Spiro-H2' + H7), 6.86 (d, 2H, J = 7.81 Hz, Spiro-H1'), 6.72 (d, 1H, J = 1.78 Hz, Spiro-H1), 6.71 (d, 1H, J = 7.58 Hz, Spiro-H8)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3061, 1710, 1659, 1591, 1570, 1500, 1446, 1408, 1360, 1292, 1244, 1198, 1177 1140, 1111, 1030, 1007, 974, 924, 887, 837, 810, 750, 725, 665, 634, 592

#### 7.2.24 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,6- & 1,7-bis-(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (24)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,4 g (0,58 mmol) 1,6- & 1,7-Bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid\* (**40**) sowie 1,54 g (2,31 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-ylamin (**7**) und 0,15 g wasserfreies Zinkacetat in 15 ml Chinolin suspendiert und für 7 h auf 180 °C erhitzt, wobei nach 4 h nochmals 50 mg wasserfreies Zinkacetat hinzugefügt wird. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit DCM (Substanz läuft oberhalb des Amins). Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Um restliche Spuren an Chinolin zu entfernen wird der Rückstand mit 75 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gespült und dann getrocknet. Das Rohprodukt wird zur Abtrennung nicht umgesetzten Dianhydrids in 10 ml heißem NMP gelöst und mit 100 ml heißer 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Die Suspension wird bis zum Sieden erhitzt und etwa 10 min gerührt. Es bildet sich eine grünliche wässrige Phase (Tetrakaliumsalz) und roter Niederschlag. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit 200 ml warmen Wasser sowie etwas Ethanol nachgespült. Aufgrund der niedrigeren Löslichkeit des phenoxy-substituierten Dianhydrids in 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wird der Vorgang zweimal durchgeführt. Der so erhaltene Feststoff wird in ca. 20 ml Chloroform gelöst und an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert (Säuledurchmesser: 5 cm, Kieselgelhöhe: 40 cm). Zuerst eluiert das gewünschte N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,6- & 1,7-bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid, gefolgt von Spuren einer unbekannteren weiteren roten Verbindung (Massenpeak: 1435 g/mol) und anschließend nicht umgesetztes Amin. Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingeengt und anschließend kurz in 50 ml Acetonitril und dann in 50 ml

Isopropanol jeweils aufgekocht, abgekühlt und abfiltriert. Der Feststoff wird im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) 1,5 h bei 250 °C getrocknet. Mittels HPLC (Laufmittel 100 % Dichlormethan) konnte keine Isomerentrennung erzielt werden (NMR-Aufnahme zeigt Signale des 1,6-Isomers). Die Substanz zeigt Glasbildungsneigung, wobei der amorphe Schicht jedoch mit der Zeit auskristallisiert. Die Verbindung ist in Toluol, THF und Dioxan gut löslich. Chloroform löst sie besser als DCM, in Hexan und Ethanol ist sie dagegen unlöslich.

\* = 1,6- & 1,7-Bis(4-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure dianhydrid (**35**): Synthese erfolgte gemäß Literatur [174]

**Ausbeute:** 0,68 g (0,34 mmol, 59 % d. Th., Isomerengemisch), rotes Pulver

$C_{142}H_{98}N_6O_6$  (1984,40 g/mol)

**Schmp.:** ---

**Zersetzung:** 479 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{142}H_{98}N_6O_6$  (1984,40 g/mol)

**ber. (%)**: C 85.95 H 4.98 N 4.24

**gef. (%)**: C 85.71 H 5.13 N 4.16

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 9.68 (d, 2H,  $J$  = 8.42 Hz, Perylen-H6 + H12), 8.61 (d, 2H,  $J$  = 8.43 Hz, Perylen-H5 + H11), 8.47 (s, 2H, Perylen-H2 + H8), 7.82(d, 2H,  $J$  = 7.99 Hz, Spiro-H5), 7.75 (d, 2H,  $J$  = 7.61 Hz, Spiro-H4), 7.55 (d, 4H,  $J$  = 7.31 Hz, Spiro-H4'), 7.47 (d, 4H,  $J$  = 8.85 Hz, Phenoxy-meta-H), 7.35 (td, 2H,  $J$  = 7.49,  $J$  = 0.85 Hz, Spiro-H6), 7.25 (dd, 2H,  $J$  = 7.98,  $J$  = 1.88 Hz, Spiro-H3), 7.20 (td, 2H,  $J$  = 7.64,  $J$  = 0.93 Hz, Spiro-H7), 7.17-7.08 (m, 20H, Aminophenyl-meta-H, Phenoxy-ortho-H), 6.98-6.84 (m, 30H, Spiro-H3', Spiro-H8, Aminophenyl-ortho-H, Aminophenyl-para-H), 6.76 (d, 2H,  $J$  = 1.71 Hz, Spiro-H1), 6.56 (s, 4H, Spiro-H1'), 1.30 (s, 18H, *t*-Butyl)

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$ = 163.25, 162.87, 155.51, 152.49, 149.60, 149.27, 149.04, 148.16, 147.46, 146.81, 141.85, 140.85, 136.19, 134.24, 133.75, 130.30, 129.54, 129.06, 128.92, 127.98, 127.89, 127.68, 127.44, 125.26, 124.18, 124.01, 123.97, 123.90, 123.67, 122.50, 122.43, 120.59, 120.44, 119.77, 119.69, 119.08, 65.73 (Spiro-C), 34.49 ( $\underline{C}$ ( $CH_3$ )), 31.39 ( $\underline{C}$ ( $CH_3$ ))

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3038, 2957, 2864, 1711, 1676, 1589, 1485, 1464, 1406, 1350, 1335, 1261, 1205, 1173, 1122, 1076, 1014, 910, 862, 816, 754, 696, 640, 625, 571

### 7.2.25 N,N'-Bis[2',7'-bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (25)

In einen 25 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,05 g (0,13 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 0,49 g (0,51 mmol) 2',7'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**10**), 15 mg wasserfreies Zinkacetat und 4 ml frisch destilliertes Chinolin gegeben. Der Ansatz wird unter Rühren auf 180 °C erhitzt. Nach 5 h werden nochmals 5 mg wasserfreies Zinkacetat zugefügt und für weitere 3 h bei 180 °C gerührt. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit Chlorbenzol/THF (97,5/2,5) (Produkt läuft unterhalb des Amins und oberhalb einer weiteren, neu entstandenen, roten Verbindung). Das Chinolin wird am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Um restliche Spuren an Chinolin zu entfernen wird der Rückstand mit 50 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Das entstehende Chinolinhydrochlorid ist ebenso wie das Zinkacetat wasserlöslich und kann durch Filtration von dem organischen Feststoff abgetrennt werden. Der Feststoff wird mit 50 ml 10 % NaOH versetzt und 10 min bei 90 °C gerührt. Anschließend spült man mit warmem Wasser, Ethanol und Ether nach und trocknet den Feststoff. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt zweimal kurz in 40 ml Toluol aufgekocht, abgekühlt und abfiltriert (Entfernung überschüssigen Amins und zweiter, unbekannter Verbindung). Der so erhaltene Feststoff wird in 300 ml Chlorbenzol gelöst und wieder auf ca. 50 ml Restvolumen eingeeengt. Anschließend wird die Lösung an Kieselgel mit Chlorbenzol/THF (97,5/2,5) als Laufmittel chromatographiert (Säulendurchmesser: 5 cm, Kieselgelhöhe: 50 cm). Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingeeengt und anschließend nochmals kurz in 50 ml DCM gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) 1,5 h bei 250 °C getrocknet. Die Verbindung ist in NMP und Chlorbenzol löslich. Toluol und DMSO lösen es in der Hitze, unlöslich dagegen ist es in DCM, Chloroform und den meisten anderen Lösungsmitteln. Eine Abtrennung der zweiten, unbekannteren roten Verbindung (Massenpeak 1440 g/mol) vom Zielprodukt allein durch Chromatographie gelingt nicht (nahezu gleiches Laufverhalten). Die Separation kann jedoch aufgrund der höheren Löslichkeit mit Toluol erfolgen.

**Ausbeute:** 0,14 g (0,06 mmol, 49 % d. Th.), oranges Pulver

$C_{174}H_{94}N_2O_4$  (2276,70 g/mol)

**Schmp.:** 486 °C ( $T_g = 323$  °C)

**Zersetzung:** 538 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{174}H_{94}N_2O_4 \times 2 H_2O$  (2312,70 g/mol)

**ber. (%)**: C 90.28 H 4.24 N 1.21

**gef. (%)**: C 90.19 H 4.34 N 1.21

**$^1H$ -NMR** (500 MHz; NMP/ $CD_2Cl_2$  (70% / 30%)):  $\delta$  = 8.58 (d, 4H,  $J$  = 8.54 Hz, Perylen-H2 + H5 + H8 + H11), 8.11 (d, 4H,  $J$  = 8.06 Hz, Perylen-H1 + H6 + H7 + H12), 7.73 (d, 2H,  $J$  = 7.81 Hz, H5), 7.69-7.58 (m, 18H, H4 + H4'' + H5'' + H4'''), 7.55 (d, 4H,  $J$  = 8.30, H4'), 7.18 (d, 4H,  $J$  = 8.30 Hz, H3'), 7.14 (d, 2H,  $J$  = 8.30, H3), 7.10 (d, 4H,  $J$  = 8.06, H3'), 7.08-7.69 (m, 14H, H6 + H6'' + H6'''), 6.80-6.71 (m, 14H, H7, H7'' + H7'''), 6.55 (s, 2H, H1), 6.53 (s, 4H, H1'), 6.49 (s, 4H, H1'), 6.31 (d, 8H,  $J$  = 7.57, H1'''), 6.28 (d, 2H,  $J$  = 7.58, H8), 6.23 (d, 4H,  $J$  = 7.57, H8')

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz; NMP/ $CD_2Cl_2$  (70% / 30%)):  $\delta$  = 162.28, 148.59, 148.41, 148.36, 148.08, 147.92, 147.62, 140.93, 140.90, 140.57, 140.22, 140.18, 139.79, 139.61, 134.92, 133.80, 130.17, 128.63, 128.32, 127.10, 126.41, 126.39, 126.36, 123.15, 122.83, 122.79, 122.62, 121.01, 120.86, 119.96, 119.58, 119.50, 65.17 (Spiro-C), 65.24 (Spiro-C)

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3059, 3019, 2922, 2849, 1709, 1674, 1593, 1506, 1446, 1254, 1198, 1176, 1153, 1120, 1005, 951, 883, 858, 814, 751, 727, 686, 636, 619

### 7.2.26 N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (26)

In einen 25 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,26 g (0,14 mmol) N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**17**), 0,13 g (1,1 mmol) Zinkcyanid, 10 mg (0,02 mmol) 1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocen und 20 mg (0,02 mmol) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) in 8 ml Dioxan gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Nach 20 h Reaktionszeit werden nochmals 40 mg (0,34 mmol) Zinkcyanid, 3 mg (0,006 mmol) 1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocen und 6 mg (0,006 mmol) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) dem Ansatz hinzugefügt. Nach 36 h wird der Heizer ausgestellt und eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit DCM (Produkt läuft unterhalb des Dibrom-Edukts und unterhalb der von in geringen Mengen gebildeten Brom-/Cyano-Verbindung). Die Lösung wird mit etwas Chloroform verdünnt, durch eine 5cm hohe Celite<sup>®</sup>-Schicht laufen gelassen und mit Chloroform nachgespült. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Feststoff wird mit Ethanol und etwas Ether gewaschen (Entfernung von Resten an Zinkcyanid und Pd-Katalysator) und dann getrocknet. Anschließend in wenig DCM gelöst

und dann zweimal an Kieselgel mit a) 98 % DCM/ 2 % Aceton (Säulendurchmesser: 3 cm, Kieselgelhöhe: 30 cm) und dann b) 95 % DCM/ 5 % Hexan (Säulendurchmesser: 3 cm, Kieselgelhöhe: 50 cm) als Laufmittel chromatographiert. Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingengt und im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) 1,5 h bei 250 °C getrocknet. Mittels HPLC (Laufmittel 100 % Dichlormethan) kann eine analytische, isomerenreine Probe erhalten werden, wobei das 1,7-Isomer vor dem 1,6-Isomer eluiert. Desweiteren kann mittels HPLC eine in Spuren vorhandene, unbekannte, violette Verbindung (läuft knapp vor dem Zielprodukt; Molmassenpeak 1944 g/mol) abgetrennt werden. Das N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ist in Chloroform, THF, DCM, Dioxan, Toluol gut löslich, etwas löslich in Essigester und Aceton und unlöslich in Ethanol, Isopropanol, Hexan und kaltem Cyclohexan. Es bildet nach HPLC-Säulenelution und schnellem Abrotieren eine amorphe Schicht, welche aber über Nacht auskristallisiert. Die auskristallisierte Verbindung läßt sich jedoch wieder gut lösen.

**Ausbeute:** 0,2 g (0,12 mmol, 82 % d. Th., Isomeregemisch), bzw. mittels HPLC: 0,18 g (0,10 mmol, 72 % d. Th., Isomerenrein), dunkelrotes Pulver

$C_{124}H_{72}N_8O_4$  (1738,0 g/mol)

**Schmp.:** 444 °C ( $T_g = 261$  °C)

**Zersetzung:** 483 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{127}H_{72}N_8O_4$  (1738,01 g/mol)

**ber. (%)**: C 85.69 H 4.18 N 6.45

**gef. (%)**: C 85.31 H 4.38 N 6.28

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 9.74$  (d, 2H,  $J = 8.02$  Hz, Perylen-H6 + H12), 9.02 (s, 2H, Perylen-H2 + H8), 8.96 (d, 2H,  $J = 7.98$  Hz, Perylen-H5 + H11), 7.91 (d, 2H,  $J = 7.99$  Hz, Spiro-H5), 7.80 (d, 2H,  $J = 7.60$  Hz, Spiro-H4), 7.59 (d, 4H,  $J = 8.28$  Hz, Spiro-H4'), 7.39 (td, 2H,  $J = 7.53$  Hz,  $J = 0.84$  Hz, Spiro-H6), 7.33 (dd, 2H,  $J = 8.00$ ,  $J = 1.92$  Hz, Spiro-H3), 7.25 (td, 2H,  $J = 7.59$  Hz,  $J = 0.98$  Hz, Spiro-H7), 7.20 (t, 16H,  $J = 8.06$  Hz, Aminophenyl-meta-H), 7.00-6.93 (m, 30H, Spiro-H3' + Spiro-H7 + Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.84 (d, 2H,  $J = 1.90$  Hz, Spiro-H1), 6.62 (d, 4H,  $J = 2.11$  Hz, Spiro-H1')



<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ= 161.99, 161.52, 150.13, 149.08, 148.87, 147.43, 146.86, 142.29, 140.73, 136.36, 136.13, 133.56, 133.31, 132.33, 130.53, 129.73, 129.13, 128.89, 128.18, 127.83, 127.73, 127.08, 125.08, 124.12, 124.04, 123.92, 123.69, 122.61, 120.88, 120.56, 119.83, 119.54, 119.07, 108.53, 65.71(Spiro-C)

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059, 3028, 2922, 1709, 1675, 1593, 1506, 1447, 1404, 1356, 1254, 1177, 1120, 1030, 1005, 951, 883, 814, 756, 727, 686, 636, 619

#### 7.2.27 N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (27)

Synthese erfolgte gemäß Literatur [5]

#### 7.2.28 N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (28)

Synthese erfolgte gemäß Literatur [177]

#### 7.2.29 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (29)

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Magnetührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 0,5 g (0,9 mmol) N-(Pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**18**) sowie 1,2 g (1,8 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-ylamin (**7**) und 0,1 g wasserfreies Zinkacetat in 15 ml frisch destilliertem Chinolin gelöst und für 7 h auf 180 °C erhitzt, wobei nach 3,5 h nochmals 20 mg wasserfreies Zinkacetat zugegeben wird. Dann wird das Chinolin am Rotationsverdampfer maximal abgezogen. Um restliche Spuren an Chinolin zu entfernen wird der Rückstand mit 50 ml 7 % HCl versetzt, etwas erwärmt und unter leichtem Schwenken für 10 min im Ultraschallbad beschallt. Der Feststoff wird mit warmem Wasser gespült und dann getrocknet. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit DCM (Substanz läuft zwischen Amin und Anhydrid-Imid). Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in ~ 30 ml DCM gelöst und an Kieselgel mit DCM als Laufmittel chromatographiert (Säulendurchmesser: 3,5 cm, Kieselgelhöhe: 30 cm). Zuerst eluiert überschüssiges Amin, gefolgt von nicht fluoreszenter, roter Zielverbindung und anschließend Reste nicht umgesetzten, fluoreszierenden Anhydrid-Imids. Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingengt und in 200 ml warmem Toluol gelöst. Die Lösung wird auf eine Schicht Kieselgel (Durchmesser: 5 cm, Kieselgelhöhe: 10 cm) gegeben und mit viel Toluol nachgespült. Zuerst eluieren Spuren an restlichem Amin, gefolgt von Spuren an fluoreszentem

N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid, welche aus der Anhydrid-Imid-Synthese stammen, sich aber aufgrund des unterschiedlichen Laufverhaltens in Toluol gut von dem Zielprodukt abtrennen lassen. Schließlich eluiert die Zielverbindung, gefolgt von Spuren an unreaktiertem Anhydrid-Imid. Die zielproduktthaltige Fraktion wird zur Trockene eingengt und im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 1,5 h getrocknet. Die Verbindung kann aufgrund ihrer hohen Löslichkeit auch in größeren Mengen mittels HPLC in 100 % DCM aufgereinigt werden. Die Zielverbindung ist in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol sehr gut löslich, gering löslich dagegen in Cyclohexan, Ether und Acetonitril. Unlöslich ist sie in Aceton, Methanol und Hexan.

**Ausbeute:** 0,84 g (0,7 mmol, 78 % d. Th.) rote, glasartige Substanz

$C_{79}H_{41}F_5N_4O_4$  (1205,22 g/mol)

**Schmp.:** 446 °C ( $T_g = 243$  °C)

**Zersetzung:** 491 °C

**Elementaranalyse:**  $C_{79}H_{41}F_5N_4O_4$  (1205,22g/mol)

**ber. (%)**: C 78.73 H 3.43 N 4.65

**gef. (%)**: C 78.45 H 3.48 N 4.41

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 8.74$ - $8.65$  (m, 8H, Perylen-H1 + H2 + H5 + H6 + H7 + H8 + H11 + H12), 7.89 (d, 1H,  $J = 7.99$  Hz, Spiro-H5), 7.79 (d, 1H,  $J = 7.66$ , Spiro-H4), 7.58 (d, 2H,  $J = 8.26$  Hz, H4'), 7.38 (td, 1H,  $J = 7.56$ ,  $J = 0.99$  Hz, Spiro-H6), 7.33 (dd, 1H,  $J = 7.92$  Hz,  $J = 1.88$  Hz, Spiro-H3), 7.24 (td, 1H,  $J = 7.64$  Hz,  $J = 1.05$  Hz, Spiro-H7), 7.20 (t, 8H,  $J = 7.35$  Hz, Aminophenyl-meta-H), 7.00-6.92 (m, 15H, Spiro-H3', Spiro-H8, Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.82 (d, 1H,  $J = 1.82$  Hz, Spiro-H1), 6.63 (d, 2H,  $J = 2.03$  Hz, Spiro-H1')

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 163.27$ , 161.81, 149.98, 149.45, 148.83, 147.60, 147.02, 141.84, 141.03, 136.40, 135.99, 134.76, 134.49, 132.30, 131.49, 130.94, 130.14, 129.59, 129.19, 128.77, 128.21, 128.18, 127.95, 126.87, 126.68, 124.16, 124.05, 123.94, 123.87, 123.35, 122.64, 122.22, 120.61, 120.60, 120.08, 119.57, 65.79 (Spiro-C)

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu} = 2924$ , 2853, 1705, 1672, 1591, 1516, 1489, 1466, 1429, 1404, 1342, 1319, 1296, 1269, 1248, 1173, 1138, 1115, 1078, 1028, 995, 966, 931, 852, 806, 740, 725, 696, 613

**7.2.30 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (30)**

In einen 10 ml Rundkolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 37 mg (27  $\mu\text{mol}$ ) N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-1,7-dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**31**), 25 mg (212  $\mu\text{mol}$ ) Zinkcyanid, 2 mg (4  $\mu\text{mol}$ ) 1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocen und 4 mg (4  $\mu\text{mol}$ ) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) in 2 ml Dioxan gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Nach 20 h Reaktionszeit werden nochmals 7 mg (60  $\mu\text{mol}$ ) Zinkcyanid, 0,5 mg (1  $\mu\text{mol}$ ) 1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocen und 1 mg (1  $\mu\text{mol}$ ) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) dem Ansatz hinzugefügt. Nach 36 h wird der Heizer ausgestellt. Eine DC-Reaktionskontrolle erfolgt mit DCM (Zielverbindung läuft unterhalb des Edukts und unterhalb der in geringen Mengen gebildeten Brom-/Cyano-Verbindung). Die Lösung wird mit etwas Chloroform verdünnt, durch eine 3 cm hohe Celite<sup>®</sup>-Schicht laufen gelassen und mit Chloroform nachgespült. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Feststoff wird mit wenig DCM gelöst und dann an Kieselgel (Säulendurchmesser: 2 cm, Kieselgelhöhe: 30 cm) mit DCM/Hexan (95/5) als Laufmittel chromatographiert. Mittels HPLC kann eine in Spuren vorhandene, unbekannte, violette Verbindung (läuft knapp vor dem Zielprodukt; Massenpeak 1485 g/mol) abgetrennt werden. Das N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-1,7-dicyanoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ist in Chloroform, THF, DCM, Dioxan und Toluol sehr gut löslich, dagegen unlöslich in Methanol und Hexan. Es bildet eine amorphe Schicht, welche über Nacht nicht auskristallisiert.

**Ausbeute:** 23 mg (18  $\mu\text{mol}$ , 67 % d. Th.), rote, glasartige Substanz

$\text{C}_{89}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_4$  (1277,51 g/mol)

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{89}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_4$  (1277,51 g/mol)

**ber. (%)**: C 83.68 H 4.73 N 6.58

**gef. (%)**: C 83.18 H 4.93 N 6.33

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 9.76 (bd, 2H, Perylen-H6 + H12), 9.10-8.90 (m, 4H, Perylen-H2 + H5 + H8 + H11), 7.92 (d, 1H, J = 7.60 Hz, Spiro-H5), 7.81 (d, 1H, J = 8.01 Hz, Spiro-H4), 7.65 (d, 1H, J = 8.63 Hz, t-Butylphenyl-H3), 7.59 (d, 2H, J = 8.28 Hz, Spiro-H4'), 7.54 (dd, 1H, J = 8.60, J = 2.24 Hz, t-Butylphenyl-H4), 7.39 (td, 1H, J = 7.53 Hz, J = 0.90 Hz, Spiro-H6), 7.34 (dd, 1H, J = 7.99 Hz, J = 1.94 Hz, Spiro-H3), 7.26 (td, 1H, J = 7.60 Hz, J = 0.99 Hz, Spiro-H7), 7.21 (t, 8H, J = 7.31 Hz, Aminophenyl-meta-H), 7.06 (d, 1H, J = 2.18 Hz, t-Butylphenyl-H6), 7.01-6.93 (m, 15H, Spiro-H3' + Spiro-H8 + Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.84 (d, 1H, J = 1.91 Hz, Spiro-H1), 6.62 (d, 2H, J = 2.05 Hz, Spiro-H1'), 1.35 (s, 9H, t-Butyl), 1.28 (s, 9H, t-Butyl)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 163.36, 162.95, 150.69, 150.17, 149.32, 148.85, 147.59, 147.06, 144.18, 142.24, 140.86, 136.69, 136.37, 133.90, 133.61, 133.45, 132.71, 132.56, 132.31, 129.21, 129.14, 129.00, 128.35, 128.19, 128.00, 127.62, 127.31, 126.66, 125.26, 124.01, 123.94, 122.69, 120.78, 120.69, 120.10, 119.54, 108.74, 65.77(Spiro-C), 35.54 (C(CH<sub>3</sub>)), 34.28 (C(CH<sub>3</sub>)), 31.51 (C(CH<sub>3</sub>)), 30.98(C(CH<sub>3</sub>))

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3059, 3028, 2959, 2867, 1715, 1674, 1589, 1491, 1466, 1404, 1335, 1254, 1203, 1145, 1074, 1028, 987, 924, 860, 812, 750, 694, 621

### 7.2.31 N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (31)

In einen 25 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer werden unter Stickstoff-Schutzatmosphäre 207 mg (0,37 mmol) 1,6- & 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid\* (**39**), 0,5 g (0,75 mmol) 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin (**7**), 154 mg (0,75 mmol) 2,5-Di-tert.-butylanilin und 10 ml frisch destillierte Propionsäure gegeben. Der Ansatz wird auf 140 °C erhitzt und 30 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine DC-Kontrolle erfolgt mit DCM (Produkt läuft oberhalb der beiden auf gleicher Höhe laufenden Amine). Die Propionsäure wird am Rotationsverdampfer komplett abgezogen und der Rückstand mit 50 ml 10 % NaOH versetzt (Entfernung nicht umgesetzten Dianhydrids). Dann wird der Ansatz 5 min bei 60 °C gerührt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der Feststoff getrocknet. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt zweimal mit 100 ml Hexan aufgekocht, abgekühlt und abfiltriert (Entfernung eines Großteils an unreaktiertem Amin). Der so erhaltene Feststoff wird in wenig DCM gelöst und über ein kurzes Kieselgelbett („Batch-Säulung“) laufen gelassen. Die aufgefangene Lösung wird zur Trockene einrotiert. Aufgrund nahezu gleichem Laufverhalten der entstandenen Diimide auf normalem Kieselgel, erfolgt eine weitere Aufreinigung mittels HPLC-Apparatur.

Der erste Lauf erfolgt mit 100 % DCM, gefolgt von einem weiteren Lauf mit DCM/Hexan (70/30). Durch den ersten Lauf kann das fluoreszierende N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid, sowie Reste an 2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amin abgetrennt werden. Das N,N'-Bis[2',7'-bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid und das N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid werden dann im zweiten Lauf voneinander getrennt (letztere Verbindung eluiert schneller). Die vollständige Abtrennung des N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid im ersten Lauf ist eminent wichtig, da es ansonsten mit dem N-[2',7'-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren-2-yl]-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid im zweiten Lauf gleichzeitig eluieren würde. Mittels HPLC gelingt auch eine Isomerentrennung, wobei das 1,7-Isomer vor dem 1,6-Isomer eluiert. Die Zielverbindung ist in Chloroform, THF, DCM, Dioxan, Aceton, Chlorbenzol und Toluol sehr gut löslich, unlöslich dagegen in Hexan. Sie bildet nach HPLC-Säulenelution und Abrotieren eine stabile, amorphe Schicht, welche über Nacht nicht auskristallisiert. Die Verbindung wird im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 250 °C über einen Zeitraum von 1,5 h getrocknet.

\* = 1,6- & 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**39**):  
Synthese erfolgte gemäß Literatur [169]

**Ausbeute:** 39 mg (2 8  $\mu$ mol, 8 % d. Th., Isomerengemisch), bzw. 27 mg (20  $\mu$ mol, 5 % d. Th., 1,7-Isomerenrein), rote, glasartige Substanz

$C_{87}H_{60}Br_2N_4O_4$  (1385,28 g/mol)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.53 (d, 2H, J = 8.06 Hz, Perylen-H6 + H12), 8.97 (s, 2H, Perylen-H2 + H8), 8.73 (d, 2H, J = 8.06 Hz, Perylen-H5 + H11), 7.82 (d, 1H, J = 7.81 Hz, Spiro-H5), 7.72 (d, 1H, J = 7.57 Hz, Spiro-H4), 7.59 (d, 1H, J = 8.80 Hz, t-Butylphenyl-H3), 7.49 (d, 2H, J = 8.27 Hz, Spiro-H4'), 7.45 (d, 1H, J = 8.77 Hz, t-Butylphenyl-H4), 7.33 (t, 1H, J = 7.54 Hz, Spiro-H6), 7.25 (d, 1H, J = 7.47, Spiro-H3), 7.20-7.14 (m, 9H, Spiro-H7 + Aminophenyl-meta-H), 7.04 (s, 1H, t-Butylphenyl-H6), 7.01-6.88 (m, 15H, Spiro-H3' + Spiro-H8 + Aminophenyl-ortho-H + Aminophenyl-para-H), 6.80 (s, 1H, Spiro-H1), 6.65 (s, 2H, Spiro-H1'), 1.33 (s, 9H, t-Butyl), 1.26 (s, 9H, t-Butyl)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.17, 162.82, 150.53, 150.06, 149.17, 148.78, 147.48, 146.81, 144.08, 141.94, 140.61, 138.50, 136.19, 133.94, 133.54, 133.01, 132.51, 132.35, 131.98, 129.12, 128.99, 128.30, 128.14, 128.02, 127.96, 127.31, 126.65, 125.41, 123.95, 123.66, 122.55, 121.78, 120.49, 119.82, 119.62, 65.74 (Spiro-C), 35.56 (C(CH<sub>3</sub>)), 34.26 (C(CH<sub>3</sub>)), 31.74 (C(CH<sub>3</sub>)), 31.18 (C(CH<sub>3</sub>))

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3061, 3035, 2924, 2855, 1709, 1672, 1587, 1491, 1464, 1387, 1333, 1267, 1240, 1201, 1122, 1072, 1028, 985, 916, 860, 823, 746, 694, 611

### 7.2.32 N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (32)

Synthese erfolgte gemäß Literatur [179]

### 7.2.33 N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-1,4;5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (33)

Synthese erfolgte gemäß Verbindung **14** (s. 7.2.14)

Aufarbeitung: Aufgrund der im Vergleich zum N,N'-Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid erhöhten Löslichkeit, kann die Verbindung leicht an Kieselgel chromatographiert werden (Laufmittel 100 % DCM).

**Ausbeute:** 62 % der Theorie, gelbes Pulver

C<sub>64</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (895 g/mol)

**Schmp.:** 472 °C (T<sub>g</sub> = 260 °C ; T<sub>Rek.</sub> = 370 °C)

**Elementaranalyse:** C<sub>64</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> × ½ H<sub>2</sub>O (904 g/mol)

**ber. (%)**: C 85.03 H 3.87 N 3.09

**gef. (%)**: C 85.02 H 4.01 N 3.05

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.64 (s, 4H, Naphthalin-H2 + H3 + H6 + H7), 8.01 (d, 2H, J = 7.96 Hz, Spiro-H5), 7.88 (d, 2H, J = 7.63 Hz, Spiro-H4), 7.76 (d, 4H, J = 7.60 Spiro-H4'), 7.38 (t, 2H, J = 7.51 Hz, J = 0.98 Spiro-H6), 7.34-7.30 (m, 6H, Spiro-H3 + H3'), 7.16-7.09 (m, 6H, Spiro-H7 + H2'), 6.83 (d, 4H, J = 7.62 Hz, H1'), 6.72 (d, 2H, J = 7.63 Hz, Spiro-H8), 6.70 (s, 2H, Spiro-H1)

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 162.69, 149.94, 149.33, 147.98, 142.71, 141.64, 140.63, 133.74, 131.14, 128.37, 128.06, 127.88, 127.84, 126.83, 126.78, 124.32, 124.22, 124.03, 120.72, 120.36, 119.86, 65.92 (Spiro-C)

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3062, 3040, 3017, 1711, 1672, 1580, 1491, 1448, 1331, 1244, 1190, 1113, 1030, 1005, 982, 949, 927, 883, 850, 831, 742, 738, 663, 634, 576

### 7.2.34 N-(2,5-Di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (34)

Synthese erfolgte gemäß Literatur [175]

### 7.2.35 1,6- & 1,7-Bis(4'-*tert.*-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid (35)

Synthese erfolgte gemäß Literatur [174]

### 7.2.36 N-(2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid (36)

Die Synthese und Aufarbeitung erfolgte gemäß (22) (s. 7.2.22). Das Produkt läuft unterhalb des 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-yl-amins (5) und über dem Anhydrid-Imid (34). Verunreinigungen an N,N'-Bis(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid laufen wie die Zielverbindung und sind nur schwer abtrennbar. Daher ist die Reinheit des Anhydrid-Imids sehr wichtig. Die Verbindung zeigt eine hohe Löslichkeit in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol (unlöslich in Methanol und Hexan). Sie bildet eine amorphe Schicht und zeigt eine rote, mittelstarke Festkörperfluoreszenz

**Ausbeute:** 78 % der Theorie, rote, glasartige Substanz

$\text{C}_{63}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (1050,86 g/mol)

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{63}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (1059,86 g/mol)

**ber. (%)**: C 71.33 H 4.06 N 2.64

**gef. (%)**: C 71.14 H 4.06 N 2.59

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.71-8.49 (m, 8H, Perylen-H1 + H2 + H5 + H6 + H7 + H8 + H11 + H12), 8.09 (d, 1H, J = 8.07 Hz, Spiro-H5), 7.97 (d, 1H, J = 7.67, Spiro-H4), 7.69 (d, 2H, J = 8.16 Hz, Spiro-H4'), 7.61 (d, 1H, J = 8.64 Hz, utylphenyl-H3), 7.55-7.46 (m, 5H, Spiro-H2 + H6 + H3' + t-Butylphenyl-H4), 7.23 (td, 1H, J = 7.57 Hz, J = 1.04 Hz, Spiro-H7), 7.14 (bs, 1H, t-Butylphenyl-H6), 6.99 (d, 2H, J = 1.69 Hz, Spiro-H1'), 6.76 (d, 1H, J = 7.56 Hz, Spiro-H8), 6.70 (s, 1H, Spiro-H1), 1.31 (s, 9H, t-Butyl), 1.26 (s, 9H, t-Butyl)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=164.38, 163.34, 150.54, 150.16, 148.09, 147.57, 144.14, 142.28, 140.99, 139.84, 135.09, 134.81, 133.23, 131.57, 131.43, 131.38, 129.73, 129.35, 128.80, 128.65, 128.60, 128.17, 127.18, 126.55, 126.46, 126.13, 124.29, 123.98, 123.68, 123.41, 123.26, 121.95, 121.78, 121.05, 120.86, 65.68 (Spiro-C), 35.46 (C(CH<sub>3</sub>)), 34.26 (C(CH<sub>3</sub>)), 31.48 (C(CH<sub>3</sub>)), 30.97(C(CH<sub>3</sub>))

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2964, 1705, 1667, 1593, 1578, 1505, 1451, 1401, 1339, 1250, 1119, 1061, 961, 852, 806, 748, 733, 671, 648, 605

### 7.2.37 N-(9,9'-Spirobifluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetra-carbonsäurediimid (37)

Die Synthese und Aufarbeitung erfolgte gemäß Verbindung **22** (s 7.2.22). Das Produkt läuft unterhalb des 9,9'-Spirobifluoren-2-yl-amin (**3**) und knapp über dem Anhydrid-Imid (**34**). Die Verbindung zeigt eine hohe Löslichkeit in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol (unlöslich in Methanol und Hexan). Sie bildet eine amorphe Schicht.

**Ausbeute:** 79 % der Theorie, rote, glasartige Substanz

C<sub>63</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (893,06 g/mol)

**Elementaranalyse:** C<sub>63</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> × ½ H<sub>2</sub>O (902,06 g/mol)

**ber.** (%): C 83.80 H 4.99 N 3.10

**gef.** (%): C 83.68 H 5.03 N 3.01

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.68-8.32 (m, 8H, Perylen-H1 + H2 + H5 + H6 + H7 + H8 + H11 + H12), 8.09 (d, 1H, J = 8.01 Hz, Spiro-H5), 7.97 (d, 1H, J = 7.58, Spiro-H4), 7.85 (d, 2H, J = 7.59 Hz, Spiro-H4'), 7.62 (d, 1H, J = 8.60 Hz, t-Butylphenyl-H3), 7.54-7.48 (m, 3H, Spiro-H3 + t-Butylphenyl-H4), 7.45 (t, 1H, J = 7.56 Hz, Spiro-H6), 7.39 (t, 2H, J = 7.54 Hz, Spiro-H3'), 7.23-7.15 (m, 4H, Spiro-H7 + Spiro-H2' + t-Butylphenyl-H6), 6.84 (d, 2H, J = 7.69 Hz, Spiro-H1'), 6.74 (d, 1H, J = 7.62 Hz, Spiro-H8), 6.64 (s, 1H, Spiro-H1), 1.31 (s, 9H, t-Butyl), 1.27 (s, 9H, t-Butyl)



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.7 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 164.29, 163.24, 150.53, 149.81, 149.17, 148.29, 144.09, 142.28, 141.82, 141.04, 134.83, 134.65, 134.56, 133.22, 131.48, 131.18, 129.64, 128.75, 128.33, 128.09, 128.06, 128.04, 126.12, 124.05, 123.94, 123.88, 123.63, 123.31, 123.26, 123.19, 120.84, 120.63, 120.22, 65.99$  (Spiro-C),  $35.44$  ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ),  $34.26$  ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ),  $31.49$  ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ),  $30.99$  ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ )

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2960, 1705, 1663, 1593, 1578, 1505, 1451, 1428, 1401, 1339, 1250, 1177, 1111, 1030, 968, 852, 825, 810, 748, 725, 648, 632$

### 7.2.38 N-(Fluoren-2-yl)-N'-(2,5-di-*tert.*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-diimid (38)

Die Synthese und Aufarbeitung erfolgte gemäß Verbindung **22** (s. 7.2.22). Die Zielverbindung (**38**) läuft unterhalb des Fluoren-2-amin und über der Anhydrid-Imid-Verbindung **34**. **38** zeigt eine hohe Löslichkeit in DCM, Chloroform, THF, DMSO und Toluol. In Methanol und Hexan ist sie nahezu unlöslich. Die Verbindung bildet eine amorphe Schicht.

**Ausbeute:** 88 % der Theorie, rote, glasartige Substanz

$\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$  (742,88 g/mol)

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.74\text{-}8.55$  (m, 8H, Perylen-H1 + H2 + H5 + H6 + H7 + H8 + H11 + H12),  $7.96$  (d, 1H,  $J = 8.01$  Hz, Fluoren-H5),  $7.86$  (d, 1H,  $J = 7.37$ , Fluoren-H4),  $7.61$  (d, 1H,  $J = 8.60$  Hz, *t*-Butylphenyl-H3),  $7.59$  (d, 1H,  $J = 7.16$  Hz, Fluoren-H3),  $7.54$  (bs, 1H, Fluoren-H1),  $7.49$  (dd, 1H,  $J = 8.47$  Hz,  $J = 1.97$  Hz, *t*-Butylphenyl-H4),  $7.42$  (t, 1H,  $J = 7.26$  Hz, Fluoren-H6),  $7.40\text{-}7.33$  (m, 2H, Fluoren-H7 + Fluoren-H8),  $7.15$  (d, 1H,  $J = 1.87$  Hz, *t*-Butylphenyl-H6),  $3.99$  (s, 2H, Fluoren-H9),  $1.28$  (s, 9H, *t*-Butyl),  $1.27$  (s, 9H, *t*-Butyl)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.7 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 164.38, 163.68, 150.50, 144.46, 144.12, 143.82, 142.27, 140.82, 134.85, 134.79, 133.96, 133.21, 131.57, 131.42, 129.76, 129.57, 128.79, 128.14, 127.43, 127.22, 126.90, 126.59, 126.51, 126.13, 125.57, 125.15, 123.69, 123.50, 123.47, 123.41, 120.36, 120.23, 37.03$  (Fluoren-C),  $35.47$  ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ),  $34.12$  ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ),  $31.51$  ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ),  $30.93$  ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ )

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2960, 1705, 1659, 1593, 1578, 1505, 1455, 1428, 1401, 1343, 1250, 1173, 1134, 968, 852, 825, 806, 768, 744, 729, 648, 586$

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 2649
- [2] H. Shirakawa, E. Louis, A. MacDiarmid, C. Chiang, A. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539
- [4] H. Quante, Dissertation, **1994**, Universität Mainz
- [5] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 2927
- [6] F. Weissörtel, Dissertation, **1999**, Universität Regensburg
- [7] R. Pudzich, Dissertation, **2002**, Universität Kassel
- [8] J. Salbeck, in: R. H. Mauch, H.-E. Gumlich (Hrsg.): *Inorganic and Organic Electroluminescence (EL96)*, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin **1996**, 243
- [9] R. G. Beaman, *J. Polym. Sci.*, **1952**, 9, 470
- [10] S. Sakka, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solid.*, **1971**, 6, 145
- [11] H. Langhals, S. Demming, H. Huber, *Spectrochim. Acta Part A*, **1988**, 44, 1189
- [12] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synth. Met.*, **1997**, 91, 209
- [13] J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissörtel, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 213, 199
- [14] J. Salbeck, F. Weissörtel, J. Bauer, *Macromol. Symp.*, **1997**, 125, 121
- [15] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stossel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissörtel, J. Salbeck, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 130
- [16] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **1998**, 395, 583
- [17] U. Bach, K. De Cloedt, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1060
- [18] J. Salbeck, D. Lupo, Patent DE4446818, **1994**
- [19] W. Kreuder, D. Lupo, J. Salbeck, H. Schenk, *Eur. Pat. Appl. Ep. 707020 A2*, **1996**
- [20] H. Langhals, *Heterocycles*, **1995**, Vol. 40, No. 1, 477
- [21] T. Saragi, R. Pudzich, Th. Fuhrmann, J. Salbeck, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2002**, 725, 89
- [22] T. Saragi, R. Pudzich, Th. Fuhrmann, J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 2334
- [23] P. Maslak, A. Chopra, C. Moylan, R. Wortmann, S. Lebus, A. Rheingold, G. Yap, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1471
- [24] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 18, 686 (**1974**)

- [25] H. Zollinger, Color Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim **1987**
- [26] E. Hädicke, F. Graser, Liebigs Ann. Chem., **1980**, 1994
- [27] F. Graser, BASF-AG, D.O.S. 2139688, **1973**
- [28] F. Graser, BASF-AG, EP 0055363 A1, **1982**
- [29] G. Seybold, A. Stange, BASF-AG, D.O.S. 3545004
- [30] S. Demmig, H. Langhals, Chem. Ber., **1988**, 121, 225
- [31] W. E. Ford, P. V. Kamat, J. Phys. Chem., **1987**, 91, 6373
- [32] W. E. Ford, H. Hiratsuka, P. V. Kamat, J. Phys. Chem., **1989**, 93, 6692
- [33] H. Z. Chen, M. M. Shi, T. Aernouts, M. Wang, G. Borghs, P. Heremans, Solar Energy Materials & Solar Cells, **2005**, 87, 521
- [34] R. Reisfeld, G. Seybold, Chimia, **1990**, 44, 295
- [35] R. O. Loutfy, A.M. Hor, P. Katzmeier, M. Tam, J. Imag. Sci., **1989**, 33, 151
- [36] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, Science, **1992**, 257, 63
- [37] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc., **2004**, 126, 5577
- [38] P. Ranke, I. Bleyl, J. Simmerer, D. Haarer, A. Bacher, H. W. Schmidt, Appl. Phys. Lett., **1997**, 71, 1332
- [39] A. J. Breeze, A. Salomon, D. S. Ginley, B. A. Gregg, H. Tillmann, H. H. Horhold, Appl. Phys. Lett., **2002**, 81, 3085
- [40] A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel, W. Krapp, Angew. Chem. **1973**, 85, 360
- [41] T. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, Chemical Reviews, in Bearbeitung-voraussichtliche Veröffentlichung April 2007
- [42] M. Kardos, Deutsches Reichspatent, D.R.P. 276357, **1913**
- [43] H. Langhals, Helvetica Chimica Acta, **2005**, 88, 1309
- [44] D. Dotcheva, M. Klapper, K. Müllen, Macromol. Chem. Phys., **1994**, 195, 1905
- [45] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Noguez, X. Pan, F. Garnier, Adv. Mater., **1996**, 8, No. 3, 242
- [46] Z. An, J. Yu, C. Jones, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, Adv. Mater., **2005**, 17, 2580
- [47] H. G. Löhmannsroben, H. Langhals, Appl. Phys. B, **1989**, 48, 449
- [48] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim, **1990**
- [49] G. J. Kavarnos, „Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer“, VCH-Weinheim, **1993**

- [50] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Int. J. Mod. Phys. B*, **1994**, 8, 237
- [51] K. T. Wong, S. Y. Ku, Y.-M. Cheng, X.-Y. Lin, Y.-Y. Hung, S.-C. Pu, P. Chou, G. H. Lee, S.-M. Peng, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 456
- [52] Y. Hirata, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 1640
- [53] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913
- [54] H. Jiang, H. Xu, J. Ye, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, 925
- [55] M. W. Holman, R. Liu, L. Zang, P. Yan, S. A. DiBenedetto, R. D. Bowers, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16126
- [56] K. Ohkubo, H. Kotani, J. Shao, Z. Ou, K. M. Kadish, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 871
- [57] S. E. Miller, A. S. Lukas, E. Marsh, P. Bushard, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7802
- [58] Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 7047
- [59] R. Pudzich, J. Salbeck, *Synthetic Metals*, **2003**, 138, 21
- [60] L. Otero, L. Sereno, F. Fungo, Y.-L. Liao, C.-Y. Lin, K.-T. Wong, *Chem. Mater.*, **2006**, 18 (15), 3495
- [61] B. Rybtchinski, L. E. Sinks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, 108, 7497
- [62] C.-C. You, F. Würthner, *Org. Lett.*, **2004**, 6, No. 14, 2401
- [63] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, No. 11, 1900
- [64] K. Tomizaki, R. S. Loewe, C. Kirmaier, J. K. Schwartz, J. L. Retsek, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 6519
- [65] S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 172
- [66] H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2110
- [67] H. Langhals, S. Saulich, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 5630
- [68] M. W. Holman, P. Yan, K.-C. Ching, R. Liu, F. I. Ishak, D. M. Adams, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 413, 501
- [69] L. Zang, R. Liu, M. W. Holman, K. T. Nguyen, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10640
- [70] B. J. Murray, J. E. Kaeding, W. T. Gruenbaum, P. M. Borsenberger, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, Vol. 35, 5384
- [71] L. B. Lin, S. A. Jenekhe, P. M. Borsenberger, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 23, 3495
- [72] S. Wang, P. Zeng, Y. Liu, G. Yu, H. Niu, D. Zhu, *Synthetic Metals*, **2005**, 150, 33

- [73] R. H. Goldsmith, L. Sinks, R. F. Kelley, L. J. Betzen, W. Liu, E. Weiss, M. Ratner, M. R. Wasielewski, *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, **2005**, 102, No. 10, 3540
- [74] K. D. Belfield, K. J. Schafer, M. D. Alexander, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1184
- [75] Y.-Y. Chien, K. T. -Wong, P.-Ti Chou, Y.-M. Cheng, *Chem. Commun.*, **2002**, 2874
- [76] C.-L. Chiang, C.-F. Shu, C.-T. Chen, *Org. Lett.*, **2005**, Vol. 7, 17, 3717
- [77] H. Bässler, *Phys. stat. Sol. (b)*, **1993**, 175, 15
- [78] M. C. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 12964
- [79] Y. Maruyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, 171, 287
- [80] P. Borsenberger, D. S. Weiss, M. Dekker, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, New York, **1993**
- [81] G. Horowitz, *Semiconducting Polymer: Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH: Weinheim, **1999**
- [82] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, Buch "Physik", Ausgabe Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [83] J. E. Lilienfeld, U.S. Patent, **1930**
- [84] H. W. Lin, S. Ku, H.-C. Su, C.-W. Huang, Y.-T. Lin, K.-T. Wong, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2489
- [85] M. Arlt, Diplomarbeit, **2004**, Universität Kassel
- [86] T. P.I. Saragi, Dissertation, **2004**, Universität Kassel
- [87] C. D. Dimitrakopolus, P. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 99
- [88] T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Synth. Met.*, **2005**, 148, 267
- [89] T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 966
- [90] H. E. Katz, A. Lovinger, C. Kloc, T. Siegrist, Y.-Y. Lin, *Nature*, **2000**, 404, 478
- [91] H. E. Katz, T. Siegrist, J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, A. Lovinger, J. Johnson, *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, 2, 167
- [92] C. W. Stuijk, A. B. Sieval, J. E. Dakhurst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. Koehorst, H. Donker, T. Schaafsma, S. Picken, A. M. van de Craats, J. Warman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11057
- [93] B. Yoo, T. Jung, D. Basu, A. Dodabalabur, B. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 082104
- [94] K. S. Narayan, N. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1891
- [95] M. C. Hamilton, S. Martin, J. Kanicki, *IEEE Trans. Electron Devices*, **2004**, 51, 877

- 
- [96] Y. Y. Noh, D. Y. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, B. Jung, H. K. Shim, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 043501
- [97] Y. Y. Noh, D. Kim, K. J. Yase, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 074505
- [98] T. P. I. Saragi, R. Pudzich, T. Fuhrmann, J. Salbeck, *Opt. Mater.*, 2007, 29, 879
- [99] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1487
- [100] F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3959
- [101] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **1954**, 25, 676
- [102] R. Pool, *Science*, **1988**, 241, 900
- [103] Volker Quaschnig; "Regenerative Energiesysteme"; Carl Hanser-Verlag, München, **1998**
- [104] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 2139
- [105] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183
- [106] B. A. Gregg, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 258, 376
- [107] M. Thelakkat, C. Schmitz, C. Neuber, H. W. Schmidt, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, 25, 204
- [108] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **2001**, 293, 1119
- [109] W. S. Shin, H.-H. Jeong, M.-K. Kim, S.-H. Jin, M.-R. Kim, J.-K. Lee, J. W. Lee, Y.-S. Gal, *J. Mater. Chem.*, **2006**, Vol. 16, 4, 384
- [110] B. Maennig, J. Drechsel, P. Simon, A. Werner, F. Li, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, D. Meissner, N. S. Sariciftci, J. Parisi, *Appl. Phys.*, **2004**, A 79, 1-14
- [111] E. E. Noteboom, S. Meskers, P. A. van Hal, J. Duren, E. Meijer, R. A. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.-L. Bredas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8625
- [112] N. Noma, K. Namba, Y. Shirota, *Synth. Met.*, **1994**, 64, 227
- [113] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. van Haal, R. A. Janssen, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 3493
- [114] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737
- [115] M. Grätzel, P. Liska, *Photoelectrochemical Cells and Process for Making Same*, US Patent 5084365, **1992**
- [116] P. Wang, S. M. Zakeruddin, J. E. Moser, M. K. Zakeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 402

- [117] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, No. 7, 813
- [118] L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 013504
- [119] H. Han, W. Liu, J. Zhang, X.-Z. Zhao, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1940
- [120] J. H. Kim, M. S. Kang, Y. Kim, J. Won, N. Park, Y. Kang, *Chem. Commun.*, **2004**, 1662
- [121] N. Robertson, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 2398
- [122] G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, U. Rau, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3556
- [123] M. Grätzel, *Prog. in Photovoltaics: Research & Applications*, **2000**, 8, 171
- [124] M. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, E. Müller, P. Liska, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382
- [125] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5225
- [126] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11815
- [127] J. N. Clifford, G. Yahiolglu, L. R. Milgrom, J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, **2002**, 1260
- [128] T. Komori, Y. Amao, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2003**, 7, 131
- [129] K. Hara, Z. S. Wang, T. Sato, A. Furubru, R. Katoh, H. Sugihara, S. Suga, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 15476
- [130] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12218
- [131] M. Velusamy, K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-C. Hsu, K.-C. Ho, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 10, 1899
- [132] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.*, **2006**, 2245
- [133] S. Ferrere, B. A. Gregg, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1155
- [134] S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4490
- [135] H. Tian, P.-H. Liu, W. Zhu, E. Gao, D.-J. Wu, S. Cai, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2708
- [136] K. Schofield, *Aromatic Nitration*, Cambridge Univ. Press, **1980**
- [137] G. A. Olah, R. Malhorta, S. C. Narang, *Nitration-Methods and Mechanism*, VCH: New York, **1989**
- [138] Beyer-Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Hirzel Verlag Stuttgart, **1991**
- [139] H. A. Munathen, *Molecules*, **2003**, 8, 593
- [140] H. B. Sun, R. Hua, Y. Yin, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9071
- [141] H. Becker, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Dt. Verl. der Wiss., Leipzig-Berlin-Heidelberg, **1993**

- [142] S. P. Stanforth, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 263
- [143] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457
- [144] A. Minato, K. Tamao, T. Hayashi, K. Suzuki, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 845
- [145] V. Vittmann, *Nachrichten aus der Chemie*, **2002**, 50, 10, 1122
- [146] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 314
- [147] J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 2651
- [148] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 2154
- [149] M. C. Harris, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 5327
- [150] D. Baranano, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2937
- [151] J. F. Hartwig, S. Richards, D. Barano, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3626
- [152] J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4253
- [153] R. G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 2881
- [154] F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Patterson, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1978**, 94, 306
- [155] J. Salbeck, D. Lupo, Patent EP 0676461 A2, **1995**
- [156] J. H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1762
- [157] W. Kreuder, D. Lupo, J. Salbeck, H. Schenk, T. Stehlin, US Patent 5621131, **1997**
- [158] W. L. Yu, J. Pei, W. Huang, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 828
- [159] C.H. Chou, D.S. Reddy, C.F. Shu, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **2002**, Vol. 40, 3615
- [160] K. T. Wong, Y. Chien, R. T. Chen, C. F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11576
- [161] C.-C. Wu, W.-G. Liu, W.-Y. Hung, T.-L. Liu, Y.-T. Lin, H.-W. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 052103
- [162] R. Kannan, G. S. He, T. Lin, P. Prasad, R. A. Vaia, L. S. Tan, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 185
- [163] K. Bronk, S. Thayumanavan, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 5559
- [164] B. A. Reinhardt, L. Brott, S. J. Clarson, A. Dillard, C. Bhatt, R. Kannan, L. Yuan, G. S. He, P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1863
- [165] J. P. Wolfe, J. Ahman, J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, No. 36, 6367
- [166] S. Doye, I. Bytschkov, H. Siebeneicher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 2888
- [167] C. L. Cioffi, M. L. Berlin, R. J. Herr, *Synlett*, **2004**, 5, 0841
- [168] S. Becker, A. Böhm, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3984
- [169] A. Böhm, A. Harald, G. Henning, P. Blaschka, BASF-AG, DE 19547210 A1, **1997**

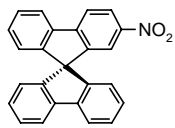


- [170] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 7933
- [171] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 333, 255
- [172] W. Qiu, S. Chen, X. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *Org. Lett.*, **2006**, 8, No. 5, 867
- [173] H. Eilingsfeld, M. Patsch, Ger. Offen. BASF-AG, DE 2519790, **1976**
- [174] T. van der Boom, R. T. Hayes, Y. Zhao, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9582
- [175] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 529
- [176] S. Prathapan, S. I. Yang, J. Seth, M. Miller, D.F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8237
- [177] M. M. Shi, H. Z. Chen, J. Z. Sun, J. Ye, M. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 381, 666
- [178] R. D. Chambers, G. A. Olah, *Fluorine in Organic Chemistry*, Interscience Monograph on Organic Chemistry; John Wiley & Sons: New York, **1973**
- [179] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.*, **1995**, 1229
- [180] K. Tomizaki, P. Thammyongkit, R. S. Loewe, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 1191
- [181] H. Langhals, P. von Unhold, M. Speckbacher, *Liebigs Ann./ Recueil*, **1997**, 467
- [182] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, No. 22, 4844
- [183] Y. Liu, Y. Li, L. Jiang, H. Gan, H. Liu, Y. Li, J. Zhuang, F. Lu, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 9049
- [184] U. Rohr, C. Kohl, K. Müllen, A. van de Craats, J. Warman, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1789
- [185] J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 1554
- [186] M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, No. 14, 2684
- [187] B. A. Jones, M. J. Fuller, M. H. Yoon, A. Faccetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6363
- [188] M.-M. Shi, H.-Z. Chen, J.-Z. Sun, J. Ye, M. Wang, *Chem. Commun.*, **2003**, 1710
- [189] T. P. I. Saragi, K. Onken, I. Suske, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Optical Materials*, **2007**, 29, 1332
- [190] W. S. Shin, H.-H. Jeong, M. K. Kim, S.-H. Jin, M.-R. Kim, J. K. Lee, J. W. Lee, Y.-S. Gal, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 384
- [191] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 551

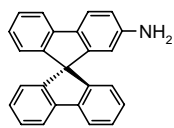
## 9 Formeltafeln



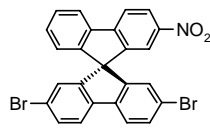
1



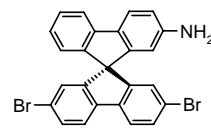
2



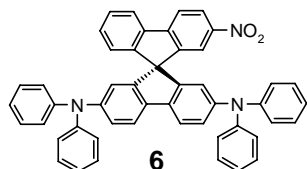
3



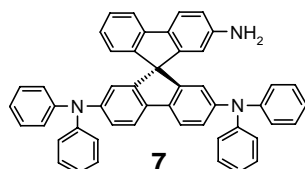
4



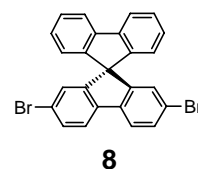
5



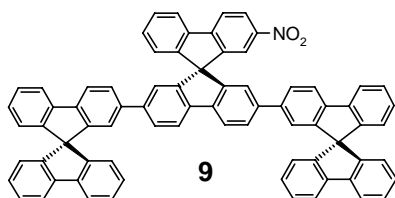
6



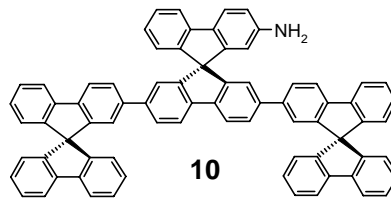
7



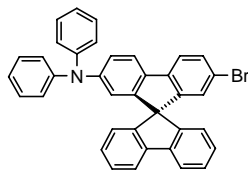
8



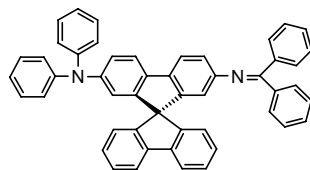
9



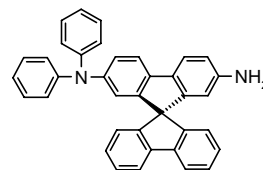
10



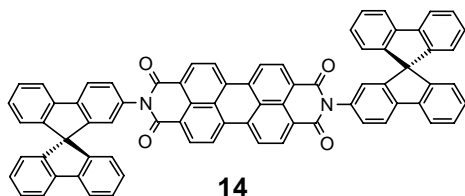
11



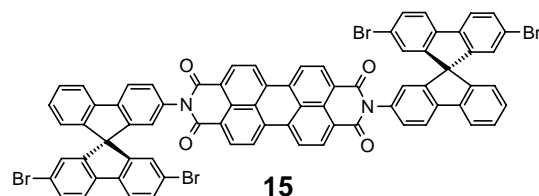
12



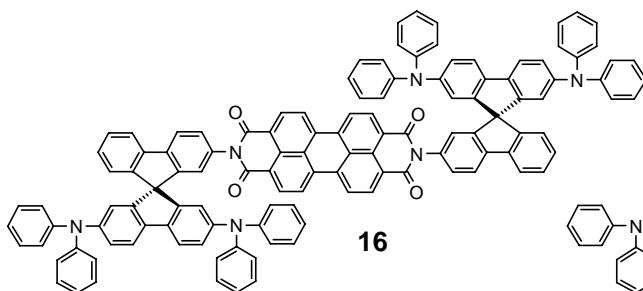
13



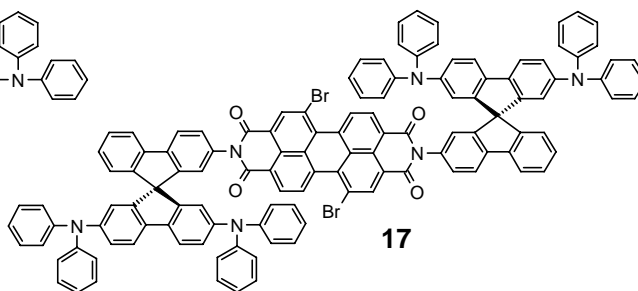
14



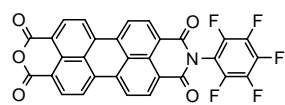
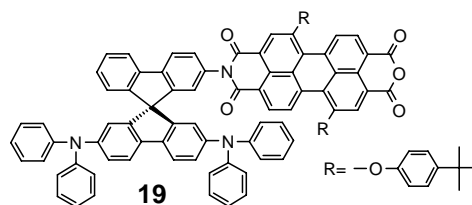
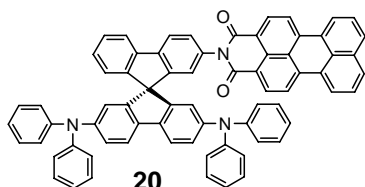
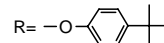
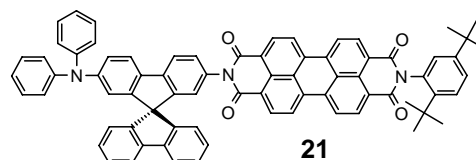
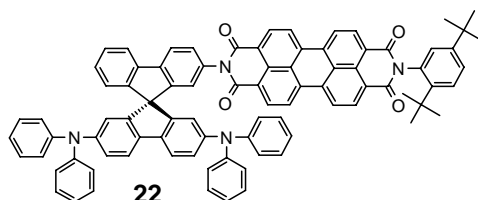
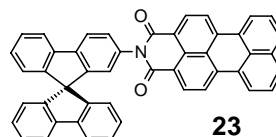
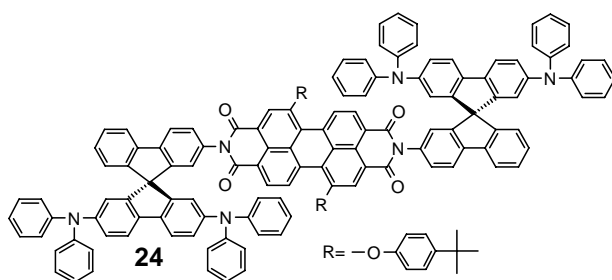
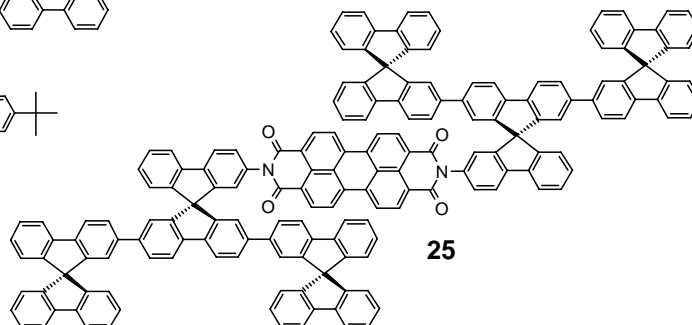
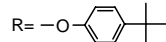
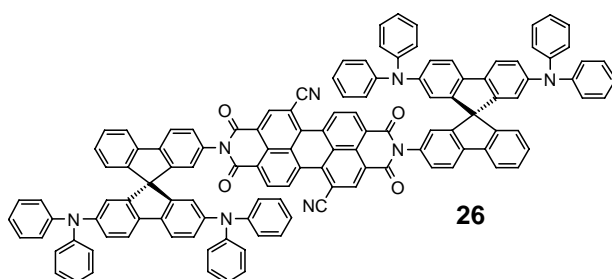
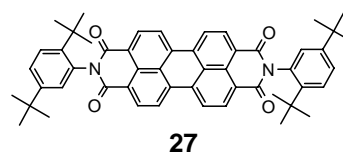
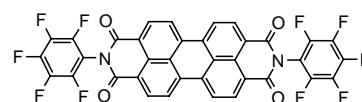
15

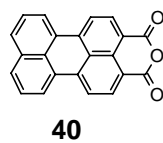
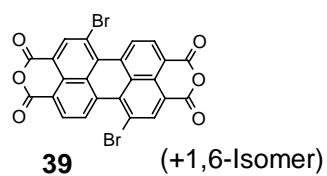
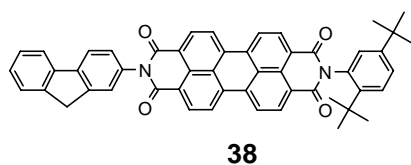
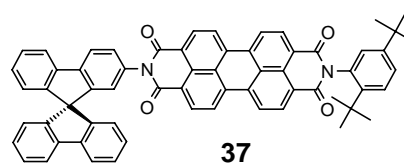
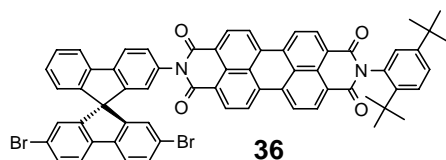
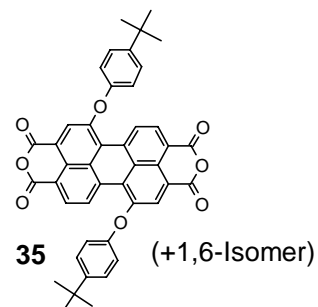
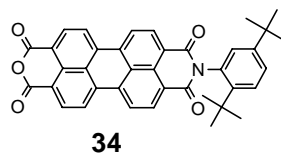
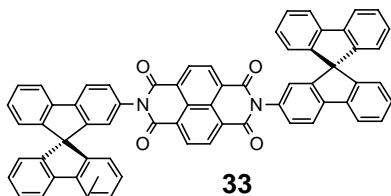
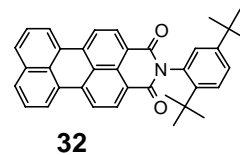
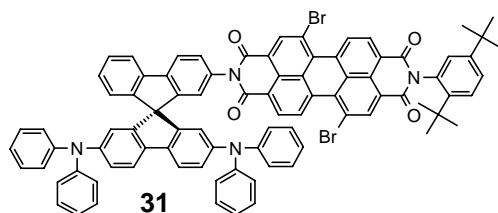
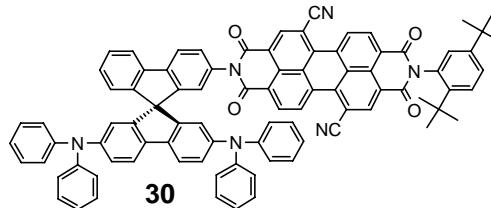
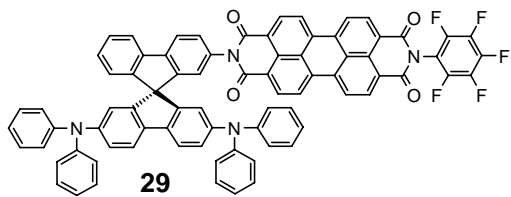


16



17

**18****19****20****21****22****23****24****25****26****27****28**



## Danksagung

- Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. Josef Salbeck** für die Überlassung der interessanten und spannenden Thematik und der Betreuung dieser Arbeit. Seine ständige Diskussionsbereitschaft, die Erteilung von zahlreichen wertvollen Anregungen und Vorschlägen, sowie die Möglichkeit der eigenständigen Bearbeitung der Thematik, zeichnen ihn als hochgeschätzten Doktorvater aus.
- Herrn Dr. Martin Maurer und Dipl.-Chem. Thorsten Gerloff für die Durchführung NMR-spektroskopischer Untersuchungen und Herrn Dr. Sven Führmeier für die Durchführung diverser massenspektroskopischen Aufnahmen,
- Herrn Dipl.-Chem. Achim Siebert für die DSC- und TGA-Aufnahmen und Frau Dipl.-Chem. Irina Suske für die Durchführung der CV-Messungen,
- Herrn Priv.-Doz. Dr. Thomas Fuhrmann, Herrn Dr. Rainer Bausch, Herrn Dr. Tobat Saragi, Herrn Dipl.-Chem. Till Spehr und Herrn Dipl.-Chem. Thomas Ebert für zahlreiche interessante Diskussionen bei physikalischen Aspekten dieser Arbeit,
- Herrn Dr. Michael Fetten, Herrn Dr. Manfred Kussler und Herrn Dr. Michael Eschner für wertvolle Tipps und Hinweise bei einigen Synthesen,
- Herrn H. Schüller (Universität Regensburg) für die Durchführung der CHN-Analysen und der ständigen Gesprächsbereitschaft,
- meinen beiden Laborkollegen und Mitstreitern Herrn Dipl.-Chem. Achim Siebert und Herrn Dipl.-Chem. Joscha Londenberg für die Hilfe bei Computerproblemen und den lustigen Momenten neben dem Laboralltag,
- allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie und Molekulare Materialien für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre und der Geselligkeit bei außeruniversitären Veranstaltungen,
- den Mitarbeitern der anderen Arbeitsgruppen (Prof. Dr. Siemeling, Prof. Dr. Faust, Prof. Dr. Frauenrath), sowie insbesondere Frau Dr. Annika Wahl, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
- Ganz besonders gilt mein Dank meiner Familie, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg immer unterstützt hat und ohne die die Anfertigung dieser Arbeit wohl nicht möglich gewesen wäre.