

**Auf Triptycen basierende Pyren-fusionierte  
Pyrazaacene**

—

**Eine Kombination aus Porosität und optoelektronischen Eigenschaften**

von

**Bernd Kohl**

**Inaugural-Dissertation**

Heidelberg

2016



# Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Bernd Kohl

aus Karlsruhe

November 2016

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2016



**Auf Triptycen basierende Pyren-fusionierte  
Pyrazaacene**

—

**Eine Kombination aus Porosität und optoelektronischen Eigenschaften**

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz



Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 2012 bis Dezember 2015 in dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz an der Universität Ulm sowie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

B. Kohl, M. V. Bohnwagner, F. Rominger, H. Wadepohl, A. Dreuw, M. Mastalerz, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 646-655: “**Attractive Dispersion Interactions Versus Steric Repulsion of *tert*-Butyl groups in the Crystal Packing of  $D_{3h}$ -symmetric Tris(quinoxalinophenanthrophenazine)**”.

B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 17308-17313: “**Crystal Structures of a Molecule Designed Not to Pack Tightly**”.

B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6051-6056; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6149-6154: “**A Pyrene-Fused *N*-Heteroacene with Eleven Rectilinearly Annulated Aromatic Rings**”.

B. Kohl, L. C. Over, T. Lohr, M. Vasylyeva, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5596-5599: “**Selective Even-Numbered Bromination of Triptycene Tris(thiadiazole)**”.

B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 10929-10931: “**Rigid  $\pi$ -Extended Triptycenes via a Hexaketone Precursor**”.

**Weitere Publikationen, an denen während der Dissertation mitgearbeitet wurde:**

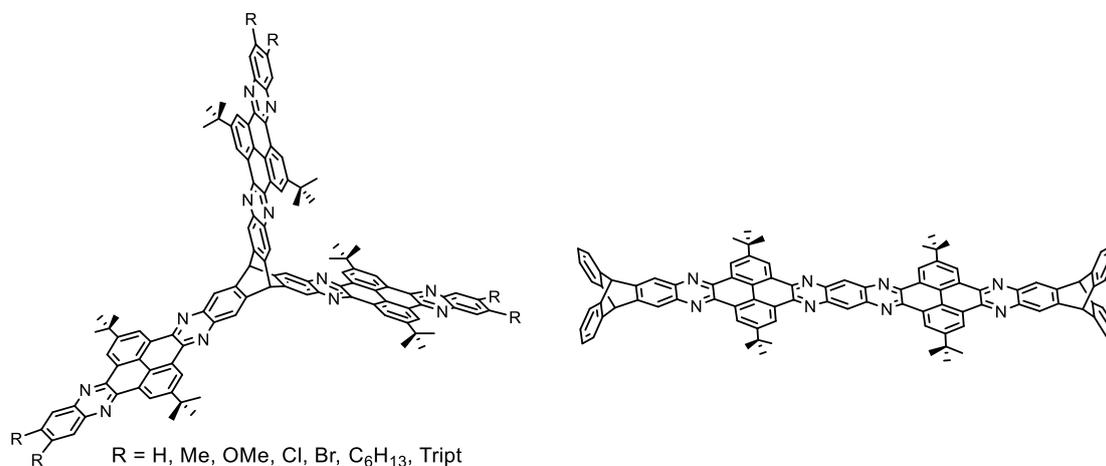
F. Maass, A. Stein, B. Kohl, L. Hahn, L. H. Gade, M. Mastalerz, P. Tegeder, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2866-2873: “**Substrate-Directed Growth of *N*-Heteropolycyclic Molecules on a Metal Surface**”.



## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Moleküle, die poröse Materialien ausbilden und gleichzeitig optoelektronische Eigenschaften besitzen. Hierfür wurde Triptycyn aufgrund seiner sperrigen und rigiden Form als Grundbaustein verwendet und mit Pyren-Derivaten umgesetzt. Die dabei entstehenden Pyren-fusionierten Pyrazaacen-Einheiten enthalten neben dem erweiterten  $\pi$ -System auch ein internes molekulares freies Volumen, wodurch die Materialien auch im amorphen Zustand porös sind und als organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität (OMIMs) klassifiziert werden.

Um den Einfluss elektronenziehender bzw. -schiebender Substituenten auf die optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde eine Serie von sieben OMIMs synthetisiert. Auch wenn die verschiedenen Substituenten nur eine geringe Auswirkung auf die optoelektronischen Eigenschaften haben, ändert sich die Porosität und die Löslichkeit jedoch deutlich. Die ermittelten Oberflächen variieren zwischen  $SO_{\text{BET}} = 206$  und  $754 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für das Methoxy- bzw. das unsubstituierte OMIM. Aufbauend auf dieser Struktur wurde ein dendrimerartiges OMIM synthetisiert, das mit  $SO_{\text{BET}} = 931 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  die höchste gemessene Oberfläche unter den OMIMs aufweist.

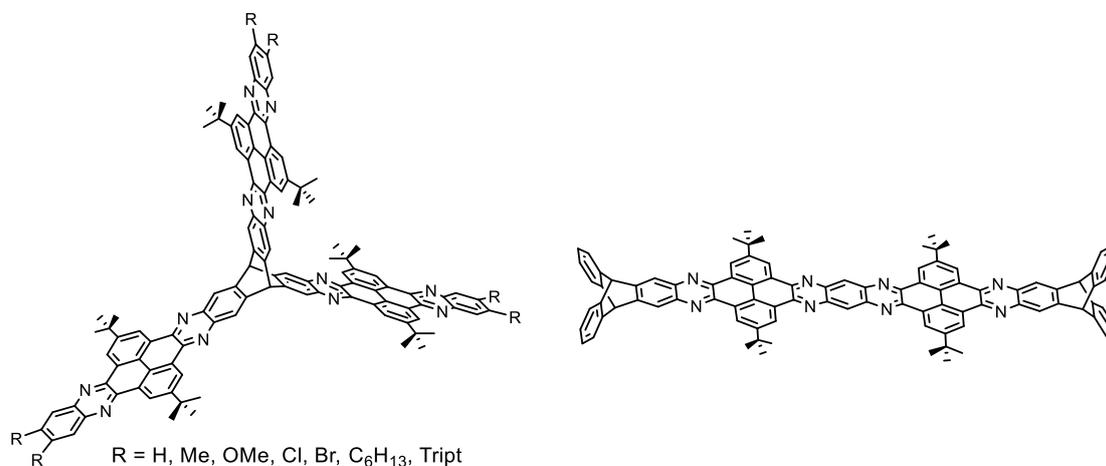


Die Kristallstruktur des unsubstituierten OMIMs offenbart ein außergewöhnliches  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv, das eventuell interessant für einen verbesserten Ladungstransport in organischen Halbleitermaterialien ist. Dieses Motiv konnte durch die Kristallisation von vier weiteren QPP-Modellverbindungen näher beleuchtet werden. Die außerordentlich hohe Löslichkeit ( $183 \text{ mg mL}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ) des OMIMs mit Triptycynyl-Endgruppen inspirierte zudem, das Konzept auf ein PFP-Molekül mit elf linear anellierten aromatischen Ringen zu übertragen. Trotz seiner starken Tendenz zur  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung konnte die Löslichkeit ( $6 \text{ mg mL}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ) erfolgreich erhöht werden. Im Zuge dessen konnte eine Kristallstruktur der PFP-Verbindung aus  $\text{CHCl}_3$  erhalten werden, in der Hälfte der Moleküle eine bisher beispiellose Krümmung der  $\pi$ -Ebene von  $26.4^\circ$  aufweisen.

## Abstract

The presented thesis deals with the synthesis and characterization of new molecules, which combine porosity and optoelectronic properties in one material. Therefore triptycene was used as main building block due to its awkward and rigid shape and reacted with different pyrene derivatives. Besides the extended  $\pi$ -systems which results from the emerging pyrene fused pyrazaacenes, the molecules also contain an internal molecular free volume (IMFV). The IMFV makes sure that the material is even porous in the amorphous state, which classifies the target molecules as organic molecules of intrinsic microporosity (OMIMs).

For investigations on the optoelectronic properties and the influence of electron withdrawing and donating substituents a series of seven OMIMs was prepared. Even if the substituents almost do not affect the optoelectronic properties, the porosity and the solubility diversifies significant. The determined BET surfaces vary between  $S_{\text{BET}} = 206$  und  $754 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for the Methoxy and the unsubstituted OMIM, respectively. Based on this structure motif a dendrimer shaped OMIM with a high IMFV and a remarkably surface area of  $S_{\text{BET}} = 931 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  could be synthesized. This surface area is the highest determined surface among OMIMs so far.



The crystal structure of the unsubstituted OMIM exposed an extraordinary  $\pi$ -stacking motif, which might be interesting for the charge transport in molecular organic field effect transistors. This motif could be further explored by the crystallization of four model compounds.

The exceptionally high solubility ( $183 \text{ mg mL}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ) of the triptycene end-capped OMIM stimulated us, to introduce the triptycenylylene substituents in a molecule with eleven rectilinear annulated aromatic rings. The prevention of strong  $\pi$ - $\pi$ -interactions resulted in a high solubility ( $6 \text{ mg mL}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ) as well as a high tendency to crystallize. In course of the crystal structure investigations, half of the molecules of a Polymorph obtained from a  $\text{CHCl}_3$  solution revealed an unprecedented bending out of the  $\pi$ -plane by  $26.4^\circ$ .

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Kurzzusammenfassung</b>  | <b>I</b>  |
| <b>Abstract</b>   | <b>II</b> |
| <b>Inhaltsverzeichnis</b>   | <b>I</b>  |
| <b>I Theoretischer Teil</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1 Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 Porosität   | 1         |
| 1.2 Mikroporöse Materialien   | 2         |
| 1.3 Konventionelle nanoporöse Netzwerkmaterialien                                     | 3         |
| 1.4 Organische mikroporöse kristalline Netzwerke                                      | 4         |
| 1.4.1 Metall-organische Netzwerke   | 4         |
| 1.4.2 Kovalent gebundene organische Netzwerke   | 5         |
| 1.5 Organische mikroporöse amorphe Polymere   | 10        |
| 1.5.1 Poröse aromatische Netzwerke  | 10        |
| 1.5.2 Konjugierte mikroporöse Polymere  | 11        |
| 1.5.3 Polymere mit intrinsischer Mikroporosität                                       | 13        |
| 1.6 Mikroporöse Materialien basierend auf diskreten organischen Molekülen             | 15        |
| 1.6.1 Extrinsisch poröse Materialien  | 15        |
| 1.6.2 Intrinsisch poröse Materialien  | 17        |
| 1.6.2.1 Organische Käfigmoleküle  | 18        |
| 1.6.2.2 Organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität                          | 20        |
| <b>2 Aufgabenstellung</b>   | <b>22</b> |
| <b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>  | <b>25</b> |
| <b>3.1 Tris(chinoxalinophenanthrophenazin)-Derivate</b>                               | <b>25</b> |
| 3.1.1 Einleitende Bemerkungen   | 25        |
| 3.1.2 Synthese der ortho-Diamino-funktionalisierten Derivate                          | 26        |
| 3.1.2.1 Synthese des Hexaaminotriptycens als Grundbaustein der OMIMs                  | 26        |
| 3.1.2.2 Synthese weiterer ortho-Diaminderivate für den OMIM-Aufbau                    | 30        |
| 3.1.3 Das Tris(phenanthrophenazin) als vielversprechende Modellverbindung             | 32        |
| 3.1.4 Herstellung des Hexaketon-Bausteins für die Synthese weiterer OMIM-Verbindungen | 38        |
| 3.1.5 Synthese der Tris(chinoxalinophenanthrophenazin)-Derivate                       | 40        |
| 3.1.6 Untersuchungen der Festkörperstrukturen der TQPPs                               | 44        |

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 3.1.7      | Exkurs: Die Theorie hinter der Stickstoffsorption und der Porosität der OMIMs                           | 52         |
| 3.1.7.1    | Die Adsorption  | 52         |
| 3.1.7.2    | Isothermen  | 53         |
| 3.1.7.3    | Die Langmuir-Theorie  | 54         |
| 3.1.7.4    | Die Brunauer-Emmet-Teller-Theorie   | 55         |
| 3.1.7.5    | Die QSDFT-Methode   | 57         |
| 3.1.7.6    | Theoretische Grundlagen zur Porosität der OMIMs   | 58         |
| 3.1.8      | Stickstoffsorptionsverhalten der TQPPs  | 60         |
| 3.1.9      | Optoelektronische Eigenschaften der TQPPs   | 68         |
| 3.1.10     | Bromierung von Trithiadiazoltritypcen   | 77         |
| 3.1.11     | Zusammenfassung   | 83         |
| <b>3.2</b> | <b>Nicht planares Dendrimersystem</b>   | <b>85</b>  |
| 3.2.1      | Einleitende Bemerkungen   | 85         |
| 3.2.2      | Synthese des Dendrimers und der Netzwerkverbindungen  | 86         |
| 3.2.3      | Gassorptionsverhalten des Dendrimers und der Netzwerke  | 93         |
| 3.2.3.1    | Stickstoffsorptionsverhalten des Dendrimers und der Netzwerke   | 93         |
| 3.2.3.2    | BET-Oberflächen literaturbekannter OMIM-Strukturen  | 96         |
| 3.2.3.3    | Sorptionsverhalten des Dendrimers und der Netzwerke für Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan            | 97         |
| 3.2.4      | Optoelektronische Eigenschaften des Dendrimers  | 102        |
| 3.2.5      | Zusammenfassung   | 104        |
| <b>3.3</b> | <b>Tris(chinoxalinophenanthrophenazin)-Derivate mit erweiterten <math>\pi</math>-Systemen</b>           | <b>105</b> |
| 3.3.1      | Einleitende Bemerkungen   | 105        |
| 3.3.2      | Synthese der TQPPs mit erweitertem $\pi$ -System  | 105        |
| 3.3.3      | Analyse der Festkörperstruktur von TQPP 171   | 107        |
| 3.3.4      | Stickstoffsorptionsverhalten der TQPPs mit erweitertem $\pi$ -System                                    | 109        |
| 3.3.5      | Optoelektronische Eigenschaften der TQPPs mit erweiterten $\pi$ -Systemen                               | 111        |
| 3.3.6      | Untersuchungen zur Fluoreszenzlöschung im Dünnsfilm   | 115        |
| 3.3.7      | Zusammenfassung   | 117        |
| <b>3.4</b> | <b>Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate</b>   | <b>119</b> |
| 3.4.1      | Einleitende Bemerkungen   | 119        |
| 3.4.2      | Synthese der Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate   | 120        |
| 3.4.3      | Analyse der Kristallstrukturen  | 121        |
| 3.4.3.1    | Untersuchungen des $\pi$ -Stapelungsmotivs der QPPs 176-179   | 122        |
| 3.4.3.2    | Quantenmechanische Berechnungen der Energiebeiträge zum $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv der QPPs 176-179 | 129        |
| 3.4.3.3    | Einkristallstrukturanalysen der QPPs 180 und 181  | 131        |
| 3.4.4      | Optoelektronische Eigenschaften   | 134        |
| 3.4.5      | Löslichkeitsverhalten der QPPs 176-181  | 139        |
| 3.4.6      | Zusammenfassung   | 141        |

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>3.5</b> | <b>Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate mit erweitertem <math>\pi</math>-System</b>                    | <b>142</b> |
| 3.5.1      | Einleitende Bemerkungen  | 142        |
| 3.5.2      | Synthese und Charakterisierung   | 143        |
| 3.5.3      | Optoelektronische Eigenschaften des Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivats mit erweitertem $\pi$ -System | 148        |
| 3.5.4      | Kristallstrukturen des PFPs mit elf linear anellierten aromatischen Ringen                               | 150        |
| 3.5.5      | Erste Ansätze zur Synthese größerer $\pi$ -Systeme mit Triptycenylen-Endgruppen                          | 155        |
| 3.5.6      | Zusammenfassung  | 159        |
| <b>3.6</b> | <b>Auf dem Weg zu einem auf PFP-Strukturen basierendem Makrozyklus</b>                                   | <b>160</b> |
| 3.6.1      | Einleitende Bemerkungen  | 160        |
| 3.6.2      | Synthese der Makrozyklenvorstufen und der Modellverbindungen   | 162        |
| 3.6.2.1    | Synthese des Tetraaminotriptycen-Derivats  | 162        |
| 3.6.2.2    | Synthese und Charakterisierung der Bis(chinon)-Derivate  | 165        |
| 3.6.2.3    | Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen  | 168        |
| 3.6.3      | Syntheseversuch eines auf PFP-Einheiten basierendem Makrozyklus  | 172        |
| 3.6.4      | Zusammenfassung  | 174        |
| <b>4</b>   | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>175</b> |
| <b>II</b>  | <b>Experimenteller Teil/Experimental Section</b>   | <b>179</b> |
| <b>1</b>   | <b>General Remarks</b>   | <b>179</b> |
| 1.1        | Solvents and Reagents  | 183        |
| 1.2        | Chemicals  | 184        |
| 1.3        | General Procedures   | 186        |
| <b>2</b>   | <b>Syntheses</b>   | <b>188</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Tris(quinoxalinophenanthrophenazine)-Derivatives</b>  | <b>188</b> |
| 2.1.1      | Dihexyldiammoniumbenzene   | 188        |
| 2.1.2      | Dinitrodiaminobenzene  | 192        |
| 2.1.3      | Diammonium Triptycene Dichloride   | 193        |
| 2.1.4      | Hexaammonium Triptycene Hexachloride   | 196        |
| 2.1.5      | Pyrene   | 200        |
| 2.1.6      | Pyrene ketones   | 201        |
| 2.1.7      | Tris(phenanthrophenazine)  | 202        |
| 2.1.8      | Tris(quinone)-Derivative   | 203        |
| 2.1.9      | Tris(quinoxalinophenanthrophenazine)-Derivatives   | 204        |
| 2.1.10     | Bromination of Tristhiadiazol  | 211        |
| 2.1.11     | Incomplete Reactions   | 217        |
| <b>2.2</b> | <b>Non-planar Dendrimer</b>  | <b>219</b> |

---

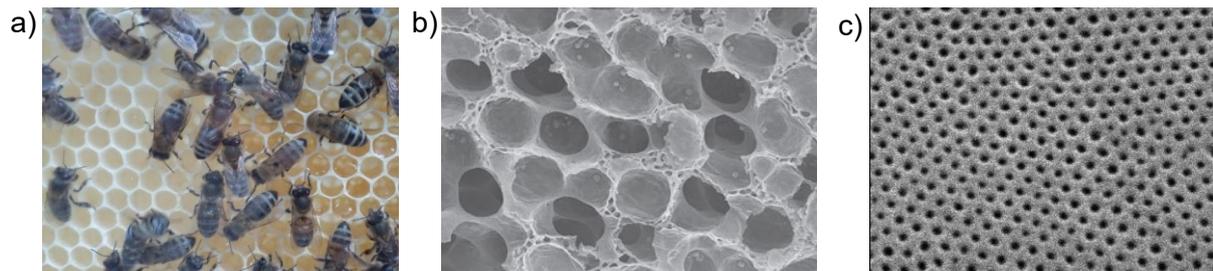
|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 2.2.1      | Dendrimer  | 219        |
| 2.2.2      | PFP-Networks   | 221        |
| 2.2.3      | Incomplete Reaction  | 223        |
| <b>2.3</b> | <b>Tris(quinoxalinophenanthrophenazine)-Derivatives with extended <math>\pi</math>-Systems</b> | <b>224</b> |
| <b>2.4</b> | <b>Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives</b>  | <b>228</b> |
| 2.4.1      | Quinone-Precursors   | 228        |
| 2.4.2      | Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives   | 229        |
| <b>2.5</b> | <b>Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives with extended <math>\pi</math>-Systems</b>       | <b>234</b> |
| 2.5.1      | N,N'-Ditoluene-p-sulphonyl-phenylene-4,5-diamine   | 234        |
| 2.5.2      | Tetraamino-p-benzoquinone  | 235        |
| 2.5.3      | Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives with extended $\pi$ -Systems                        | 236        |
| 2.5.4      | Phenanthrophenazine Tetraamine   | 239        |
| 2.5.5      | Incomplete Reactions   | 242        |
| <b>2.6</b> | <b>PFP-Macrocycle</b>  | <b>244</b> |
| 2.6.1      | Tetraammonium Triptycene Tetrachloride   | 244        |
| 2.6.2      | Bis(quinone)-Precursors  | 252        |
| 2.6.3      | Bis(phenanthrophenazine)   | 256        |
| 2.6.4      | Bis(quinoxalinophenanthrophenazines)   | 257        |
| 2.6.5      | Macrocycle   | 259        |
| <b>3</b>   | <b><i>Literaturverzeichnis</i></b>   | <b>264</b> |
| <b>III</b> | <b><i>Anhang</i></b>   | <b>286</b> |
| <b>1</b>   | <b><i>NMR-Spektren der neuen Verbindungen</i></b>  | <b>286</b> |
| <b>2</b>   | <b><i>BET-Diagramme</i></b>  | <b>342</b> |
| <b>3</b>   | <b><i>Kristallstrukturdaten</i></b>  | <b>344</b> |
| 3.1        | Bestimmung der Verschiebungen und Winkel aus Kapitel I3.4.3                                    | 344        |
| 3.2        | Werte der Quantenchemischen Rechnungen   | 347        |
| 3.3        | Publizierte Kristallstrukturdaten  | 348        |
| <b>4</b>   | <b><i>Abkürzungsverzeichnis</i></b>  | <b>361</b> |
|            | <b><i>Danksagung</i></b>   | <b>367</b> |

# I Theoretischer Teil

## 1 Einleitung

### 1.1 Porosität

Der Begriff Porosität (Herkunft franz.: porosité) taucht heute in vielen Bereichen der Materialwissenschaften, wie beispielsweise in der Geotechnik zur Bestimmung der Bodenart, in der Petrophysik zur Beschreibung von Gesteinen oder auch in der Gießerei auf. Porosität ist ein Maß für die Dichte eines Stoffes mit Hohlräumen. Sie ist eine dimensionslose Größe und als das Verhältnis des Porenvolumens zum scheinbaren Gesamtvolumen des Materials definiert.<sup>1</sup> Neben Mineralien finden sich in der Natur viele Beispiele von porösen Stoffen wieder, wie z. B. die Honigwaben der Bienen (Abbildung 1.1a) oder die Lungenbläschen der Maus (Abbildung 1.1b).



**Abbildung 1.1:** Illustrationen von Porosität in der Natur: a) Bienenwaben; b) SEM-Aufnahme der Lungenbläschen im Gewebe einer Mäuselunge; c) SEM-Aufnahme eines porösen Polymers. Abbildungen b) und c) mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 2 und 3.

Inspiziert von der Natur und den vielen Anwendungsmöglichkeiten<sup>4</sup> haben sich Wissenschaftler daran gemacht diese komplexen Strukturen nachzubilden, wie z. B. das in Abbildung 1.1c gezeigte poröse Polymer.<sup>5</sup> Aufgrund der voranschreitenden Entwicklung der Untersuchungsmethoden der porösen Stoffe, durch Gassorptionsanalyse, Mikroskopie oder Röntgenstrukturanalyse (engl. X-ray diffraction analysis, Abk.: XRD-Analyse) können die Poren heutzutage bis hin zu atomaren Größenordnungen untersucht werden. Die internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry, Abk.: IUPAC) legte 1984 drei Grenzen zur Einteilung von Porengrößen fest:<sup>6</sup>

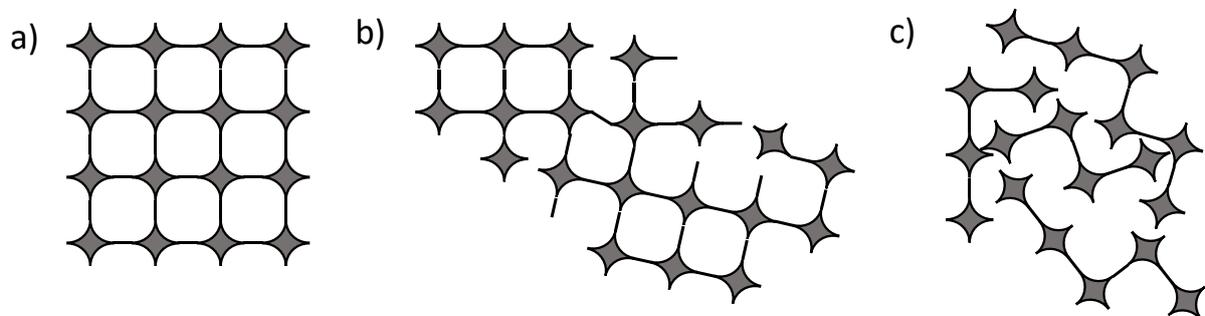
- Poren, deren Durchmesser die 50 nm überschreiten, werden Makroporen genannt
- Poren, deren Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm liegen, sind Mesoporen
- Poren, deren Durchmesser nicht größer als 2 nm sind, gelten als Mikroporen

Mikroporöse Feststoffe finden aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. in der Gasspeicherung oder -trennung,<sup>7</sup> der heterogenen Katalyse,<sup>8</sup> oder der organischen Elektronik<sup>9</sup> ein starkes Interesse in der aktuellen Forschung.

## 1.2 Mikroporöse Materialien

Mikroporöse Materialien sind als Substanzen definiert, die ineinandergreifende Poren enthalten, die eine Größe von weniger als 2 nm besitzen und daraus resultierend große zugängliche Oberflächen besitzen.<sup>6</sup> Bis vor kurzem war die Porosität auf Feststoffe beschränkt, aber durch die Verwendung neuer Käfigmoleküle als Additive für Lösungsmittel konnten gezielt poröse Flüssigkeiten hergestellt werden.<sup>10</sup> Die über Gassorptionsmessungen bestimmten Oberflächen bewegen sich typischerweise zwischen 300-2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>11</sup> Die Porengröße von mikroporösen Materialien ist insofern interessant, da sie sich in den gleichen Dimensionen wie kleine organische Moleküle befinden und somit stärker mit diesen interagieren können. Sind die Mikroporen von einheitlicher Größe, können sie auch zur Trennung von unterschiedlich großen Molekülen genutzt werden.

Mikroporöse Materialien lassen sich grundsätzlich in geordnete und ungeordnete Strukturen einteilen. Die geordneten Strukturen entstehen auf der Grundlage von kristallinen Strukturen. Ihr Vorteil ist die Ausbildung von einheitlichen und definierten Porenstrukturen, die über Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden können. Zudem lässt sich durch Anwendung von immer gleichen Kristallisationsprozessen oder Synthesebedingungen eine hohe Reproduzierbarkeit bezüglich der Porenstruktur sowie der gemessenen Oberflächen erzielen. Amorphe Materialien sind stattdessen einfacher zugänglich und können den Vorteil der Löslichkeit bieten. Abbildung 1.2 zeigt drei schematisch dargestellte Makromoleküle in den Zuständen unterschiedlicher Ordnung. Eine geordnete Netzwerkstruktur, wie man sie bei Zeolithen, Metallorganischen Netzwerken (engl.: metal-organic frameworks, Abk.: MOFs) oder organisch kovalent gebundenen Netzwerken (engl.: covalent organic frameworks, Abk.: COFs) wiederfindet, ist in Abbildung 1.2a abgebildet.



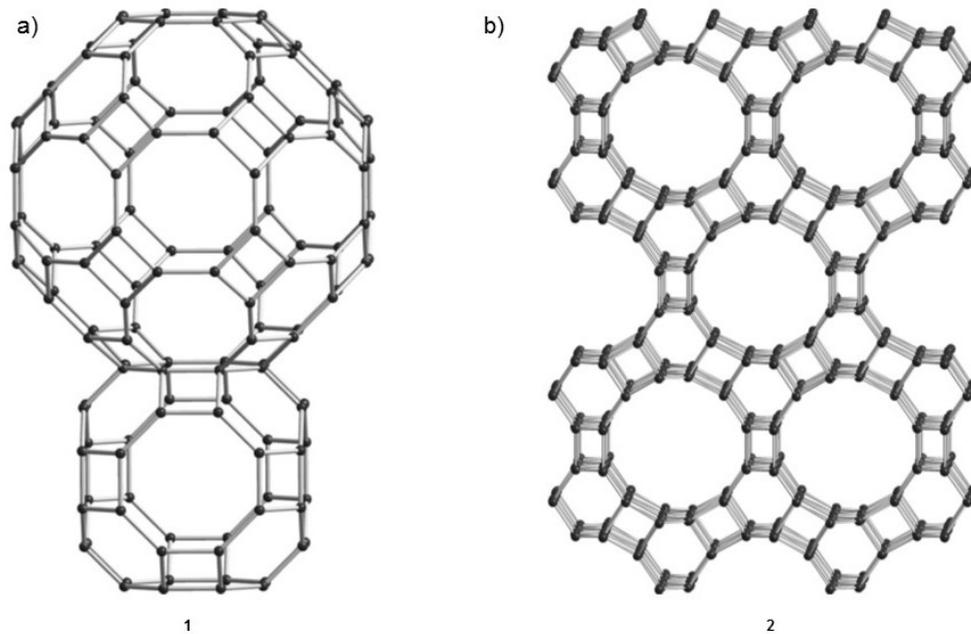
**Abbildung 1.2:** Schematische 2-D Modelle für poröse Makromoleküle: a) hochgeordnetes Netzwerk, b) ungeordnetes Netzwerk und c) ungeordnete „nicht“ Netzwerk Polymere.

Zu den Netzwerken, die nur geringe bis keine Fernordnung aufweisen, gehören die konjugierten mikroporösen Polymere (engl.: conjugated microporous polymers, Abk.: CMPs) und die porösen aromatischen Netzwerke (engl.: porous aromatic frameworks, Abk.: PAFs, Abbildung 1.2b). Zu den amorphen porösen Materialien zählen die Aktivkohlen und die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (Abk.: PIM, Abbildung 1.2c), die keine geordnete Netzwerkstruktur besitzen. In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Vertreter der verschiedenen Materialien vorgestellt.

### 1.3 Konventionelle nanoporöse Netzwerkmaterialien

Eine sehr weit verbreitete Gruppe unter den konventionellen nanoporösen Netzwerken stellen die Zeolithe dar. Sie sind kristalline Aluminosilikate der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe (M), die als Summenformel durch  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$  beschrieben werden können. n ist die Anzahl der Kationen des Metalls (M) der ersten oder zweiten Hauptgruppe und w der Anteil an Wassermolekülen in der Struktur. Die Löwenstein-Regel<sup>12</sup> besagt, dass Al-O-Al Bindungen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der negativen Ladungen, die mit der Substitution der Siliziumatome durch Aluminiumatome im Gitter einhergehen, instabil sind. Dies hat zur Folge, dass Zeolithe aus maximal 50%  $AlO_4$ -Tetraedern bestehen und y somit zwischen 2 und 10 liegt.

Die Silikate bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus, das einheitliche Mikroporen besitzt und deren Porengrößen zwischen 0.3 bis 2 nm variieren können. Mittlerweile existieren über 200 neue bekannte Zeolithstrukturen.<sup>13</sup> Neben den in der Natur vorkommenden Zeolithen konnten aufgrund neuer Synthesemethoden,<sup>14</sup> wie das Entwerfen der Poren über organische Templatstrukturen<sup>15</sup> oder die Heteroatomsubstitution,<sup>16</sup> zahlreiche neue Zeolithe synthetisch hergestellt werden. Diese werden aus alkalischen wässrigen Lösungen von Silicium- und Aluminiumverbindungen synthetisiert.<sup>11,17</sup> Abbildung 1.3a zeigt die Kristallstruktur des in Deutschland entdeckten Tschörnerits, dessen Struktur eine dreidimensionale Pore mit einem inneren Durchmesser von 17 Å enthält.<sup>18</sup> Das Boggsit (Abbildung 1.3b) wurde Ende der 1980er Jahre als erstes in den USA entdeckt<sup>19</sup> und konnte 30 Jahre später von Corma und Mitarbeitern synthetisch hergestellt werden.<sup>20</sup> Aufgrund seiner Porenstruktur bestehend aus 12- und 10-Ring-Kanälen wird es als vielversprechender Katalysator für die industrielle Synthese von Cumol gehandelt.<sup>20</sup>



**Abbildung 1.3:** Ausschnitte der Netzwerkstrukturen von den in der Natur vorkommenden Zeolithen; a) Tschörtnerit und b) Boggsit. Kristallstrukturen mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 17a.

Neben den Zeolithen existieren noch weitere anorganische mikroporöse Feststoffe wie z. B. die Metallphosphate,<sup>11</sup> die amorphen Aktivkohlen oder auch die auf Silizium basierenden SBAs<sup>21</sup> (Santa Barbara amorphes Material).

Neben den konventionellen porösen Materialien haben sich in den letzten Jahrzehnten poröse Netzwerke auf organischer Basis etabliert. Diese bringen verschiedenste Vorteile z. B. in ihrer Herstellung oder ihrer Funktionalitäten mit sich.<sup>22</sup> In den folgenden Kapiteln 1.4 und 1.5 wird näher auf die Vor- und Nachteile dieser porösen Materialien eingegangen.

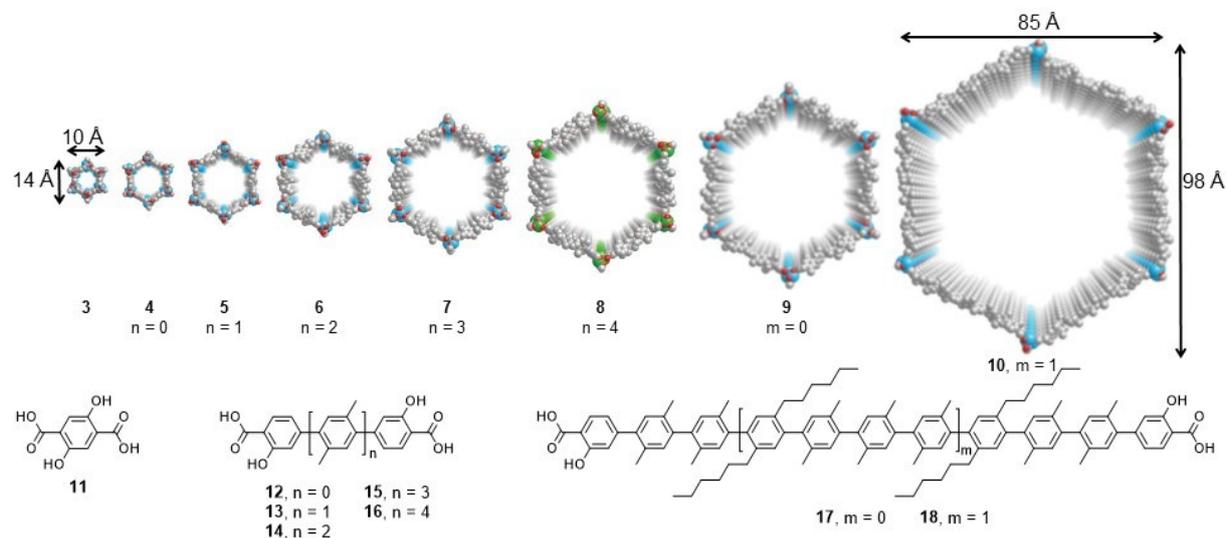
## 1.4 Organische mikroporöse kristalline Netzwerke

Der Tatsache geschuldet, dass die organischen Materialien hauptsächlich aus leichten Elementen (C, H, O, N, B) bestehen, erreichen sie sehr niedrige Dichten. Zudem können die Porenstrukturen auf einfache Weise über das Entwerfen der Bausteine variiert und funktionalisiert werden.

### 1.4.1 Metall-organische Netzwerke

Kristalline Netzwerke auf organischer Basis konnten erstmals als Koordinationsnetzwerke synthetisiert werden. Ein MOF besteht aus zwei Zentralen Komponenten, einem Verbindungsglied und der Verbindung. Das Verbindungsglied besteht aus einem Metall- bzw. Metallclusterzentrum. Die Art und Oxidationsstufe des Metalls machen verschiedenste Koordinationsgeometrien zugänglich.<sup>23</sup> Als Verbindung werden üblicherweise Liganden verwendet die Pyridyl-, Cyano-, Carboxylat- oder Phosphonatgruppen enthalten. Aromatische Einheiten werden wegen ihrer Rigidität

zur Stabilisierung des Netzwerkes genutzt. Durch die relativ schwachen Koordinationsbindungen ist es möglich, das thermodynamisch bevorzugte hochgeordnete Produkt zu erhalten. Abbildung 1.4 zeigt auf beeindruckende Weise, wie durch die Variation der organischen Verbindungsmoleküle (**11-18**), die Porengröße der MOFs von 0.1 nm bis fast 1.0 nm verändert werden kann.<sup>24</sup>



**Abbildung 1.4:** oben: Kristallstrukturen der IRMOF-74 Serie **3-10** mit den Abmessungen der kürzesten und längsten Durchmesser. Wasserstoff-Atome sowie Hexylsubstituenten wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Magnesium: blau; Zink: grün; Strukturformeln der organischen Verbindungsmoleküle für die IRMOF-74 Serie **11-18**. Abbildungen der Kristallstrukturen mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 24.

MOFs gehören mittlerweile zu den am besten untersuchten Materialien. Neben den sehr großen Oberflächen, die für MOFs erreicht werden (Rekordmaterial:  $SO_{\text{BET}} = 7140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>25</sup> zeigen sie auch für die Speicherung von Wasserstoff (9.0 Gew-% bei 77 K und 56 bar) und Kohlendioxid (2347 mg  $\text{g}^{-1}$  bei 298 K, 50 bar) hohe Werte,<sup>26</sup> die sie als Material zur Gasspeicherung qualifizieren. Nachteilig für die MOFs wirken sich jedoch die Metallzentren und die koordinativen Bindungen aus, die zum einen die Dichte des Materials erhöhen und zum anderen die Stabilität der Materialien verringern.

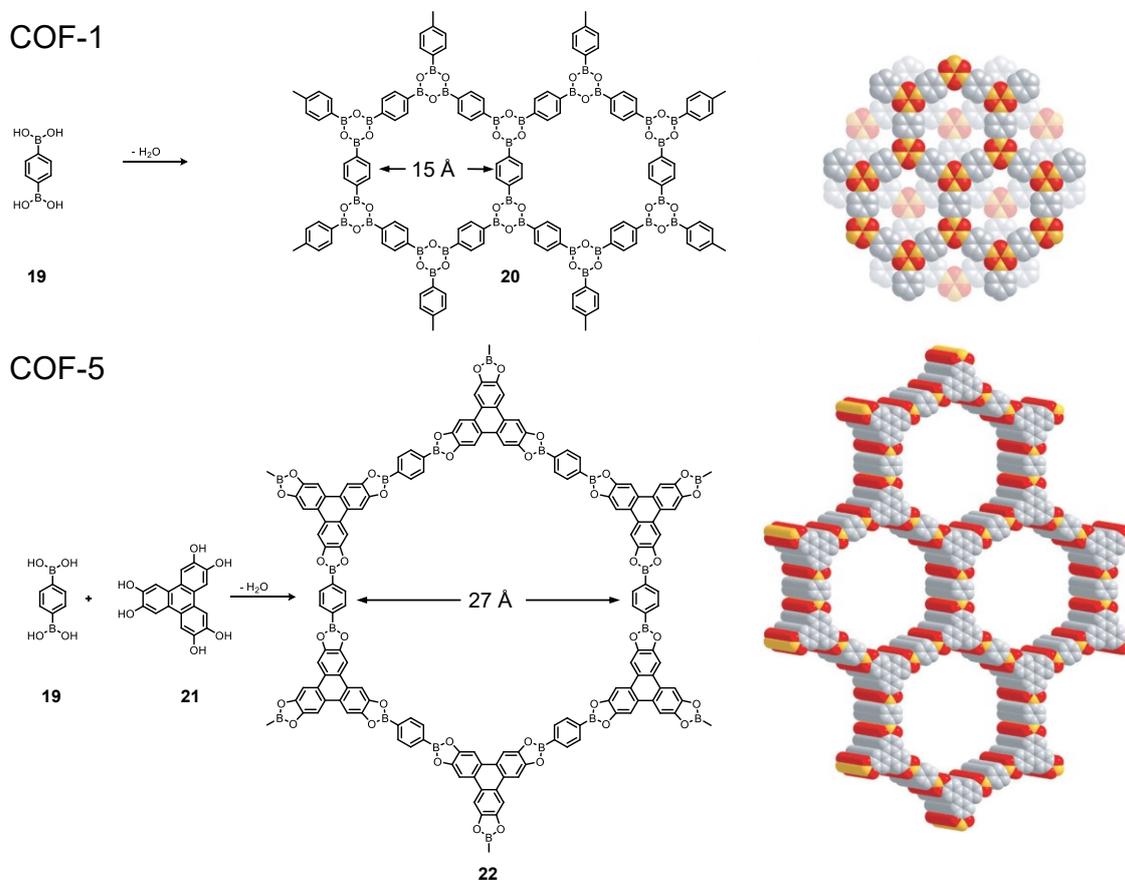
Durch das Prinzip der dynamisch kovalenten Chemie auf Basis von reversibler Bindungsbildung<sup>27</sup> ist es möglich, kristalline poröse Materialien auf rein organischer Basis zu synthetisieren.<sup>28</sup>

### 1.4.2 Kovalent gebundene organische Netzwerke

Yaghi und Mitarbeiter veröffentlichten 2005 die ersten porösen organischen kristallinen Netzwerkpolymere, die nur über kovalente Bindungen verknüpft sind (Abbildung 1.5).<sup>29</sup> In dieser Veröffentlichung wurden zwei verschiedene zweidimensionale COFs **20** (COF-1) und **22** (COF-5) durch eine Selbstkondensationsreaktion von Diboronsäure **19** oder deren Kondensationsreaktion mit einem Hexahydroxytriphenylenbaustein **21** hergestellt. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen MOF-Strukturen enthalten COFs nur leichte Elemente wie Bor, Stickstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff.

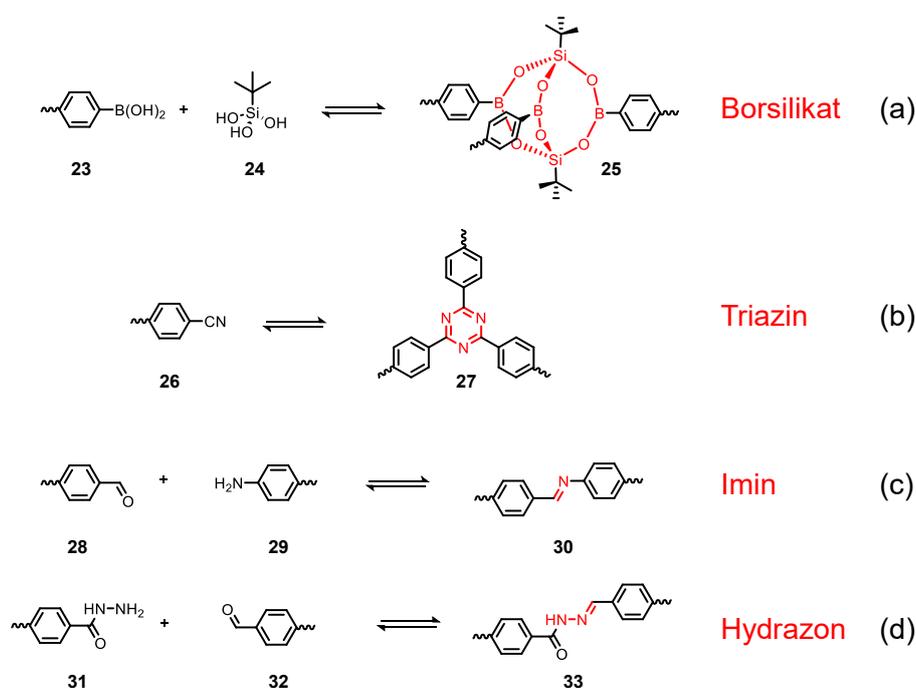
Um ein COF erfolgreich aufzubauen, müssen zwei Kriterien beachtet werden. Zunächst muss die Reaktion, die zur Formierung des COFs führt, reversibel sein und des Weiteren sollte die Geometrie des Bausteins im COF erhalten bleiben. Durch die reversible Reaktionsführung ist es möglich, dass gebildete Fehlstellen im Netzwerk repariert werden. Die reversibel gebildeten kovalenten Bindungen lösen sich dazu wieder auf und knüpfen neue Bindungen, sodass letztendlich das thermodynamisch stabilste Produkt entsteht.<sup>27</sup>

Zweidimensionale COFs können aufgrund ihrer planaren Struktur auf verschiedene Weisen geschichtet sein (Abbildung 1.5). COF-1 zeigt eine gestaffelte Anordnung, wodurch sich der praktische Porendurchmesser verringert, wohingegen COF-5 eine ekliptische Anordnung einnimmt. Die Konformation des Feststoffs lässt sich über Pulverröntgendiffraktometrie (engl.: powder X-ray diffraction, Abk.: PXRD) ermitteln. Probleme bei der eindeutigen Zuordnung entstehen jedoch häufig durch breite Reflexe in den experimentellen Diffraktogrammen.<sup>30</sup> Durch die geringe Kristallinität der COFs wird die Messung scharfer Reflexe verhindert, was jedoch für eine eindeutige Zuordnung essenziell ist. Dies gilt speziell für Anordnungen, die zwischen der gestaffelten bzw. der ekliptischen Konformation existieren, wie z. B. die geneigte oder die gezackte Anordnung, deren berechnete Diffraktogramme denen der ekliptischen Anordnung sehr ähnlich sind.<sup>30</sup>



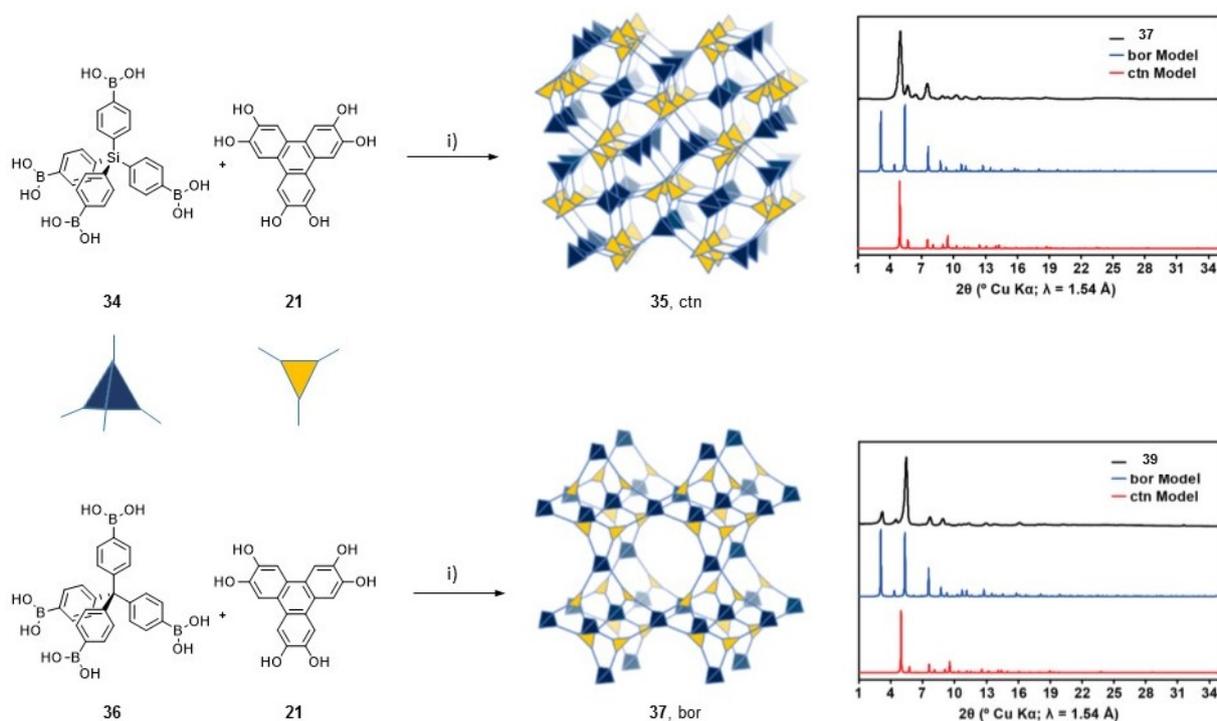
**Abbildung 1.5:** links: Kondensationsreaktionen zur Synthese der ersten zwei COFs (**20**, **22**) und rechts die Kristallstrukturen basierend auf den Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie entlang ihrer C-Achse (Wasserstoff-Atome wurden entfernt). Kohlenstoff: grau; Bor: orange; Sauerstoff: rot. Abbildungen der Kristallstrukturen mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 29.

COF-1 **20** wird über die reversible Bildung eines Boroxinringes hergestellt, wobei COF-5 aus Boronsäureester aufgebaut wird. Häufig werden auch als Acetal geschützte Brenzcatechine für die Synthese von COFs verwendet.<sup>31</sup> Das Acetal wird dabei *in situ* entschützt, um eine Oxidation oder Löslichkeitsprobleme der Bausteine zu verhindern.<sup>32</sup> Neben den zwei Reaktionstypen, die zur Synthese der zwei ursprünglichen COFs verwendet werden, haben sich mittlerweile noch weitere reversible Reaktionstypen als erfolgreiche Werkzeuge zur COF-Synthese herausgestellt. In Abbildung 1.6 sind die meist genutzten Reaktionstypen zusammengefasst. Aufgrund der hohen Reversibilität der auf Bor basierenden COFs, sind sie jedoch empfindlich gegenüber Wasser und können schon durch Wasserdampf in der Luft hydrolysiert werden.<sup>33</sup> Ebenfalls reversible Kondensationsreaktionen liefern dennoch stabilere COFs, wie z. B. das in Reaktion (a) gezeigte Silantriol **24**, das mit einer Boronsäure **23** zur Bildung einer Borsilikatgruppe<sup>34</sup> **25** verwendet wird. Thomas und Mitarbeiter zeigten, dass unter ionothermischen<sup>35</sup> Bedingungen, wie z. B. in einer Zink(II)chloridschmelze bei 400 °C, die cyclische Trimerisierung von Cyanogruppen **28** reversibel ist und zur Synthese von COFs genutzt werden kann (Abbildung 1.6 (b)).<sup>36</sup> Bestätigt wurde die Kristallinität durch erkennbare breite Reflexe in einem Röntgenpulverdiffraktogramm des COFs. Unter milderen Bedingungen wird auch die Ausbildung von Iminen<sup>37</sup> **30** oder Azinen<sup>38</sup> für die COF-Synthese genutzt. Die gebildeten Hydrazone-Verbindungen<sup>39</sup> **33** sind im Vergleich zu den Imin-COFs zudem thermisch stabiler. Die Reversibilität der Reaktionen wird auch stark von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Neben der bereits erwähnten ionothermischen Synthese werden für die COF-Herstellung auch Solvothermal- und Mikrowellensynthesen verwendet.



**Abbildung 1.6:** Reversible Reaktionen, die neben der Boronsäureester- und Boroxinringbildung, bereits erfolgreich für die Bildung von COFs verwendet wurden.

Die Strukturaufklärung von COF-1 zeigt eine gestaffelte Konformation des zweidimensionalen COFs, wodurch sich die Porengröße verringert. Durch die Entwicklung von dreidimensionalen COFs bleiben jedoch alle Poren zugänglich. Ebenfalls von Yaghi und Mitarbeitern wurde das erste dreidimensionale COF entwickelt.<sup>40</sup> Nutzt man tetraedrische Bausteine wie z. B. das Tetra(4-dihydroxyborylphenyl)methan **36**, so ist es entweder durch Selbstkondensation oder mit einem trigonalen Baustein wie dem Hexahydroxytriphenylen **21** möglich, dreidimensionale Netzwerke aufzubauen (Abbildung 1.7). Durch die nähere Analyse der in der CSD veröffentlichten Kristallstrukturen von MOFs fiel auf, dass Bausteine mit der gleichen Geometrie, trotz der enormen Anzahl an Möglichkeiten, hauptsächlich nur ein oder zwei verschiedene Netzstrukturen ausbilden.<sup>41</sup> Es wurde dabei festgestellt, dass die Netze entstehen, deren Knotenpunkte die für den dazugehörigen Baustein größtmögliche Symmetrie besitzen.<sup>41</sup> Aufgrund dieser Erfahrungen können die wahrscheinlichsten Netzstrukturen simuliert und die berechneten PXRDs mit den Experimentellen verglichen werden. Dennoch ist die Zuordnung, wie schon bei den 2D-COFs, limitiert, da z. B. der Grad der Interpenetration der Netzwerke nicht bestimmt werden kann.<sup>28</sup> Abbildung 1.7 zeigt die Synthese zweier 3D-COFs, die beide aus einem tetraedrischen und einem trigonalen Baustein bestehen. Da die Ausgangsstrukturen relativ formstabil sind, konnten die Netze **35** („ctn“) und **37** („bor“) modelliert werden. Nach der Synthese können die gemessenen PXRD Diffraktogramme mit den berechneten verglichen werden, um zu überprüfen, welche Struktur tatsächlich vorliegt.



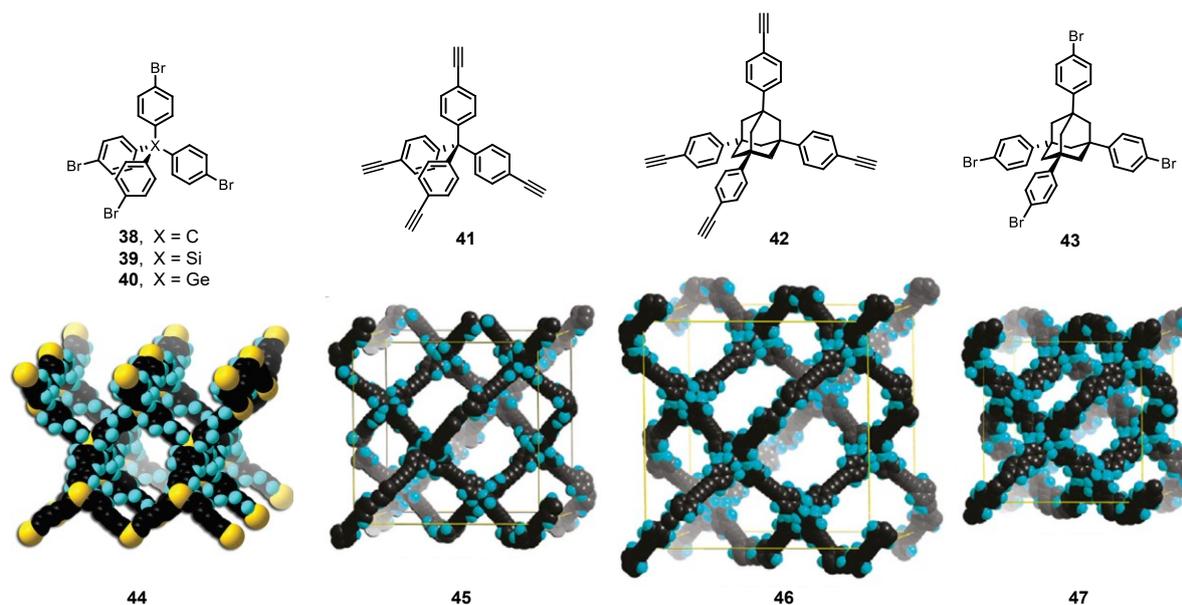
**Abbildung 1.7:** Synthese und Strukturaufklärung der 3D-COFs (**35**, **37**) durch Vergleich der gemessenen mit den berechneten PXRD Diffraktogrammen. i) Mesitylen, Dioxan, 85 °C, 4 Tage. ctn und bor Modelle sowie Diffraktogramme mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 28.

Die meist untersuchte Eigenschaft unter den COFs ist die Porosität. COFs können neben Mikroporen auch Mesoporen besitzen, was Einschränkungen bei der Diffusion des Gases verringert und somit z. B. die Blockade von Poren, wie es bei Zeolithen vorkommt, verhindert wird.<sup>42</sup> In zweidimensionalen COFs entsteht die Porosität hauptsächlich durch die Ausbildung von eindimensionalen Kanälen, deren Durchmesser durch Verwendung unterschiedlich großer Verknüpfungsmoleküle variiert werden und von 1.5 nm wie für COF-1 bis zu 4.7 nm betragen können.<sup>43</sup> Die gemessenen spezifischen Oberflächen für zweidimensionale COFs reichen jedoch noch nicht mit einem Rekordwert von  $S_{\text{O}_{\text{BET}}} = 2700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  an die der MOFs heran.<sup>37c,44</sup> Die 3D-COFs besitzen jedoch allgemein eine höhere spezifische Oberfläche von bis zu  $S_{\text{O}_{\text{BET}}} = 4200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>34</sup> Aufgrund der hohen Porosität eignen sich COFs sehr gut zur Gasspeicherung.<sup>45</sup> Die Gasaufnahme der 3D-COFs ist vergleichbar mit denen der MOFs. COF-102 zeigte eine Wasserstoffaufnahme bei 77 K und einem Druck von 35 bar von  $72 \text{ mg g}^{-1}$ , was im Moment der höchste Wert für COFs ist. Für Methan konnte eine Aufnahme von  $187 \text{ mg g}^{-1}$  bei 298 K und 35 bar erreicht werden.<sup>45</sup> Durch Quantenchemische Rechnungen wurde gezeigt, dass das Dotieren eines COFs mit Palladiumdichlorid die Wasserstoffaufnahme fast um ein Zehnfaches erhöhen würde.<sup>46</sup> Weitere theoretische Studien zeigten, dass auch das Einführen von Lithium Alkoxidgruppen in die COFs eine deutliche Erhöhung auf  $51 \text{ g L}^{-1}$  bei 77 K und 100 bar bringen kann.<sup>47</sup> Durch die oft verwendeten Imin- oder Azin-Verknüpfungen, erreichen diese COFs hohe Werte für die Kohlenstoffdioxidaufnahme mit z. B.  $1200 \text{ mg g}^{-1}$  für COF-102 bei 55 bar und 298 K. Neben der Gasspeicherung finden COFs auch Anwendung als heterogene Katalysatoren bzw. als sein Trägermaterial. Die Vorteile gegenüber homogenen Katalysatoren, die sich in der gleichen Phase wie die Reaktanten befinden, sind die einfache und billige Abtrennung sowie Wiedernutzung des Katalysators. Aufgrund dessen, dass sich die homogenen Katalysatoren in der gleichen Phase befinden wie die Reaktanten, wirkt jedes Katalysatorteilchen als aktives Zentrum, was zu einer höheren intrinsischen katalytischen Aktivität führt.<sup>48</sup> Um die Anzahl der aktiven Stellen im heterogenen Katalysator zu erhöhen, werden daher poröse Materialien eingesetzt. Beispielsweise konnte ein COF mit Goldnanopartikeln versehen werden und für die Reduktion von 4-Nitrophenol eingesetzt werden.<sup>49</sup> Die Durchführung einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion<sup>50</sup> konnte mit einem Palladium dotierten COF durchgeführt werden. Hierfür wurden die einzelnen Schichten eines 2D-COFs durch die Zugabe von Palladium(II)acetat miteinander verbunden, indem das Palladium Koordinationsbindungen zu den im COF enthaltenen Imin-Verknüpfungen ausbildet. Neben der Verwendung als Trägermaterialien für katalytisch aktive Metallzentren, konnte auch gezeigt werden, dass ein 3D-COF über seine definierte Porenstruktur durch Größenselektivität Knoevenagel-Kondensationsreaktionen<sup>51</sup> katalysieren kann.

## 1.5 Organische mikroporöse amorphe Polymere

### 1.5.1 Poröse aromatische Netzwerke

Anstelle von reversiblen Reaktionen werden für die Synthese von PAFs konventionelle Kreuzkuppelungsreaktionen verwendet.<sup>52</sup> Diese Art der Bindungsknüpfung führt im Vergleich zu den COFs zu stabileren Materialien. Die ursprüngliche Idee für die Synthese der PAFs basiert auf der Diamantstruktur, in der jeder Kohlenstoff tetraedrisch mit vier weiteren Kohlenstoffatomen verknüpft ist. Würde man zwischen den Kohlenstoffatomen aromatische Einheiten einbauen, so erhält man ein rein organisches geordnetes Netzwerk mit einer erhöhten inneren Oberfläche. 2009 wurde von Ben et al. das erste PAF,<sup>53</sup> PAF-1 ausgehend von dem Tetrakis(4-bromophenyl)methan **38** über eine Nickel katalysierte Yamamoto ähnliche Ullmann-Kreuzkuppelungsreaktion<sup>54</sup> synthetisiert. PAF-1 besitzt eine außergewöhnlich hohe spezifische Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , die damit die höchste unter den rein organischen Verbindungen darstellt. Ausgehend von diesem Erfolg wuchs die Anzahl an synthetisierten PAFs in den letzten Jahren enorm. In Abbildung 1.8 sind vier Beispiele der idealisierten diamantoiden Netzwerke gezeigt.



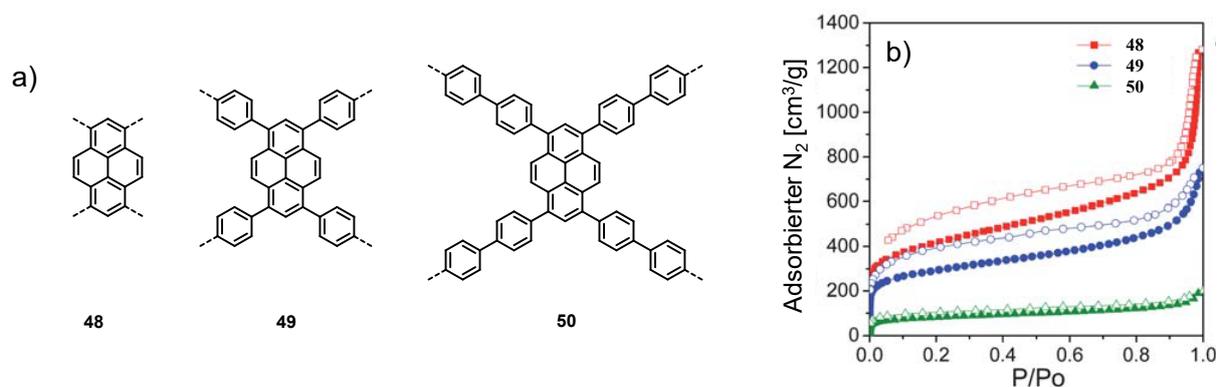
**Abbildung 1.8:** oben: tetraedrische Monomere (**38-43**), unten) idealisierte diamantoiden Netzwerke (**46-49**), die über Kreuzkuppelungsreaktionen, der darüber gezeigten Bausteine entstanden sind. Modelle mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 52 und 59b.

Neben den in Abbildung 1.8 gezeigten Strukturveränderungen der Monomere, wie die Alkin substituierten Bausteine **41** und **42** wurden die Phenylsubstituenten auch durch z. B. Pyrrol,<sup>55</sup> Thiofhen,<sup>56</sup> Perylen-,<sup>57</sup> oder Naphthalendiimidstrukturen<sup>58</sup> verlängert. Da PAFs Strukturverwandte der dreidimensionalen COFs sind, gleichen sich auch die Anwendungsfelder. So könnten sie in der

Gasspeicherung,<sup>59</sup> heterogenen Katalyse,<sup>60</sup> oder auch als Sensoren<sup>61</sup> eingesetzt werden. Die ursprünglichen PAFs galten als rein aus diamantoiden Strukturen aufgebaute Netzwerke. Aber schon PAF-5,<sup>62</sup> zu dessen Aufbau ein trigonaler Baustein, wie 1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzol, verwendet wurde ließ die Grenzen zwischen den porösen aromatischen Netzwerken und den konjugierten mikroporösen Polymeren verschwimmen.

## 1.5.2 Konjugierte mikroporöse Polymere

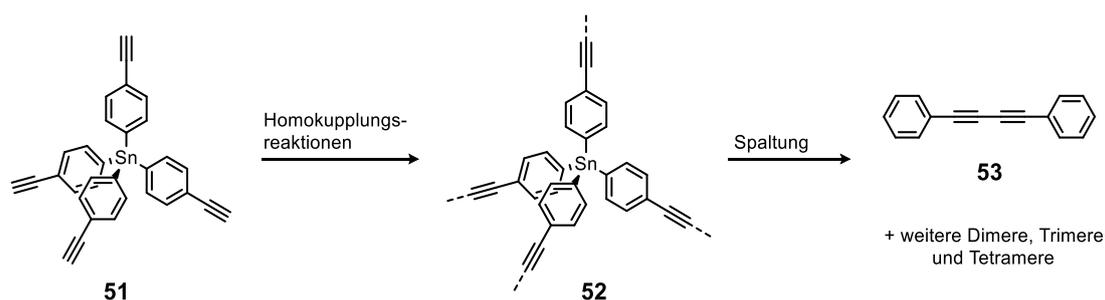
Definitionsgemäß unterscheiden sich CMPs von den oben beschriebenen PAFs dadurch, dass ihr Gerüst komplett konjugiert ist und nicht unterbrochen wird durch ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom.<sup>63</sup> Cooper und Mitarbeiter synthetisierten 2007 über die Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion<sup>64</sup> die ersten porösen Poly(arylenethinylen) Netzwerke,<sup>65</sup> die aufgrund ihrer Porosität im Feststoff als CMPs deklariert werden. Die Synthese von CMPs basiert auf aromatischen Bausteinen, angefangen bei Phenyleinheiten, Heterozyklen, ausgedehnten Arenen bis hin zu Makrozyklen. Neben Kreuzkupplungsreaktionen werden auch Schiff-Base Reaktionen,<sup>66</sup> Cyclotrimerisierungen<sup>67</sup> und Friedel-Crafts-Arylierungen<sup>68</sup> für den Aufbau der CMPs verwendet. Aufgrund der Rotationsfreiheitsgrade der Einfachbindungen, können die eigentlich planaren Monomere dreidimensionale Netzwerke ausbilden. Die poröse Struktur kann durch die Länge der „Verstrebungen“ beeinflusst werden. Jedoch verringert sich zumeist die gemessene spezifische Oberfläche mit ansteigender Porengröße.<sup>69</sup> Abbildung 1.9a zeigt drei CMPs **48-50**, die zwischen den Pyreneinheiten keinen (**48**), einen (**49**) oder zwei (**50**) Phenylringe besitzen. Die Stickstoffsorptionsmessungen ergaben BET Oberflächen von  $S_{\text{BET}} = 1508, 1069$  und  $303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für **48, 49** bzw. **50** (Abbildung 1.9b). Allgemein wird für CMPs beobachtet, dass eine Verlängerung der Verstrebungen zwischen den Knotenpunkten zu einer Absenkung der spezifischen Oberfläche führt.<sup>70</sup> Dieses Verhalten ist entgegen den Beobachtungen für gemessene Oberflächen von MOFs und COFs. Dieses Phänomen wird einer erhöhten Interpenetration,<sup>71</sup> sowie der Erhöhung der Rotationsfreiheitsgrade durch Zunahme der Einfachbindungen bei längeren Verstrebungen zugeschrieben.



**Abbildung 1.9:** a) Strukturen der CMPs **48-50**; b) Stickstoffsorptionsisothermen der CMPs **48-50**. Diagramm mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 70.

Trotz der irreversiblen Reaktionen, die zum Aufbau der CMPs genutzt werden, lässt sich bei der Synthese über eine Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion ein Einfluss des verwendeten Lösungsmittels (DMF, THF, 1,4-Dioxan und Toluol) auf die spezifischen Oberflächen des Materials feststellen.<sup>72</sup> CMPs, die aus Toluol, das Lösungsmittel, das die geringste Löslichkeitsvermittlung für die getesteten Reaktanten bietet, synthetisiert wurden, besitzen tendenziell die niedrigsten Oberflächen. Die CMPs, die aus DMF erhalten wurden, liefern mit wenigen Ausnahmen die höchsten Oberflächen. Dennoch sollten für jedes neue CMP verschiedenste Lösungsmittel getestet und deren Einfluss auf die Porosität untersucht werden.<sup>72</sup>

Da es aufgrund der Unlöslichkeit der CMPs sehr schwierig ist, genauere Informationen über die Struktur des Netzwerkes zu erfahren, haben Bunz und Mitarbeiter eine Methode entwickelt, genauere Strukturinformationen zu erhalten.<sup>73</sup> Hierzu wurde ausgehend von einem tetraedrischen Monomer mit Zinn-Zentrum **51**, über Homokupplungsreaktionen CMP **52** synthetisiert, dessen Zinn-Kohlenstoffbindungen anschließend wieder gespalten wurden (Schema 1.1). Die entstandenen Produkte wurden anschließend charakterisiert und enthalten neben dem zu erwartenden Dimer **53** auch weitere Oligomere, die Rückschlüsse auf die tatsächliche Struktur des CMPs ziehen lassen.



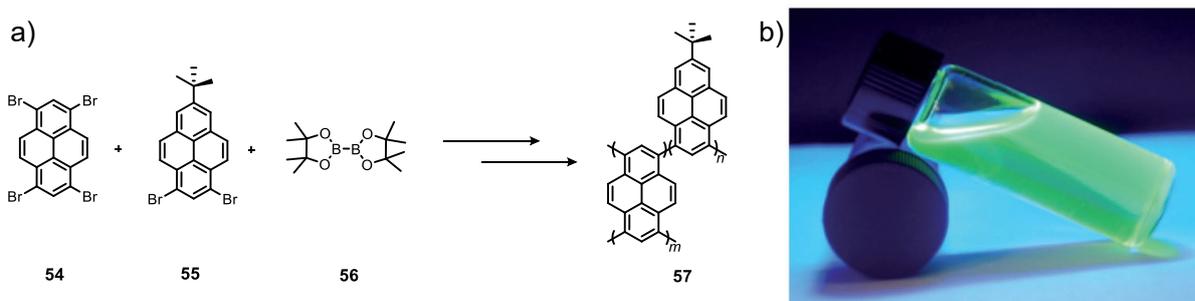
**Schema 1.1:** Synthese des CMPs **52** mit anschließender Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindungen.<sup>73</sup>

Vor Kurzem konnte von Thomas und Mitarbeitern gezeigt werden, dass durch das Vermeiden der Kupferkatalysatoren und durch zusätzliche Optimierungen der Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion die spezifischen Oberflächen von CMP-1 um bis zu  $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $\text{SO}_{\text{BET}} = 1720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhöht werden können.<sup>74</sup>

Durch die Möglichkeit funktionelle Gruppen in die Porenstruktur einzubauen, lässt sich die Selektivität für ein spezielles Gas erhöhen. So konnten Cooper und Mitarbeiter durch das Einführen von Amin-, Hydroxyl-, oder Methylgruppen in CMP-1 zeigen, dass die Bindungsenergie, die durch die funktionellen Gruppen hervorgerufen wird, eine größere Rolle für die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme spielt als die gemessene spezifische Oberfläche.<sup>75</sup> Trotz der im Vergleich zu COFs und MOFs geringeren spezifischen Oberflächen bieten sie sich als Gasspeichermedien an.<sup>76</sup> Die Poren der CMPs eignen sich aufgrund ihrer Größe auch für das Einschließen von organischen Lösungsmitteln,<sup>77</sup> Farbstoffen<sup>78</sup>

oder Fullerenen.<sup>79</sup> CMPs bieten zudem ein großes Anwendungsfeld als Chemosensoren,<sup>80</sup> Licht emittierende<sup>81</sup> und optoelektronische<sup>82</sup> Materialien.

Gerade für die letztgenannte Anwendung ist die Prozessierbarkeit von außerordentlicher Bedeutung. Daher bemühten sich Cooper und Mitarbeiter ein lösliches CMP zu synthetisieren (Abbildung 1.10a).<sup>83</sup> Verwendet wurde das Tetrabromopyren **54**, sowie ein Dibromopyren **55**, was in 7-Position einen *tert*-butyl Substituenten trägt. Über eine Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion wird dann in einer zweistufigen Eintopfsynthese das Copolymer **57** hergestellt. Die Eigenschaften des CMPs konnten nun auch in Lösung untersucht werden. Aufgrund der hohen Konjugation des Polymers fluoresziert es in Lösung (Abbildung 1.10b). Durch Rotationsbeschichtung aus einer Lösung von **57** wurde ein Dünnschichtfilm hergestellt und dessen Gasaufnahme untersucht. Bei der Messung der Stickstoffsorption des Filmes zeigte sich, dass im Gegensatz zum ausgefälltem Pulver von **57** keine Porosität für Stickstoff besteht. Die Sorption von Wasserstoff zeigt jedoch, dass der Film porös ist, da die Aufnahmekapazität der des Pulvers entspricht.



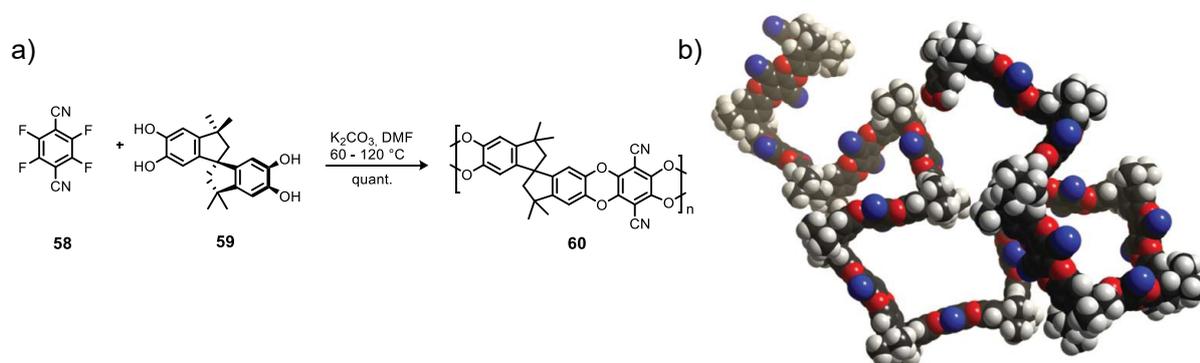
**Abbildung 1.10:** a) Syntheschema des ersten löslichen CMPs **57**; b) Fotografie einer Lösung von **56** in THF unter UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). Fotografie mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 83.

CMP **57** ist damit eines von wenigen CMPs,<sup>84</sup> die in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Für eine weitere poröse Stoffklasse, den Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität, ist die Löslichkeit einhergehend mit dem strukturellen Aufbau der Polymere.

### 1.5.3 Polymere mit intrinsischer Mikroporosität

Die Löslichkeit von Polymeren ermöglicht eine vollständigere Charakterisierung und liefert somit wertvolle Informationen auch für z. B. schon vorliegende strukturverwandte unlösliche Polymere.<sup>85</sup> Aus dieser Motivation heraus synthetisierten McKeown und Mitarbeiter 2004 das erste PIM.<sup>86</sup> Intrinsische Mikroporosität in Polymeren wird wie folgt definiert: „Ein kontinuierliches Netzwerk aus ineinandergreifenden intermolekularen Hohlräumen, die aus direkter Konsequenz aus der Form und Starrheit der Bestandteile des Makromoleküls resultieren.“<sup>87</sup> Die Hohlräume und Poren in diesen „nicht-Netzwerk“ Polymeren stammen von der Unfähigkeit der Polymerketten, effektiv zu packen, was durch die hoch rigiden und verdrillten Polymerketten verursacht wird. Zwei Sachverhalte

föhren zur Erzeugung eines PIMs. Zunächst basiert die Polymerstruktur auf aromatischen Leiterpolymeren mit einer nicht-Netzwerk Struktur und des Weiteren sollten die Polymerketten rigide und verdreht genug sein, um die Rotationsfreiheitsgrade des Polymerrückgrates einzuschränken. Andernfalls könnten sich die Polymerketten neu anordnen und die poröse Struktur dadurch kollabieren. 2004 veröffentlichte Budd et al. die erste Serie von Polymeren, die im Gegensatz zu den Netzwerkmaterialien löslich und dennoch porös sind.<sup>88</sup> Ausgehend von den kommerziell erhältlichen Tetrafluoroterephthalonitril **58** und dem Biscatechol **59** wurde über eine doppelte nukleophile Substitution am Aromaten das als PIM-1 bekannte Polymer synthetisiert (Abbildung 1.11a). Ein dreidimensionales molekulares Modell der Polymerstruktur veranschaulicht, wie es zu einer Porenbildung in diesem Polymer **60** kommt (Abbildung 1.11b).



**Abbildung 1.11:** a) Synthese von PIM-1 **60**; b) Molekulares Modell von PIM-1, was die Verdrillung und rigide Struktur zeigt. Modell mit freundlicher Genehmigung aus Ref.89.

Neben der Mikroporosität besitzen PIMs für gewöhnlich die Eigenschaft, dass sie in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln gut gelöst werden können und daher auch aus der Lösung prozessierbar sind, was z. B. das Rotationsbeschichten aus Lösung möglich macht. Die erzeugten Filme bleiben weiterhin porös,<sup>89</sup> was ebenfalls an der stark verdrillten und rigiden Form des Polymers liegt, die aus den minimierten intermolekularen Wechselwirkungen resultiert. Die Synthese dieser Polymere kann, wie in Abbildung 1.11a gezeigt, über die Bildung von Dibenzo[dioxan]strukturen<sup>90</sup> oder auch Imid-,<sup>91</sup> sowie Amidbildungen<sup>92</sup> erfolgen. Als Monomere, die ausreichende Kavitäten bieten werden z. B. 1,1-Spirobisindane,<sup>93</sup> 9,9-Spirobisfluorene,<sup>94</sup> Bisnaphthalene,<sup>88,95</sup> 1,1-Spirobis,2,3,4-tetrahydronaphthalene,<sup>96</sup> oder 9,10-Ethanoanthracene<sup>97</sup> genutzt.

Die spezifischen Oberflächen der PIMs variieren im Bereich von  $SO_{BET} = 50-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>98</sup>

Als spezielles Anwendungsgebiet für PIMs wurde neben der Gasspeicherung<sup>99</sup> die membranbasierte Gastrennung ausgemacht.<sup>100</sup> Die Durchlässigkeit von PIMs für Gase ist aufgrund ihrer Porosität entsprechend hoch.<sup>101</sup> Anwendungen für PIMs sind im Bereich der Membranen z. B. für das Entfernen von Kohlendioxid aus Kohlendioxid-Methan-Gemischen oder das Anreichern von Sauerstoff im Luftgemisch denkbar. Auch das Entfernen von Phenol aus einer wässrigen Lösung konnte

mittels Pervaporation durch PIM-Membranen bewerkstelligt werden.<sup>102</sup> Nach der Behandlung eines PIMs mit Pd<sup>2+</sup> wurde auch gezeigt, dass sie erfolgreich als heterogene Katalysatoren für Suzuki-Kreuz-Kupplungsreaktionen eingesetzt werden können.<sup>103</sup> Lösliche poröse Materialien können neben den PIMs nur noch von Materialien, die auf diskreten organischen Molekülen basieren hergestellt werden.

## 1.6 Mikroporöse Materialien basierend auf diskreten organischen Molekülen

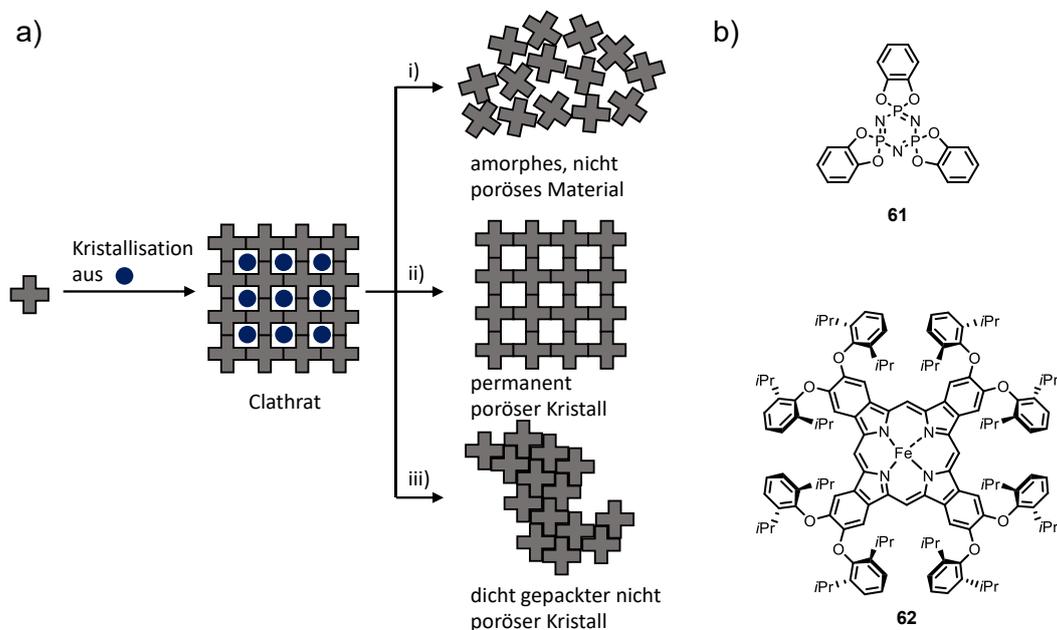
Im Gegensatz zu den Makromolekülen können diskrete organische Moleküle ihre Porosität im Material auf zwei unterschiedliche Weisen entfalten. Materialien, deren Moleküle eine Struktur besitzen, der nicht angesehen werden kann, dass sie Hohlräume, vorgefertigte Poren, Kavitäten oder ein inneres freies Volumen besitzen, aber im Verbund dennoch ein mikroporöses Material ausbilden, werden als extrinsisch porös klassifiziert.<sup>104</sup> Poröse Materialien, die durch bereits vorhandenes freies Volumen oder Hohlräume im diskreten Molekül entstehen, werden als intrinsisch poröse Feststoffe bezeichnet.

### 1.6.1 Extrinsisch poröse Materialien

Um ein extrinsisch poröses Material zu erhalten, wird zunächst durch Kristallisation ein thermodynamisch stabiles Clathrat erzeugt, was mittels Röntgenstrukturanalyse auf das Vorhandensein von Poren überprüft werden kann (Abbildung 1.12a). Im nächsten Schritt zum porösen Material erfolgt das Entfernen des Lösungsmittels entweder unter Wärmezufuhr, Evakuierung oder beidem. Da durch die Lösungsmittelentfernung der thermodynamisch stabile Zustand verlassen wird, kommt es sehr häufig zu einem Kollaps des Kristalls, was entweder die Ausbildung eines amorphen nicht porösen Materials oder eines dichter gepackten nicht porösen Kristalls zur Folge hat (Abbildung 1.12a, Weg i und ii). Da es sehr schwierig ist, die richtigen Bedingungen für die „Aktivierung“ des Kristallgerüsts zu finden, konnten bisher nur wenige extrinsisch poröse Materialien realisiert werden. Gelingt der Erhalt des porösen Kristallgitters, so kann durch die Kombination von Pulverröntgendiffraktometrie, <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektroskopie und Gassorptionsmessungen das Material mit extrinsischer Porosität nachgewiesen werden.

Sozzani et al. konnten 2000 durch Laser polarisierte <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektroskopie als einer der ersten die extrinsische Porosität von Tris(*o*-phenylendioxy)cyclophosphazen (TPP) **61** nachweisen.<sup>105</sup> Die sechs Jahre später von Hulliger und Mitarbeitern ermittelte Langmuir Oberfläche beträgt  $SO_{\text{Langmuir}} = 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>106</sup> McKeown und Mitarbeiter konnten 2010 zeigen, dass es möglich ist, durch Ein-

kristall-zu-Einkristall Umwandlung von Phthalocyanin **62** einen permanent porösen Kristall herzustellen.<sup>107</sup> So wurden durch Zugabe eines mehrzähligen Bipyridylligands, Dimere von Phthalocyanin **62** durch die Komplexbildung des Metallzentrums erzeugt und dadurch das Kristallgitter stabilisiert. Durch die sperrigen Substituenten am Phthalocyanin **62** konnte zudem eine beachtliche spezifische Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 1002 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erreicht werden.



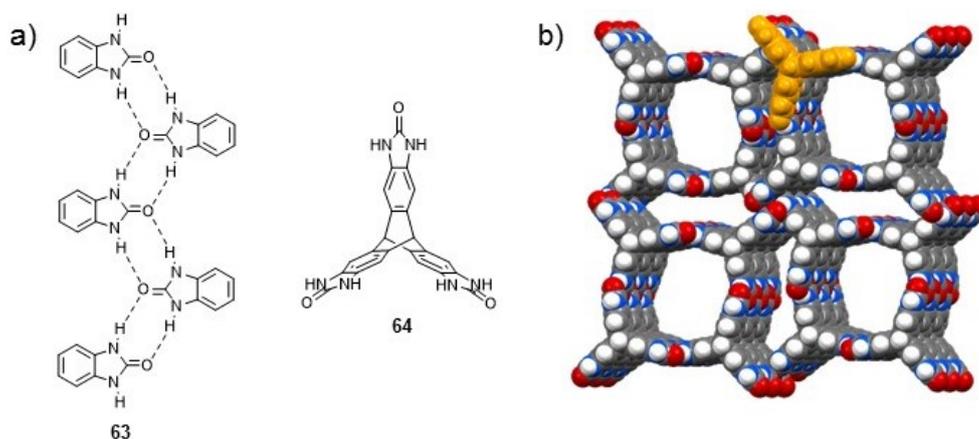
**Abbildung 1.12:** a) Vereinfachtes zweidimensionales Modell der Kristallisation eines Moleküls zu einer Einschlussverbindung und deren Aktivierung; b) Strukturen von TPP **61** und PUNC **62**, die extrinsisch, poröse Kristalle ausbilden.

Da es mittlerweile enorm viele Kristallstrukturen von Einschlussverbindungen gibt, ist eine Methode, um an neue extrinsisch poröse Materialien zu gelangen, die Suche nach geeigneten Kristallstrukturen in der Cambridge-Struktur-Datenbank (CSD). McKeown und Mitarbeiter haben für die Eingrenzung der Suche die folgenden drei Kriterien ausgemacht:<sup>108</sup>

- die berechnete Dichte sollte weniger als  $0.9 \text{ g cm}^{-3}$  betragen;
- die Moleküle sollten, um die Stabilität des Kristalls zu gewährleisten rigide und aromatisch sein;
- der Kristall sollte Mikroporen mit einem Durchmesser von weniger als  $10 \text{ \AA}$  enthalten, um die Wechselwirkung des Gases mit dem Material zu verstärken.

Die Tatsache, dass sich aufgrund großer überlappender  $\pi$ -Systeme, die durch  $\pi$ - $\pi$  und CH- $\pi$ -Wechselwirkungen hervorgerufen werden, die Oberfläche des Kristalls verringert, machten Benzimidazolonderivate für Mastalerz et al. zu einem geeigneten Baustein auf der Suche nach einem extrinsisch porösem Material.<sup>109</sup> Die Kristallstrukturen von Benzimidazolonderivaten<sup>110</sup> weisen häufig Packungsmotive auf, die über Wasserstoffbrückenbindungen planare Bänder bilden (Abbildung 1.13a). Schon 2011 zeigten Chen und Mitarbeiter, dass es möglich ist permanent poröse

Kristalle basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen zu erhalten.<sup>111</sup> Um die oben erwähnten Kriterien zu erfüllen, wurde die Benzimidazolstruktur auf das rigide, dreidimensional geformte Triptycen übertragen und das Triptycentrisbenzimidazol (TTBI) **64** synthetisiert. Die erhaltene Kristallstruktur von TTBI **64** zeigte das gleiche auf Wasserstoffbrückenbindungen basierende Packungsmotiv, wie seine planaren Vorgängerderivate (Abbildung 1.13b). Durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen und aufgrund der sehr geringen Überlappungen der einzelnen Moleküle im Kristall konnte ein permanent poröses Material mit einer spezifischen Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten werden.<sup>109</sup>



**Abbildung 1.13:** a) Struktur des Triptycentrisbenzimidazolons **63** sowie vorgefundenes Packungsmuster in Benzimidazolokristallen **63**;<sup>110</sup> b) Packungsmuster der Kristallstruktur von **64** als raumfüllendes Modell. Für die bessere Übersicht wurde ein Molekül **64** orange hervorgehoben, Kohlenstoff: grau, Stickstoff: blau, Sauerstoff: rot und Wasserstoff: weiß.<sup>109</sup>

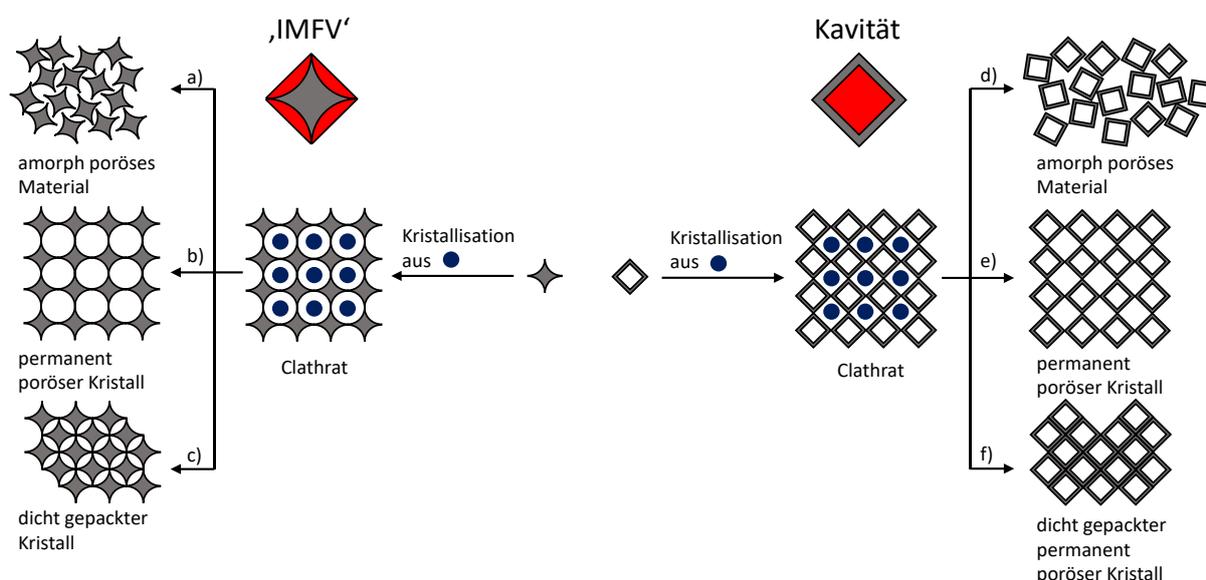
Dieser Wert setzt bis heute die Maßstäbe unter den extrinsisch porösen Materialien basierend auf diskreten organischen Molekülen<sup>112</sup> und wurde unter den diskreten organischen Molekülen nur noch von intrinsisch porösen Materialien übertroffen.

## 1.6.2 Intrinsisch poröse Materialien

Organisch diskrete Moleküle, deren Materialien intrinsische Porosität ausbilden müssen bei der Betrachtung der molekularen Struktur, des einzelnen Moleküls eine formstabile Kavität, einen Hohlraum, Porenfenster oder ein internes molekulares freies Volumen<sup>113</sup> (Abk.: IMFV) besitzen.<sup>104</sup> Um diese vorgefertigten Hohlräume erhalten zu können, ist es nötig, dass die Moleküle eine gewisse Rigidität aufweisen. Die intrinsisch porösen Moleküle lassen sich in zwei Typen aufteilen. Zum einen in die, deren Hohlräume sich im Zentrum der Struktur befinden (Abbildung 1.14, rechts, rot markiert) und nur durch Porenfenster zugänglich sind, wie es z. B. für die bekannteste Klasse, der formstabilen organischen Käfigverbindungen,<sup>114</sup> für Calixarene<sup>115</sup> und Cucurbiturile der Fall ist.<sup>116</sup> Zum anderen die Moleküle, die ein IMFV besitzen, dass sich außerhalb des Molekülzentrums be-

findet (Abbildung 1.14, links, rot markiert). Das IMFV kommt durch die Verwendung von konkaven Einheiten zustande, die das Durchdringen des freien Raumes benachbarter Moleküle verhindern.<sup>117</sup>

Im Vergleich zu den extrinsisch porösen Materialien, sind intrinsisch poröse Materialien auch im amorphen Zustand porös. Nach der Kristallisation mit anschließender Entfernung des Lösungsmittels, können beide Molekültypen drei Formen annehmen. Das wären 1) nach dem Kollaps der kristallinen Struktur ein amorph poröses Material (Abbildung 1.14, a und d), 2) der Erhalt der kristallinen Struktur und Ausbildung eines permanent porösen Kristalls (Abbildung 1.14, b und e), sowie 3) die Ausbildung eines dichter gepackten porösen Kristalls (Abbildung 1.14, c und f). Aufgrund der sehr schwachen Wechselwirkungen, in den Kristallstrukturen, der auf IMFV basierenden Moleküle, konnten die kristallin porösen Zustände (Weg b und c) nach der Kristallisation noch nicht beobachtet werden.



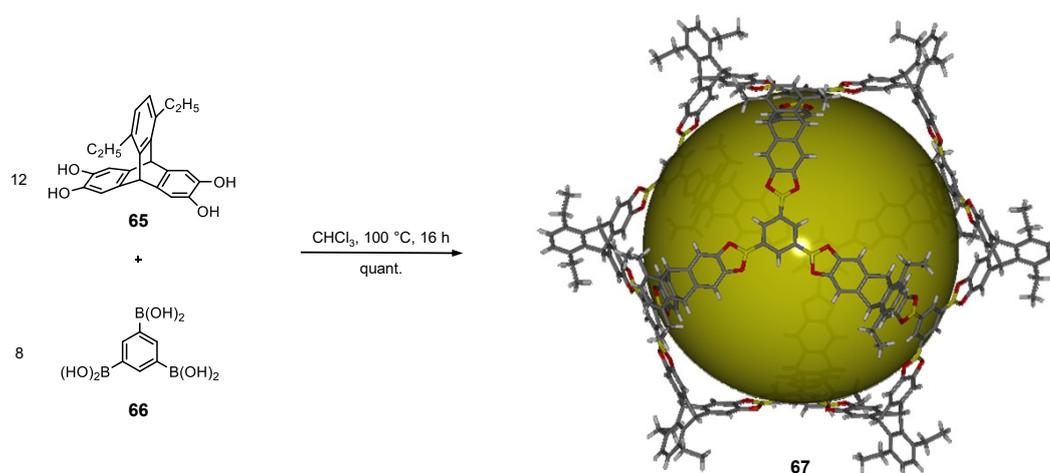
**Abbildung 1.14:** Kristallisation eines Moleküls mit IMFV (links) oder einer Kavität (rechts) zu einem porösen Clathrat und den möglichen Verläufen nach der Entfernung des Lösungsmittels (blau). a und d) ein amorphes poröses Material entsteht; b) und e) Entstehung eines permanent porösen Kristalls; c) Entstehung einer dichtesten Packung, die eventuell porös ist und f) Entstehung einer dichtesten porösen Packung. Rot markiert ist das Volumen, das zur Ausbildung der Porosität beiträgt.

Die bekanntesten Vertreter der intrinsisch porösen Materialien basieren auf den formstabilen Käfigverbindungen.<sup>118</sup>

### 1.6.2.1 Organische Käfigmoleküle

Auch für die Klasse der Käfigverbindungen gilt es zwischen Käfigen basierend auf Koordinationsbindungen, den sogenannten metallorganischen Polyedern<sup>119</sup> (Abk.: MOPs) und rein auf kovalenten Bindungen aufgebauten Käfigen zu unterscheiden. Ähnlich den COFs bringen die rein organischen Käfigverbindungen eine höhere Stabilität und eine geringere Dichte als die MOPs mit. Die ersten

Käfigverbindungen wurden jedoch über irreversible Reaktionstypen aufgebaut.<sup>120</sup> Der Nachteil dieser Verbindungen bestand in ihrer Synthese, die mehrstufig und in sehr geringen Ausbeuten verlief. Schon vor den Erkenntnissen der DCC<sup>27</sup> wurde 1991 von Cramer und Mitarbeitern das erste Käfigmolekül durch acht Iminkondensationsreaktionen in hohen Ausbeuten synthetisiert.<sup>121</sup> In den nachfolgenden Jahren wurde das Prinzip der DCC für zahlreiche Käfigsynthesen angewandt. Immer größere und komplexere Strukturen konnten dadurch in fast quantitativen Ausbeuten gewonnen werden. So wurde von Mastalerz und Mitarbeitern ein kuboktaedrischer Käfig **67** isoliert, der aus einer Eintopfsynthese über 48 Kondensationsreaktionen entstand (Abbildung 1.15).<sup>122</sup>



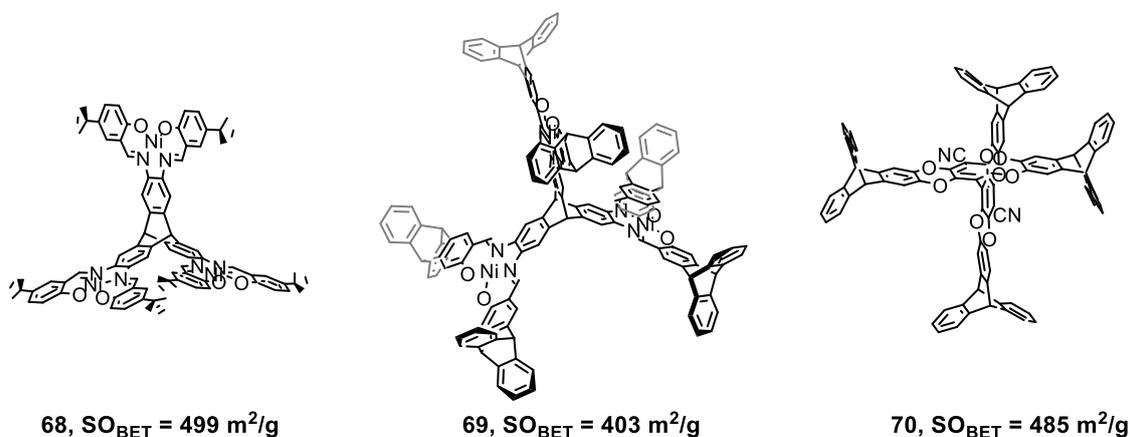
**Abbildung 1.15:** Synthese eines durch Kondensationsreaktionen gebildeten organischen Käfigmoleküls **67**. Der Käfig ist der Kristallstruktur von **67** entnommen und als Stabmodell dargestellt (C: grau, H: weiß, O: rot, B: gelb). Zur Verdeutlichung des intrinsischen Volumens ist der Hohlraum mit einer gelben Kugel hervorgehoben.<sup>122</sup>

Bis zum Jahre 2009 wurden Käfige zu meist in der Absicht Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu studieren synthetisiert. Erst als Cooper, sowie Atwood und Mitarbeiter zum ersten Mal Gassorptionsmessungen von Käfigen durchführten,<sup>123</sup> wurde der wiss. Gemeinschaft das Potenzial der Käfige für die Gasspeicherung bewusst. Mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 3758\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  besitzt der von Mastalerz und Mitarbeitern synthetisierte Käfig **67** die bisher höchste gemessene Oberfläche.<sup>122</sup> Neben der Gasspeicherung ist es aufgrund ihrer Löslichkeit möglich, das poröse Material zu postfunktionalisieren,<sup>124</sup> Oberflächen von Säulen damit zu beschichten,<sup>125</sup> um eine stationäre Phase für die Trennung von organischen Molekülen zu erhalten oder auch gravimetrische Sensoren herzustellen.<sup>126</sup>

Diskrete organische Moleküle, deren Porosität im Material auf das Vorhandensein eines IMFVs im Molekül zurückzuführen ist, werden als organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität (Abk.: OMIMs) bezeichnet.<sup>117</sup> Entgegen den Käfigmolekülen können OMIMs in hohen Ausbeuten auch über irreversible Reaktionswege aufgebaut werden, was wiederum zu einer erhöhten Stabilität der Moleküle führt.

### 1.6.2.2 Organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität

2010 benannten McKeown und Mitarbeiter in einem Übersichtsartikel erstmals die diskreten, organischen Moleküle, die aufgrund ihres IMFVs im amorphen Zustand poröse Materialien ausbilden, als die sogenannten organischen Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität. Ihre Porosität im amorphen Zustand ist auf ein ineffizientes Packungsmuster im Material zurückzuführen. Wie bei den PIMs wird auch bei den OMIMs ein effizientes Packen durch konkave und sperrige Formen der Substituenten verhindert. Jiao et al. zeigten für zwei- und dreidimensionale Modelle, dass die maximale Packungsdichte bei Erhöhung der konkaven Flächen absinkt.<sup>127</sup> Die ersten OMIMs, deren Porosität durch Gassorptionsmessungen bestätigt wurden, sind die von MacLachlan und Mitarbeitern veröffentlichten Nickelsalphen **68** und **69** (Abbildung 1.16).<sup>128</sup> Als sperrige Substituenten wurden *tert*-Butylgruppen bzw. Triptycenylen-Endgruppen eingeführt. Das IMFV bestimmten MacLachlan und Mitarbeiter durch die Subtraktion der Volumina der Kalottenmodelle von den jeweiligen Volumina ihrer Grenzflächenprismen.<sup>128</sup> Trotz des höheren IMFVs von OMIM **69**, besitzt es eine geringere spezifische Oberfläche, was eventuell an einer größeren Interpenetration der Triptycenylen-Endgruppen in das IMFV von benachbarten Molekülen liegt. Anhand weiterer Vergleiche zwischen IMFVs und experimentell bestimmten spezifischen Oberflächen stellten sie fest, dass das IMFV nur als grobe Richtlinie für die Vorhersage von Trends der spezifischen Oberflächen geeignet ist.<sup>128</sup> Als Grundbaustein wurde für beide Moleküle Triptycenen verwendet, das sich durch seine  $D_{3h}$ -Symmetrie besonders zum Aufbau supramolekularer Strukturen eignet.<sup>129</sup> Durch das  $\pi$ -System, an den Triptycenenarmen, entsteht die nötige Rigidität der Moleküle, die zur Porosität der beiden Materialien von OMIM **69** und **69** führt. Stickstoffsorptionsmessungen ergaben experimentell bestimmte Oberflächen von  $SO_{BET} = 499$  und  $403 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für **68** und **69**. Da Metallzentren bekannt dafür sind, Wasserstoff zu adsorbieren,<sup>128</sup> führten MacLachlan und Mitarbeiter an den Nickelsalphen-Komplexen **68** und **69** auch Wasserstoffsorptionsmessungen durch.<sup>128</sup>



**Abbildung 1.16:** OMIM-Strukturen, die zu Beginn dieser Arbeit bekannt waren und deren spezifische BET-Oberflächen mehr als  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  betragen.<sup>117, 128, 131</sup>

Mit  $V_{H_2} = 84.3$  und  $121.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1 bar und 77 K) für **68** und **69** sind die Werte ähnlich zur Kapazität mancher MOFs.<sup>130</sup>

McKeown und Mitarbeiter erwähnten in dem Übersichtsartikel von 2010 die experimentelle Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines weiteren OMIMs **70**, die bis zu  $SO_{\text{BET}} = 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  betragen sollte.<sup>117</sup> Die durch Stickstoffsorptionsmessungen bestimmte spezifische Oberfläche des OMIMs **70** wurde vier Jahre später mit  $SO_{\text{BET}} = 485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  angegeben.<sup>131</sup> Auch für OMIM **70** wurden Triptycenylen-Endgruppen als sperrige Einheiten gewählt und ein Biphenylderivat als Kernstruktur.

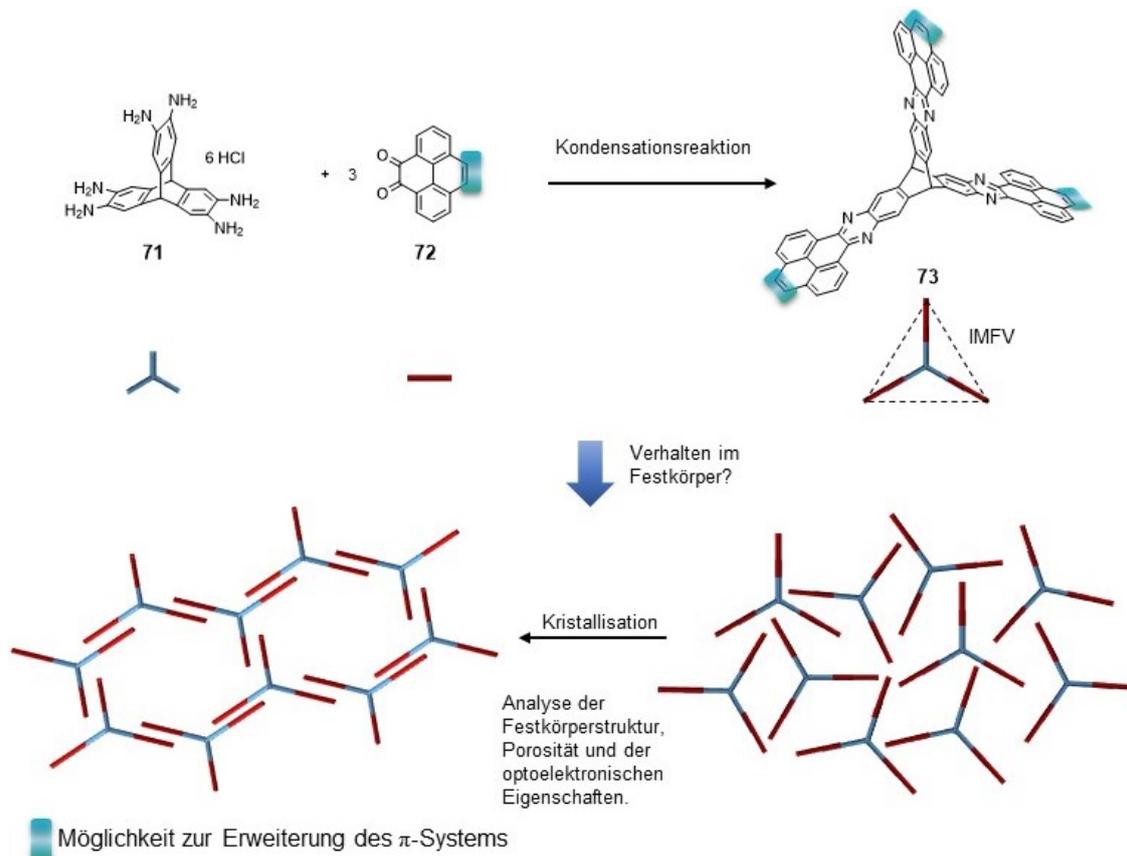
## 2 Aufgabenstellung

Da OMIM-Strukturen aus diskreten Molekülen aufgebaut sind, besitzen sie verschiedenste Vorteile. Zum einen lassen sie sich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln lösen, wodurch die Materialien wiederum ohne größeren Aufwand prozessiert werden können. Zum anderen können die Materialien komplett durch klassische Methoden wie NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die rigiden Strukturen, die zum Aufbau der OMIMs nötig sind, können durch die Verwendung aromatischer Substrukturen erhalten werden. Durch das erweiterte  $\pi$ -System in den Molekülen würden die OMIMs neben ihrer Porosität auch halbleitende Eigenschaften erhalten. Alle diese verschiedenen Vorteile und Eigenschaften sollten nun in dieser Arbeit in einem Material vereint werden. Das heißt, die neu synthetisierten Moleküle sollten löslich und einfach prozessierbar sein, im amorphen Zustand ein poröses Material ausbilden sowie halbleitende Eigenschaften besitzen. Das Ergebnis sollte ein Material sein, das durch die Kombination der Eigenschaften vielseitig einsetzbar ist, z. B. in der Gasspeicherung oder als Leitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren (Abk.: OFETs). Zugleich sollte es durch die Kombination von Porosität und optoelektronischen Eigenschaften in einem Material möglich sein, Eigenschaften bestehender Systeme, wie z. B. die Sensitivität von Fluoreszenzsensoren zu verbessern. Aufgrund der halbleitenden Eigenschaften des Materials, wäre auch eine Verwendung in Sensoren, die auf OFETs basieren, denkbar.<sup>132</sup>

Da sich in unserer Arbeitsgruppe Triptycen als Baustein für poröse Materialien bewährt hat, ist es naheliegend, ebenfalls auf Triptycen bzw. dessen Hexaammoniumsalz **71** als Grundbaustein zurückzugreifen. Da Pyren aufgrund seiner Kreuzkonjugation gegenüber Oxidationen stabil ist, sollten seine Derivate zur Ausbildung des erweiterten  $\pi$ -Systems genutzt werden. Die Reaktion zwischen dem Triptycen- und dem Pyren-Derivat sollte ein durchgehend konjugiertes System ergeben, was z. B. durch die Bildung eines Pyrazinringes gewährleistet ist. Aufgrund dessen sollten *ortho*-Diamin- bzw. *ortho*-Chinongruppen in Kondensationsreaktionen miteinander umgesetzt werden (Abbildung 2.1).

Neben der Einführung von weiteren sperrigen Gruppen, wie *tert*-Butyl und Triptycenylen-Endgruppen, sollte die Struktur auch mit elektronenziehenden bzw. elektronenschiebenden Gruppen substituiert werden, um den Einfluss der Substituenten auf die Porosität und die optoelektronischen Eigenschaften untersuchen zu können. Die Porosität soll über Gassorptionmessungen und die optoelektronischen Eigenschaften spektroskopisch sowie über Cyclovoltammetrie analysiert werden. Poröses Material, das in der organischen Elektronik eingesetzt wird, ist bisher nur für Netzwerk-

materialien wie z. B. COFs beschrieben,<sup>133</sup> deren Prozessierbarkeit jedoch mit einem höheren Aufwand verbunden ist. Die Herstellung erster Dünnschichten der neuen Verbindungen durch Rotationsbeschichtung aus einer Lösung soll zunächst die einfache Handhabung demonstrieren und anschließend für erste Versuche bezüglich ihrer Sensorwirksamkeit dienen.



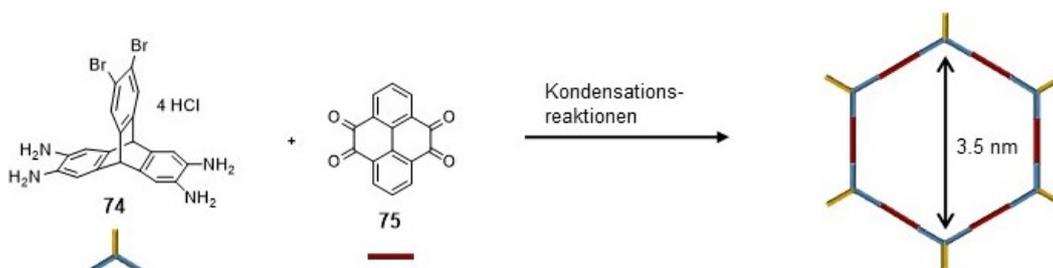
**Abbildung 2.1:** Schematische zweidimensionale Darstellung der Synthese einer OMIM-Verbindung **73**, sowie zwei mögliche Anordnungen des Zielmoleküls im Festkörper.

Arbeiten von Swager und Mitarbeitern zeigten bereits, dass durch das Einführen von Pentiptycenen in das Polymergerüst, die Löslichkeit der Polymere in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln stark erhöht werden kann.<sup>134</sup> Diese Löslichkeit entsteht z. B. durch sperrige Triptycenylen-Einheiten, die intramolekulare Wechselwirkungen der Polymere minimieren, indem sie ein effizientes Packen der Moleküle verhindern. Ein weiteres Ziel war es, dieses Prinzip auf längere  $\pi$ -Systeme zu übertragen und dadurch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu verringern, was ebenfalls zu einer Löslichkeitserhöhung der Moleküle führen sollte.

Wegen der erweiterten  $\pi$ -Systeme in den neuen Molekülen ist davon auszugehen, dass verstärkt intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im Festkörper auftreten. Nähere Untersuchungen über die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungen könnten zudem aufschlussreiche Informationen bezüglich der optoelektronischen und halbleitenden Eigenschaften liefern. Aus diesen Gründen liegt ein Fokus der Arbeit auf dem

Züchten von Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 2.1). Bezüglich der OMIMs würden Kristallstrukturen wertvolle Informationen zur Porenstruktur des geordneten Materials und dessen Stabilität liefern. Die erwarteten intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungen sollten idealerweise zur Ausbildung einer porösen Bienenwabenstruktur (Abbildung 2.1) führen, die im Idealfall nach der Lösungsmittelentfernung nicht kollabiert.

Aufgrund der konkaven bzw. konvexen Form der  $\pi$ -Flächen in gürtelartigen Makrozyklen und der damit verbundenen von den planaren  $\pi$ -Systemen abweichenden  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen ist ihre Synthese von besonderem Interesse.<sup>135</sup> Die  $120^\circ$  Winkel zwischen den Triptycenarmen und die Rigidität des Triptycens prädestinieren es, als Baustein für die Synthese gürtelartiger Makrozyklen. Ein auf Iptycenenbasis gürtelartiger Makrozyklus wurde bereits von Lou et al. realisiert.<sup>136</sup> Auch MacLachlan und Mitarbeiter schlugen schon einen Makrozyklus auf Triptycenenbasis vor, dessen Synthese jedoch bis dato noch nicht umgesetzt wurde.<sup>137</sup> Während der Diplomarbeit wurde bereits die Synthese eines  $C_{2v}$ -symmetrischen Bausteins **74** entwickelt, der sich für die Herstellung eines gürtelartigen Makrozyklus eignet (Abbildung 2.2).<sup>138</sup> Da sich durch zusätzliche lineare Verknüpfungsmoleküle der Durchmesser des Zyklus vergrößern lässt, sollte Tetraammoniumtriptycenen **74** wiederum mit Pyren-tetraketon-Derivaten kondensiert werden. Durch die irreversible Reaktionsführung sollte ein stabiler Makrozyklus mit einem gemessenen Durchmesser von  $d = 3.5$  nm entstehen (Abbildung 2.2).



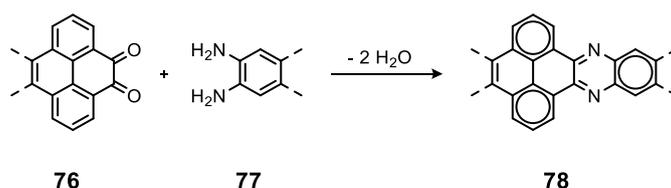
**Abbildung 2.2:** Vereinfachte Darstellung der Synthese eines Makrozyklus ausgehend von Tetraammoniumtriptycenen **74** und Tetraketopyren **75**.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Tris(chinoxalinophenanthrophenazin)-Derivate

#### 3.1.1 Einleitende Bemerkungen

Die Verwendung von Pyren zur Verlängerung der Triptycenarme hat neben seiner Rigidität den Vorteil, dass durch die Kreuzkonjugation das aromatische System stabilisiert wird.<sup>139</sup> Die Kondensationsreaktion eines Diketopyrens **76** und einem *ortho*-Diamin-Derivats **77** führt zu einem Pyren-fusionierten Pyrazaacen (Abk.: PFP) **78** mit erweitertem  $\pi$ -System, das die Edukte über eine Pyrazineinheit miteinander verknüpft (Schema 3.1). Da sich in dieser Reaktion ein neues aromatisches System ausbildet, ist die Reaktionsführung unter gewöhnlichen synthetischen Bedingungen nicht reversibel. Die, in dem Gerüst enthaltenen, elektronenziehenden Stickstoffsubstituenten tragen ebenfalls zur Stabilisierung des Moleküls bei.

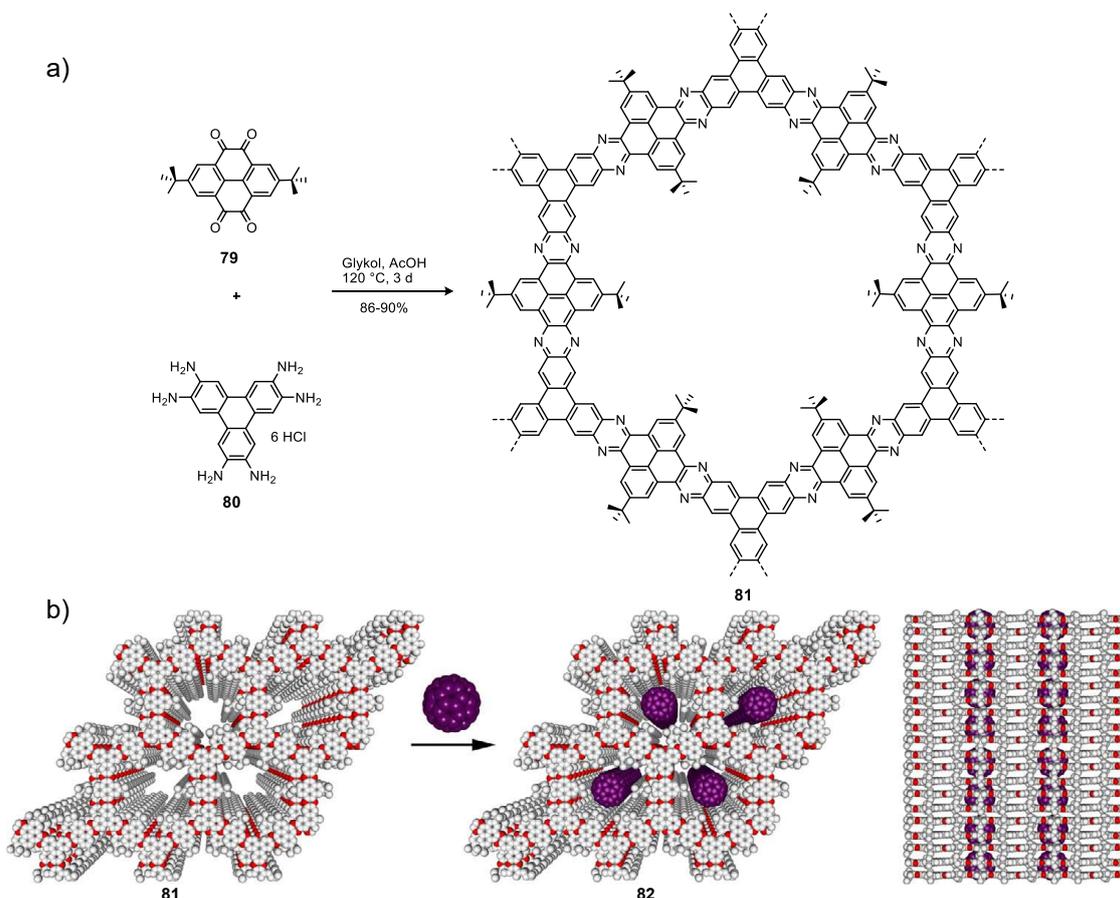


**Schema 3.1:** Zweifache Kondensationsreaktion zu einer Pyren-fusionierten Pyrazaacen Verbindung **78**.

Verschiedene Beispiele aus der Literatur demonstrieren eindrucksvoll an planaren Chinoxalino-phenanthrophenazinen (engl.: quinoxalinophenanthrophenazines, Abk.: QPPs), dass durch die Länge des  $\pi$ -Systems,<sup>140</sup> der Anzahl an Stickstoffatomen im  $\pi$ -System<sup>141</sup> und der Anzahl an elektronenziehenden Substituenten,<sup>142,140b</sup> das Energieniveau des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, Abk.: LUMOs) abgesenkt werden kann. Systeme basierend auf diesen Strukturelementen sind dementsprechend potenzielle Kandidaten für Anwendungen in der organischen Elektronik.<sup>143</sup>

Zweidimensionale COFs können ebenfalls ein ausgedehntes  $\pi$ -System besitzen und sind aufgrund ihrer definierten Porengrößen sehr interessant für die Nutzung als Wirt-Gast-Systeme. So können die porösen Netzwerke mit einem Akzeptor- bzw. Donormolekül dotiert werden, um als Elektrendonor/-akzeptor System zu funktionieren. Ausgehend von dem Tetraketopyren **79** und dem  $C_3$ -symmetrischen Hexaaminotriphenylen **80** synthetisierten Jiang und Mitarbeiter ein COF **81** auf PFP-Basis (Abbildung 3.1a).<sup>144</sup> Das COF **81** wurde anschließend mit Fullerenen durch Sublimation

dotiert (Abbildung 3.1b). Dieses Donor-Akzeptor-System zeigte eine Photonen zu Strom-Umwandlung von 0.9% und eine Lochmobilität von  $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , die durch zeitaufgelöste Blitzlicht-Photolyse-Mikrowellen-Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurde.<sup>144</sup>



**Abbildung 3.1:** a) Synthese eines durch Pyrazineinheiten verknüpften COFs **81**. b) Schematische Darstellung der Dotierung eines COFs **82** mit Fulleren durch Sublimation und dessen Seitenansicht. (C: weiß, N: rot, Fulleren: violett) Ausschnitt b) mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben aus Ref. 144.

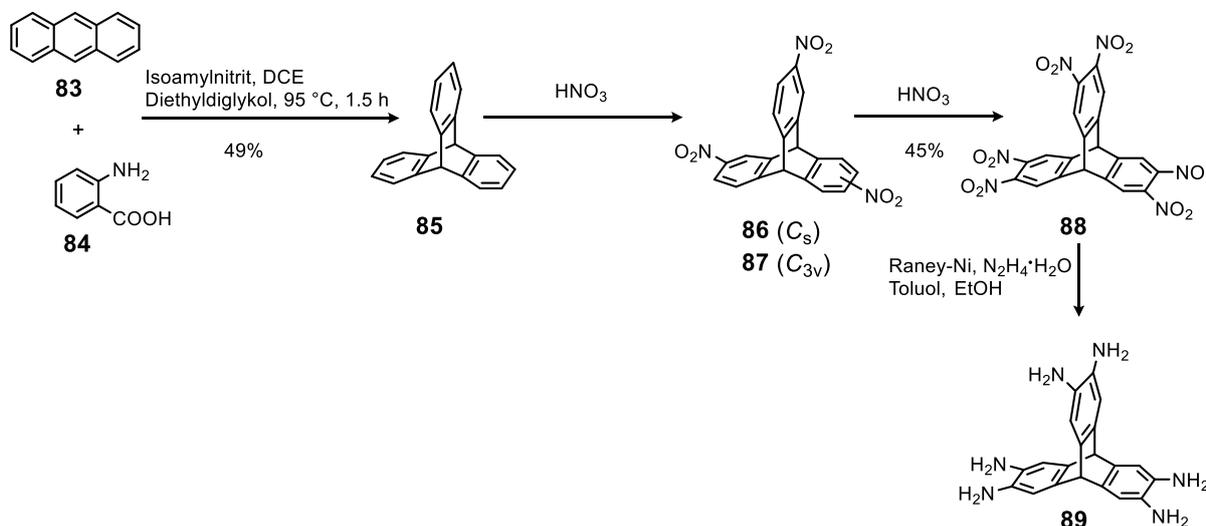
Da unser Ziel ebenfalls eine Kombination der Porosität mit den optoelektronischen Eigenschaften des Materials ist, werden in den folgenden Kapiteln, neben der Porosität, auch jeweils die optoelektronischen Eigenschaften der synthetisierten Moleküle näher analysiert. Für diskrete organische Moleküle wurde die Kombination aus Porosität und optoelektronischen Eigenschaften bis dato noch nicht beschrieben.

### 3.1.2 Synthese der *ortho*-Diamino-funktionalisierten Derivate

#### 3.1.2.1 Synthese des Hexaaminotriptycens als Grundbaustein der OMIMs

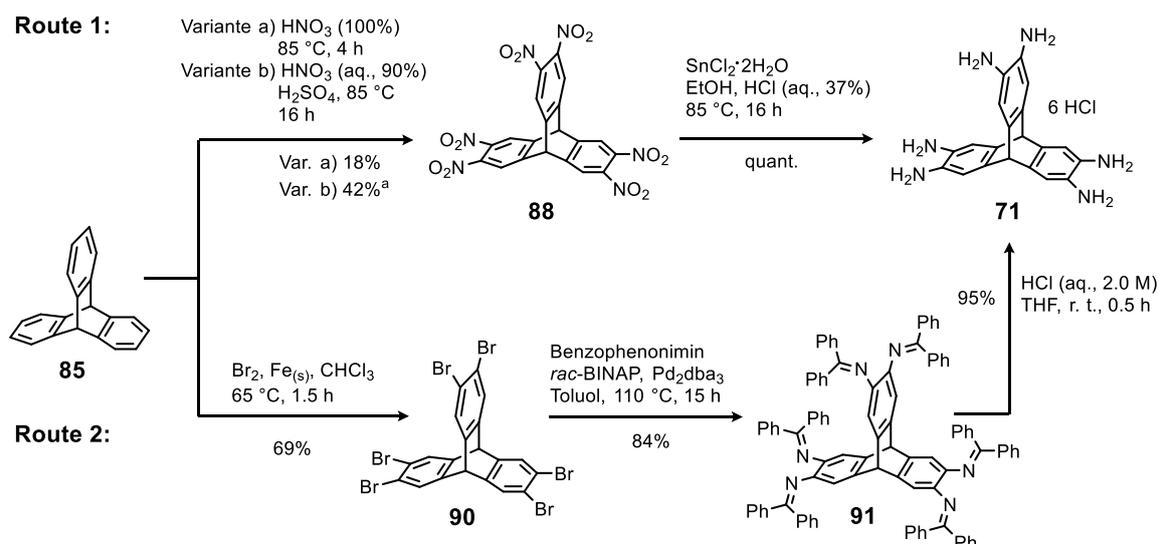
Als Grundbaustein für die OMIM-Synthese dient das Hexaaminotriptycens **89**. Schon 1976 wurde von Shalaev et al. die erste Synthese von Hexaaminotriptycens **89** veröffentlicht (Schema 3.2).<sup>145</sup> Das nach Logullo und Friedman<sup>146</sup> synthetisierte Triptycens **85** wurde hierfür zunächst dreifach nitriert und das isolierte Isomergemisch **86/87** weiter zum Hexanitrotriptycens **88** nitriert. Bei dieser

Nitrierung entstehen neben **88**, weitere Nebenprodukte mit Nitrosubstituenten in  $\alpha$ -Position. Da sich jedoch die Abtrennung der Nebenprodukte von **88** als sehr schwierig erwies,<sup>147</sup> und das freie Hexaaminotriptycen **89** nicht an Luft gelagert werden kann, wurden weitere Syntheserouten entwickelt, um das Hexaaminotriptycen **89** besser zugänglich zu machen.



**Schema 3.2:** Synthese des Hexaaminotriptycens **89** nach Shalaev et al.<sup>145</sup>

Für die Synthese des Hexaammoniumtriptycensalzes **71** wurden in den letzten Jahren die unterschiedlichsten Syntheserouten entwickelt.<sup>148</sup> 2011 wurde von Mastalerz et al. die in Schema 3.3 (Variante a) gezeigte äußerst effektive Syntheseroute<sup>148a</sup> über zwei Reaktionsschritte ausgehend vom Triptycen **85** veröffentlicht. Mittels rauchender Salpetersäure wurde das Triptycen **85** sechsfach in  $\beta$ -Position in Ausbeuten von 18% nitriert, um Hexanitrotriptycen **88** zu erhalten, das anschließend quantitativ zum stabilen Hexaammoniumtriptycen **71** reduziert wurde. Ein Jahr später veröffentlichte El-Kaderi und Mitarbeiter eine weitere Syntheseroute<sup>148b</sup> (Schema 3.3, Route 2), die bessere Gesamtausbeuten liefert, jedoch einen Reaktionsschritt mehr benötigt und im letzten Reaktionsschritt eine Atomeffizienz von nur 39% besitzt. Ausgehend vom Triptycen **85** wurde zunächst eine sechsfache Bromierung zum Hexabromotriptycen **90** in 69% Ausbeute durchgeführt. Über eine Buchwald-Hartwig-Reaktion wurde mit einer Ausbeute von 84% die Iminfunktion eingeführt und das Hexaminotriptycen **91** erhalten. Die Hydrolyse des Imins **91** ergab anschließend das Hexaammoniumtriptycen **71** in einer Ausbeute von 95%. MacLachlan und Mitarbeiter veröffentlichten vor kurzem eine Nitrierungsvariante (Variante b), die das Hexanitrotriptycen **88** in einer Ausbeute von 42% liefert.<sup>148c</sup> Wobei dieser Wert kritisch zu betrachten ist, da die Ausbeute von 42% nur erreicht werden konnte, da man im Gegensatz zur Variante a von Mastalerz und Mitarbeiter auf eine vollständige Aufreinigung des Produktes verzichtet hat. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes **88** abgeschätzte Ausbeute für Variante a liegt mit 38%<sup>148a</sup> ebenfalls in dieser Größenordnung.

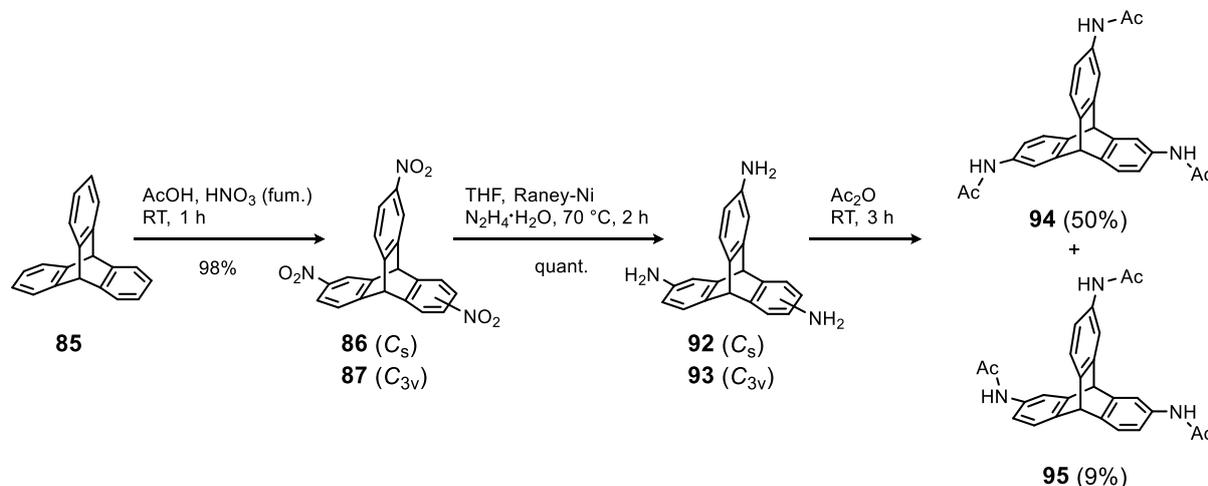


**Schema 3.3:** Literaturbekannte Syntheserouten für das Hexaammoniumtriptycens **71**;<sup>148</sup> a) noch verunreinigt.

Schon 2006 zeigten MacLachlan und Mitarbeiter eine fünfstufige Synthese des Hexaaminotriptycens **89**.<sup>149</sup> Hierbei wurde anstatt wie in Schema 3.2 gezeigt, das Isomerengemisch **86/87** weiter zu Hexanitrotriptycens **88** zu nitrieren, die Nitrosubstituenten mit Raney-Nickel und Hydrazin-Monohydrat zum Triaminotriptycens-Isomerengemisch **92/93** reduziert (Schema 3.4). Auf dieser Stufe ist nach J. H. Chong eine chromatographische Aufreinigung einfacher durchzuführen, als für die Nitrierungsprodukte **86/87** oder des Hexaaminotriptycens **89**.<sup>147</sup> Im gleichen Jahr zeigten Chen und Zhang, dass durch eine Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Reaktionszeit die dreifache Nitrierung zum Isomerengemisch **86/87** in höheren Ausbeuten durchgeführt werden kann.<sup>150</sup> M. Schneider konnte im Zuge seiner Doktorarbeit im Arbeitskreis Mastalerz die dreifache Nitrierung des Triptycens **85** in Bezug auf Reaktionszeit (1 h) und Ausbeute (98%) erneut verbessern (Schema 3.4).<sup>151</sup>

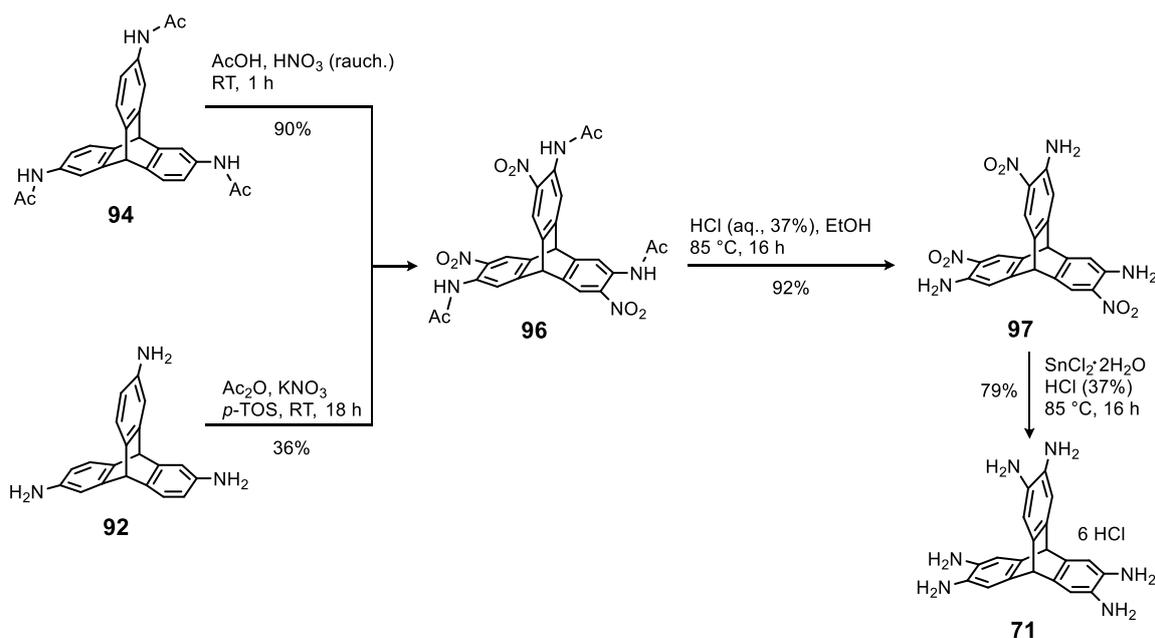
Da das  $C_{3v}$ -symmetrische Triaminotriptycens **93** einen wichtigen Baustein für die in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten organischen Iminkäfigmoleküle darstellt, wäre eine einfache Trennung der Isomere **92/93** im großen Maßstab und ohne Säulenchromatographie von großem Vorteil. Durch die statistisch kontrollierte Nitrierung entsteht ein Verhältnis des Isomerengemisches von 1:3 (**87:86**). Da die als Amid geschützten Amine **94** und **95** isoliert und nicht wie von MacLachlan et al. in einer Eintopfreaktion weiter nitriert wurden,<sup>149</sup> fiel auf, dass durch eine bestimmte Aufarbeitungsweise der Reaktion eine Anreicherung bzw. Trennung der Konstitutionsisomere **94/95** möglich ist: Setzt man das Gemisch der Triamine **92/93** mit Essigsäureanhydrid um, so können 2/3 des entstandenen Triamidotriptycens **94** als weißer Feststoff abfiltriert werden. In der Mutterlauge bleibt das Isomerengemisch **94/95** mit einem Verhältnis von 1:1 zurück. Im Zuge der Bachelorarbeit

von T. Lohr konnte gezeigt werden,<sup>152</sup> dass durch Neutralisation der Mutterlauge und anschließendes Erhitzen des Feststoffes in Ethylacetat eine vollständige Abtrennung des  $C_{3v}$ -symmetrischen Triamidotriptycens **95** erreicht werden kann.



**Schema 3.4:** Synthese und Auftrennung der Amidotriptycenisomere **94** und **95**.

Da bei der Herstellung des für die Käfigsynthese genutzten  $C_{3v}$ -symmetrischen Triaminotriptycens **93** jeweils die dreifache Menge an  $C_s$ -symmetrischen Triamino-**92** bzw. Triamidotriptycens **94** entsteht, wurde in dieser Arbeit das Hexaammoniumtriptycens **71** hauptsächlich ausgehend von diesen beiden Isomeren **92**, **94** analog der Syntheseroute von MacLachlan und Mitarbeitern, unter optimierten Bedingungen, synthetisiert.<sup>149</sup> Das abgetrennte Triamidotriptycens **94** kann anschließend mittels rauchender Salpetersäure in einer Ausbeute von 90% zum Trinitrotriamidotriptycens **96** umgesetzt werden (Schema 3.5). Wurde das  $C_{3v}$ -symmetrische Isomer **93** schon vorher durch Säulenchromatographie abgetrennt, so kann ausgehend von dem Triaminotriptycens **92** die Aminfunktion in situ geschützt und das Triptycens mittels Kaliumnitrat in einer Ausbeute von 36% nitriert werden. Aufgrund schlechter Erfahrungswerte in unserer Arbeitsgruppe erfolgte die Entschützung von Triamidotrinitrotriptycens **96** entgegen der Literaturvorschrift<sup>149</sup> nicht im basischen, sondern im sauren Milieu mit einer Ausbeute von 92%. Das Trinitrotriaminotriptycens **97** kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung analog der Synthese von Hexanitrotriptycens **97** nach Mastalerz et al.<sup>148a</sup> reduziert werden und liefert Hexaammoniumtriptycens **71** in Ausbeuten von 79% (Schema 3.5).



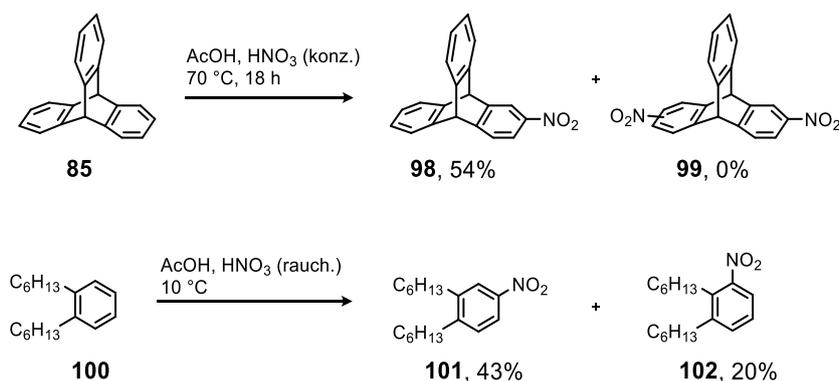
**Schema 3.5:** Syntheseroute zum Hexaammoniumtriptycensalz **71**.

Neben dem Hexaammoniumtriptycen **71** als Grundbaustein wurden für die OMIM-Synthese weitere *ortho*-Diamino-funktionalisierte Derivate synthetisiert, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

### 3.1.2.2 Synthese weiterer *ortho*-Diaminderivate für den OMIM-Aufbau

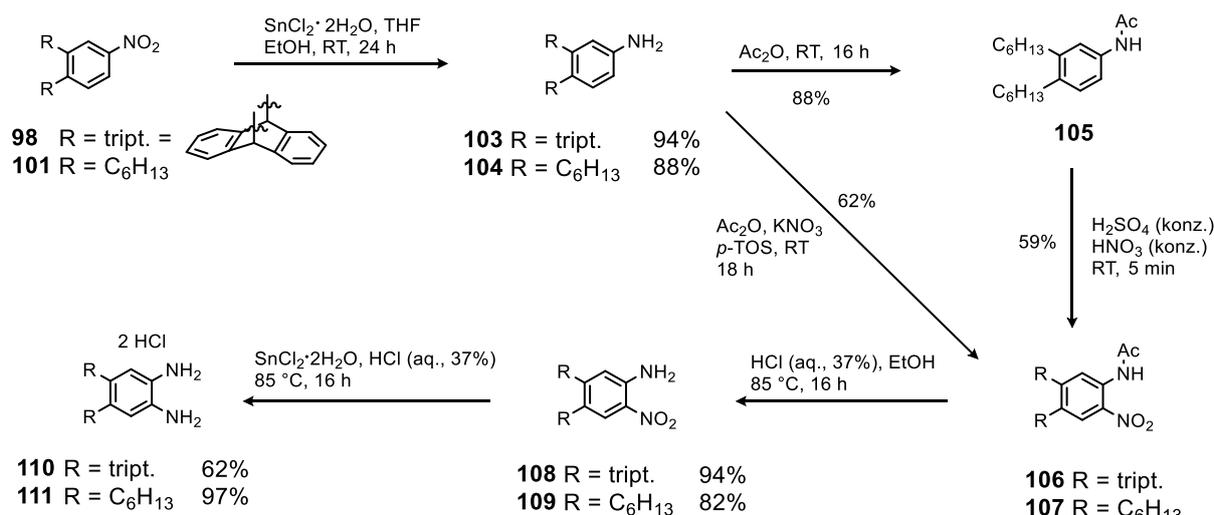
Im Vergleich zur dreifachen Nitrierung von Triptycens **85** zu **86/87** ist bei dessen Mononitrierung mit geringeren Ausbeuten zu rechnen, da bei einer zu langen Reaktionszeit auch das zweifach nitrierte Triptycens **99** als Nebenprodukt entsteht (Schema 3.6). Die Nitrierung des Triptycens **85** erfolgt nach einer Vorschrift von MacLachlan und Mitarbeitern<sup>149, 137</sup> und liefert Ausbeuten von 54% (Schema 3.6). Auch der äquimolare Einsatz von Kaliumnitrat zur Nitrierung führt zur Bildung des Dinitrotriptycens **99**.<sup>137</sup> Durch Säulenchromatographie können jedoch 29% des Edukts **85** wiedergewonnen und erneut umgesetzt werden. Eine Nitrierung in  $\alpha$ -Position wird aufgrund des „Fused Ortho“-Effektes nicht beobachtet.<sup>153</sup> Diese Syntheseroute ist dennoch der Synthese von Nitrotriptycens **98** über eine Diels-Alder-Reaktion von Anthracen **83** mit 4-Nitroanthranilsäure zu bevorzugen, da hierbei nach Paget et al. nur eine Ausbeute von 6% erzielt wurde.<sup>154</sup>

Die Nitrierung von Dihexylbenzol **100** erfolgt, analog der Nitrierung von Diethylbenzol,<sup>155</sup> durch Zugabe von rauchender Salpetersäure in 43% Ausbeute (Schema 3.6). Neben dem 3,4-Dihexylnitrobenzol **101** erhält man, zudem nach säulenchromatographischer Auftrennung, das in  $\alpha$ -Position nitrierte Dihexylbenzol **102** in 20% Ausbeute als Nebenprodukt.



**Schema 3.6:** Mononitrierungen von Triptycenen **85**, bzw. *ortho*-Dihexylbenzol **100**.

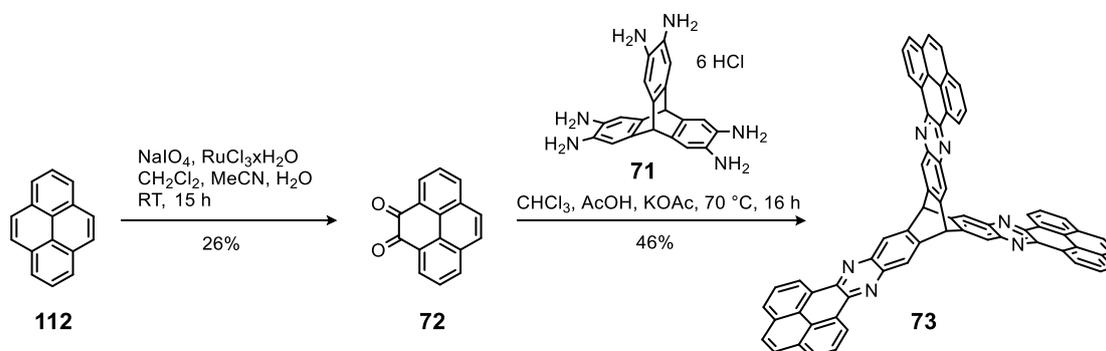
Ausgehend von den Mononitroprodukten **98** und **101** wurde, wie für die Synthese des Hexaammoniumtriptycens **71**, eine sequenzielle Nitrierungs-, Reduktions-Syntheseroute gewählt (Schema 3.7). Für die anschließende Reduktion der Nitrogruppen wird Zinn(II)chlorid-Dihydrat verwendet, was Ausbeuten von 94% bzw. 88% für die Amine **103** und **104** liefert. Das Schützen der Aminofunktion des Triptycens **103** und die Nitrierung in *ortho*-Position zur Amidfunktion erfolgt nach der Vorschrift von MacLachlan und Mitarbeitern<sup>149</sup> in Essigsäureanhydrid mittels Kaliumnitrat und ergab **106** in einer Ausbeute von 62%. Das Dihexylphenylamid **105** wird zunächst in 88% Ausbeute isoliert und weiter mittels Nitriersäure zu **107** nitriert. Beide Amide **106** und **107** werden anschließend sauer durch Zugabe konzentrierter Salzsäure gespalten und werden in 94% bzw. 82% Ausbeute erhalten. Die Reduktion zum Diammoniumbenzol **111** und -triptycenen **110** wurde in konzentrierter Salzsäure mit Zinn(II)chlorid Dihydrat durchgeführt und die Diammoniumdichloridsalze **110** und **111** in 62% und 97% Ausbeute isoliert.



**Schema 3.7:** Sequenzielle Nitrierungs- und Reduktionssyntheseroute zu den Diammoniumverbindungen **110,111**.

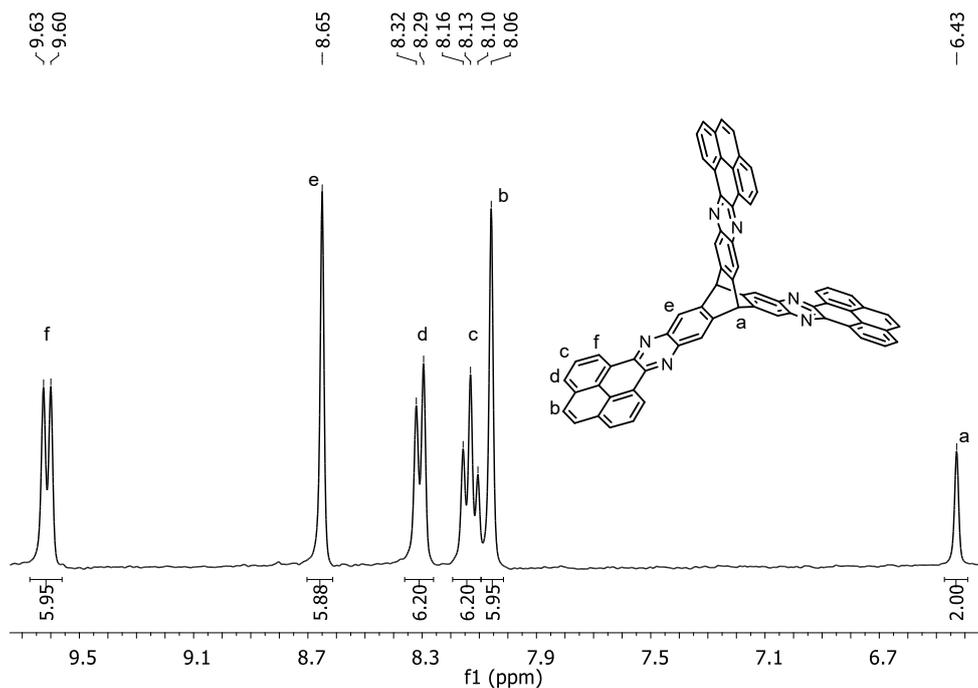
### 3.1.3 Das Tris(phenanthrophenazin) als vielversprechende Modellverbindung

Für die Synthese eines kleinen OMIMs, dem Tris(phenanthrophenazin) (Abk.: TPP) **73**, wurde zunächst das unsubstituierte *ortho*-Chinon **72** nach einer Vorschrift von Harris und Mitarbeitern synthetisiert (Schema 3.8).<sup>156</sup> Pyren **112** wurde mittels Natriummetaperiodat und Ruthenium(III)chlorid zu **72** in Ausbeuten von 26% oxidiert. Mit einem Überschuss von 4.5 Äquivalenten des oxidierten Pyrens **72** wurde anschließend das Hexaammoniumtripytycen **71** umgesetzt. Die Kondensationsreaktion kann in Ausbeuten von 46% durchgeführt werden. Die Aufreinigung des Rohproduktes **73** wurde über Soxhletextraktion mit Methanol, Ethylacetat und Dichlormethan vollzogen und das Endprodukt durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.



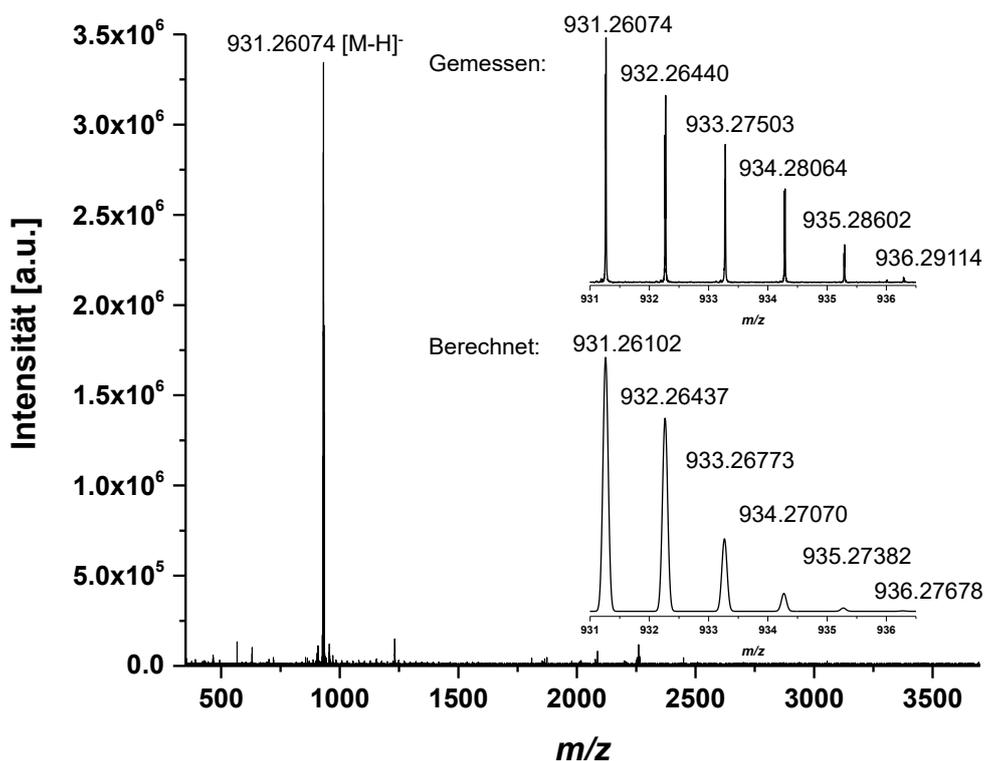
**Schema 3.8:** Synthese des Tris(phenanthrophenazins) **73** ausgehend von Pyren **112**.

Aufgrund fehlender löslichkeitsvermittelnder Substituenten am TPP **73**, ist es nötig, das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in deuteriertem Tetrachlorethan (Abk.: TCE) aufzunehmen (Abbildung 3.2). Die *D*<sub>3h</sub>-Symmetrie des Moleküls **73** bewirkt, dass die Protonen, an der gleichen Position jedes Triptycenarms, die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Das Signal der Protonen am Brückenkopf des Triptycens (a) besitzt eine chemische Verschiebung von  $\delta = 6.43$  ppm und erscheint als Singulett. Mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 8.06$  ppm und einem Integral von 6 sind die Protonen (b) an 4- und 5-Position des Pyrens zu erkennen. Die Protonen an der Pyreneinheit koppeln miteinander und erscheinen als Triplett (c) bei  $\delta = 8.13$  ppm ( $^3J = 7.7$  Hz) und als zwei Dubletts bei  $\delta = 8.31$  (d) und 9.62 (f) ppm ( $^3J = 7.7$  Hz). Die Tieffeldverschiebung des Dubletts der Protonen (f) wird durch die elektronenziehende Wirkung der benachbarten Pyrazineinheit im aromatischen Gerüst verursacht. Eine geringere Tieffeldverschiebung erfährt jedoch das Singulett der Protonen (e) am Triptycen mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 8.65$  ppm.



**Abbildung 3.2:** Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 299 K) von TPP 73.

Das hochaufgelöste Laser-Desorption-Ionisierungs-Massenspektrum (Abk.: LDI-MS) von TPP 73 besitzt ein Signal bei einem Masse- zu Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 931.26074$  (Abbildung 3.3). Da im negativen Modus gemessen wurde, entspricht das detektierte Signal der deprotonierten Form von TPP 73. Die Isotopenverteilung des hochaufgelösten Spektrums stimmt ebenfalls mit den berechneten Werten überein ( $\Delta m/z = 0.3$  ppm).

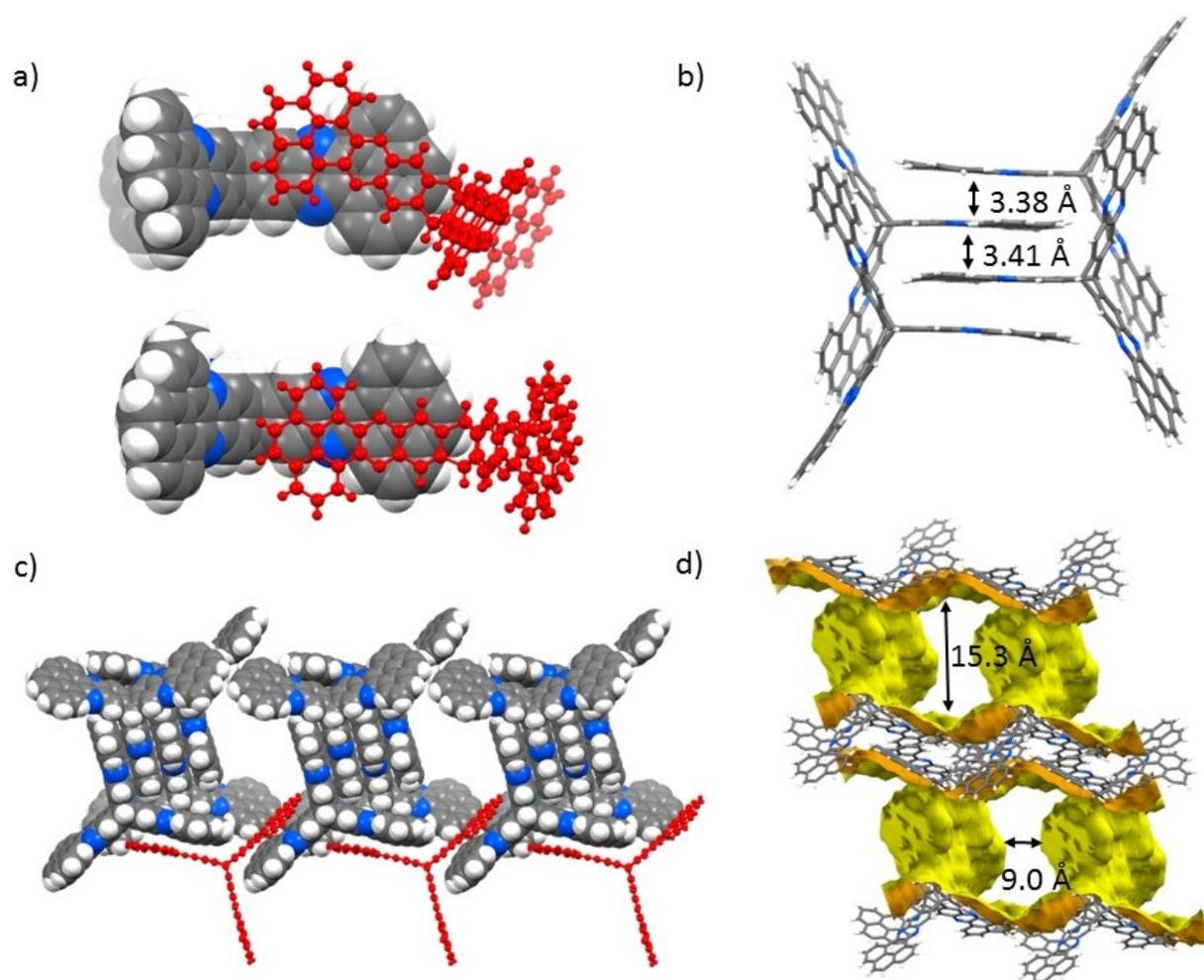


**Abbildung 3.3:** HR-LDI-Massenspektrum des TPPs **73**; Ausschnitt des HR-LDI-Massenspektrums (oben) und die berechnete Isotopenverteilung (unten) für **73**.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch das Erhitzen einer gesättigten TCE-Lösung von TPP **73** mit anschließendem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 16 Stunden erhalten werden. Neben zwei unabhängigen TPP-Molekülen **73** wurde in der asymmetrischen Einheit eine Restelektronendichte von 1569 Elektronen gefunden, was bis zu zehn Molekülen Tetrachlorethan entsprechen würde. Da die Lösungsmittelmoleküle nicht modelliert werden konnten, wurde die Restelektronendichte durch die SQUEEZE-Routinefunktion<sup>157</sup> in Platon entfernt. In der Kristallstruktur sind unterschiedliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>158</sup> wiederzufinden. In Abbildung 3.4a sind zwei  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungs-Motive gezeigt. In einem Motiv sind die  $\pi$ -Flächen in einem  $150^\circ$  Winkel zueinander angeordnet, wohingegen das Zweite eine parallele Anordnung der  $\pi$ -Flächen besitzt. Durch die nicht lineare Anordnung der  $\pi$ -Flächen ( $30^\circ$ ) ist es möglich, dass vier Moleküle **73**, trotz der sterisch anspruchsvollen Triptycenarme, über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen miteinander interagieren können (Abbildung 3.4b). Beide Motive sind in Abbildung 3.4b wiederzufinden und die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsabstände unterscheiden sich mit  $d = 3.38 \text{ \AA}$  und  $3.41 \text{ \AA}$  nur minimal. Diese Tetramere aus Abbildung 3.4b sind über ein weiteres Molekül **73** (Abbildung 3.4c, rot, Kugel-Stab-Modell) miteinander verknüpft und bilden so ein dreidimensionales Netzwerk aus (Abbildung 3.4d). Die Tetramere bilden die „Säulen“ eines porösen Netzwerkes aus. Entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen Kanäle, mit einer Höhe von  $h = 15.3 \text{ \AA}$  und einer Breite von  $b = 9.0 \text{ \AA}$ , in denen sich die nicht verfeinerbaren Tetrachlorethan-Moleküle befinden. Diese Kanäle

werden von orthogonal verlaufenden Kanälen gleicher Dimensionen gekreuzt (Abbildung 3.4d). Mit dem Programm CrystalExplorer<sup>159</sup> lässt sich aus einer Kristallstruktur die theoretische Oberfläche des Kristalls berechnen.

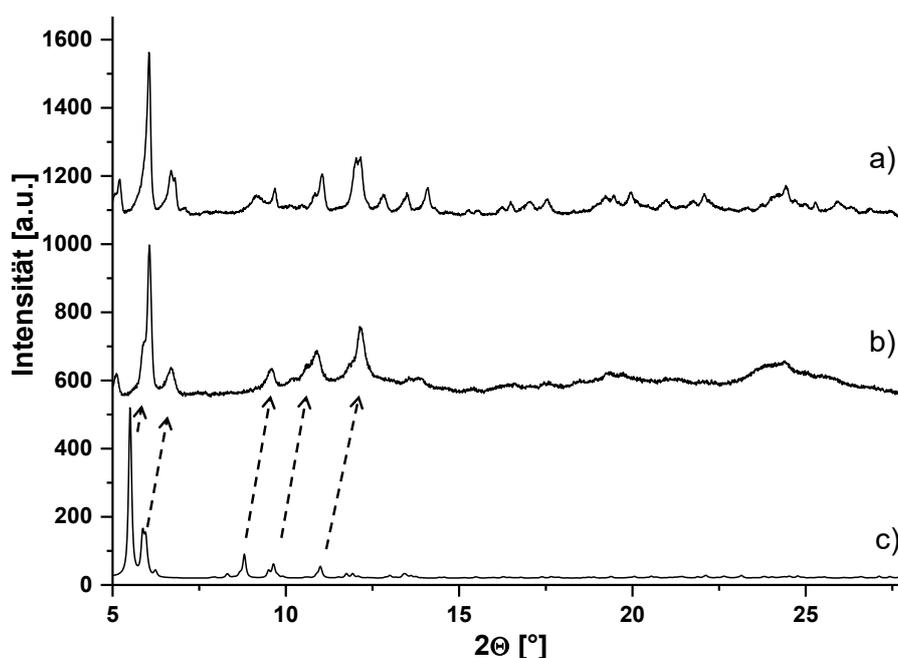
Die Methode mit der die Oberfläche bestimmt wird, basiert auf der *procrystal* Elektronendichte,<sup>160</sup> die nichts anderes ist als die Repräsentation der Elektronendichte, die bei der Lösung einer Röntgenkristallstruktur entsteht. Im Gegensatz zur Lösung der Kristallstruktur konzentriert man sich bei dieser Methode auf die Räume mit der niedrigsten Elektronendichte. Um die sphärischen Atomelektronendichten zu berechnen, werden die optimierten Hartree-Fock-Wellenfunktionen von Thakkar<sup>161</sup> et al. zusammen mit den kontrahierten Wasserstoffatom-Wellenfunktionen genutzt.<sup>160</sup> Die Ränder der Einheitszelle werden für die Berechnungen abgeschlossen, um ein definiertes Volumen vorliegen zu haben.



**Abbildung 3.4:** Kristallstruktur des TPP 73. a) Zwei verschiedene  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive zweier TPP Moleküle als Kugel-Stab- und Kalottenmodell; b)  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung von vier aufeinanderfolgenden Molekülen 73 als Stabmodell mit den kürzesten Abständen 3.38 Å und 3.41 Å; c) Packungsmotiv mit den Tetrameren als Kalottenmodell. Die Moleküle 73, die die Tetramere verbinden sind in als rote Kugel-Stab Modelle hervorgehoben; d) Packungsmotiv als Stabmodell gezeigt mit der Connolly Oberfläche für eine Probe mit 1.2 Å Radius. Innere Oberfläche: orange, Äußere Oberfläche: gelb. C: grau, H: weiß, N: blau.

Ein Vergleich mit Isoflächen aus *ab initio* Rechnungen zeigte, dass diese Methode akkuratere Werte liefert als z. B. Berechnung über das CPK-Modell oder die Connolly-Oberfläche.<sup>160</sup> Die Wahl des Isowertes bestimmt, welche Poren und Kanäle für die Bestimmung der Oberfläche noch beachtet werden sollen. Vergleiche mit experimentellen Daten legen die Verwendung eines Isowertes von 0.0003 nahe.<sup>160</sup> Die theoretische spezifische Oberfläche und das Porenvolumen von **73** wird mit dieser Methode auf  $SO_{\text{theo.}} = 2126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $V_{\text{theo.}} = 0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  geschätzt.

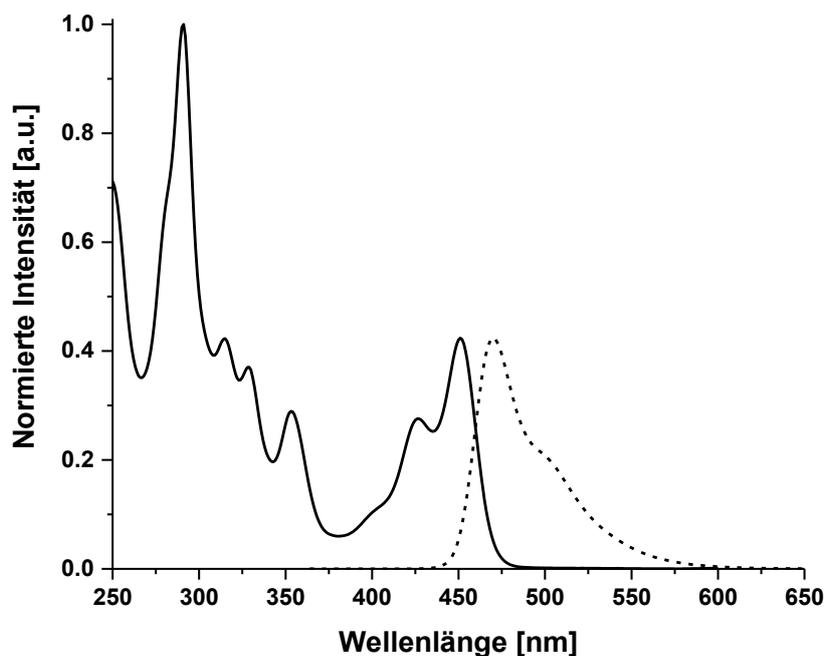
Die hohe theoretische Oberfläche der kristallinen Struktur motiviert zur Aktivierung der Kristalle für Gassorptionsmessungen und der experimentellen Bestimmung der Oberfläche. Aufgrund der starken intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den TPP-Molekülen im Kristall und der nicht beteiligten TCE-Moleküle am Packungsverhalten scheint eine Aktivierung der Oberfläche des Kristalls durch die Entfernung des Lösungsmittels möglich. Das höher siedende TCE wurde durch *n*-Pentan ersetzt, indem das TCE abpipettiert, ohne die Kristalle trocken laufen zu lassen, und anschließend *n*-Pentan hinzugegeben wurde.<sup>109</sup> Das *n*-Pentan wurde über eine Woche lang, zweimal täglich durch frisches ersetzt. Durch die Verwendung von *n*-Pentan ist die Entfernung des Lösungsmittels durch Evakuierung ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) bei Raumtemperatur möglich, was eine zusätzliche Beanspruchung des Kristallgitters durch Wärmezufuhr verhindert. Die Kristallinität des Materials bleibt nach der Lösungsmittelentfernung erhalten, was die Messung eines Röntgenpulverdiffraktogrammes bestätigt (Abbildung 3.5a). Vergleicht man das gemessene Diffraktogramm mit dem Pulverdiffraktogramm, welches aus der Einkristallstrukturanalyse von TPP **73** berechnet wurde (Abbildung 3.5c), so fällt auf, dass sich die Reflexe zu größeren  $2\theta$ -Winkeln hin verschieben.



**Abbildung 3.5:** a) PXR-D des aus TCE kristallisierten Materials von TPP **73** nach der Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch; b) aufgenommen direkt nach der Filtration der Kristalle; c) aus der Kristallstruktur berechnetes PXR-D von TPP **73**.

Die Verschiebung der Reflexe zu größeren  $2\theta$ -Winkeln spricht für eine kleinere Elementarzelle der lösungsmittelfreien Kristalle. Um auszuschließen, dass die Veränderung der Struktur durch den Lösungsmittelaustausch bzw. durch die komplette Entfernung des Lösungsmittels ausgelöst wird, wurde ein Diffraktogramm von einer Probe direkt nach dem Sammeln der Kristalle im Filter aufgenommen (Abbildung 3.5b). Die Reflexe dieser Messung stimmen jedoch mit den meisten Reflexen des zuvor aufgenommenen Diffraktogramms überein. Das durch Lösungsmittelaustausch mit *n*-Pentan aktivierte Material, das eine bis maximal fünfzehn Stunden bei  $1 \times 10^{-2}$  mbar bei Raumtemperatur evakuiert wurde, besitzt eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Eine Erwärmung des Materials auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  bei  $1 \times 10^{-2}$  mbar für 15 h zeigte keine Veränderung der Oberfläche. Das Material, das ohne Lösungsmittelaustausch aktiviert ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  mbar, 20 h) wurde, besitzt ebenfalls nur eine Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Aufgrund dieser Messungen ist davon auszugehen, dass die ursprüngliche Kristallstruktur kollabiert ist und sich ein dichter gepacktes Kristallsystem gebildet hat. Auch die spezifische Oberfläche des amorphen Materials von TPP **73** nach der Aktivierung ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  mbar, 20 h) ist mit  $S_{\text{BET}} = 28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sehr gering.

Es konnten bereits Beobachtungen gemacht werden, dass bei bestimmten Triptycenen-Derivaten, die z. B. stark polare Substituenten am Triptycenen<sup>162</sup> tragen oder ein größeres benzoides System enthalten,<sup>163</sup> eine Homokonjugation zwischen den einzelnen Triptycenenarmen auftritt. Nachgewiesen wurde dies z. B. durch Elektronenspinresonanz,<sup>164</sup> Circular dichroismus-<sup>163a,b</sup> oder auch UV-Spektroskopie.<sup>165</sup> UV/Vis-Spektren von TPP **73** könnten eventuell Hinweise liefern, ob eine transannulare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Phenanthrophenazin-Einheiten besteht. Das Absorptionsspektrum von TPP **73** ist klar strukturiert (Abbildung 3.6) und vergleichbar mit planaren strukturverwandten Phenanthrophenazinen.<sup>166</sup> Neben den breiten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen mit Maxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 291, 315, 329$  und  $353 \text{ nm}$  und den  $n$ - $\pi^*$ -Übergängen im langwelligen Bereich sind auch die Schwingungsübergänge der  $n$ - $\pi^*$ -Übergänge gut aufgelöst. Die 0-0, 0-1 und 0-2 Übergänge sind bei  $\lambda_{\text{max}} = 451, 427$  bzw.  $402 \text{ nm}$  zu erkennen.<sup>167</sup> Unabhängig von der Anregungswellenlänge ( $\lambda_{\text{ex}} = 451$  oder  $291 \text{ nm}$ ) liegt das Emissionsmaximum mit einer Stokes-Verschiebung von  $19 \text{ nm}$  ( $896 \text{ cm}^{-1}$ ) bei  $\lambda_{\text{em}} = 470 \text{ nm}$ . Eine Schulter ist bei  $\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$  zu finden. Die geringe Stokes-Verschiebung deutet auf eine geringe Strukturveränderung zwischen Grund- und angeregten Zustand hin.

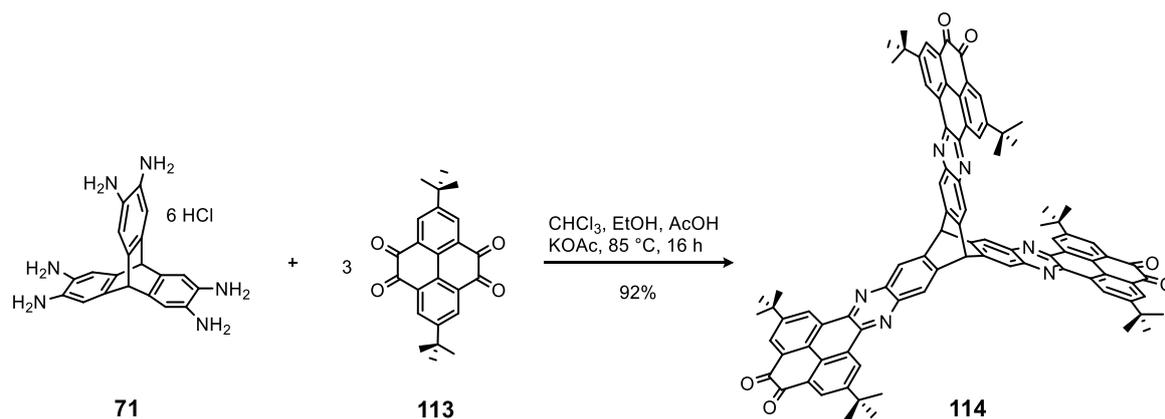


**Abbildung 3.6:** Normiertes UV/Vis-Absorptions- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelte Linie) von TPP 73 aufgenommen in Chloroform bei Raumtemperatur.

Weitere Untersuchungen bezüglich der elektronischen Eigenschaften durch Cyclovoltammetrie waren aufgrund der geringen Löslichkeit von TPP 73 nicht möglich. Um die Eigenschaften der auf Triptycenen basierenden OMIMs bezüglich der Löslichkeit und Porosität des Materials zu verbessern, müssen löslichkeitsvermittelnde Gruppen eingeführt sowie das IMFV erhöht werden. Die Synthese und die Eigenschaften dieser optimierten Verbindungen wird in den nächsten Kapiteln vorgestellt.

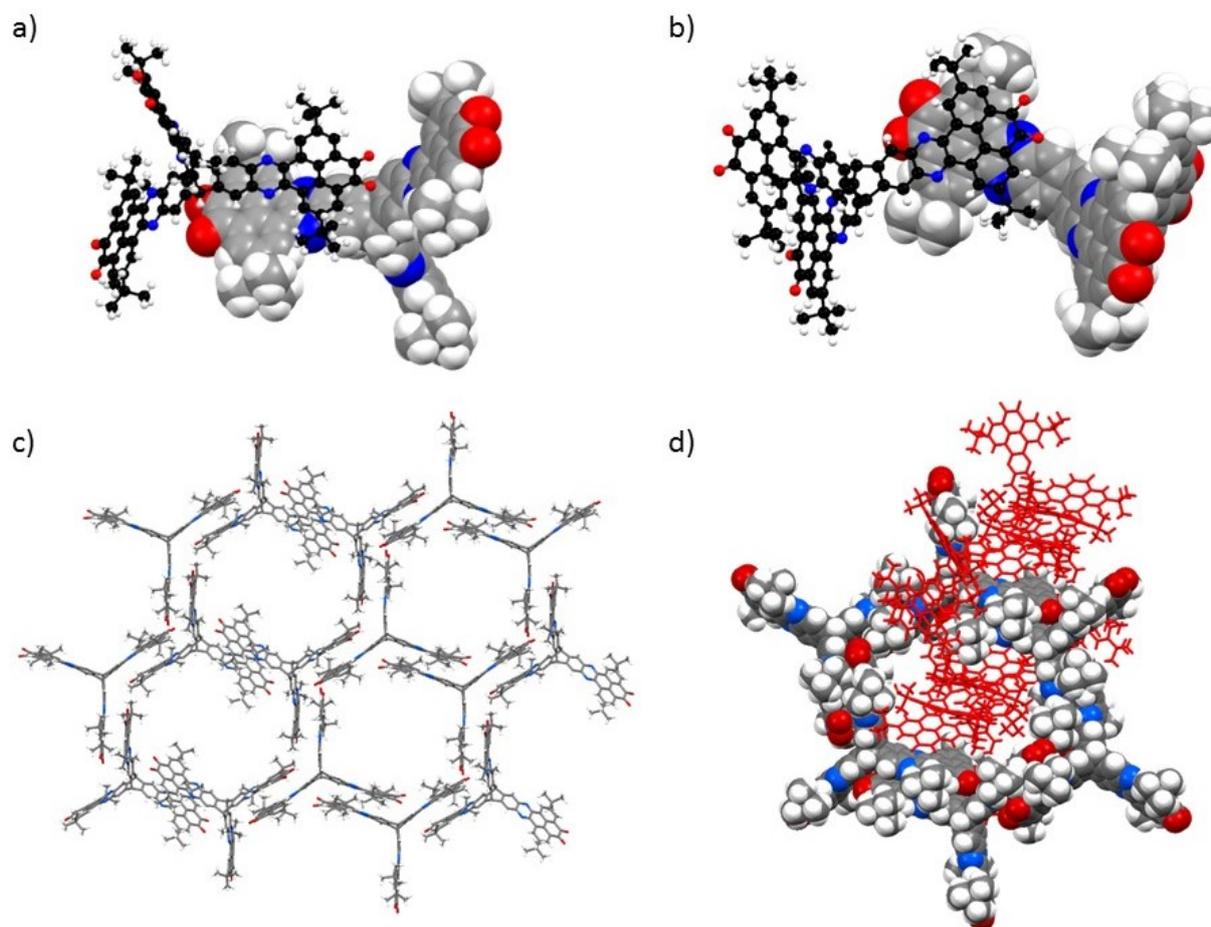
### 3.1.4 Herstellung des Hexaketon-Bausteins für die Synthese weiterer OMIM-Verbindungen

Um eine Verlängerung der Triptycenenarme zu verwirklichen, wurden an den Enden von TPP 73 funktionelle Gruppen in Form von *ortho*-Chinonfunktionen eingeführt. Das gelingt durch die Verwendung des Pyrentetraketons **113** (Schema 3.9). Da die Chinongruppen der Zwischen- und des Endproduktes weitere Kondensationsreaktionen mit verbleibenden *o*-Diaminfunktionen eingehen können, ist es nötig einen Überschuss an Pyrentetraketon **113** zu verwenden. Von Anfangs verwendeten 45 Äquivalenten (Abk.: Äq.) Tetraketon **113** konnte der Überschuss ohne Ausbeuteverluste auf 10 Äq. gesenkt werden. Der Überschuss an Edukt **113** kann durch Säulenchromatographie wiedergewonnen und ohne weitere Aufreinigung erneut umgesetzt werden. Der Hexaketonbaustein **114** wird in einer Ausbeute von 92% isoliert. Die Analyse der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie des Massenspektrums bestätigen die erfolgreiche Synthese von Hexaketon **114**.



**Schema 3.9:** Synthese des Hexaketonbausteins **114**.

Geeignete Kristalle des Hexaketonbausteins **114** für die Einkristallröntgenstrukturanalyse können durch Erhitzen und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur einer gesättigten *o*DCB-Lösung erhalten werden. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei unabhängige Moleküle **114** sowie dreizehn *o*DCB-Moleküle gefunden und verfeinert. Neben CH- $\pi$ -Wechselwirkungen können auch mehrere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsmotive<sup>158</sup> im Kristall gefunden werden. In Abbildung 3.7a ist eines der beiden  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive abgebildet. Zu erkennen ist, dass die Triptycencarme parallel zueinander angeordnet sind. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen beträgt  $d_{C-C} = 3.2 \text{ \AA}$ , was sehr gering ist, verglichen mit den strukturverwandten planaren Derivaten, deren Abstände zwischen  $d_{C-C} = 3.3$ <sup>168</sup> und  $3.4 \text{ \AA}$ <sup>140a</sup> liegen. Die  $\pi$ -Flächen sind entlang der  $C_3$ -symmetrischen Achse der Moleküle **114** um  $1.4 \text{ \AA}$  zueinander versetzt. Die stark elektronegative Pyrazineinheit des Moleküls ist hierbei über der Pyreneinheit des zweiten Moleküls lokalisiert. Bei dieser parallelen Anordnung liegen die *tert*-Butylsubstituenten in den freien Mulden des zweiten Moleküls, sodass die sterische Abstoßung durch die *tert*-Butylgruppen des zweiten Moleküls minimiert wird. Das zweite  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv (Abbildung 3.7b) besitzt statt der parallelen Anordnung einen Winkel von ungefähr  $130^\circ$  zwischen den parallel übereinanderliegenden  $\pi$ -Flächen. Der kürzeste Abstand zweier Kohlenstoffatome zwischen den  $\pi$ -Flächen beträgt auch in diesem Motiv  $d_{C-C} = 3.2 \text{ \AA}$ . Betrachtet man das komplette Packungsbild, so ist zu sehen, dass sich die zwei  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive alternierend fortsetzen (Abbildung 3.7c). Bedingt durch den Winkel von  $120^\circ$  zwischen den einzelnen Triptycencarmen eines Moleküls **114** führen die zwei  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive unweigerlich zur Ausbildung eines leicht verzerrten Bienenwabemusters. Abbildung 3.7d zeigt, dass in diesem Kristall dadurch jedoch keine bienenwabeförmigen Poren entstehen, sondern dass der Hohlraum durch eine senkrecht dazu verlaufende Bienenwabe (rot) gefüllt wird. Der Innenraum einer Wabe bietet exakt den Platz, der für eine Interpenetration einer weiteren Wabe benötigt wird.



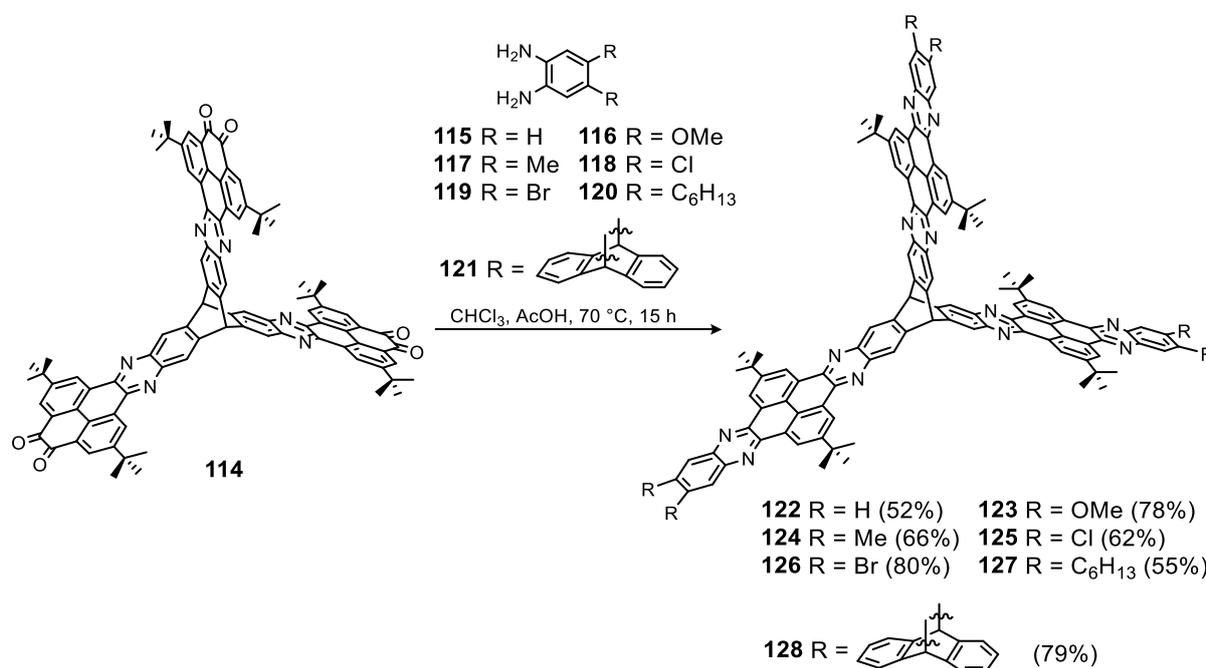
**Abbildung 3.7:** Kristallstruktur von Verbindung **114**. a)  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungs-Motiv zweier Moleküle **114** mit einer parallelen Anordnung der  $\pi$ -Flächen; b)  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungs-Motiv zweier Moleküle **114** mit einer um  $130^\circ$  versetzten Anordnung der  $\pi$ -Flächen. Für eine bessere Übersicht ist ein Molekül als Kalottenmodell und das zweite als Kugel-Stab-Modell dargestellt; c) Monolage des Packungsmusters als Stabmodell; d) Zwei sich interpenetrierende Honigwaben als Stab- bzw. Kalottenmodell, wobei eines in rot markiert ist. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt. C: grau, H: weiß, N: blau, O: rot.

Die optoelektronischen Eigenschaften des Chinons **114** wurden durch UV/Vis-Spektroskopie untersucht und werden zusammen mit den OMIM-Analysen diskutiert.

### 3.1.5 Synthese der Tris(chinoxalinophenanthrophenazin)-Derivate

Über Kondensationsreaktionen an den Chinongruppen des Triptycen-Derivats **114** wurde eine Serie von OMIMs **122-128** synthetisiert (Schema 3.10). Verschiedene *ortho*-Diaminderivate **115-121** wurden mit dem Baustein **114** umgesetzt und analysiert. So wurden Methoxy- und Methyl-substituierte Phenylendiaminderivate **116** und **117** mit **114** in Ausbeuten von 78% bzw. 66% kondensiert, um elektronenschiebenden Substituenten einzuführen. Elektronenziehende Substituenten in der OMIM-Struktur werden durch die Kondensation von **114** mit den Brom- und Chlor-substituierten Phenylendiaminen **118**, **119** in Ausbeuten von 80% und 62% erhalten. Neben dem unsubstituierten OMIM **122** wurden ein Hexyl- und ein Triptycenylen-substituiertes OMIM **127** und **128** in Ausbeuten von 52%, 55% und 79% synthetisiert, deren Substituenten die Löslichkeit und das IMFV erhöhen sollten. Die Aufreinigung der in organischen Lösungsmitteln besser löslichen Derivate **123**,

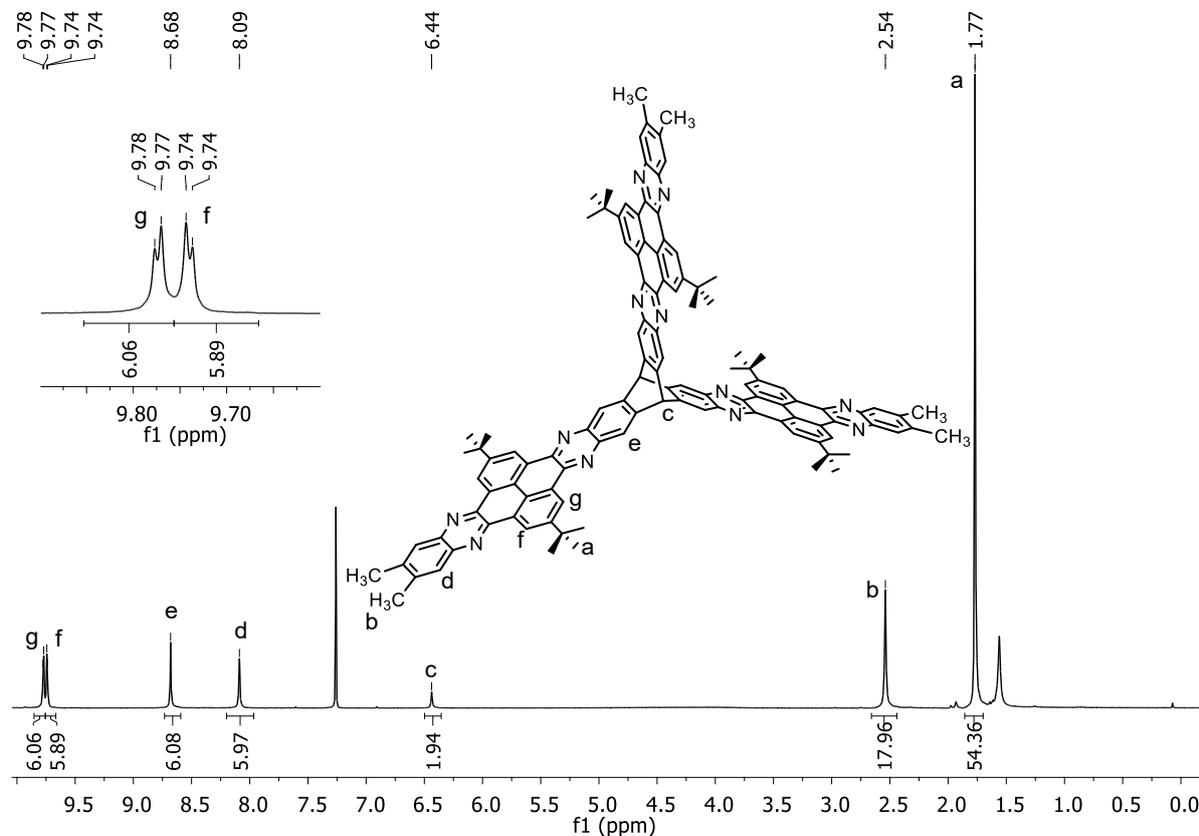
**127** und **128** erfolgt über Größenausschlusschromatographie (engl.: size exclusion chromatography, Abk.: SEC), wohingegen die unlöslicheren Derivate **122**, **124**, **125** und **126** in Dichlormethan, Chloroform und Methanol suspendiert und abfiltriert wurden.



**Schema 3.10:** Synthetisierte OMIM-Verbindungen **122-128**. Anmerkung: Für die Synthese der Verbindungen **123**, **127** und **128** wurde das zu den Aminen korrespondierende Diammoniumchloridsalz verwendet und die freien Basen **116**, **120** und **121** *in situ* unter der Verwendung von Kaliumacetat generiert.

Alle sieben Verbindungen **122-128** konnten mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie identifiziert und über IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. In Abbildung 3.8 ist exemplarisch für die OMIMs **122-128** das in deuteriertem Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des methylsubstituierten Tris(chinoxalino-phenanthrophenazin)-Derivates (Abk.: TQPP) **124** dargestellt. Aufgrund der D<sub>3h</sub>-Symmetrie des Moleküls **124** besitzen die Protonen, an der gleichen Position jedes Triptycenarms, die gleiche chemische Verschiebung. Im aliphatischen Bereich, lassen sich die Signale mit einer chemischen Verschiebung von δ = 1.77 und 2.54 ppm (Abbildung 3.8, a und b) und Integralen von 54 bzw. 18, denen der Protonen, der *tert*-Butyl- bzw. Methyl-Substituenten zuordnen. Das Signal der Protonen am Brückenkopf des Triptycens (c) besitzt eine chemische Verschiebung von δ = 6.44 ppm. Die Singulets bei δ = 8.09 und 8.68 ppm können durch zweidimensionale HSQC- und HMBC-NMR-Experimente den aromatischen Protonen in *ortho*-Position zu den Methyl-Substituenten und denen am Triptycen zugeordnet werden. Die Protonen an der Pyreneinheit koppeln miteinander und erscheinen als Dubletts bei δ = 9.74 (f) und 9.77 (g) ppm (<sup>4</sup>J = 2.0 Hz). Die Tieffeldverschiebung dieser beiden Signale wird durch die elektronenziehende Wirkung der zwei benachbarten Pyrazineinheiten im aromatischen Gerüst verursacht. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der anderen Derivate **122-**

**128** zeigen nur kleine Veränderungen der chemischen Verschiebungen der Signale bzw. zusätzliche Signale für die Hexyl- und Triptycenylobstituenten (siehe Anhang, Kapitel 1).



**Abbildung 3.8:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K) von OMIM **124** und dessen chemische Struktur.

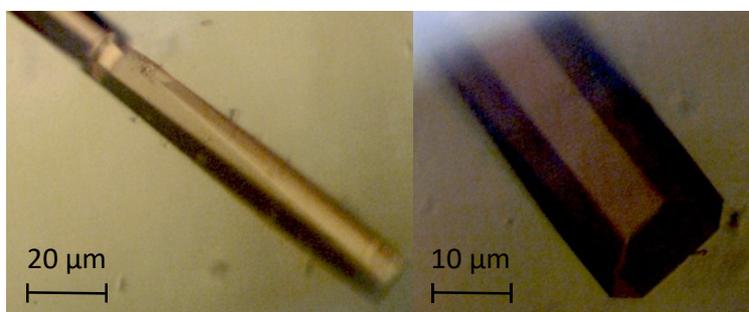
Da die OMIMs eventuell als elektronenleitende Materialien eingesetzt werden sollen, ist es nötig durch elektronenziehende Substituenten das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, Abk.: LUMO) zu stabilisieren. Hierfür wurden die elektronenärmeren Cyano- und Nitro-substituierten *ortho*-Diaminderivate **129** und **130** mit dem Hexaketonbaustein **114** umgesetzt (Schema 3.11). Jedoch fielen während der Synthese schon die Zwischenprodukte, d. h. die einfach- bzw. zweifach-kondensierten Produkte aus (Abbildung 3.9).



Aufgrund der niedrigen Löslichkeit ( $<0.1 \text{ mg mL}^{-1}$  in Chloroform) in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist eine Auftrennung durch jegliche Art der Chromatographie nicht möglich. Auch durch Soxhlet-Extraktion sind die Produkte nicht aufzutrennen. Gleiche Probleme bei der Synthese und Aufreinigung zeigen sich bei der Umsetzung von 2,3-Naphthalendiamin **131** mit dem Hexaketonbaustein **114**. Durch das erweiterte  $\pi$ -System sowie die elektronenziehenden Substituenten verstärken sich die intermolekularen Wechselwirkungen, was mit der sinkenden Löslichkeit einhergeht. Von den erfolgreich synthetisierten OMIMs ist es gelungen mehrere Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse zu erhalten, was mehr Informationen über das Verhalten im Festkörper liefert.

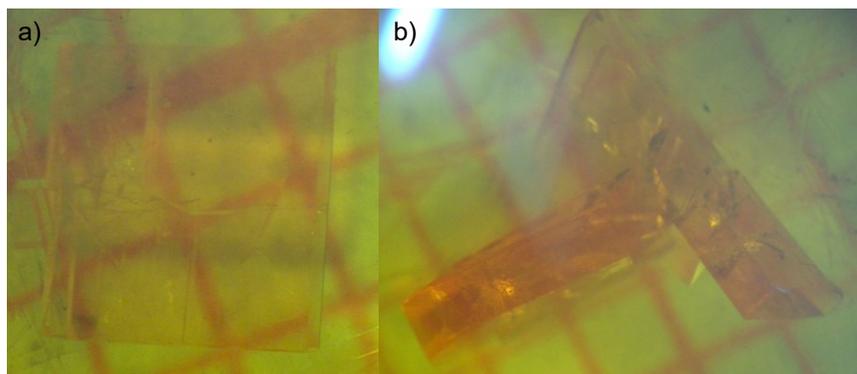
### 3.1.6 Untersuchungen der Festkörperstrukturen der TQPPs

Durch das Erhitzen einer gesättigten, deuterierten Tetrachlorethanlösung des chloresubstituierten TQPPs **125** kristallisierten, über mehrere Wochen hinweg, die in Abbildung 3.10 gezeigten Kristalle. Schon während der Präparation der Kristalle für die Röntgenstrukturaufnahme zerfielen die Kristalle und konnten nicht mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die makroskopische Form des Kristalls ist ein sechseckiges Prisma, wobei aus den Aufnahmen nicht klar hervorgeht, ob es sich um ein regelmäßiges Sechseck handelt. Auch wenn sich aus dem makroskopischen Aussehen des Kristalls nicht verlässlich die Symmetrie der Kristallstruktur ableiten lässt,<sup>169</sup> deutet die Form auf eine mögliche hexagonale Kristallstruktur hin.



**Abbildung 3.10:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle von TQPP **125** in deuteriertem Tetrachlorethan.

Deutlich größere Kristalle konnten von TQPP **128** erhalten werden (Abbildung 3.11). Hierzu wurde eine gesättigte Mesitylen-Lösung von TQPP **128** zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Innerhalb weniger Tage kristallisieren die, in Abbildung 3.11 gezeigten, quaderförmigen Kristalle aus. Die Größe der Kristalle von TQPP **128** sowie das höher siedende Mesitylen machen es möglich, die Kristalle röntgenkristallographisch zu vermessen, bevor die Struktur kollabiert, da das Mesitylen länger im Kristall verweilt, und dieser dadurch stabilisiert wird. Insgesamt konnten vier verschiedene Polymorphe, die alle aus Mesitylen-Lösungen gezüchtet wurden, gemessen werden.

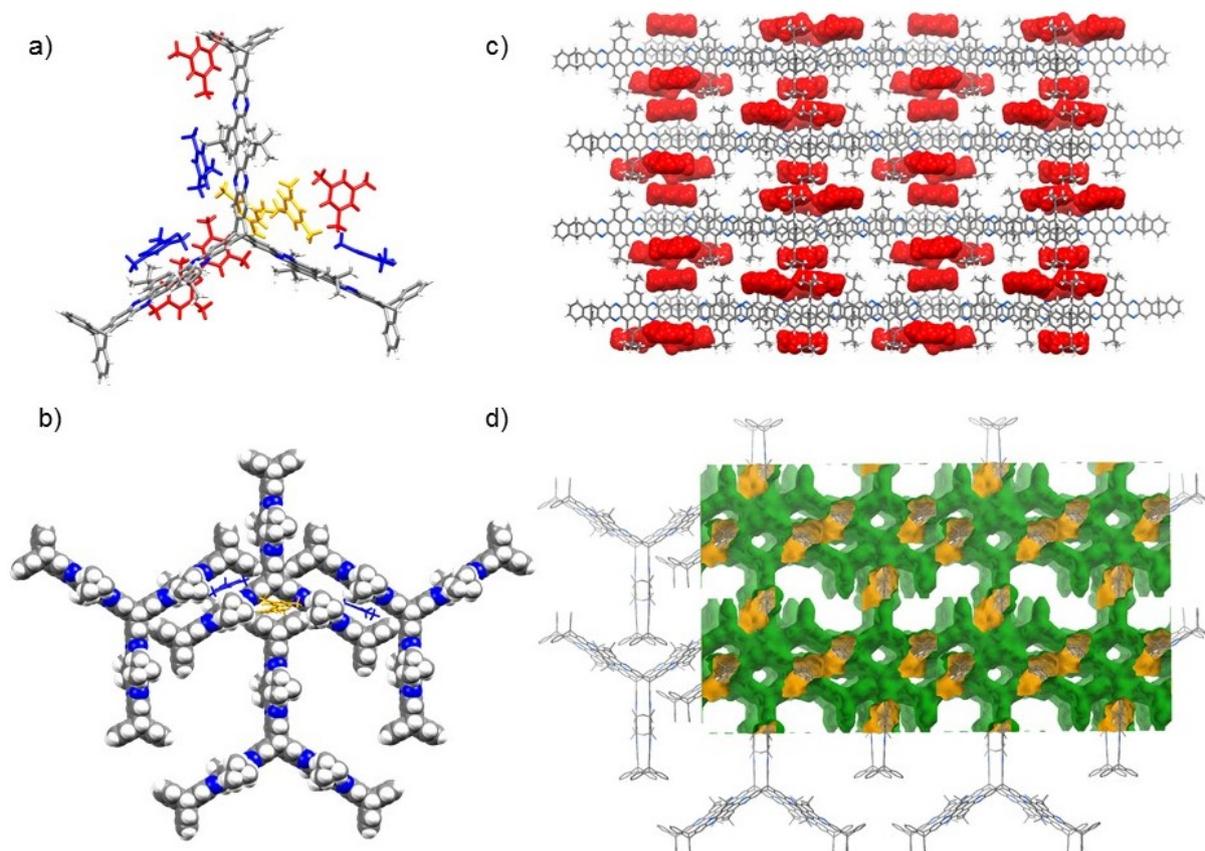


**Abbildung 3.11:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle von TQPP **128** in Mesitylen a) von oben und b) von der Seite. Im Hintergrund wurde zur besseren Größenwahrnehmung Millimeterpapier platziert.

Aufgrund der Tatsache, dass OMIMs, wie in der Einleitung beschrieben, so konstruiert werden, dass starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vermieden werden, ist es nicht verwunderlich, dass TQPP **128** in verschiedensten Polymorphen kristallisiert. Die Triptycenylen-Endgruppen verhindern eine starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den PFP-Einheiten und somit stärkere intermolekulare Wechselwirkungen, die die Anordnung in der Kristallstruktur dirigieren.

Das erste Polymorph kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der asymmetrischen Einheit wurden ein TQPP-Molekül **128** sowie neun Mesitylen-Moleküle gefunden (Abbildung 3.12a). Mittels der SQUEEZE-Routinefunktion in PLATON<sup>157</sup> wurde die Restelektronendichte entfernt, die mit einer Anzahl von 1184 Elektronen fast 18 weiteren Mesitylen-Molekülen pro asymmetrischer Einheit entspricht. Vier der neun Mesitylen-Moleküle, die in Abbildung 3.12a rot dargestellt sind, sind mit der  $\pi$ -Ebene senkrecht zu den  $\pi$ -Ebenen von Molekül **128** angeordnet und wechselwirken über Y-förmige<sup>158b</sup>  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung oder CH- $\pi$ -Wechselwirkungen mit TQPP **128** oder den in den Mulden des Triptycens befindlichen Mesitylen-Molekülen (gelb). Die Abstände hierfür liegen zwischen 2.25 und 2.77 Å. Drei weitere Mesitylen-Moleküle (blau in Abbildung 3.12a) wechselwirken durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung mit dem TQPP **128**. Die kürzesten Distanzen der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>158</sup> zwischen **128** und den drei Mesitylen-Molekülen (blau) betragen 3.25, 3.46 und 3.52 Å, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen **128** und den Lösungsmittelmolekülen hindeutet. Die gelb gezeigten Mesitylene liegen in der Mulde des Triptycens und interagieren über CH- $\pi$ -Wechselwirkungen mit Molekül **128** und mit den zu ihnen senkrecht ausgerichteten Mesitylen-Molekülen (rot). Der Abstand der Wasserstoffatome der Methylgruppen zu den nächstliegenden Kohlenstoffatomen des Triptycens beträgt 2.78 und 2.82 Å. Die einzelnen TQPP-Moleküle **128** interagieren über die Triptycenylen-Endgruppen mit den Triptycenen-Einheiten in den Zentren der Moleküle (Abbildung 3.12b). Die kürzesten gemessenen Distanzen der Wasserstoffatome der Triptycenylen-Endgruppen zu den Kohlenstoffatomen im Triptycengerüst betragen 2.89 und 2.95 Å. Die Abstände für Triptycencenarme, die auf ähnliche Weise mit benachbarten  $\pi$ -Flächen interagieren, liegen ebenfalls zwischen 2.8 und 3.1 Å.<sup>137</sup> Das in Abbildung 3.12b unter den drei TQPPs liegende

Molekül interagiert mit beiden Armen der Triptycylen-Endgruppe über Y-förmige<sup>158b</sup>  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung (Abstände der Wasserstoffatome zu den Kohlenstoffen im aromatischen Gerüst betragen 2.99 und 3.10 Å) mit dem darüber platzierten Molekül **128**, wodurch sich eine zweidimensionale Schicht ausbildet. Diese sehr schwachen Wechselwirkungen werden zusätzlich durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Mesitylen-Molekülen (blau und gelb) stabilisiert, deren kürzeste Abstände  $d_{c-c} = 3.21, 3.48$  und  $3.50$  Å betragen. In Abbildung 3.12c ist gezeigt, wie die Mesitylen-Moleküle (rot) die einzelnen Schichten über T-förmige  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung zusammenhalten. Aufgrund der sehr geringen Wechselwirkungen unter den einzelnen TQPPs **128** und den damit verbundenen geringen Überlappungen der Moleküloberflächen, besitzt der Kristall, nach dem Entfernen der Mesitylen-Moleküle, eine sehr hohe theoretische, zugängliche Oberfläche, die in Abbildung 3.12d graphisch veranschaulicht ist.

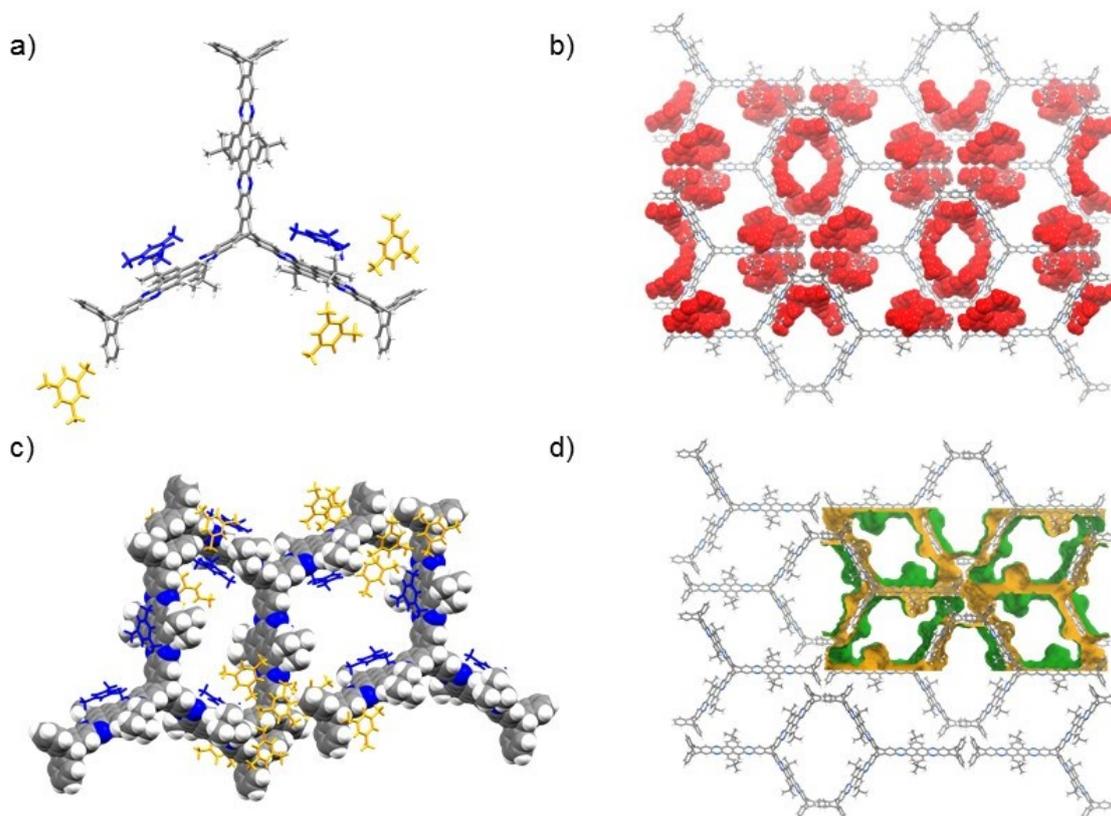


**Abbildung 3.12:** Einkristallröntgenstrukturanalyse des ersten Polymorphs  $\alpha$ . a) Asymmetrische Einheit entlang einer nicht definierten kristallographischen Achse als Stabmodell. Mesitylen-Moleküle sind orange, rot und blau dargestellt; b) Packungsmuster des TQPP-Moleküls **128** mit Rot hervorgehobenen Mesitylen-Molekülen zwischen den Schichten als Kalottenmodell; c) TQPP **128** mit drei benachbarten Molekülen **128** als Kalottenmodell; d) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Grün ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Orange die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. C: grau; H: weiß; N: blau.

Für dieses Polymorph konnte mit dem Programm Mercury CSD 3.5.1 ein Hohlraumvolumen von 72% berechnet werden (Tabelle 3.1). Mit Hilfe von CrystalExplorer<sup>160</sup> und einem Isowert von 0.0003 wurde eine theoretische spezifische Oberfläche von  $SO_{\text{theo.}} = 5236 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  berechnet, die bei

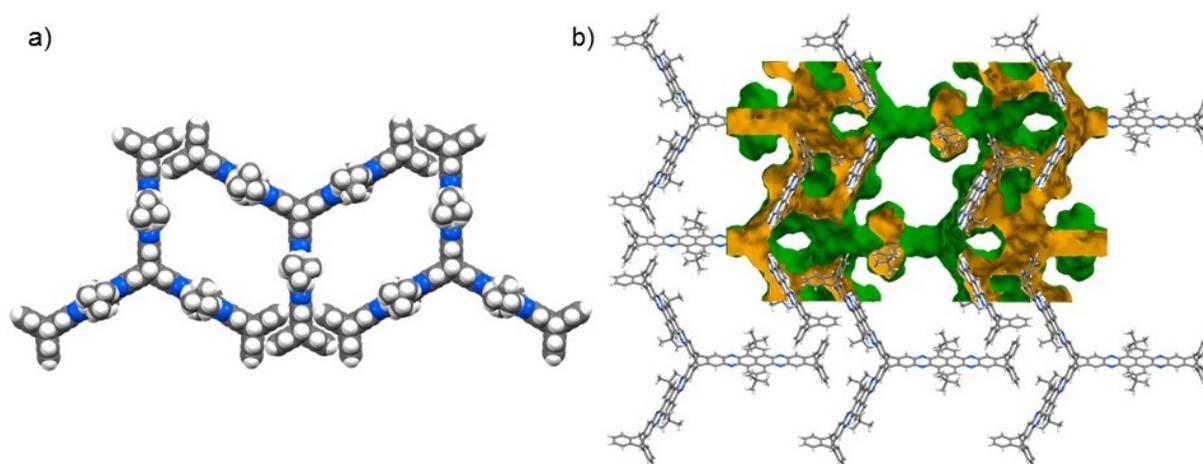
erfolgreicher Entfernung des Mesitylens, ohne Zerstörung der Struktur, erreichbar wäre. Da in diesem Polymorph jedoch nur sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den TQPP **128** gefunden wurden, ist ein Kollaps der Struktur bei Entfernung des Mesitylens im Vakuum höchstwahrscheinlich.

Aus dem gleichen Lösungsmittel wurde unter den gleichen Bedingungen auch das zweite Polymorph  $\beta$  erhalten, was in einem monoklinen Kristallsystem in der  $C2/c$  Raumgruppe kristallisiert (Abbildung 3.13, Tabelle 3.1). In der asymmetrischen Einheit der Struktur konnten neben dem TQPP **128** fünf Mesitylen-Moleküle gefunden werden (Abbildung 3.13a). Zwei Mesitylene (blau) wechselwirken über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung mit TQPP **128**. Die kürzesten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsabstände zwischen den Kohlenstoff-Atomen liegen bei 3.42 und 3.43 Å. Die anderen drei Mesitylen-Moleküle (gelb) interagieren mit den Triptycylen-Endgruppen des TQPPs **128** über T-förmige  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung bzw. CH- $\pi$ -Interaktion mit Abständen zwischen 2.81-2.89 Å bzw. 2.22-2.36 Å. In Abbildung 3.13b und c ist zu erkennen, dass die Mesitylen-Moleküle, die sich bei den Triptycylen-Endgruppen befinden, die Kristallstruktur stabilisieren. Aufgrund des leichten Versatzes der TQPPs **128** zueinander, können die Moleküle nicht direkt miteinander interagieren (Abbildung 3.13c). Der kürzeste Abstand zwischen zwei benachbarten Zentren der Arme, der Triptycylen-Endgruppen, beträgt 5.68 Å und befindet sich damit außerhalb der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsreichweite. Abbildung 3.13b macht zudem deutlich, dass alle gefundenen Mesitylen-Moleküle direkt mit den TQPPs **128** wechselwirken und die Struktur zusammenhalten. Die mit der SQUEEZE-Routinefunktion in PLATON<sup>157</sup> entfernte Restelektronendichte bestätigt, dass sich in den Poren der Struktur weitere nicht verfeinerbare Mesitylen-Moleküle befinden. Auch für dieses Polymorph  $\beta$  wurde mittels CrystalExplorer<sup>160</sup> und einem Isowert von 0.0003, nach Entfernung der Mesitylen-Moleküle, eine sehr hohe spezifische Oberfläche von  $SO_{\text{theo.}} = 4237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und ein Porenvolumen von  $V_{\text{Pore}} = 1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ermittelt (Tabelle 3.1). Die berechnete Oberfläche für Polymorph  $\beta$  ist um  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  geringer als die von Polymorph  $\alpha$ , was wahrscheinlich mit der zugänglichen Oberfläche zwischen den Schichten von Polymorph  $\alpha$  zu tun hat. In Polymorph  $\beta$  hingegen ist kein zugänglicher Hohlraum zwischen den einzelnen Schichten vorhanden. Da jedoch in dieser Kristallstruktur keine Wechselwirkungen zwischen den TQPP-Molekülen **128** existiert, muss bei einer Entfernung des Lösungsmittels mit dem Kollaps der Kristallstruktur gerechnet werden.



**Abbildung 3.13:** Einkristallröntgenstrukturanalyse des zweiten Polymorphs  $\beta$ . a) Asymmetrische Einheit entlang einer nicht definierten kristallographischen Achse als Stabmodell. Mesitylen-Moleküle sind orange und blau dargestellt; b) Packungsmuster des TQPP-Moleküls **128** mit Rot hervorgehobenen Mesitylen-Molekülen als Kalottenmodell; c) TQPP **128** mit zwei benachbarten Molekülen **128** als Kalottenmodell und den Mesitylen-Molekülen; d) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Grün ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Orange die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen. C: grau; H: weiß; N: blau.

Wie schon Polymorph  $\beta$  kristallisiert auch das in Abbildung 3.14 dargestellte Polymorph  $\gamma$  von Verbindung **128** in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$ . Dieses Polymorph wurde mit leicht veränderten Zellparametern bei einem zweiten Kristall wiedergefunden (Polymorph  $\gamma'$ ). Entgegen der ersten zwei Polymorphe konnten in der asymmetrischen Einheit dieses Polymorphs keine Mesitylen-Moleküle gefunden und verfeinert werden. Die Struktur dieses Polymorphs wird nicht durch Lösungsmittelmoleküle zusammengehalten, was zum Teil Ursache für die delokalisierten Mesitylen-Moleküle sein kann. Die Triptycenylen-Endgruppen interagieren jeweils über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung mit den Triptycenylen-Endgruppen zweier weiterer Moleküle **128**, sodass eine stabile Struktur entsteht (Abbildung 3.14a). Der Abstand der beiden  $\pi$ -Flächen zueinander beträgt 3.79 Å. Die kürzesten Abstände zwischen den Wasserstoff-Atomen der Endgruppe und den Kohlenstoff-Atomen im Triptycengerüst betragen 2.87 Å und 4.68 Å zwischen den Mittelpunkten der beteiligten Triptycenarme. Die einzelnen Schichten werden jedoch nur über sehr schwache CH- $\pi$ -Wechselwirkungen der *tert*-Butylsubstituenten mit den Endgruppen (kürzester Abstand: 3.13 Å) zusammengehalten. Wie schon die Polymorphe  $\alpha$  und  $\beta$  besitzt auch Polymorph  $\gamma$  eine hohe zugängliche Oberfläche (Abbildung 3.14b), die mit CrystalExplorer<sup>160</sup> und einem Isowert von 0.0003 berechnet  $SO_{\text{theo.}} = 4252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bzw.  $SO_{\text{theo.}} = 4315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für Polymorph  $\gamma'$  ergibt (Tabelle 3.1).



**Abbildung 3.14:** Einkristallröntgenstrukturanalyse des dritten Polymorphs  $\gamma$ . a) Packungsmuster des TQPP-Moleküls **128** als Kalottenmodell; b) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Grün ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Orange die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Das Hohlraumvolumen ist mit 63% dem von Polymorph  $\beta$  sehr ähnlich. Diese Struktur bestätigt, dass auch ohne Mesitylen-Moleküle, die die Struktur zusammenhalten, eine hohe spezifische Oberfläche erreicht werden kann.

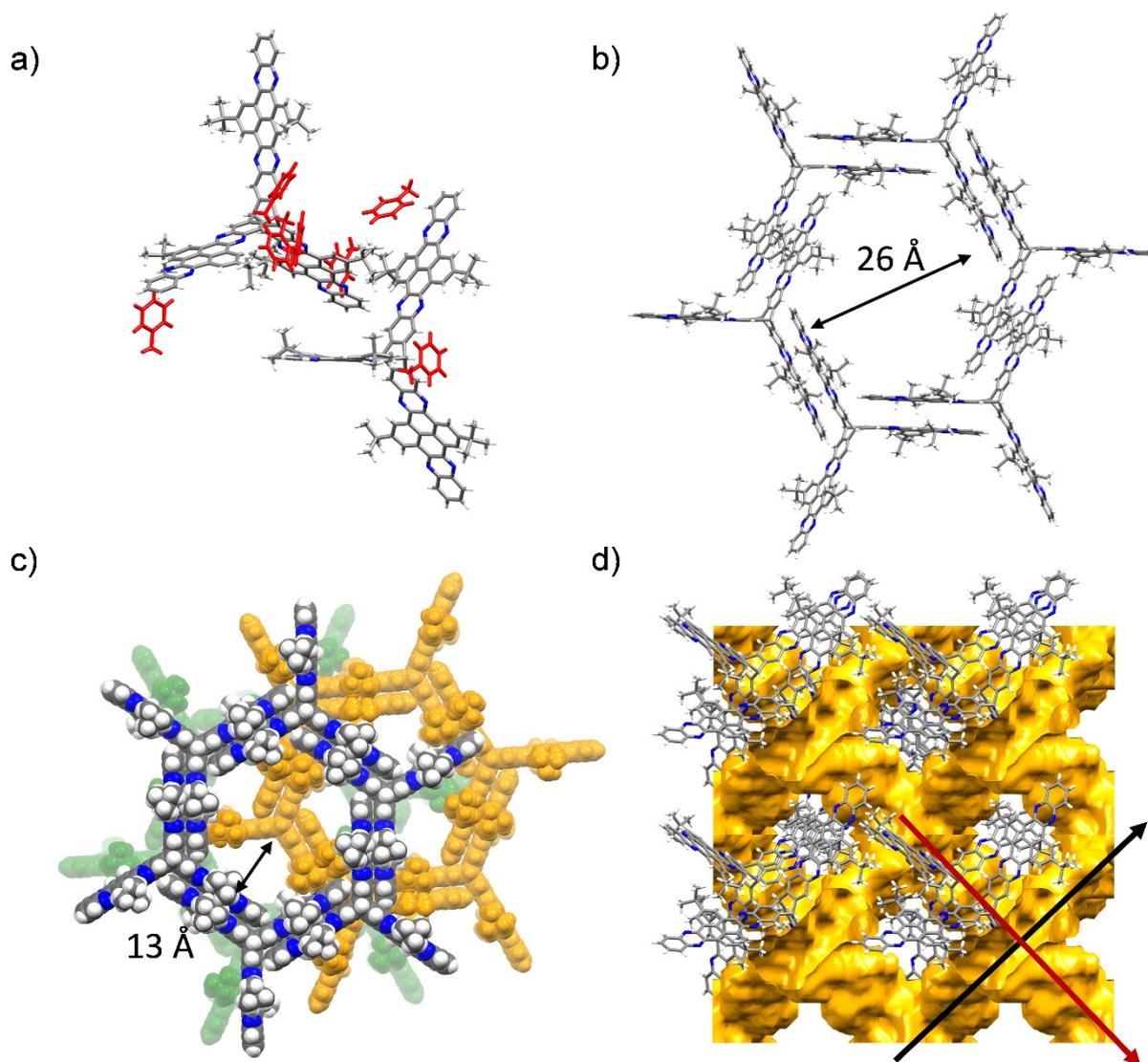
**Tabelle 3.1:** Kristallstrukturdaten der vier verschiedenen Polymorphe  $\alpha$ - $\gamma'$  von **128**, die aus Mesitylen kristallisiert wurden.

|  | Polymorph $\alpha$    | Polymorph $\beta$    | Polymorph $\gamma$   | Polymorph $\gamma'$  |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Raumgruppe   | <i>P</i> 21/ <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| Kristallsystem   | Monoklin              | Monoklin             | Monoklin             | Monoklin             |
| <i>Z</i>   | 4                     | 4                    | 8                    | 4                    |
| <i>a</i> [Å]   | 25.401(2)             | 38.1940(16)          | 12.0354(6)           | 12.0759(3)           |
| <i>b</i> [Å]   | 42.899(4)             | 63.822(3)            | 56.402(4)            | 57.1682(15)          |
| <i>c</i> [Å]   | 28.811(2)             | 11.3050(5)           | 35.816(3)            | 35.9565(9)           |
| $\beta$  | 102.835(2)            | 107.190(2)           | 90.951(7)            | 91.076(2)            |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]   | 30610.9               | 26326.4              | 24308.9              | 24818.5              |
| Hohlraumvolumen (%) <sup>[a]</sup>   | 72.0                  | 64.5                 | 63.0                 | 63.2                 |
| Anzahl an Mesitylen (asym. E.)   | 9                     | 5                    | -                    | -                    |
| <i>S</i> <sub>theo.</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>[b]</sup>       | 5236                  | 4237                 | 4252                 | 4315                 |
| <i>V</i> <sub>Pore,theo.</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>[b]</sup> | 1.29                  | 1.01                 | 0.86                 | 0.89                 |

[a] Mit Hilfe des Programms Mercury CSD 3.5.1 für einen Probenradius von 1.2 Å berechnet; [b] mit Hilfe des Programms CrystalExplorer 3.0<sup>160</sup> für einen Isowert von 0.0003 berechnet.

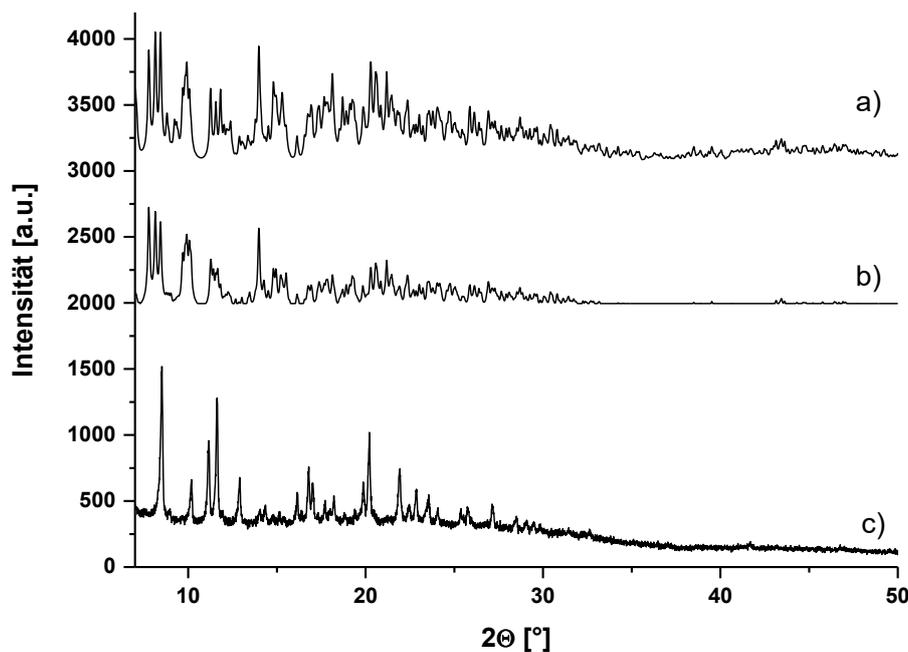
Für TQPP **122** konnten ebenfalls Kristalle gezüchtet werden, die geeignet für eine Einkristallstrukturanalyse waren (Abbildung 3.15). Eine gesättigte Lösung von TQPP **122** in Toluol wurde hierfür

zum Sieden erhitzt und anschließend heiß filtriert. Die heiße Lösung wurde dann über einen Zeitraum von vier Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt. Das TQPP **122** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit sind zwei TQPPs **122** sowie sieben Toluol-Moleküle (rot) zu finden (Abbildung 3.15a). Verglichen mit der Bedeutung der Mesitylen-Moleküle, aus den Kristallstrukturen von Verbindung **128** Polymorph  $\alpha$  und  $\beta$ , spielen die gefundenen Toluol-Moleküle nur eine untergeordnete Rolle für das Packungsverhalten von **122**. Zwischen den Toluol-Molekülen und **122** können auch nur schwache Wechselwirkungen beobachtet werden. Die Lösungsmittelmoleküle sind zwischen den einzelnen Schichten der Struktur wiederzufinden und stabilisieren den Zusammenhalt der Schichten über CH- $\pi$ -Wechselwirkungen der Wasserstoffatome der Methylsubstituenten mit Kohlenstoffatomen des aromatischen Gerüsts von **122** (kürzester gemessener Abstand: 2.75 Å). In Abbildung 3.15b ist zu erkennen, dass jedes TQPP **122**, über seine mit dem erweiterten  $\pi$ -System ausgestatteten Arme, jeweils mit drei weiteren Molekülen **122** über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung<sup>158</sup> miteinander interagiert. Der kürzeste gemessene Abstand zwischen zwei sich in den jeweiligen  $\pi$ -Flächen gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen beträgt 3.33 Å. Aufgrund des 120° Winkels zwischen den einzelnen Triptycenarmen entsteht so eine zweidimensionale bienenwabeförmige Schicht mit dem kleinsten Porendurchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 2.6$  nm. Da die benachbarten Schichten jedoch nicht ekliptisch zueinander liegen, wird durch die Anordnung der Schichten zueinander die Porengröße auf maximal 1.3 nm verringert (Abbildung 3.15c). Abbildung 3.15d visualisiert die Oberfläche, die bei erfolgreicher Entfernung des Toluols für die Gassorption zugänglich wäre. Zu erkennen ist, dass neben den Poren, die in Abbildung 3.15c dargestellt sind (roter Pfeil), zusätzliche Kanäle zwischen den einzelnen Lagen verlaufen (schwarzer Pfeil). Mit Crystal Explorer<sup>160</sup> und einem Isowert von 0.0003 konnte eine theoretische Oberfläche von  $SO_{\text{theo.}} = 3644$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und ein Porenvolumen von  $V_{\text{Pore}} = 0.39$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> errechnet werden. Eine ausführlichere Diskussion zum  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsverhalten in der Kristallstruktur von TQPP **122** erfolgt in Kapitel 3.4.



**Abbildung 3.15:** Einkristallröntgenstrukturanalyse des TQPPs **122**. a) Asymmetrische Einheit entlang einer nicht definierten kristallographischen Achse als Stabmodell. Toluol-Moleküle sind rot dargestellt; b) Packungsmuster des TQPP Moleküls **122** als Stabmodell; c) Packungsmuster der TQPPs **122** mit den im Hintergrund liegenden orange und grün hervorgehobenen Schichten als Kalottenmodell; d) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. Der schwarze und rote Pfeil markiert den Verlauf der Poren; Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen. C: grau; H: weiß; N: blau.

Durch PXRD-Messungen wurde festgestellt, dass TQPP **122** schon aus der Synthese als kristallines Material isoliert werden kann (Abbildung 3.16c). Ein Vergleich mit den aus der Kristallstruktur berechneten Diffraktogrammen (Abbildung 3.16a und b) zeigt jedoch, dass die kristalline Struktur in dem aus der Synthese gewonnenen Material eine andere sein muss. Betrachtet man den  $2\theta$ -Bereich zwischen  $7$  und  $15^\circ$  des gemessenen PXRDs (Abbildung 3.16c), so sind fünf intensive Reflexe bei  $2\theta = 8.5, 10.2, 11.2, 11.6$  und  $12.9^\circ$  zu erkennen. Die aus der Kristallstruktur berechneten PXRDs besitzen jedoch mehrere Reflexe bei  $2\theta = 7.8, 8.2, 8.4, 9.7, 9.9, 10.1, 11.3$  und  $14.0^\circ$ .



**Abbildung 3.16:** Aus der Einkristallstrukturanalyse von TQPP **122** berechnete PXR a) mit Toluol-Molekülen und b) ohne Toluol-Moleküle in der Kristallstruktur; c) PXR des Materials von TQPP **122** direkt nach der Synthese aufgenommen.

Aufgrund der verschiedenen kristallinen Zustände nach der Synthese und nach der Kristallisation von **122**, sollte auch das aus Toluol kristallisierte Material mittels Gassorptionsmessung untersucht werden. Ähnlich dem bereits beschriebenen Vorgehen für die Kristalle von TPP **73** wurde das Toluol über mehrere Tage durch *n*-Pentan ausgetauscht. Bei der Entfernung des *n*-Pentans konnte jedoch schon makroskopisch der Kollaps der kristallinen Struktur beobachtet werden, was durch eine PXR-Messung bestätigt wurde. Das aufgenommene PXR wies nach der Entfernung des Lösungsmittels keine Reflexe mehr auf.

Dennoch wurde das kristalline Material von **122** und das amorphe Material der erfolgreich synthetisierten OMIMs **123-126** und **128** durch Gassorptionsmessungen auf ihre Porosität hin untersucht.

### 3.1.7 Exkurs: Die Theorie hinter der Stickstoffsorption und der Porosität der OMIMs

#### 3.1.7.1 Die Adsorption

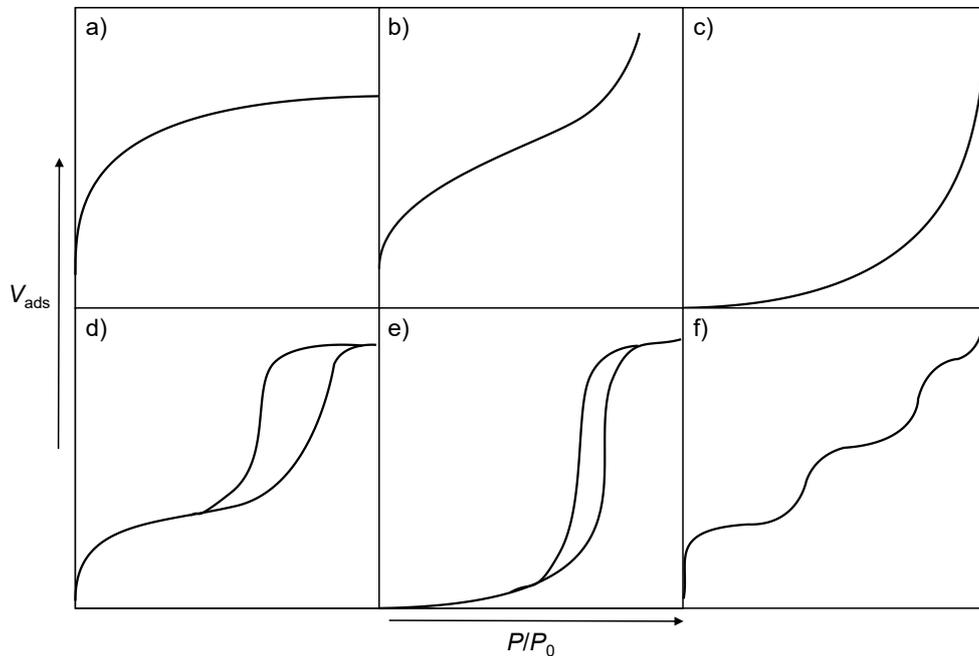
Um eine Aussage über die Porosität eines Materials machen zu können, ist die Messung des Gassorptionsverhaltens des Materials ein wichtiger Bestandteil, weshalb die wichtigsten Begriffe und Methoden in diesem Kapitel erläutert werden. Die Adsorption eines Moleküls an eine Oberfläche kann durch die Ausbildung einer chemischen Bindung (kovalent oder koordinativ) erfolgen, was unter die Kategorie der Chemisorption fällt. Eine weitere Form der Adsorption eines Moleküls an eine Oberfläche ist die Physisorption, die durch gegenseitige Induktion eines Dipols entsteht, wodurch die Oberfläche mit dem Molekül wechselwirken kann.<sup>170</sup> Diese Wechselwirkung wird

auch als London'sche Dispersionswechselwirkung bezeichnet und besitzt eine maximale Adsorptionsenthalpie von  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>171</sup> Diese Wechselwirkungsenergien können näherungsweise durch das Lennard-Jones-Potenzial beschrieben werden.<sup>172</sup> Die schwachen Wechselwirkungen der Physisorption zwischen Adsorbat und Adsorbens haben zur Folge, dass das Adsorbens unverändert bleibt, d. h. es tritt kein Bindungsbruch oder eine Neubildung einer Bindung auf. Zudem ist die Adsorption des Moleküls reversibel, wodurch es möglich ist, Adsorptions- und Desorptionsprozesse zu untersuchen. Im Gegensatz zur Chemisorption können sich nach der Bildung einer Monolage des Adsorbats auf der Oberfläche weitere Schichten ausbilden.<sup>172</sup> Der Vorteil hierbei ist, dass Poren dadurch komplett mit dem Adsorptiv gefüllt werden können und so Porenvolumina, Porengrößen und Porengrößenverteilungen bestimmt werden können. Von IUPAC wurde vorgeschlagen, Stickstoff als Adsorbat für Routine-Adsorptionsstudien zu verwenden.<sup>6a</sup> Begründet wird dies dadurch, dass sich die wahre Oberfläche vieler Adsorbentien um weniger als 20% von der BET-Oberfläche, die durch die Stickstoffsorption erhalten wird, unterscheidet.<sup>6a</sup>

### 3.1.7.2 Isothermen

Eine Isotherme ist ein Graph, der durch eine mathematische Gleichung beschrieben werden kann und die Menge an adsorbierten Molekülen  $q$  auf einer Oberfläche einer Substanz bei konstanter Temperatur in Relation zur Menge dieser Substanz setzt. Normalerweise wird sie durch die Bestimmung der Menge des adsorbierten Gases bei verschiedenen relativen Drücken  $P/P_0$  erhalten. Die meisten experimentell erhaltenen Isothermen können in die von IUPAC klassifizierten sechs Typen I-VI (Abbildung 3.17) eingeteilt werden.<sup>6a</sup> Die Typ-I-Isotherme (Abbildung 3.17a) wird bei der Gassorptionmessung mikroporöser Materialien mit kleinen äußeren Oberflächen, wie es z. B. Zeolithe oder Aktivkohle sind, gemessen. Zu erkennen ist sie an der Sättigung der Kurve, die bei höheren relativen Drücken eintritt. Die Typ-II-Isotherme (Abbildung 3.17b) erhält man bei der Analyse von nicht porösen oder nur aus Makroporen bestehenden Feststoffen. Der erste Wendepunkt beschreibt die Komplettierung der ersten Monolage. Im Gegensatz zur Typ-II-Isotherme wird bei der Typ-III-Isotherme (Abbildung 3.17c) kein Wendepunkt erhalten, was auf das Fehlen einer Monolage hindeutet. Dieser Typ wird auch nur sehr selten beobachtet. Alle drei Isothermen (Typ I-III) besitzen einen reversiblen Verlauf, d. h. die Desorption erfolgt auf gleiche Weise wie die Adsorption, wobei es bei der Typ-I-Isotherme auch zur Ausbildung einer Hysterese kommen kann. Die Typ-IV und V-Isothermen (Abbildung 3.17d, e) hingegen besitzen für die Desorption einen anderen Verlauf, der auch als Hysterese bezeichnet wird. Der Adsorptionsverlauf der Typ-IV-Isotherme ähnelt dem von Typ-II. Bei der Desorption hingegen entsteht eine Hysterese, die durch Kapillarkondensation verursacht wird. Diese Kapillarkondensation ist typisch für mesoporöse Materialien. Die Typ-V-Isotherme ähnelt, aufgrund des fehlenden Wendepunktes bei niedrigen relativen Drücken, der Typ-III-Isotherme. Eine Adsorption findet wahrscheinlich erst statt, wenn die Polarität der

Oberfläche durch das Adsorbat hinreichend verändert wurde, was den steilen Anstieg bei höheren relativen Drücken erklären würde. Die selten beobachtete Typ-VI-Isotherme (Abbildung 3.17f) entsteht bei nicht porösen Materialien, deren Monolagen schrittweise komplettiert werden.



**Abbildung 3.17:** Klassifikationen der idealisierten Isothermen nach IUPAC;<sup>6a</sup> a) Typ-I, b) Typ-II, c) Typ-III, d) Typ-IV, e) Typ-V, f) Typ-VI.

Schon der Isothermenverlauf kann einen Hinweis auf die Porengröße geben. Des Weiteren wurden Modelle entwickelt, mit dessen Hilfe die Oberfläche des Materials über die experimentell erhaltenen Daten der Isotherme ermittelt werden können.

### 3.1.7.3 Die Langmuir-Theorie

Die einfachste theoretische Beschreibung einer Isotherme wurde 1918 von Langmuir et al. abgeleitet.<sup>173</sup> Ursprünglich wurde sie entwickelt, um Chemisorption an einer bestimmten Adsorptionsfläche abzubilden. Über eine kinetische Betrachtungsweise lässt sich die Gleichung der Isotherme herleiten. Das Modell beruht auf den folgenden Annahmen:

- Es kann höchstens eine Monolage von adsorbierten Molekülen entstehen
- Alle Oberflächen sind energetisch äquivalent
- Es gibt keine Wechselwirkung zwischen benachbarten Adsorbaten, d. h. die Adsorptionsenthalpie ist unabhängig vom Belegungsgrad  $\theta$

Ein Gleichgewicht im Adsorptionsprozess (Gleichung (1)) stellt sich ein, wenn die Geschwindigkeiten der Ad- bzw. Desorption  $r_{ad}$  und  $r_{de}$ , mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ad}$  und  $k_{de}$  gleich sind.



$M_{Ad}$  steht für das Adsorptiv und  $O$  für die Oberfläche in Gleichung (1). Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration der Reaktionspartner, zu denen das Adsorptiv und die freien Plätze des Adsorbens gehören. Die Konzentrationen können auch als Produkt des Drucks  $p$  des Adsorptivs und dem freien Oberflächenanteil des Adsorbens durch  $(1 - \theta)$  ausgedrückt werden. Für die Adsorptionsgeschwindigkeit folgt:

$$r_{ad} = k_{ad}p(1 - \theta) \quad (2)$$

Für die Geschwindigkeit der Desorption gilt:

$$r_{de} = k_{de}\theta \quad (3)$$

Da man, wie oben beschrieben, von einem Gleichgewicht ausgeht, kann man die Geschwindigkeiten der Ad- und Desorption, Gleichung (2) und (3), miteinander gleichsetzen und erhält folgenden Ausdruck:

$$k_{ad}p(1 - \theta) = k_{de}\theta \quad (4)$$

Nach  $\theta$  aufgelöst und mit der Gleichgewichtskonstanten  $K = k_{ad}/k_{de}$  erhält man die Langmuir Gleichung:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (5)$$

Wobei  $q$  die Zahl der adsorbierten Moleküle und  $q_m$  die Zahl der Moleküle in der dicht gepacktesten monomolekularen Schicht ist.

### 3.1.7.4 Die Brunauer-Emmet-Teller-Theorie

Da die Langmuir'sche Isotherme ursprünglich für die Untersuchung der Chemisorption gedacht war, wurde vernachlässigt, dass die erste adsorbierte Schicht durch Physisorption weiter als Adsorptionszentrum dienen kann und so mehrere Adsorptionsschichten entstehen können. Die Ausbildung von Multischichten wird in der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller berücksichtigt.<sup>174</sup> Wie schon bei der Langmuir Isotherme wird angenommen, dass alle Oberflächen energetisch äquivalent sind. Jedoch dient jedes adsorbierte Molekül erneut als Adsorptionsfläche.  $\theta$  beschreibt, wie schon bei vorheriger Herleitung die freiliegende Oberfläche, den sogenannten Belegungsgrad und  $z_m\theta_1$  den belegten Teil der ersten Schicht, wobei  $z_m$  die Anzahl der Moleküle, die notwendig ist, um eine Monolage zu vervollständigen und  $\theta_1$  der korrespondierende Belegungsgrad ist. Wenn ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase bei einem Druck  $p$  und der ersten Monolage vorliegt, gilt folgende Gleichung (6):

$$a_1p\theta_0 = b_1z_m\theta_1e^{-E_1/RT} \quad (6)$$

$R$  ist die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $a_1$  ist die Anzahl an Molekülen, die erfolgreich pro Zeit- und Druckeinheit an die freiliegende Oberfläche kondensieren würde und  $b_1$  ist die Frequenz mit der die Moleküle, die genug Energie  $E_1$  besitzen, die Oberfläche wieder verlassen. Der Term  $e^{-E_1/RT}$  in Gleichung (6) ist die Wahrscheinlichkeit mit der die Moleküle, die eine höhere Energie als  $E_1$  besitzen, die Oberfläche verlassen. Für alle Schichten, die nach der ersten Monolage entstehen, schlägt die BET Theorie vor, dass die Wahrscheinlichkeit der Moleküle, die von diesen Schichten verdampfen mit  $e^{-E_L/RT}$  gegeben ist, wobei  $E_L$  als Schmelzwärme identifiziert wurde. Für adsorbierte Moleküle zwischen den Schichten  $(i - 1)$  und  $i$  gilt dann:

$$a_i p \theta_{i-1} = b_i z_m \theta_1 e^{-E_1/RT} \quad i = 2, 3, \dots, n \quad (7)$$

Des Weiteren wird angenommen, dass  $a_i/b_i (= c)$  für eine gegebene Temperatur konstant ist. Die Summe  $\sum_i(i \theta_1)$  von  $i = 1$  bis  $i = n$  ist der Belegungsgrad der gesamten Adsorption, weil  $\theta_i$  der Belegungsgrad der  $i$ -ten Schicht ist, die wiederum aus  $i$  übereinander gestapelten Molekülen entsteht. Die aktuelle Anzahl aller adsorbierten Moleküle ist demnach  $z_m \sum_i(i \theta_1)$ . Das Verhältnis von  $z/z_m$  ist äquivalent zu dem Verhältnis der Menge  $q$  an Adsorbat zur totalen Kapazität des Adsorbens  $q/q_m$ . Da der Dampf des Adsorbats komplett kondensiert, wenn der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  erreicht wird, gilt  $\theta_1 = \theta_2$ , wenn  $p = p_0$  und damit gilt:

$$a_2 p_s = b_2 z_m e^{-E_L/RT} \quad (8)$$

Durch algebraische Umwandlungen der Gleichungen (6), (7) und (8) sowie unter Berücksichtigung der Annahme, dass  $a_i/b_i (= c)$  konstant ist, wird die BET-Gleichung (9) erhalten, die der Form nach eine Geradengleichung ( $y = mx + t$ ) darstellt.

$$\frac{p}{q(p_0 - p)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c - 1)}{q_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (9)$$

Wird die Messung bei einer konstanten Temperatur durchgeführt, kann die Geradengleichung (9) grafisch aufgetragen werden. Wird die linke Seite der Gleichung (y-Werte) gegen  $p/p_0$  (x-Werte) aufgetragen, erhält man einen Wert für die Steigung (m), der durch  $(c - 1)/q_m c$  ausgedrückt wird und einen Wert für den y-Achsenabschnitt (t), der durch  $1/q_m c$  gegeben ist. Dadurch erhält man die Werte für  $q_m$  und  $c$ . Diese Berechnung der Oberfläche kann nur für niedrige Drücke genutzt werden, da bei höheren Drücken kein linearer Zusammenhang in Gleichung (9) besteht. Der Bereich, der für die lineare Auftragung genutzt werden kann, sollte durch die Rouquerol-Auftragung ermittelt werden.<sup>4a,175</sup> Hierfür wird der Term  $V(1 - p/p_0)$  (y-Achse) gegen den relativen Druck  $p/p_0$  (x-Achse) aufgetragen, wobei  $V$  das adsorbierte Volumen ist. Der Graph beschreibt in den meisten Fällen eine Kurve, die bis zu einem bestimmten relativen Druck stetig ansteigt und dann abfällt. Für die BET-Auftragung können alle die Werte genutzt werden, bei denen der Term  $V(1 - p/p_0)$  noch kontinuierlich ansteigt.<sup>176</sup>

Die Oberfläche lässt sich dann mit Gleichung (10) berechnen, wobei  $a_m$  die Durchschnittsfläche ist, die durch das Adsorbat in der Monolage bedeckt ist.

$$S = q_m N_A a_m \quad (10)$$

Die spezifische Oberfläche erhält man, indem man die aus Gleichung (10) erhaltene Oberfläche  $S$  durch das Adsorbengewicht  $m_A$  teilt:

$$SO_{BET} = \frac{S}{m_A} \quad (11)$$

Die experimentell gemessenen Isothermen liefern neben Hinweise auf die Oberfläche auch Informationen zur Porengröße. Neben der Horvath-Kawazoe-Methode<sup>177</sup> haben sich auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Methoden zur Bestimmung der Porengrößenverteilung für mikroporöse Materialien durchgesetzt.

### 3.1.7.5 Die QSDF-T-Methode

Die Anwendung der DFT auf inhomogene Fluide und auf das Verhalten dieser Fluide in Poren brachten in den letzten Jahrzehnten erstaunliche Fortschritte für das Verständnis des Adsorptionsverhalten von Gasen an Festkörpern.<sup>178</sup> Die nicht lokale Dichtefunktionaltheorie (Abk.: NLDF-T) wurde in Folge dessen als eine verlässliche Methode zur Analyse von porösen geordneten auf Silizium basierenden Materialien entwickelt.<sup>179</sup> 2009 stellten Quantachrome in Zusammenarbeit mit Neimark und Mitarbeitern eine Weiterentwicklung der NLDF-T-Methode zur Charakterisierung der Porenstruktur der Materialien vor.<sup>180</sup> Um eine neue DFT-Methode zu entwickeln, muss zunächst ein Satz theoretischer Adsorptionsisothermen (Kernel,  $N_{QSDF}(P/P_0, D)$ ) für einen großen Bereich an Porengrößen ( $D$ ) berechnet werden, die gleichzeitig die Eigenheiten der Porengeometrien sowie die Parameter der Adsorptiv-Adsorbat und Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkungen berücksichtigen.<sup>180</sup> In der Berechnung dieses Kernels ist der Unterschied zur NLDF-T-Methode begründet. Anstelle der Verwendung eines externen Potentials, das die Rolle des Feststoffs widerspiegelt, wird für die QSDF-T-Methode (engl.: Quenched Solid Density Functional Theory) eine zwei Komponenten Dichtefunktion berechnet. Der Feststoff wird als Kugeln mit festem Kern modelliert und seine Wechselwirkung mit den Fluidmolekülen wird als paarweise attraktives Potential dargestellt.<sup>181</sup> Die Porengrößenverteilung ( $f(D)$ ) errechnet sich aus der experimentell erhaltenen Adsorptionsisotherme  $N_{exp}(P/P_0)$  und dem Integral über das Kernel von  $D_{min}$  und  $D_{max}$ , die für die Minimale und Maximale Porengröße des Kernels stehen.

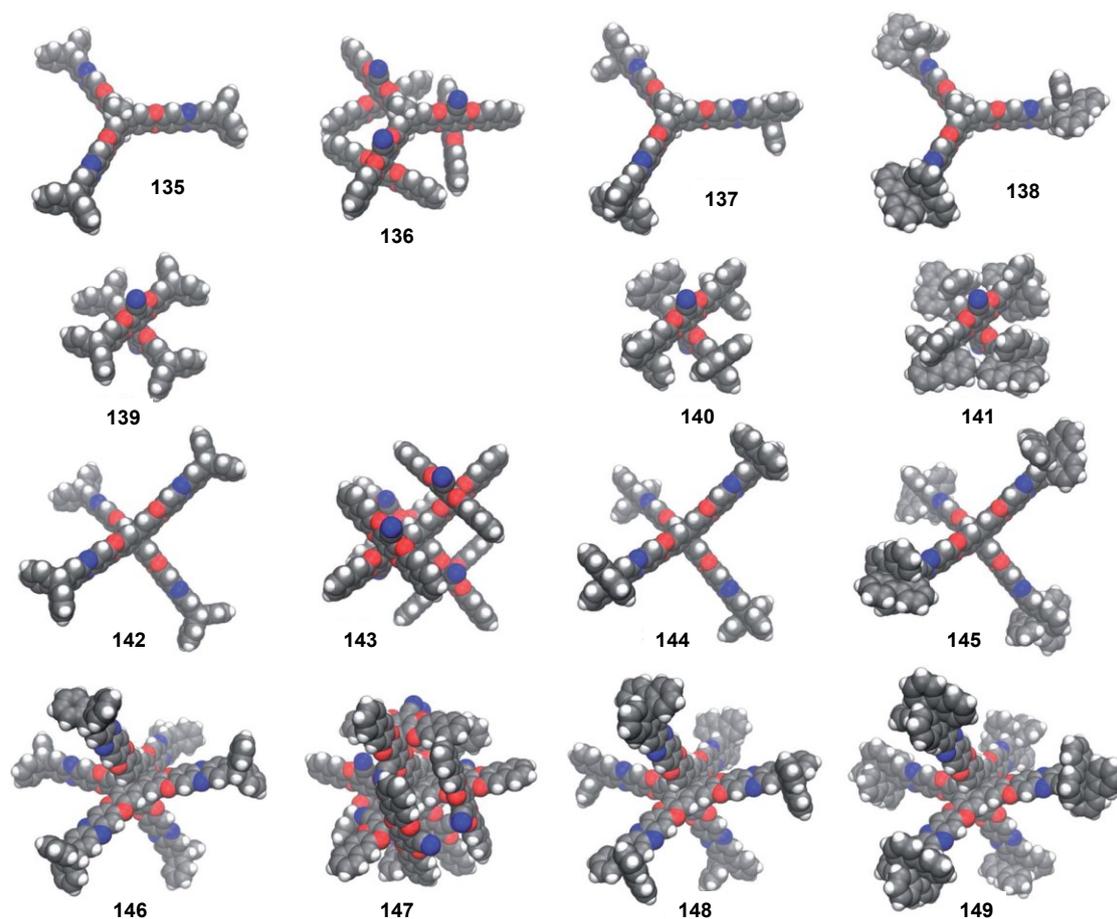
$$N_{exp}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_{QSDF}\left(\frac{P}{P_0}, D\right) f(D) dD \quad (12)$$

$f(D)$  aus Gleichung (12) entspricht der gesuchten Porengrößenverteilungsfunktion.

Im Gegensatz zu den vorher entwickelten Methoden, die nur für glatte Oberflächen eine gute Näherung gaben, berücksichtigt die QSDFT-Methode auch die Oberflächen-Rauheit und die chemische Heterogenität. Daher ist diese Methode ideal für die amorphen Materialien, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden, die keine glatten Oberflächen besitzen und eine Vielzahl an verschiedenen Poren enthalten können.

### 3.1.7.6 Theoretische Grundlagen zur Porosität der OMIMs

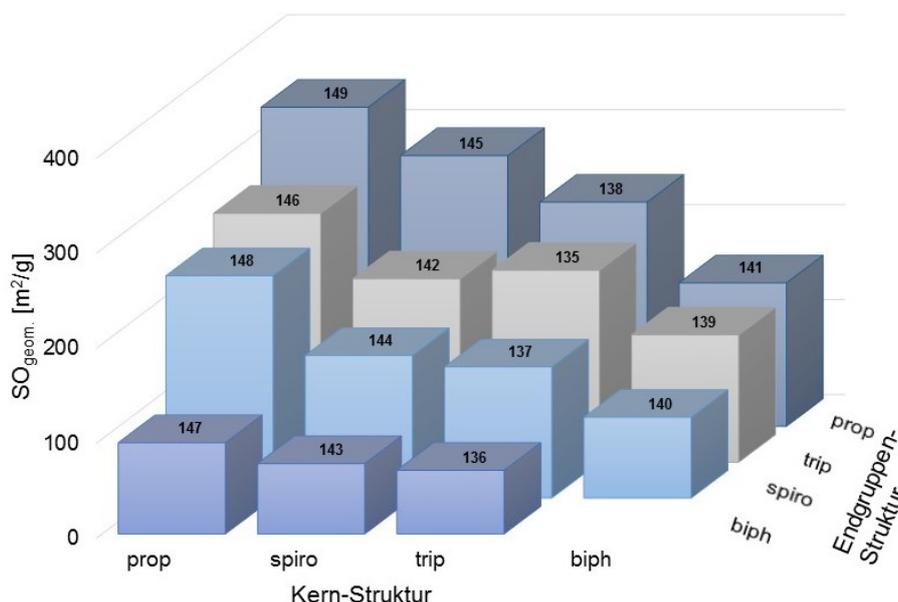
Während der Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung neuer OMIM-Strukturen veröffentlichten McKeown und Mitarbeiter eine prädiktive Berechnungsmethode zur Bestimmung theoretischer Oberflächen von OMIMs.<sup>182</sup> Hierbei wurden 22 verschiedene OMIMs theoretisch untersucht. Die untersuchten OMIMs setzen sich aus einem Kernmolekül sowie den Endgruppen zusammen- in den berechneten Fällen aus: Triptycen, Biphenyl, Spirobifluoren oder Propellan, was zugleich die Strukturen für die endständigen Substrukturen sind (Abbildung 3.18).



**Abbildung 3.18:** 3D-Modelle von OMIMs, die von McKeown et al. theoretisch untersucht wurden. Die OMIMs sind zeilenweise nach ihrer Kerngeometrie und spaltenweise nach ihren Endgruppen angeordnet. Trigonal (Triptycen 1.Reihe/1.Spalte, **135-138**), kreuzförmig (Biphenyl, 2.Reihe/2.Spalte, **139-141**), vierflächig (Spirobifluoren, 3.Reihe/3.Spalte, **142-145**), achtförmig (Propellan, 4.Reihe/4.Spalte, **146-149**). Abbildung mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 182.

In dieser Studie wurden drei wichtige strukturelle Aspekte identifiziert und diskutiert. Das ist zum einen die Rigidität, die Endgruppen-Sperrigkeit und die Dreidimensionalität.

Normalerweise verhindern die starken Anziehungskräfte zwischen einzelnen Molekülen das Entstehen von Poren, indem sie dazu beitragen, dass ein effizientes Packungsmotiv entsteht. Am Beispiel hoch vernetzter Polymere ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Rigidität in der molekularen Struktur mit einer hohen Porosität des Materials einhergehen kann.<sup>183</sup> Durch einen höheren Vernetzungsgrad können ursprünglich nicht-poröse Polymere eine hohe Oberfläche erhalten, da die Quervernetzungen den Anziehungskräften der Polymerketten entgegenwirken.<sup>183</sup> In PIMs,<sup>184</sup> sowie in Käfigmolekülen wurde bereits ein Zusammenhang zwischen Porosität und Rigidität festgestellt. Eine Erhöhung der Flexibilität der Käfigverbindungen bewirkt ein Absinken der spezifischen Oberfläche.<sup>185</sup> Ausgehend von diesen Erfahrungen wird der gleiche Effekt für die OMIMs erwartet. Die Rigidität der vier Kernmoleküle wurde über die Verteilungsfunktion von effektiven Bindungswinkeln und Diederwinkeln für verschiedene OMIMs bestimmt. Die größte Verteilung und damit höchste Flexibilität zeigte sich bei OMIMs mit einem Biphenylkern, gefolgt von dem Spirobifluoren- und dem Triptycenkern. Das Propellan ist somit das rigideste Kernmolekül. Tatsächlich zeigte sich bei der Berechnung der geometrischen Oberflächen der OMIMs durch McKeown und Mitarbeiter, dass die Oberflächen mit der Rigidität der Strukturen korrelieren (Abbildung 3.19).<sup>182</sup> Zudem ist in Abbildung 3.19 zu erkennen, dass der Zusammenhang zwischen Rigidität und geom. Oberfläche ebenfalls für die Endgruppenstruktur zutrifft.



**Abbildung 3.19:** Geometrische Oberflächen ( $SO_{geom}$ ) der OMIMs 135-149 angeordnet nach ihren Kern- und Endgruppen-Strukturen. Biphenyl (biph), Triptycen (trip), Spirobifluoren (spiro), Propellan (prop).<sup>182</sup> Auf den Balken ist die Nummerierung des jeweiligen OMIMs angegeben.

Ein weiterer Hinweis für die Wichtigkeit der Starrheit zeigt sich bei neuen Berechnungen der geometrischen Oberfläche ausgehend von OMIMs, die als komplett starre Körper betrachtet werden. Verglichen mit den OMIM-Simulationen, in denen das Strukturgerüst als flexibel betrachtet wird,

zeigt sich ein signifikanter Anstieg in den berechneten geom. Oberflächen um mehr als das Zehnfache.<sup>182</sup>

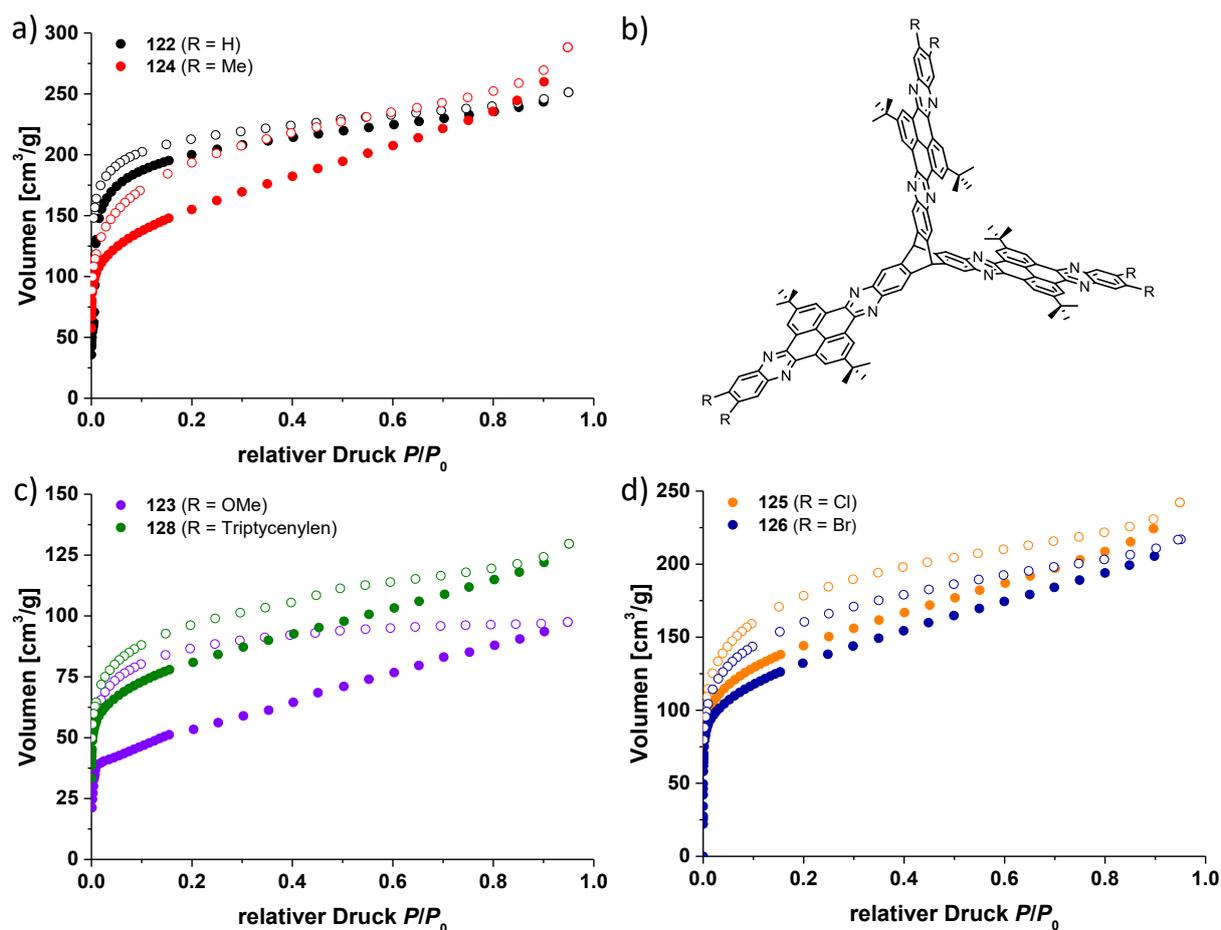
Voluminöse und sperrige Endgruppen wirken in dreierlei Hinsicht auf die Porosität des Materials ein. Zum einen wird das effektive Packen noch weiter verhindert und es entstehen dadurch zusätzliche Poren.<sup>186</sup> Zum anderen können sperrige Substituenten die Formstabilität des Moleküls erhöhen<sup>187</sup> sowie das Interpenetrieren von benachbarten Molekülen erfolgreich verhindern.<sup>188</sup> In der Studie von McKeown und Mitarbeiter zeigte sich ebenfalls, dass das voluminösere Propellan als Endgruppe eine höhere geometrische Oberfläche erzeugt als die weniger sperrigen Endgruppen Triptycylen und Spirobifluoren. Das verwendete Bianthranyl scheint zwar recht sperrig, aber die betrachteten OMIMs zeigen kaum Porosität, was wahrscheinlich mit der scherenartigen Rotation um die C-C-Einfachbindung zu tun hat. Zusätzlich wurden den OMIMs *tert*-Butyl- oder Adamantyl-Substituenten hinzugefügt und deren geometrische Oberflächen mit den unsubstituierten OMIMs verglichen. Auch hier bestätigte sich der Trend, dass das Volumen der zusätzlichen Substituenten mit den geometrischen Oberflächen korreliert.

Schon für Polymere wurde gezeigt, dass die Dimensionalität des Monomers eine wichtige Rolle bei der Generierung von Porosität spielt.<sup>189</sup> Eine eindimensionale Struktur würde zu einem effizienten Packungsmuster führen und dadurch keine Porosität im Material besitzen. Daher geht man davon aus, dass das Einbinden von nicht-planaren Strukturen zu einer Erhöhung der Porosität beiträgt. Die Dimensionalität wird bei den OMIMs durch die Kernmolekülstrukturen vorgegeben. Es zeigte sich, dass die planaren auf Triptycylen und Biphenyl basierenden OMIMs eine geringere Porosität aufweisen, als die auf Propellan basierenden OMIMs. Um die Flexibilität als gegenwirkende Kraft auszuschalten, wurden wieder die Messungen für die komplett rigiden OMIMs betrachtet. Bei Anwendung dieser Methode konnte auch gezeigt werden, dass das dreidimensionale auf Spirobifluoren basierende OMIM eine höhere Porosität besitzt als das auf Triptycylen basierende.

### 3.1.8 Stickstoffsorptionsverhalten der TQPPs

Durch PXRD Messungen der TQPPs **123-126** und **128** kann festgestellt werden, dass nur TQPP **122** als kristallines Material aus der Synthese hervorgeht. Die restlichen TQPPs **123-126** und **128** werden als amorphe Materialien erhalten. Thermogravimetrische Analysen (Abk.: TGAs) zeigen, dass alle TQPPs **122-128** unter Stickstoffatmosphäre bis zu einer Temperatur von 350 °C stabil sind. Die Aktivierung des Materials für die Stickstoffsorptionsmessung erfolgte für 16 h bei 200 °C im Vakuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar). Die vermessenen Adsorptionsisothermen zeigen für alle sechs Verbindungen den für mikroporöse Materialien spezifischen Verlauf einer Typ-I-Isotherme (Abbildung 3.20). TQPP **124** zeigt bei höheren relativen Drücken einen erneuten steileren Anstieg des adsorbierten Volumens und erreicht eine Gesamtmenge des adsorbierten Stickstoffs von

$V_{N_2} = 288 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $P/P_0 = 0.95$ . Normalerweise besitzt die Typ-I-Isotherme jedoch keine Hysterese. Die Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig bei allen sechs Isothermen ist wahrscheinlich auf die nur sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen zurück zu führen.<sup>128</sup> Es ist davon auszugehen, dass die Stickstoffmoleküle die OMIMs, aufgrund schwacher intermolekularer Wechselwirkungen, bei steigendem relativen Druck und steigender Anzahl an kondensierender Adsorbat-Moleküle auseinanderschieben können. Das Material quillt dadurch auf, was auch für poröse Polymere ohne starke intramolekulare Wechselwirkungen beobachtet wird.<sup>92</sup> Wird der Druck wieder verringert, verharren die OMIMs in ihrer Position und schließen die Stickstoffmoleküle ein, bis ein gewisser Druck unterschritten wird. Nützlich ist diese Art der Hysterese in Bezug auf die Gasspeicherung, da so auch bei niedrigen Drücken eventuell noch Gas gespeichert werden kann, was anschließend durch Erwärmung des Materials wieder freigesetzt wird.<sup>128</sup> Dies würde auch die kleinere Hysterese, die in der Isotherme von TQPP **122** zu beobachten ist, erklären (Abbildung 3.20a), da die intermolekularen Wechselwirkungen in dem kristallinen Material wahrscheinlich stärker ausgeprägt sind. Die Hysterese der Isotherme des Methyl-substituierten TQPPs **124** ist aufgrund seiner amorphen Form stärker ausgebildet. Die Isothermen der Halogen-substituierten TQPPs **125** und **126** zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf mit einer ebenfalls gleich stark ausgeprägten Hysterese (Abbildung 3.20d). Die größte Hysterese ist bei der Isotherme des Methoxy-substituierten TQPPs **123** zu finden. Die Größe der Hysterese scheint in Korrelation mit der gemessenen BET-Oberfläche eines TQPPs zu stehen, da zu erkennen ist, dass mit abnehmender Hysterese die Oberfläche ansteigt. Die aus den Werten der Isothermen ermittelten Oberflächen nach Langmuir und BET zeigen einen deutlichen Einfluss der Substituenten auf die spezifischen Oberflächen (Tabelle 3.2). Das kristalline Material von TQPP **122** besitzt mit  $SO_{\text{BET}} = 754 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einer Langmuir-Oberfläche von  $SO_{\text{Langmuir}} = 867 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  die höchste spezifische Oberfläche. Durch die Subtraktion der Volumina der Kalottenmodelle der TQPPs von ihren jeweiligen Volumina der Grenzflächenprismen wurden die IMFVs der TQPPs näherungsweise bestimmt (Tabelle 3.2). Wie schon MacLachlan und Mitarbeiter festgestellt haben, gibt das IMFV nur einen groben Trend für die zu erwartenden gemessenen Oberflächen wieder,<sup>128</sup> da das berechnete IMFV nur ein isoliertes Molekül berücksichtigt und alle durch benachbarte Moleküle entstehenden Packungseffekte vernachlässigt. Für die vermessenen amorphen Materialien lässt sich ebenfalls kein Zusammenhang zwischen den spezifischen Oberflächen und den IMFVs feststellen. Das amorphe Material der Methyl-, Chlor- und Brom-substituierten TQPPs **124**, **125** und **126** besitzt spezifische Oberflächen nach BET von  $SO_{\text{BET}} = 553, 517$  und  $476 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sowie  $SO_{\text{Langmuir}} = 650, 614$  und  $533 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nach Langmuir. Weitaus geringere spezifische Oberflächen mit  $SO_{\text{BET}} = 206$  und  $293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $SO_{\text{Langmuir}} = 240$  und  $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) besitzen die Materialien der TQPPs **123** und **128**.

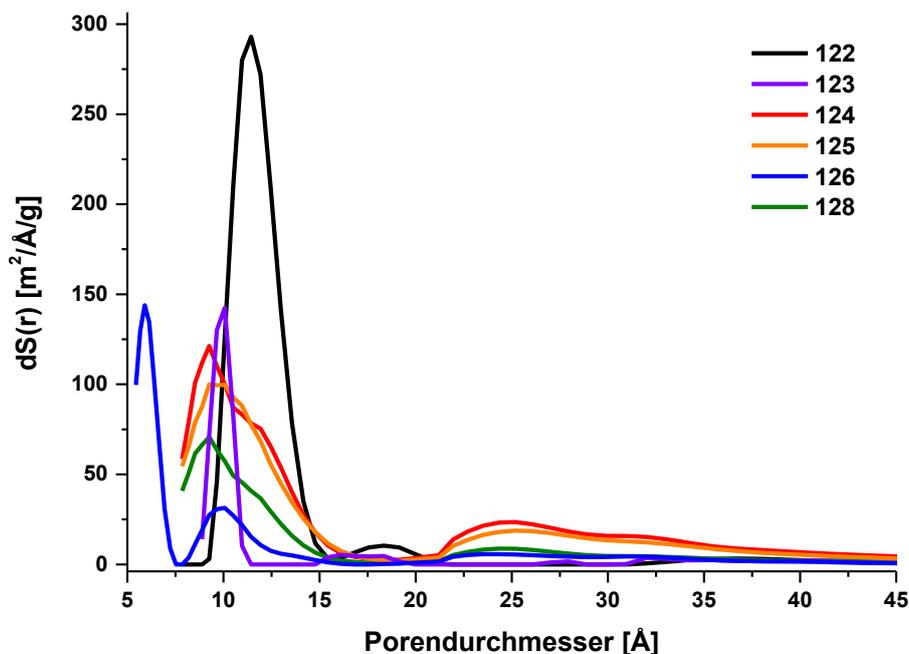


**Abbildung 3.20:** Stickstoffsorptionsisothermen bei  $T = 77\text{ K}$  der TQPPs a) **122** und **124**; c) **123** und **128**; d) **125** und **126**; gefüllte Kreise: Adsorption; leere Kreise: Desorption; b) molekulare Struktur der TQPPs.

Ein möglicher Grund für diese Differenz kann eine erhöhte Interpenetration der Triptycylen-Endgruppen in das freie Volumen benachbarter Moleküle **128** sein. Die geringe spezifische Oberfläche des Methoxy-substituierten TQPPs **123** ist jedoch bisher nicht erklärbar.

Die durch QSDFT-Methoden ermittelten Porengrößenverteilungen veranschaulichen, dass die Maxima der Porenverteilungen aller TQPPs innerhalb von  $2\text{ \AA}$  liegen. Sie bewegen sich im Bereich der Mikroporen zwischen Porendurchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 9.3$  und  $11.4\text{ \AA}$  (Abbildung 3.21, Tabelle 3.2). Das kristalline Material von OMIM **122** (schwarz) zeigt eine sehr einheitliche, scharf zulaufende Porenverteilung mit dem Maximum bei  $11.4\text{ \AA}$  und ein sehr schwaches Signal bei einem Porendurchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 18.3\text{ \AA}$ . Der aus der Kristallstruktur bestimmte Porendurchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 13\text{ \AA}$  ist somit nur geringfügig größer. Neben TQPP **122** zeigt nur noch **123** (violett) eine ähnlich enge Porenverteilung mit einem Maximum bei  $d_{\text{Pore}} = 10.1\text{ \AA}$ . Beide Verbindungen **122** und **123** besitzen nach der QSDFT-Methode hauptsächlich Poren, deren Durchmesser geringer als  $2\text{ nm}$  ist. Die Porenverteilungen der anderen amorphen OMIMs **124-126** und **128** ist hingegen breiter, mit Porendurchmesser zwischen  $d_{\text{Pore}} = 7.8\text{--}16.1\text{ \AA}$ . Zudem finden sich auch breite Signale im Bereich der Mesoporen mit Maxima bei  $d_{\text{Pore}} = 25\text{ \AA}$  für die Porenverteilungen der Verbindungen **124-126** und **128** (Abbildung 3.21). Da bei der Stickstoffsorption des Brom-substituierten

TQPPs **126** das Volumen bei geringeren relativen Drücken gemessen wurde, kann auch die Porenverteilung bis zu einem Durchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 5.5 \text{ \AA}$  bestimmt werden. Ähnlich zu den anderen TQPPs **122-125** und **128** besitzt die Porenverteilung von TQPP **126** ein Maximum bei einem Porendurchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 10.1 \text{ \AA}$ . Eine höhere Intensität zeigt sich jedoch interessanterweise bei einem kleineren Porendurchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 5.9 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 3.21:** Porengrößenverteilung nach QSDFT-Methoden (Kernel: N<sub>2</sub> auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz/Zylinder/Kugel Ad.) der TQPP **122-126** und **128**.

Über die QSDFT-Methode lässt sich auch das Porenvolumen des Materials bestimmen. Trotz der niedrigeren spezifischen Oberfläche nach BET, besitzen die Materialien von TQPP **124** und **125** ein größeres Porenvolumen mit  $V_{\text{Pore}} = 0.419$  und  $0.352 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  als das kristalline Material von TQPP **122** mit  $V_{\text{Pore}} = 0.342 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Der Grund hierfür kann in der engeren Porenverteilung mit geringeren Porendurchmessern für TQPP **122** liegen, da dadurch weniger Porenvolumen für die Gasadsorption ungenutzt bleibt und somit eine höhere Oberfläche entsteht. Auch der Anteil der Mikroporen an der Oberfläche ist für **122** mit 85% deutlich höher als bei den substituierten TQPPs, deren Mikroporenanteile zwischen 52 und 67% liegen. Der geringere Anteil an Mikroporen von 58% im Material von TQPP **124** spiegelt sich auch in der Form der Isotherme wieder, die bei höheren relativen Drücken erneut einen Anstieg des adsorbierten Volumens aufzeigt. Das Volumen der Mikroporen beträgt für TQPP **122**  $V_{\text{mikro}} = 0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und liegt damit fast beim doppelten der Mikroporenvolumina der substituierten TQPPs **124-126** ( $V_{\text{mikro}} = 0.15, 0.16$  und  $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Die Porenvolumina der Methoxy-, Brom- bzw. Triptycenylen-substituierten Verbindungen **123**, **126** und **128** sind entsprechend der niedrigeren gemessenen spezifischen Oberflächen mit  $V_{\text{Pore}} = 0.142, 0.315$  und  $0.191 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  geringer.

**Tabelle 3.2:** Stickstoffsorptionsdaten der TQPPs **122-126** und **128**.

| Vbdg.      | $SO_{\text{BET}}^{[a]}$<br>[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | $SO_{\text{Langmuir}}^{[a]}$<br>[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | $V_{\text{Pore}}^{[b]}$<br>[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | $d_{\text{Pore, max}}^{[b]}$<br>[Å] | $V_{\text{mikro}}^{[c]}$<br>[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | $S_{\text{mikro}}^{[c]}$<br>[%] | IMFV <sup>[d]</sup><br>[Å <sup>3</sup> ] |
|------------|--|---|---|-------------------------------------|--|---------------------------------|--|
| <b>122</b> | 754  | 867   | 0.342   | 11.4, 18.3                          | 0.27   | 85                              | 2199                                     |
| <b>123</b> | 206  | 240   | 0.142   | 10.1                                | 0.05   | 52                              | 2368                                     |
| <b>124</b> | 553  | 650   | 0.419   | 9.3, 25.2                           | 0.15   | 58                              | 2269                                     |
| <b>125</b> | 517  | 614   | 0.352   | 9.3, 25.2                           | 0.16   | 65                              | 2379                                     |
| <b>126</b> | 476  | 533   | 0.315   | 5.9, 10.1                           | 0.15   | 65                              | 2423                                     |
| <b>128</b> | 293  | 350   | 0.191   | 9.3, 24.3                           | 0.09   | 67                              | 2765                                     |

[a] Stickstoffsorption bei 77 K mit Datenpunkten für  $P/P_0$  zwischen 0.01 und 0.1 für die BET-Oberfläche und 0.02-0.1 für die Langmuir Oberfläche; [b] berechnet über QSDFT-Methoden (Kernel: N<sub>2</sub> auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz/Zylinder/Kugel Ad.); [c] berechnet mit der  $t$ -Plot-Methode; [d] berechnet über das Volumen des Kalottenmodells und das Volumen seines Grenzflächenprismas.

Da die theoretischen Berechnungen der Oberflächen des kristallinen Materials von TQPP **128** außerordentlich hohe Werte ergaben, wurde ebenfalls versucht dieses Material durch Stickstoffsorptionsmessungen zu untersuchen (Abbildung 3.11). Die grafischen Auftragungen der Messungen zur Bestimmung der BET-Oberfläche aus Tabelle 3.3 sind im Anhang in Kapitel 2 wiederzufinden. Die Entfernung von Mesitylen muss bei sehr milden Bedingungen ablaufen, um die kristalline Struktur nicht zu zerstören. Zunächst wurde versucht das Mesitylen durch  $n$ -Pentan zu ersetzen, um dann bei Raumtemperatur das  $n$ -Pentan unter Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) zu entfernen. Die PXRD-Messung des trockenen Pulvers zeigte jedoch, dass das kristalline Material kollabiert war und nur noch amorph vorlag. Deswegen wurden Versuche unternommen, das Mesitylen direkt ohne Austausch durch  $n$ -Pentan durch Sublimation zu entfernen. Nachdem das Mesitylen bei Raumtemperatur über mehrere Tage hinweg komplett verdampft war, wurde das Material auf  $-50$  °C gekühlt und ein Hochvakuum von  $5 \times 10^{-5}$  mbar für 14 Stunden angelegt. Die anschließende Stickstoffsorptionsmessung zeigte jedoch, dass das vermessene Material von TQPP **128** nicht porös ist. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass sich noch Mesitylen-Moleküle in der Struktur befanden. Daraufhin wurde die Probe bei 25 °C für 72 Stunden evakuiert ( $5 \times 10^{-5}$  mbar) und anschließend erneut analysiert. Die Stickstoffsorptionsmessung ergab eine spezifische Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabelle 3.3, Eintrag 1). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigte, dass sich pro TQPP **128** Molekül noch vier Mesitylen-Moleküle in der Struktur befanden. Daraufhin wurde das Material, wie schon die amorphen TQPP-Materialien für drei Stunden auf 200 °C bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-2}$  mbar erhitzt und anschließend die Stickstoffsorptionsmessung durchgeführt (Tabelle 3.3, Eintrag 2). Mit einer Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 309 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ist der Wert vergleichbar mit dem des amorphen Materials von TQPP

**128** ( $SO_{\text{BET}} = 293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), was vermutlich an der Zerstörung der kristallinen Struktur des Materials liegt. Eine Wiederholungsmessung nach 16 Stunden zeigte keine Veränderung der Oberfläche des Materials (Tabelle 3.3, Eintrag 3). Legt man jedoch über einen längeren Zeitraum (17 h) bei Raumtemperatur ein Vakuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) an, scheint sich die Struktur des Materials zu verändern, sodass die Porosität drastisch absinkt (Tabelle 3.3, Eintrag 4 und 5). Interessanterweise ist dieser Effekt reversibel, sodass bei einer erneuten thermischen Aktivierung bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  über 20 Stunden die Porosität mit einer Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 319 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  wiederhergestellt wird (Tabelle 3.3, Eintrag 6). Die Porosität des Materials bleibt bei Normaldruck und Raumtemperatur auch über einen längeren Zeitraum von sieben Tagen erhalten (Tabelle 3.3, Eintrag 7).

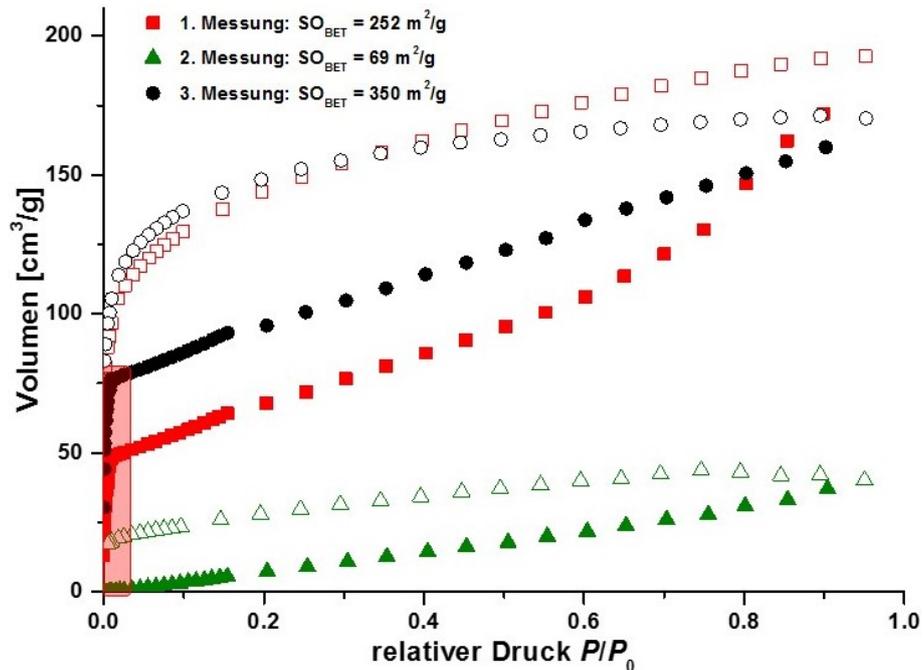
**Tabelle 3.3:** Entgasungsbehandlung und Stickstoffsorptionsdaten von TQPP **128**.

| Chronologische<br>Reihenfolge der<br>Messungen | Entgasungskonditionen           |          |                    | $SO_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]^{\text{[a]}}$ |
|--|---------------------------------|----------|--------------------|--|
|  | Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ] | Zeit [h] | Druck [mbar]       |  |
| 1  | 25                              | 72       | $5 \times 10^{-5}$ | 82   |
| 2  | 200                             | 3        | $1 \times 10^{-2}$ | 309  |
| 3 <sup>[b]</sup>                               | -                               | -        | -                  | 309  |
| 4  | 25                              | 3        | $1 \times 10^{-2}$ | 111  |
| 5  | 25                              | 17       | $1 \times 10^{-2}$ | 10   |
| 6  | 200                             | 20       | $1 \times 10^{-2}$ | 339  |
| 7 <sup>[c]</sup>                               | -                               | -        | -                  | 319  |

[a] Stickstoffsorption bei  $77 \text{ K}$  mit sechs Datenpunkten für  $P/P_0$  zwischen 0.01 und 0.1; [b] Probe gemessen nach Lagerung für 16 h bei Raumtemperatur unter Normaldruck; [c] Probe gemessen nach Lagerung für sieben Tage bei Raumtemperatur unter Normaldruck.

Neben den Messungen zur Auswertung der spezifischen Oberfläche nach BET wurden auch die Isothermen einer zweiten, ursprünglich kristallinen, Probe von TQPP **128** gemessen (Abbildung 3.22). Die Aktivierung des Materials erfolgte wie zuvor beschrieben auf gleiche Weise bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $p = 1 \times 10^{-2}$  mbar. Aus der ersten Isotherme kann eine spezifische Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ermittelt werden. Die etwas niedrigere Oberfläche des Materials könnte durch die verkürzte Entgasungszeit von sechs Stunden verursacht worden sein. Auch diese Probe zeigt einen Verlust der Porosität bei Evakuierung des Materials bei Raumtemperatur. Nach drei Stunden im Vakuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) sinkt die spezifische Oberfläche auf  $SO_{\text{BET}} = 69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die vorher beobachtete Reversibilität des Aktivierungsprozesses wurde anschließend durch eine erneute Evakuierung ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) der Probe für drei Stunden bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  getestet. Die spezifische Oberfläche stieg bei der anschließenden Stickstoffsorptionsmessung auf  $SO_{\text{BET}} = 350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  an. Die Messungen der Isothermen offenbaren sehr große Hysteresen zwischen dem Adsorptions- und

Desorptionszweig (Abbildung 3.22). Auch das weniger poröse Material während der zweiten Messung (Dreiecke, Abbildung 3.22) zeigt noch eine auffällig große Hysterese. Für das aus der Synthese gewonnene amorphe Material von TQPP 128 ist die Hysterese jedoch weniger stark ausgeprägt (Abbildung 3.20). Betrachtet man ausschließlich den Desorptionszweig, so ist eine deutliche Typ-I-Isotherme zu erkennen (Abbildung 3.22). Bestimmt man die spezifischen Oberflächen, ausgehend von den Werten der Desorption, erhält man zudem deutlich höhere Werte von  $SO_{\text{BET}} = 498 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für die erste und  $SO_{\text{BET}} = 507 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für die zweite Messung.



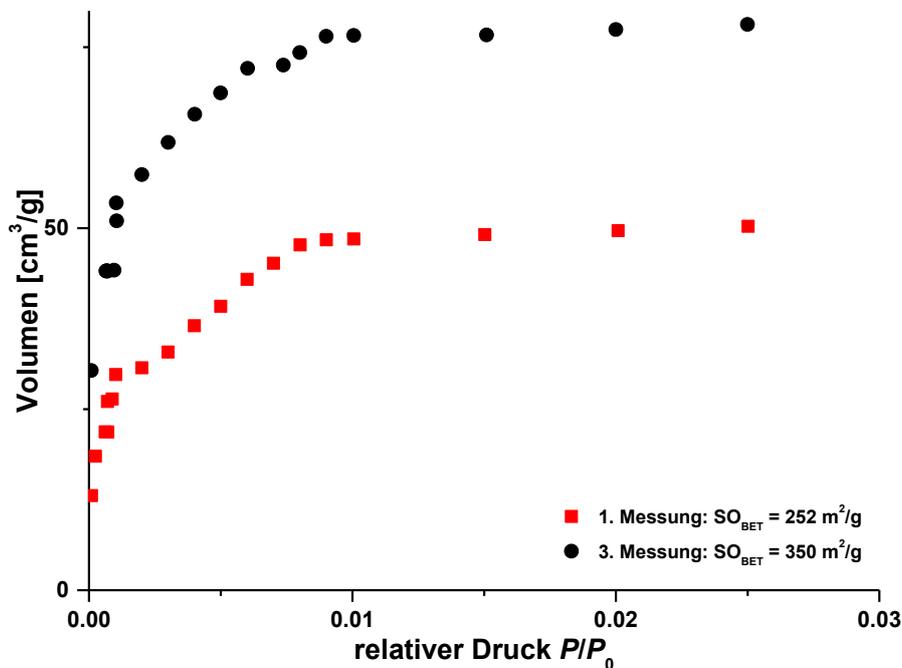
**Abbildung 3.22:** Stickstoffsorptionsisothermen von einer zweiten Probe von TQPP 128. 1. Messung nach sechs Stunden entgasen bei 200 °C und einem Druck von  $1 \times 10^{-2}$  mbar (Vierecke); 2. Messung nach drei Stunden entgasen bei 25 °C und einem Druck von  $1 \times 10^{-2}$  mbar (Dreiecke); 3. Messung nach drei Stunden entgasen bei 200 °C und einem Druck von  $1 \times 10^{-2}$  mbar (Kreise). Rot markiert ist der in Abbildung 3.23 dargestellte Bereich; gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

Der in Abbildung 3.22 rot markierte Bereich ist in Abbildung 3.23 vergrößert ohne die Desorptionszweige und ohne die zweite Messung dargestellt. Dieser Bereich verdeutlicht, wie ab einem relativen Druck von 0.01 ein abrupter Knick in der Adsorptionskurve auftritt. Der Verlauf der Adsorption zeigt ab diesem Druck einen nahezu linearen Verlauf mit einer geringen Steigung. Wahrscheinlich sind ab dem relativen Druck von  $P/P_0 = 0.01$ , an dem die abrupte Veränderung der Stickstoffadsorption des Materials auftritt, alle Mikroporen gefüllt. Dennoch steigt das adsorbierte Stickstoff-Volumen weiter an, ohne dabei eine Typ-II-Isotherme auszubilden, was in der Literatur als das „Aufquellen“ des Materials bezeichnet wird.<sup>92</sup> Da dieser Effekt wiederholt auftritt und die gemessenen Oberflächen reproduzierbar sind, wird von einer gewissen Ordnung im amorphen Material ausgegangen. Dieses Adsorptionsverhalten kann eventuell mit dem Prozess der Henry-Sorption beim Dualmodus-Sorptions-Modell<sup>190</sup> für nicht poröse Polymere verglichen werden.<sup>92</sup> Beim Unterschreiten der Glasübergangstemperatur dieser Polymere entsteht ein amorpher Zustand, der zum

einen die gewöhnliche Matrix enthält und zum anderen eine Mikroporenstruktur. Findet die Adsorption in den Poren statt, so spricht man im Dualmodus-Sorptions-Modell von der Langmuir-Sorption.<sup>190a</sup> Zusätzlich kann beobachtet werden, dass auch eine Adsorption in der gewöhnlichen Matrix stattfindet, die durch die Henry-Sorption in dem Modell beschrieben wird. Da beide Sorptionsprozesse im Gleichgewicht sind, kann ein mathematischer Zusammenhang hergestellt werden, der das Dualmodus-Sorptions-Modell beschreibt. Dabei ist die Menge der gesamten Sorption die Summe aus den Mengen der Henry-Sorption ( $C_D$ ) und der Langmuir-Sorption ( $C_H$ ).<sup>190b</sup>

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (13)$$

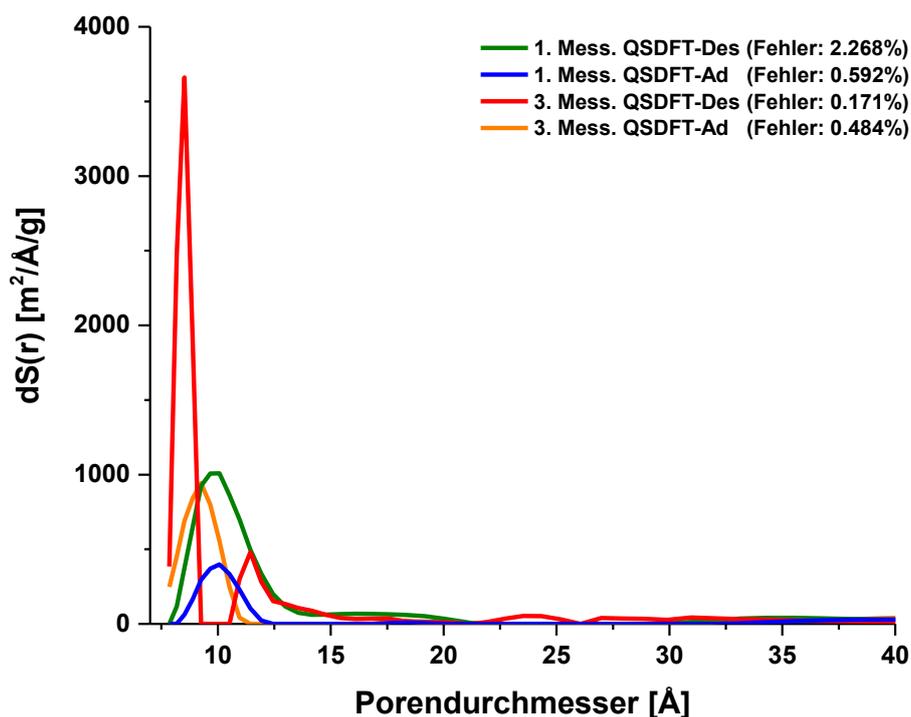
Die Menge der Henry-Sorption kann wie in Gleichung (13) durch den angelegten Druck  $p$  und den Henry's Löslichkeitskoeffizienten  $k_D$  beschrieben werden.  $C'_H$  ist Langmuir'sche Sättigungskonstante und  $b$  die Langmuir'sche Affinitätskonstante.



**Abbildung 3.23:** Adsorptionszweige der Isothermen der zweiten Probe von TQPP 128 bei niedrigen Drücken.

Über die QSDFT-Methoden wurde anhand der Isothermen der ersten und dritten Messung die Porenverteilung ermittelt (Abbildung 3.24). Die QSDFT-Methoden lassen sich entweder auf den Adsorptionszweig (Ad., Abbildung 3.24 blau/rot) oder den Desorptionszweig (Des., Abbildung 3.24 grün/orange) anwenden. Betrachtet man die Porenverteilungen der ersten Messung (grün/blau) erkennt man, dass beide Kernels, berechnet vom Adsorptions- oder vom Desorptionszweig kaum Unterschiede aufweisen. Das deutet darauf hin, dass keine H<sub>2</sub>-Hysterese vorliegt, die maßgeblich durch die Blockierung der Poren entsteht.<sup>191</sup> Das Maximum der Porenverteilung liegt bei einem Porendurchmesser von  $d = 10 \text{ \AA}$  und einem Kurvenbeginn sowie -ende bei Porendurchmesser von  $d = 8$  und  $13 \text{ \AA}$ . Wendet man die QSDFT-Methode auf den Adsorptions- und Desorptionszweig der

dritten Messung an, ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen (Abbildung 3.24 rot/orange). Die Porenverteilung, die auf der Näherung basierend auf dem Desorptionszweig entsteht (rot) besitzt zwei Maxima bei 8.5 und bei 11.4 Å. Die Näherung, die auf den Adsorptionszweig angewendet wird (orange), zeigt ein Maximum exakt in dem Bereich, wo die Porenverteilung (Des., rot) keine Poren offenbart, bei einem Porendurchmesser von  $d = 9.3$  Å. Dieser Unterschied in der Näherung der Porenverteilung kann entstehen, wenn die Hysterese aufgrund von blockierten Poren entsteht. Trotz des geringeren Fehlers bei der Näherung am Desorptionszweig von nur 0.17% sollte in diesen Fällen nur die Werte des Adsorptionszweigs verwendet werden.<sup>191</sup>



**Abbildung 3.24:** Porengrößenverteilung der zweiten Probe von TQPP 128 durch QSDFT-Methoden (Kernel: N<sub>2</sub> auf Kohlenstoff, Schlitz/Zylinder) berechnet; Ad.: abgeleitet vom Adsorptionszweig, Des.: abgeleitet vom Desorptionszweig; In Klammern ist der Fehler der Näherungen angegeben.

### 3.1.9 Optoelektronische Eigenschaften der TQPPs

Wie schon in den einleitenden Bemerkungen und der Aufgabenstellung beschrieben, haben die Phenanthrophenazinstrukturen Potenzial in der organischen Elektronik eingesetzt zu werden.<sup>139</sup> Genauere Einblicke in die optoelektronischen Eigenschaften der TQPPs liefern UV/Vis-Absorptions-, Fluoreszenzspektroskopie und Cyclovoltammetrie. Der Hexaketon-Baustein **114** wurde ebenfalls mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 3.25). Das Absorptionsspektrum zeigt vier Maxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 289, 314, 386,$  und  $408$  nm (Tabelle 3.4). Zudem ist eine Schulter bei einer längeren Wellenlänge von  $\lambda = 430$  nm zu erkennen, die dem  $n-\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden kann. Eine Emission konnte bei der Anregung von **114** nicht detektiert werden, da sie wahrscheinlich durch die *ortho*-Chinon-Funktionen unterdrückt wird. Wie schon das UV/Vis-Spektrum von TPP

73 sind die UV/Vis-Spektren der TQPPs **122-128** denen der planaren strukturverwandten QPP-Verbindungen sehr ähnlich.<sup>140b, 141a, 192</sup> Die Spektren sind klar strukturiert mit den  $\pi-\pi^*$ - und  $n-\pi^*$ -Übergängen im kurzen bzw. im langwelligeren Bereich mit gut aufgelösten Schwingungsübergängen.<sup>167</sup> Das Spektrum des unsubstituierten TQPPs **122** zeigt bei  $\lambda_{\max} = 430, 406$  und  $375$  nm Maxima, die wahrscheinlich von den Schwingungsübergängen 0-0, 0-1 und 0-2 stammen. Eine ähnlich stark ausgeprägte Strukturierung zeigt sich auch für die  $\pi-\pi^*$ -Übergänge mit  $\lambda_{\max} = 334$  und  $318$  nm. Die nicht Halogen-substituierten TQPPs **122-124** und **127-128** besitzen im langwelligeren Bereich des Spektrums eine stark ausgeprägte vibronische Feinstruktur (Abbildung 3.25).

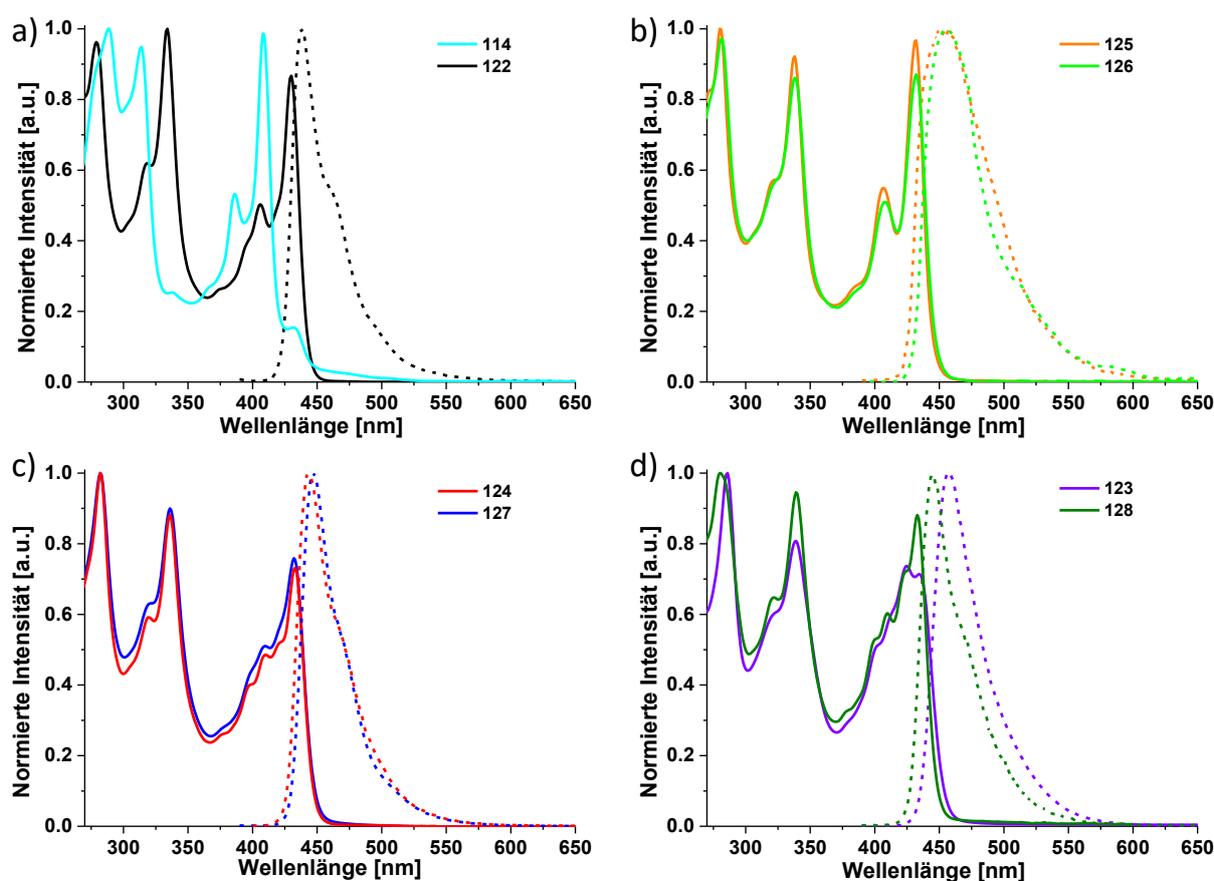
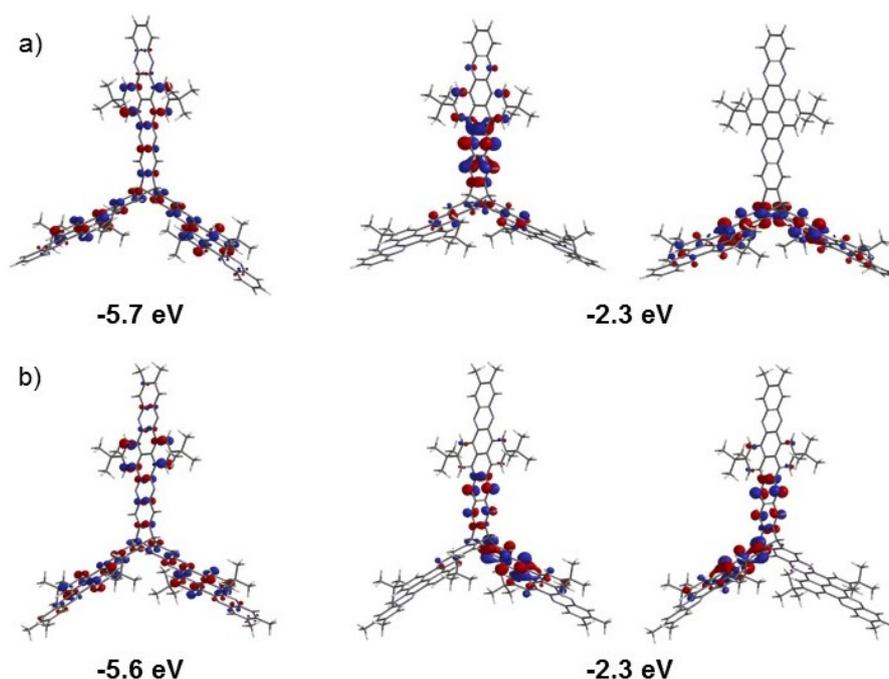


Abbildung 3.25: UV/Vis Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) der TQPP-Verbindungen **122-128** und des Hexaketonbausteins **114** gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur.

Die unterschiedlichen Substituenten, ob elektronenschiebend wie Hexyl-, Methyl- und Methoxy- oder elektronenziehend wie Chloro- oder Bromo-, haben nur einen geringen Einfluss auf die Verschiebungen der Absorptionsmaxima. So verschieben sich die Maxima um maximal 8 nm im Bereich der  $n-\pi^*$ -Übergänge und um maximal 5 nm bei den  $\pi-\pi^*$ -Übergängen. Die aus den Ursprüngen der Absorption bestimmten optischen Bandlücken sind ebenfalls gleich und betragen  $E_{\text{gap}} = 2.7$  eV für das unsubstituierte TQPP **122** und 2.8 eV für die TQPPs **123-128**. Eine Erklärung hierfür können die durchgeführten DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*\*)-Niveau liefern. Die theoretisch bestimmten Bandlücken der TQPPs unterscheiden sich ebenfalls kaum, mit  $E_g^{\text{DFT}} = 3.4$  eV

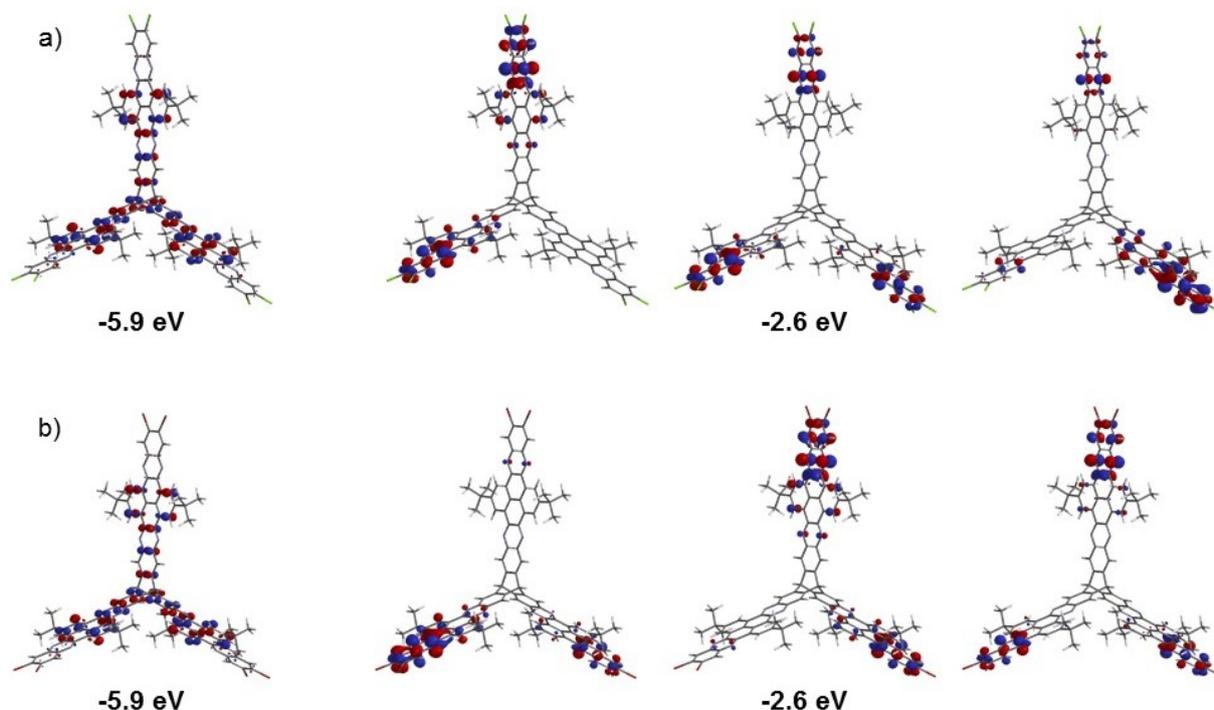
für das unsubstituierte TQPP **122**, 3.3 eV für die TQPPs **124-128** und 3.2 eV für das Methoxy-substituierte TQPP **123**. Betrachtet man die berechneten Grenzflächenmolekülorbitale des unsubstituierten und des Methyl-substituierten TQPPs **122** und **124** (Abbildung 3.26), fällt auf, dass weder die am höchsten besetzten Molekülorbitale (engl.: highest occupied molecular orbitals, Abk.: HOMOs) noch die LUMOs in der Peripherie der Moleküle auftauchen. Somit ist durch die Methyl-Substituenten keine Stabilisierung des HOMOs möglich, weshalb sich auch die Bandlücken kaum unterscheiden. Die HOMOs beider TQPPs **122** und **124** sind nahezu gleich. Sie sind zu gleichen Teilen auf alle drei Triptycenarme verteilt, mit kleiner werdenden Koeffizienten in der Peripherie der Strukturen. Die Orbitalkoeffizienten beider HOMOs zeigen eine Alternanz der Phasen der Wellenfunktionen über die Brückenkopf-atome hinaus zu den benachbarten Armen, was ein Indiz für eine vorliegende Homokonjugation über die Triptycenarme sein kann.<sup>193</sup> Beide Verbindungen besitzen zwei entartete LUMOs bei -2.3 eV, deren Orbitalkoeffizienten größtenteils auf zwei Armen im Zentrum der TQPPs zu finden sind (Abbildung 3.26).



**Abbildung 3.26:** Berechnete Grenzorbitale a) des unsubstituierten TQPPs **122** und b) des Methyl-substituierten TQPPs **124**. Darstellung des HOMOs links und der zwei entarteten LUMOs rechts. (B3LYP/6-31G\*\*)

Die berechneten HOMO- und LUMO-Energien der Brom- bzw. Chlor-substituierten TQPPs betragen  $E_{HOMO}^{DFT} = -5.9$  eV und  $E_{LUMO}^{DFT} = -2.6$  eV. Da die Stabilisierung der LUMOs durch die elektronenziehenden Substituenten im gleichen Maße erfolgt, wie die des HOMOs, verändert sich die Bandlücke gegenüber den TQPPs **122** und **124** ebenfalls nicht. Da in der Peripherie der Moleküle bei den HOMOs keine Orbitalkoeffizienten vorhanden sind (Abbildung 3.27), tragen die elektronenziehenden Substituenten auch nicht zur Destabilisierung des HOMOs bei. Die HOMOs sind mit den HOMOs der TQPPs **122** und **124** identisch. Beide Verbindungen **125** und **126** besitzen drei

entartete LUMOs, die sich im Gegensatz zu denen der TQPPs **122** und **124** an den äußeren Enden der Arme auf den elektronenziehenden Substituenten, dem Phenylring und der benachbarten Pyrazineinheit, befinden (Abbildung 3.27).



**Abbildung 3.27:** Berechnete Grenzorbitale a) des Chlor-substituierten TQPPs **125** und b) des Brom-substituierten TQPPs **126**. Darstellung des HOMOs links und der drei entarteten LUMOs rechts. (B3LYP/6-31G\*)

Die Emissionsspektren der TQPPs **122**, **124** und **127-128** zeigen zwei Maxima und eine Schulter. Wie schon bei den Absorptionsspektren beobachtet werden kann, ist der Einfluss der Substituenten auf das Fluoreszenzspektrum ebenfalls gering. Die Maxima des unsubstituierten TQPPs **122** bei  $\lambda_{em,max} = 438$  nm und des Hexyl-substituierten TQPPs **127** bei  $\lambda_{em,max} = 448$  nm sind nur um 10 nm verschoben. Das Methoxy-substituierte und die halogenierten TQPPs **123**, **125** und **126** zeigen ein weniger strukturiertes Emissionsspektrum mit Maxima jeweils bei  $\lambda_{em,max} = 457$ , 449 und 456 nm für **123**, **125** bzw. **126**. Für alle TQPPs ist die Form und das Maximum des Emissionsspektrums, unabhängig von der Anregungswellenlänge.

Die schwingungsaufgelösten Spektren sind ein Indiz für eine sehr rigide Struktur, die sich selbst bei der Anregung durch UV-Licht nur gering verändert. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in der Stokes-Verschiebung wieder, die für das unsubstituierte TQPP **122** mit der kleinsten Stokes-Verschiebung unter den TQPPs von  $425\text{ cm}^{-1}$  sehr gering ist (Tabelle 3.4). Mit  $1599\text{ cm}^{-1}$  besitzt das Methoxy-substituierte TQPP **123** die größte Stokes-Verschiebung unter den gemessenen TQPPs, was dennoch einen sehr kleinen Wert darstellt.

**Tabelle 3.4:** Optoelektronische Daten des TPPs **73**, der TQPPs **122-128** und des Hexaketons **114**.

| Verb.      | R-     | $\lambda_{\text{abs}}^{[a],[b]}$<br>[nm] | $\lambda_{\text{abs}}^{[a],[c]}$<br>[nm] | $\lambda_{\text{em}}^{[a]} (\lambda_{\text{ex}})$<br>[nm] | $\varepsilon [\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$<br>[nm] | Stokes-Verschiebung<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $E_{g(\text{opt})}^{[d]}$<br>[eV] |
|------------|--------|--|--|---|--|--|-----------------------------------|
| <b>73</b>  | -      | 353                                      | 451                                      | 470 (363)   | n. b.  | 897  | 2.6                               |
| <b>114</b> | -      | 314                                      | 408                                      | -   | 160700 (408)   | -  | 2.4                               |
| <b>122</b> | -H     | 334                                      | 430                                      | 438 (344)   | 203700 (430)   | 425  | 2.8                               |
| <b>123</b> | -OMe   | 339                                      | 425                                      | 456 (349)   | 119100 (425)   | 1599                                       | 2.7                               |
| <b>124</b> | -Me    | 336                                      | 433                                      | 443 (346)   | 171200 (433)   | 522  | 2.8                               |
| <b>125</b> | -Cl    | 338                                      | 432                                      | 449 (348)   | 231000 (432)   | 877  | 2.8                               |
| <b>126</b> | -Br    | 338                                      | 432                                      | 457 (348)   | n. b.  | 1266                                       | 2.8                               |
| <b>127</b> | -Hex   | 336                                      | 432                                      | 448 (346)   | n. b.  | 827  | 2.8                               |
| <b>128</b> | -Tript | 339                                      | 433                                      | 445 (349)   | 162000 (433)   | 623  | 2.8                               |

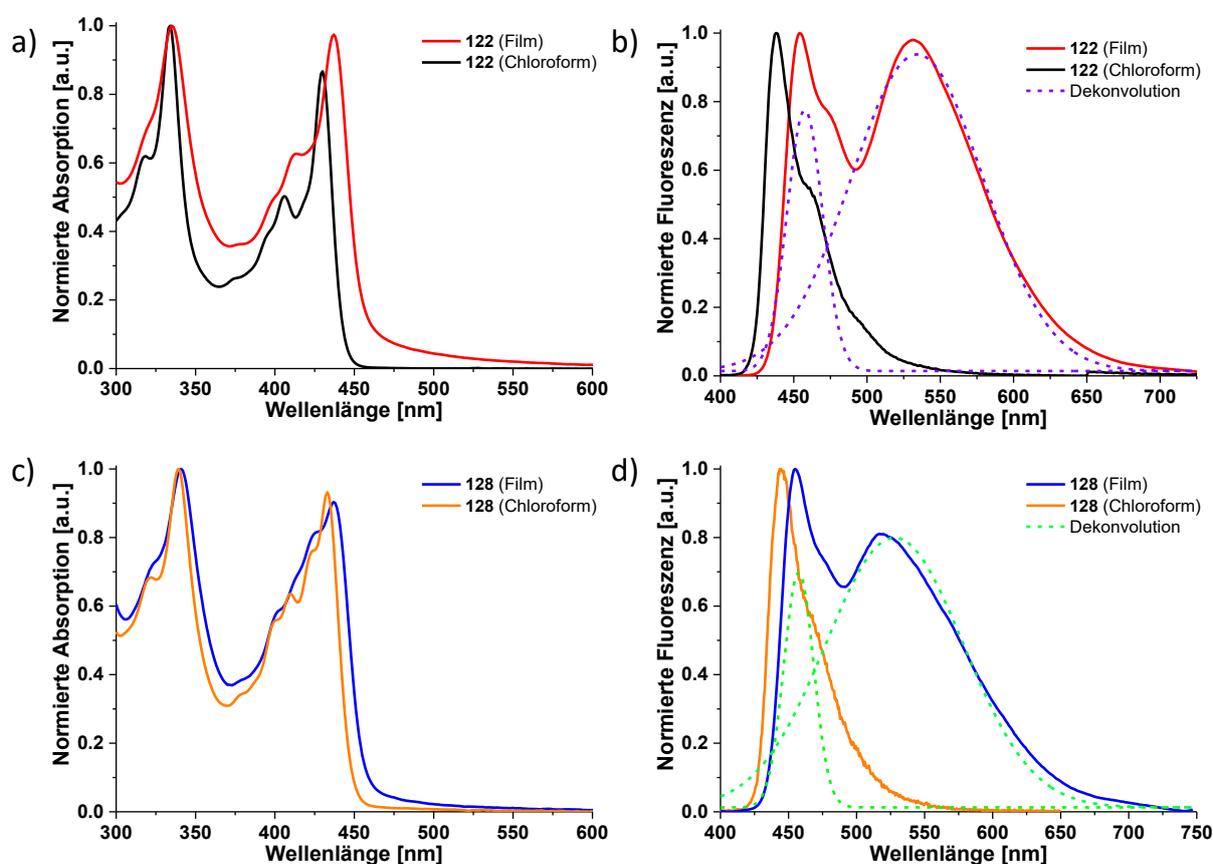
[a] Gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur; [b] Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich; [c] Absorptionsmaximum im langwelligen Bereich; [d] Vom Absorptionsursprung abgeschätzt über  $E_{g(\text{opt})} = \frac{1242}{\lambda_{\text{Urspr}}}$ ; n. b.: nicht bestimmt.

Da TQPPs in Lösung keine Porosität besitzen, die Materialien aber eine Kombination aus Porosität und optoelektronischen Eigenschaften aufweisen sollen, ist es wichtig auch die Feststoffe spektroskopisch zu charakterisieren. Hierfür wurden von dem unsubstituierten und dem Triptycenylen-substituierten TQPP **122** und **128** mittels Rotationsbeschichtung Dünnschichtfilme auf Quarzglas hergestellt. Die UV/Vis-Absorptionsspektren beider Filme zeigen eine geringe bathochrome Verschiebung (Abbildung 3.28). Für TQPP **122** verschiebt sich das langwellige Maximum von  $\lambda_{\text{max}} = 430$  zu 437 nm und das Maximum von TQPP **128** von  $\lambda_{\text{max}} = 433$  zu 437 nm. Diese bathochrome Verschiebung entsteht wahrscheinlich durch stärkere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Moleküle aufgrund der dichteren Packung im Festkörper.<sup>193</sup> Die gemessenen Emissionsspektren der Dünnschichtfilme beider TQPPs **122** und **128** unterscheiden sich deutlich von denen in Chloroform aufgenommenen Spektren. Zum einen ist auch hier eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von  $\lambda_{\text{em}} = 438$  zu 454 nm (**122**) bzw.  $\lambda_{\text{em}} = 445$  zu 455 nm (**128**) zu erkennen. Zum anderen ist eine weitere sehr breite Emissionsbande bei  $\lambda_{\text{em}} = 531$  nm (**122**) bzw.  $\lambda_{\text{em}} = 520$  nm (**128**) hinzugekommen. Da diese Bande nur in den Dünnschichtfilmen zu entdecken ist, ist ihre Entstehung eventuell durch die Nähe der einzelnen TQPP-Moleküle zueinander begründet.<sup>194b,c,195</sup> In Emissionsspektren von planaren QPP-Verbindungen kann diese zusätzliche Bande bereits in Lösung beobachtet werden, was für die TQPPs **122-128** auch bei hohen Konzentrationen ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  M) nicht

der Fall ist.<sup>195</sup> Eine Dekonvolution der Emissionsspektren veranschaulicht eindrucksvoll die Intensität und Breite der neuen Emissionsbande (Abbildung 3.28). Die Banden aus Absorptions- bzw. Emissionsspektren besitzen normalerweise eine Gaußverteilung, weshalb die einzelnen Banden durch die in Gleichung (14) dargestellte Gaußverteilung beschrieben werden können.<sup>196</sup>

$$A = A_{\max} \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_{\max})^2}{\sigma^2} \right] \quad (14)$$

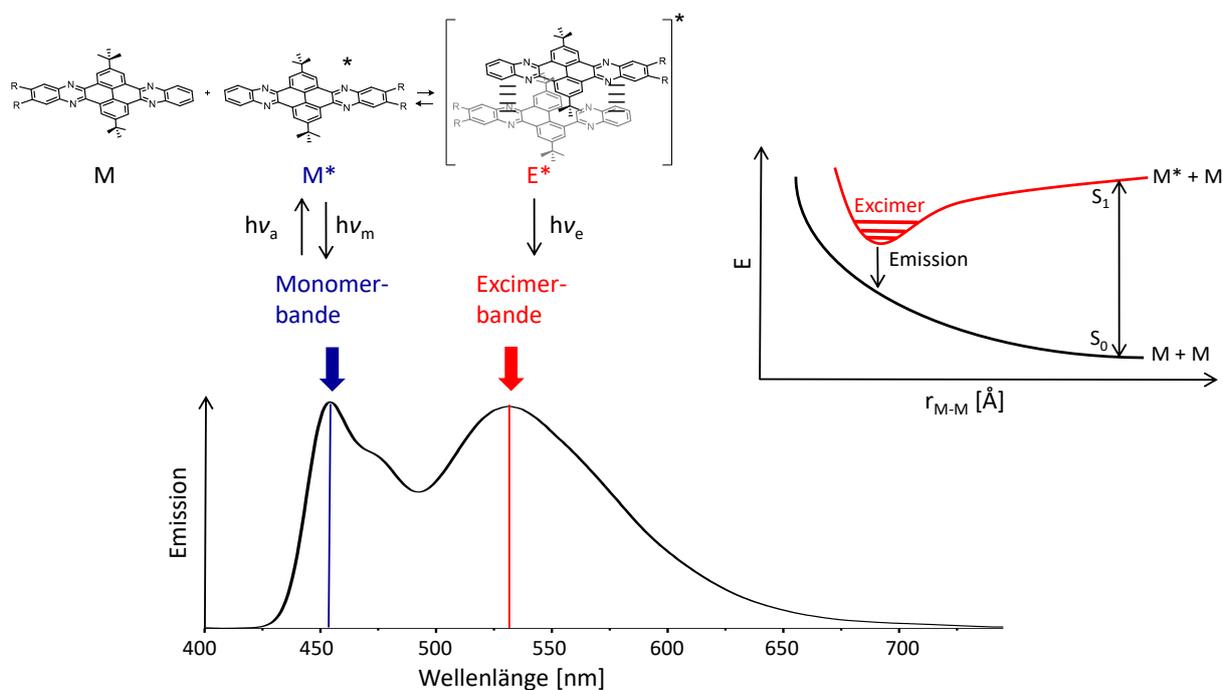
$A$ : Absorption bei der Wellenzahl  $\nu$ ;  $A_{\max}$ : Absorptionsmaximum der Bande bei der Wellenzahl  $\nu_{\max}$ ;  $\sigma$ : Halbwertsbreite der Bande. Durch iteratives Annähern der ausgewählten Maxima an das Original-Spektrum erhält man die komplette Form der einzelnen Banden.<sup>196b</sup>



**Abbildung 3.28:** a), c) UV/Vis-Absorptionsspektren der TQPPs **122** und **128** in Chloroform und im Dünnschichtfilm; b), d) Fluoreszenzspektren der TQPPs **122** und **128** in Chloroform und im Dünnschichtfilm; Gestrichelt ist die Dekonvolution der Maxima des Monomers und des Excimers der Dünnschichtfilme gezeigt.

Abbildung 3.29 veranschaulicht eine Möglichkeit des Zustandekommens dieser Emissionsbande. Links oben in Abbildung 3.29 ist die Entstehung eines angeregten Dimers  $E^*$  (engl.: excited-state dimer Abk.: Excimer)<sup>197</sup> dargestellt. Das durch Absorption der UV-Strahlung angeregte Molekül  $M^*$  kann seine Energie in Form eines Photons wieder abgeben, wodurch die in Abbildung 3.29 gezeigte Monomerbande entsteht. Bei einer hohen Konzentration der Moleküle  $M$ , wie es im Dünnschichtfilm der Fall ist, kann jedoch auch eine Wechselwirkung zwischen dem angeregten Molekül

$M^*$  und dem sich im Grundzustand befindlichen Molekül  $M$  entstehen. Durch diese Wechselwirkung entsteht ein kurzlebiger Zustand zweier Moleküle, der als Excimer  $E^*$  bezeichnet wird. Da die Bildung des Excimers mit einer kurzzeitigen Stabilisierung des angeregten Moleküls  $M^*$  einhergeht (Abbildung 3.29 rechts), enthält das bei Zerfall des Excimers emittierte Photon weniger Energie als das durch  $M^*$  emittierte Photon. Deutlich zu erkennen ist dies an der bathochromen Verschiebung der Emissionsbande des Excimers  $E^*$  im Emissionsspektrum (Abbildung 3.29 unten).<sup>194,167</sup> Der Dünnschichtfilm von TQPP **128** wurde spektroskopisch untersucht, da durch die vorhandenen Triptycenylen-Einheiten eine Unterdrückung der Excimerbande erwartet wurde. Die Triptycenylen-Einheiten sollten durch ihre sterisch anspruchsvolle Form und Rigidität ein Annähern eines angeregten Moleküls  $M^*$  an ein sich im Grundzustand befindliches Molekül  $M$  verhindern. Interessanterweise kann trotzdem eine Excimerbande beobachtet werden, deren Intensität im Vergleich zur Monomerbande jedoch geringer ist (Abbildung 3.28). Wohingegen die Excimerbande des TQPPs **122** annähernd die gleiche Intensität wie seine Monomerbande besitzt.

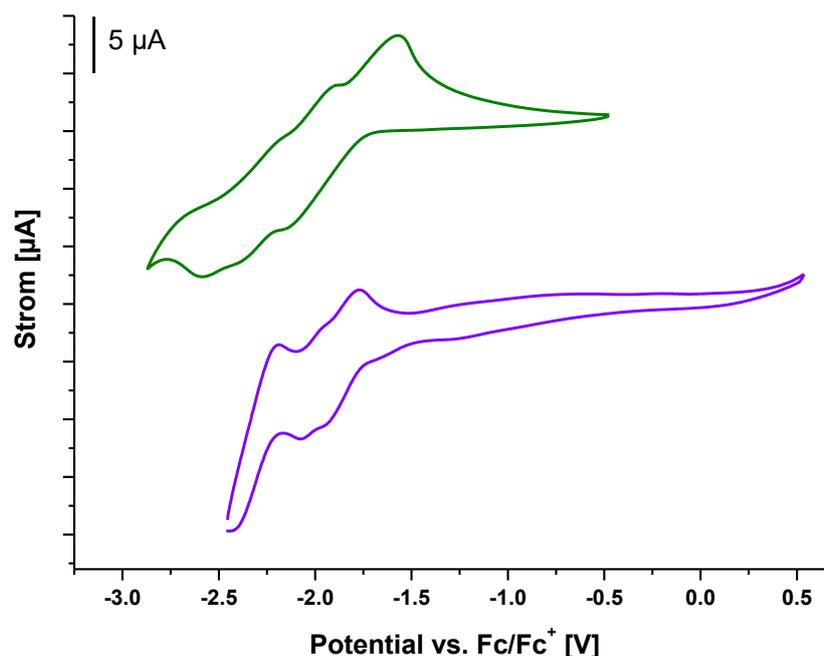


**Abbildung 3.29:** links: Schematisches Diagramm der Emission von TQPP **122**. rechts: Schematisches Energiediagramm der Potentialkurven des Grundzustandes (schwarz) und des angeregten Zustandes (rot).<sup>194d</sup>

Bildet man den Quotienten der Intensitäten der Monomer- und der Excimerbande der Emissionsspektren ( $I_{\text{Monomer}}/I_{\text{Excimer}}$ ) erhält man Werte von 1.02 für TQPP **122** und 1.23 für TQPP **128**. Für planare QPPs, deren Emission in sehr verdünnten Lösungen ( $5 \times 10^{-8}$  M) vermessen wurden, erhält man Werte zwischen zwei und neun, abhängig von der Polarität des Lösungsmittels.<sup>195a</sup> Bei Erhöhung der Konzentration auf bis zu  $5 \times 10^{-6}$  M steigt die Excimerbildung drastisch an, sodass Werte von bis zu 0.2 für  $I_{\text{Monomer}}/I_{\text{Excimer}}$  erreicht werden. Diese Beobachtungen können ein Hinweis darauf

sein, dass bei der Anregung des unsubstituierten TQPPs **122** im Dünnschicht mehr Monomere an einer Excimerbildung teilnehmen als bei der Anregung von TQPP **128**.<sup>195</sup>

Da TQPP **123** und **128** im Gegensatz zu den anderen TQPPs eine hohe Löslichkeit besitzen, wurden von ihnen Cyclovoltammogramme (Abk.: CVs) aufgenommen und die Reduktionspotentiale bestimmt (Abbildung 3.30, Tabelle 3.5). Aufgrund der hohen molaren Masse der zwei Verbindungen **123** ( $1756 \text{ g mol}^{-1}$ ) und **128** ( $2104 \text{ g mol}^{-1}$ ) können selbst in Lösungen, die eine Konzentration von mehr als  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  besitzen, nur schwache Reduktionswellen gemessen werden.



**Abbildung 3.30:** Cyclovoltammogramme von TQPP **123** (violett, THF,  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M)) und **128** (grün,  $o\text{DCB}$ ,  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M)) gemessen bei Raumtemperatur und Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit:  $200 \text{ mV/s}$ ).

Beide Verbindungen besitzen mehrere reversible Reduktionswellen und keine Oxidationswelle. Die ersten Halbwellenreduktionspotentiale der beiden TQPPs befinden sich bei  $E_{1/2}^{\text{red}1} = -1.9 \text{ V}$  (Tabelle 3.5). Eine zweite Reduktionswelle kann für **123** und **128** bei  $E_{1/2}^{\text{red}2} = -2.0$  und  $-2.1 \text{ V}$  gemessen werden. Eine weitere sehr schwach ausgeprägte Reduktionswelle wurde im Cyclovoltammogramm von **128** bei  $E_{1/2}^{\text{red}3} = -2.4 \text{ V}$  gemessen. Die dritte Reduktionswelle im CV von **123** liegt wahrscheinlich außerhalb des messbaren Bereichs für Tetrahydrofuran (Abk.: THF).

Da bei der ersten Reduktion des TQPPs, das LUMO des TQPPs ein Elektron aufnimmt, ist es möglich aus dem Ursprung der ersten Reduktionswelle die Energie des LUMOs näherungsweise über die Gleichung (15) abzuschätzen.

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{red}1} + 4.8) \text{ eV} \quad (15)$$

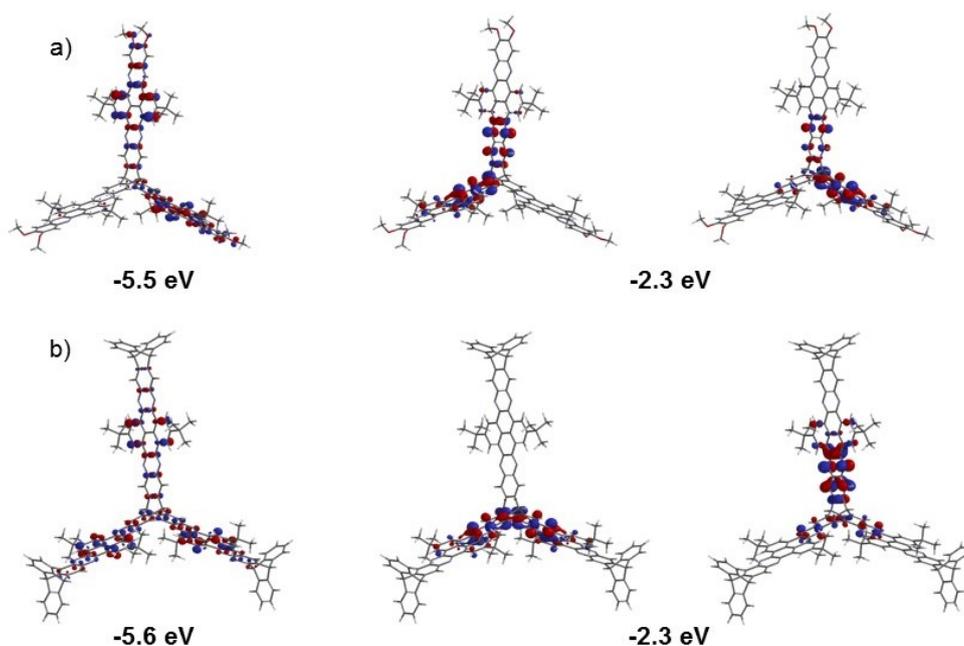
Die Energieniveaus der LUMOs befinden sich bei  $E_{LUMO} = -3.3$  und  $-3.5$  eV, was auch im Bereich der Werte der planaren QPP-Verbindungen liegt.<sup>140b, 141a, 192</sup> Eventuell ist die Homokonjugation der Triptycencarme bei den TQPP-Derivaten zu gering ausgeprägt,<sup>198</sup> was die Ähnlichkeit der optoelektronischen Eigenschaften, zu denen der planaren QPPs, erklären würde. Die elektronenschiebenden Methoxy-Substituenten destabilisieren das LUMO stärker als die Triptycenylen-Einheiten, was zu dem um 0.2 eV höheren Energielevel für **123** führt. Über die Bandlücken, die aus den Absorptionsspektren resultieren, können dann die Energien der HOMOs ermittelt werden. Die Energien der HOMOs liegen für **123** und **128** bei  $E_{HOMO} = -6.0$  und  $-6.3$  eV (Tabelle 3.5).

**Tabelle 3.5:** Elektrochemische Daten der TQPPs **123** und **128**.

| Vbdg       | $E_{g(opt)}^{[a]}$<br>[eV] | $E_{1/2}^{red1}$<br>[V] | $E_{1/2}^{red2}$<br>[V] | $E_{1/2}^{red3}$<br>[V] | $E_{LUMO}^{[a]}$<br>[eV] | $E_{HOMO}^{[a]}$<br>[eV] | $E_g^{DFT[b]}$<br>[eV] | $E_{LUMO}^{DFT[b]}$<br>[eV] | $E_{HOMO}^{DFT[b]}$<br>[eV] |
|------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>123</b> | 2.7                        | -1.9                    | -2.0                    | -                       | -3.3                     | -6.0                     | 3.2                    | -2.3                        | -5.5                        |
| <b>128</b> | 2.8                        | -1.9                    | -2.1                    | -2.4                    | -3.5                     | -6.3                     | 3.3                    | -2.3                        | -5.6                        |

[a]  $E_{LUMO} = -(E_{onset}^{red1} + 4.8)eV$ ,  $E_{gap} = \frac{1242}{\lambda_{onset}}$ ,  $E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_{gap}$ ; [b] Berechnet mittels Spartan 14 (B3LYP/6-31G\*\* für **123** und B3LYP/6-31G\* für **128**).

Die über DFT-Rechnungen bestimmten Energieniveaus der LUMOs sind entgegen den experimentellen Werten für TQPP **123** und **128** mit  $E_{LUMO}^{DFT} = -2.3$  eV jedoch identisch. Die zweifach entarteten LUMOs beider Strukturen **123** und **128** befinden sich in den Zentren, sodass eine Destabilisierung durch die Methoxy-Substituenten nicht auftritt (Abbildung 3.31).



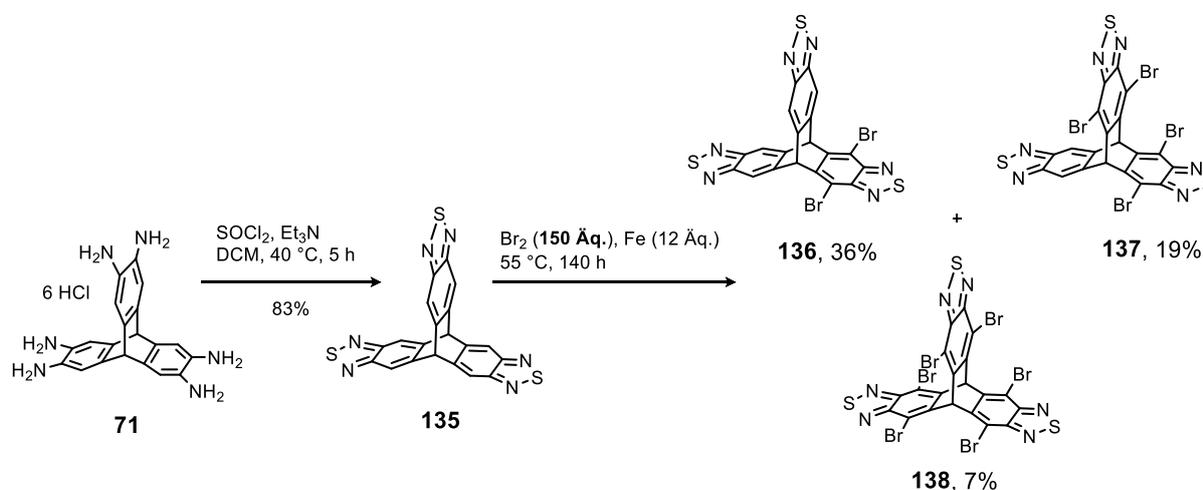
**Abbildung 3.31:** Berechnete Grenzorbitale a) des Methoxy-substituierten TQPPs **123** und b) des Triptycenylen-substituierten TQPPs **128**. Darstellung des HOMOs links und der zwei entarteten LUMOs rechts. B3LYP/6-31G\*\* für **123** und B3LYP/6-31G\* für **128**.

Die von TQPP **128** berechneten Orbitalkoeffizienten des HOMO sind, wie schon die HOMO der TQPPs **122** und **124-127** gleichmäßig auf alle drei  $\pi$ -Flächen verteilt. Das Methoxy-substituierte TQPP **123** bildet als Einziges eine Ausnahme, da auf einem Arm nur sehr kleine Koeffizienten vorliegen und auf den anderen Armen eine Verteilung der Koeffizienten bis zu den Methoxy-Substituenten zu erkennen ist.

Eine Anwendung für die Kombination der Porosität und der halbleitenden Eigenschaften wäre die Verwendung in OFET-Sensoren.<sup>132</sup> Die LUMO-Werte der CV-Messungen sowie die optischen Bandlücken zeigen jedoch, dass hierfür entweder das LUMO- oder das HOMO-Niveau weiter stabilisiert werden muss. Wie die DFT-Berechnungen der Orbitalkoeffizienten veranschaulichen, ist der Einfluss der elektronenziehenden bzw. -schiebenden Substituenten in der Peripherie der TQPPs, auf die HOMO und LUMOs, sehr gering. Da sich die HOMO sowie LUMOs der meisten TQPPs in den Zentren der Struktur befinden, wäre eine Substitution des Kern-Triptycens am vielversprechendsten für eine Anpassung der HOMO- und LUMO-Energien. Möglich wäre eine Funktionalisierung am geschützten Hexaammoniumtriptycens, welches nach der Substitution wieder entschützt werden könnte. Im anschließenden Kapitel wird deswegen die Synthese neuer Brom-substituierter Triptycens-Derivate diskutiert.

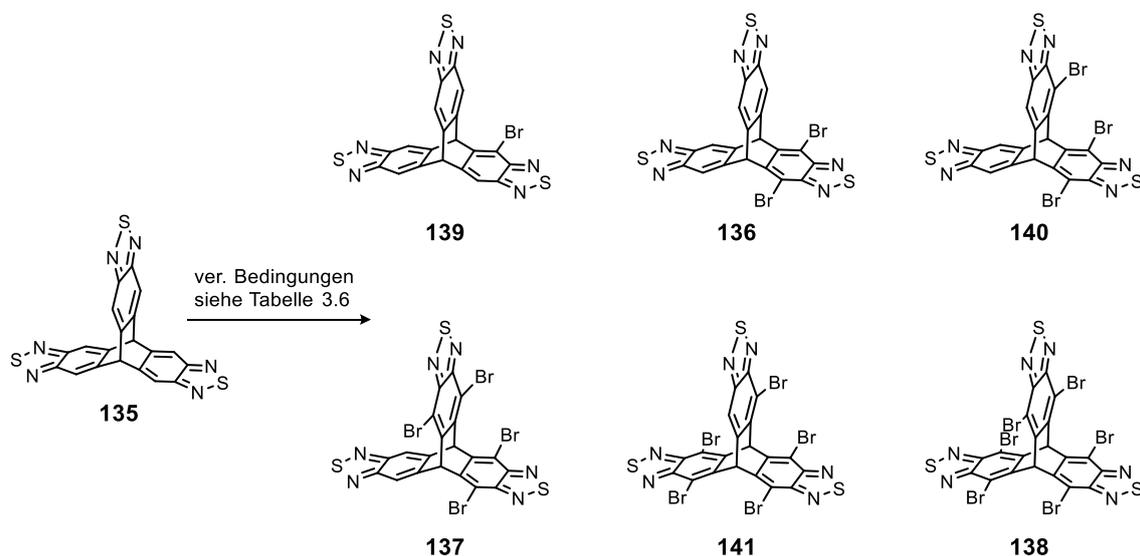
### 3.1.10 Bromierung von Trithiadiazoltriptycenen

Da sich das Thiadiazol **135** z. B. durch die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  wieder zum *ortho*-Diamin öffnen lassen sollte<sup>199</sup> und dessen Synthese in unserer Arbeitsgruppe bereits bekannt war, sollte es zur Funktionalisierung der TQPP-Zentren dienen. Durch Vorarbeiten von T. Lohr<sup>152</sup> im Zuge seiner Bachelorarbeit und der Masterarbeit von L. C. Over<sup>200</sup> wurde die Synthese von Trisbenzothiadiazol (TBTDA) **135** erarbeitet und optimiert (Schema 3.12).



Schema 3.12: Synthese des TBTDA **135** mit anschließender Bromierung entwickelt von Lohr und Over.<sup>152,200</sup>

Erste Bromierungsreaktionen von Lohr am TBTDA **135** zeigten in der UPLC-MS-Analyse die Entstehung von überwiegend zweifach, vierfach und sechsfach bromierten Produkten. Während ihrer Masterarbeit konnte L. C. Over die Produkte **136**, **137** und **138** in Ausbeuten von 36, 19 und 7% isolieren und charakterisieren (Schema 3.12). Um diese Produkte **136**, **137** und **138** jedoch als Ausgangsstoffe für die Herstellung neuer OMIMs verwenden zu können, musste die Synthese in Bezug auf Ausbeute, Quantität, Effizienz und Reinheit optimiert werden. Zunächst wurden verschiedene Reaktionsbedingungen in Maßstäben von 20 mg TBTDA **135** untersucht. Die Rohprodukte wurden vor ihrer Auftrennung und Aufreinigung über das analytische UPLC-Massenspektrometer analysiert (Tabelle 3.6). In Schema 3.13 sind die erwarteten Produkte der Bromierungsreaktionen dargestellt. Über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnte die Entstehung weiterer Regioisomere, der zwei-, und vierfach bromierten Produkte bereits in der Masterarbeit von L. C. Over ausgeschlossen werden.<sup>200</sup>



**Schema 3.13:** Testreaktionen zur Bromierung von TBTDA **135** unter verschiedenen Bedingungen.

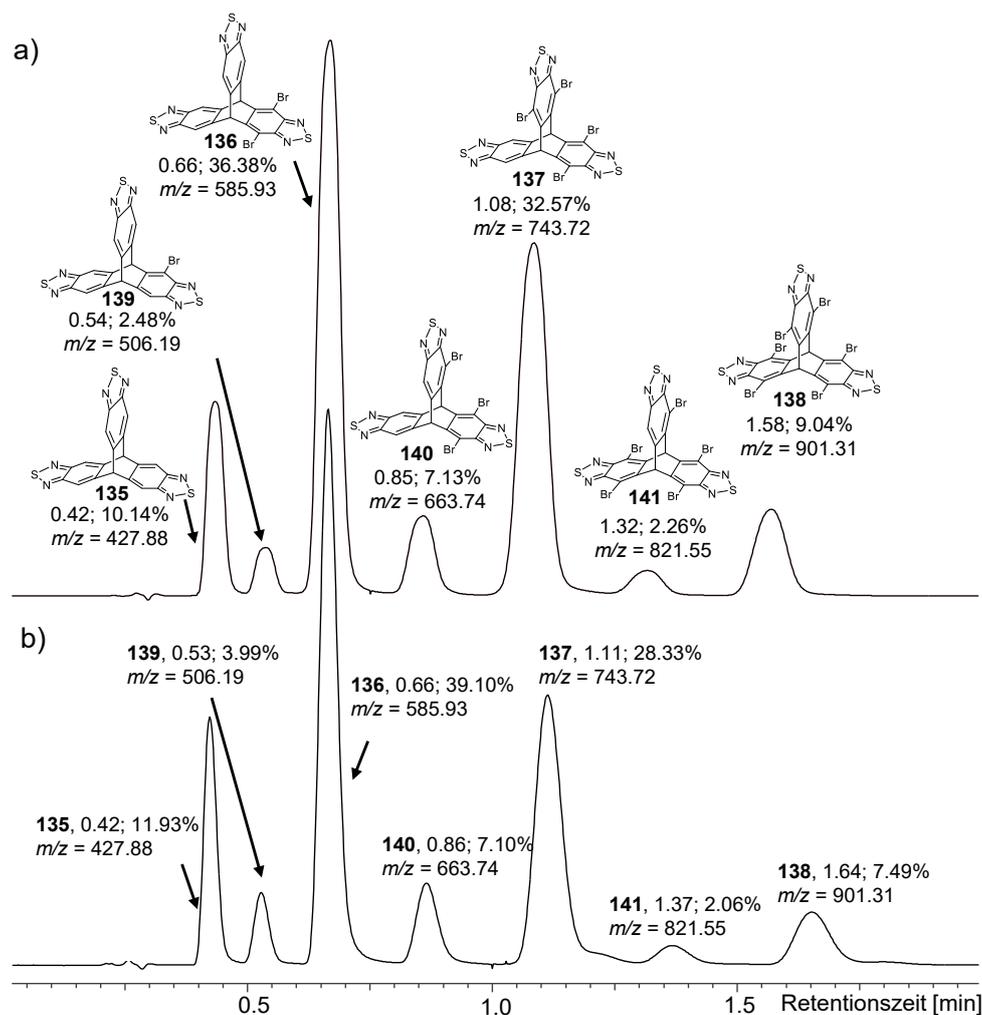
Zunächst sollte eine Methode gefunden werden, das zweifach bromierte TBTDA **136** im größeren Maßstab zu synthetisieren. Dazu sollte die nötige Menge von 150 Äq. an purem Brom verringert werden (Tabelle 3.6, Eintrag 1). Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 40 auf 55 °C konnte die Menge an Brom auf ein Sechstel der ursprünglichen Menge vermindert und die Reaktionszeit auf zwei Stunden gesenkt werden (Tabelle 3.6, Eintrag 2).

**Tabelle 3.6:** Analyse der Rohprodukte der Bromierungsreaktion aus Schema 3.13 durch UPLC-MS.

| Eintrag          | Bromierung | Reagenzien (Äq.)  | Menge <sup>[b]</sup><br>[mg] | T<br>[°C] | t<br>[h] | <b>139</b> | <b>136</b> | <b>140</b> | <b>137</b> | <b>141</b> | <b>138</b>  |
|------------------|------------|---|------------------------------|-----------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1 <sup>[a]</sup> | zweifach   | Br <sub>2</sub> (150),<br>Fe (12)                             | 100                          | 40        | 14       | 2          | 36<br>(31) | 7          | 32<br>(15) | 2          | 9           |
| 2 <sup>[a]</sup> |            | Br <sub>2</sub> (25),<br>Fe (6)                               | 320                          | 55        | 2        | 3          | 39<br>(32) | 7<br>(2)   | 28<br>(18) | 2          | 7           |
| 3 <sup>[a]</sup> | einfach    | Br <sub>2</sub> (10),<br>CHCl <sub>3</sub>                    | 50                           | 55        | 17       | 78<br>(75) | 15         | -          | -          | -          | -           |
| 4 <sup>[a]</sup> | sechsfach  | Br <sub>2</sub> (600),<br>Fe (12)                             | 50                           | 55        | 140      | -          | -          | -          | 12         | -          | 88<br>(67)  |
| 5 <sup>[a]</sup> |            | Br <sub>2</sub> (50),<br>FeCl <sub>3</sub> <sup>[c]</sup> (6) | 300                          | 55        | 26       | -          | -          | -          | -          | -          | 100<br>(97) |
| 6 <sup>[a]</sup> |            | Br <sub>2</sub> (100),<br>HBr (47%)                           | 20                           | 140       | 24       | -          | -          | -          | -          | -          | 100<br>(94) |

[a] angegeben sind die relativen Verhältnisse der Integrale der UPLC-Chromatogramme in % sowie die isolierten Ausbeuten in Klammern; [b] Ansatzmenge des TBTDA **135**; [c] Es wurde das Hexahydrat des Salzes verwendet.

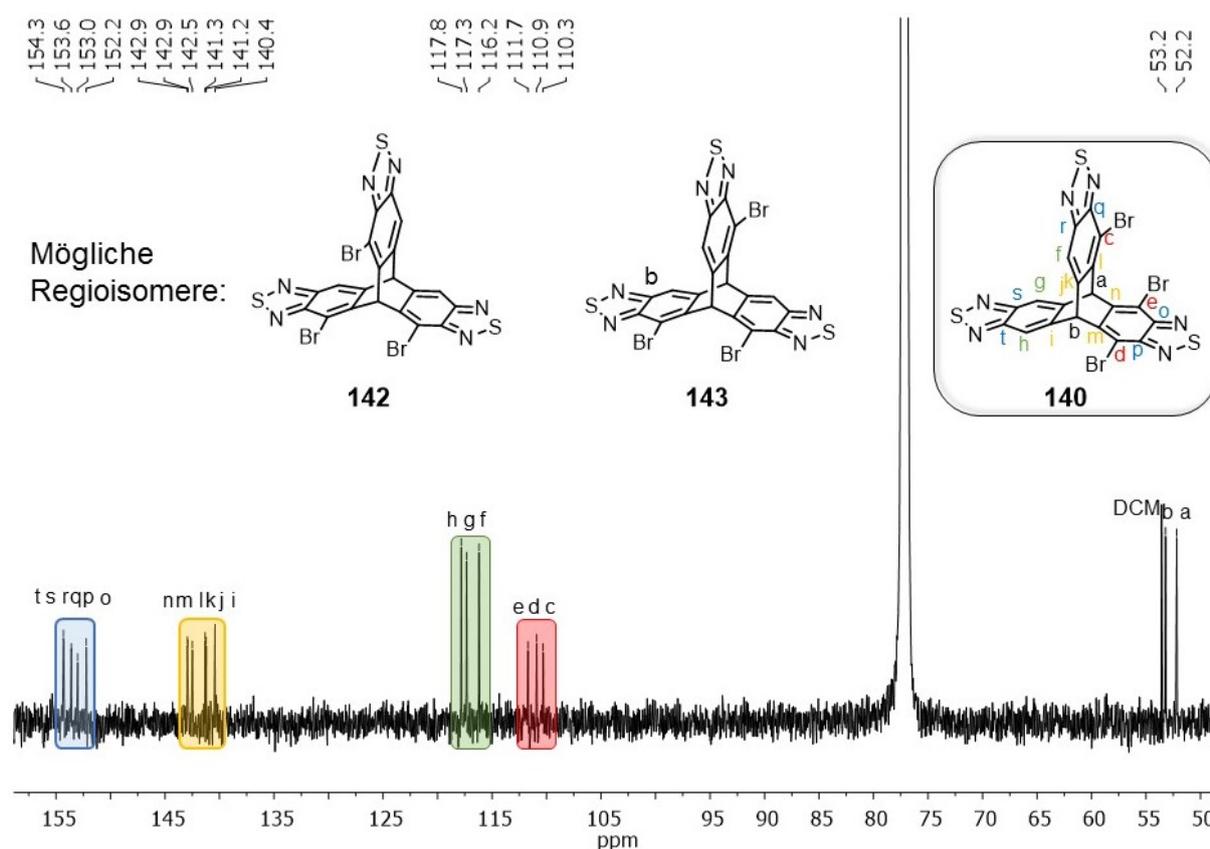
Die Chromatogramme zeigen die Zusammensetzung der Rohprodukte, hergestellt mit den ursprünglichen (Abbildung 3.32a) und den optimierten Reaktionsbedingungen (Abbildung 3.32b), die nahezu identisch ist. Auffällig ist die Verteilung der relativen Integrale der Signale, die alternierend verläuft, sodass von den geradzahigen Bromierungsprodukten **136**, **137** und **138** mehr entsteht als von den ungeraden Bromierungsprodukten **139**, **140** und **141**. Diese Produktverteilung, sowie die Abwesenheit von weiteren Regioisomeren, wie z. B. **142** und **143** (Abbildung 3.33), legt die Vermutung nahe, dass die Bromierung über einen Additions-Oxidations-Mechanismus verläuft.<sup>201</sup> Der Maßstab der Reaktion wurde auf das Dreifache vergrößert und gleichzeitig der Brombedarf gesenkt (Tabelle 3.6, Eintrag 2). Zudem brachte eine Aufreinigung durch HPLC ein sauberes Produkt.



**Abbildung 3.32:** UPLC-MS-Chromatogramme, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 330 nm ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  30/70  $\rightarrow$  10/90) für das Rohprodukt synthetisiert über a) die ursprünglichen Reaktionsbedingungen  $\text{Br}_2$  (150 Äq.); Fe (12 Äq.); 40 °C; 14 h, und b) die optimierten Bedingungen  $\text{Br}_2$  (25 Äq.); Fe (6 Äq.); 55 °C; 2 h. Unter den chemischen Strukturen ist die Retentionszeit, die relative Integrale und die detektierten  $m/z$ -Verhältnisse für jedes Signal gegeben. Die relativen Integrale wurden ohne die Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten der einzelnen Verbindungen ermittelt.

Aufgrund der größeren Ansatzmenge konnte zusätzlich das dreifach bromierte Nebenprodukt **140** isoliert und charakterisiert werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, der einzeln vorliegenden Regioisomere **142** oder **143**, wären dem von Isomer **140** sehr ähnlich. Auch wenn bei einer elektrophilen Substitution am Aromaten eine Mischung beider Regioisomere **142** und **143** zu erwarten ist, wurde durch eine vollständige Charakterisierung die Entstehung von **142** bzw. **143** ausgeschlossen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **140** enthält 18 Signale der aromatischen Kohlenstoffkerne und zwei Signale der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffkerne an den Brückenköpfen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 52.2$  und  $53.2$  ppm (Abbildung 3.33). Regioisomer **142** besitzt hingegen nur sechs aromatische Kohlenstoffkerne, die eine unterschiedliche chemische Verschiebung besitzen. Mit zwölf aromatischen Kohlenstoffkernen, deren chemische Verschiebungen sich voneinander unterscheiden, kann auch das Vorliegen von Regioisomer **143** in dieser Lösung ausgeschlossen werden. Eine Mischung aus den Regioisomeren **142** und **143** würde zwar der Anzahl an aromatische Kohlenstoffkernen mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen genügen, aber es müssten

dann vier Signale im Bereich der chemischen Verschiebung der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffkerne zu erkennen sein. Durch HMBC- und HSQC-Experimente können die Kohlenstoffkerne den Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden (für die exakte Zuordnung, siehe Experimenteller Teil). Die Kohlenstoffkerne, in direkter Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen, sind am weitesten ins Tieffeld verschoben mit chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta = 152.2$  und  $154.3$  ppm (Abbildung 3.33, blau). Die Signale mit den chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta = 142.9$  und  $140.0$  ppm können den Kohlenstoffkernen, die direkt neben den Brückenkopfaten lokalisiert sind, zugeordnet werden (Abbildung 3.33, orange). Durch den (+)-M-Effekt der Bromsubstituenten sind die benachbarten Kohlenstoffkerne am weitesten hochfeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 110.3$ ,  $110.9$  und  $111.7$  ppm zu finden (Abbildung 3.33, rot). Die Signale der unsubstituierten Kohlenstoffkerne befinden sich verglichen mit den bromsubstituierten Kohlenstoffkernen leicht tieffeldverschoben, bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 117.8$ ,  $117.3$  und  $116.2$  ppm (Abbildung 3.33, grün).



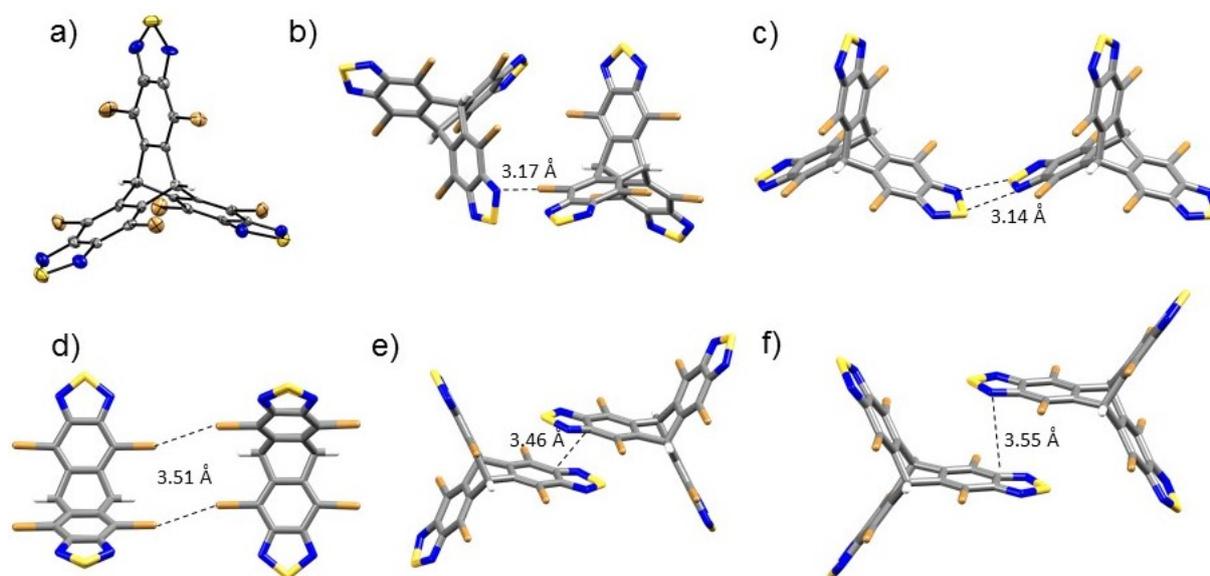
**Abbildung 3.33:** Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K) von Verbindung **140**. Die Farbkennzeichnung dient der groben Zuordnung der Signale.

Im Zuge der Testreaktionen zur Optimierung der zweifachen Bromierung, wurden auch mildere Bedingungen geprüft. Gibt man zu 10 Äq. Brom noch Chloroform hinzu, ist es möglich das einfach bromierte TBTDa **139** mit nur 15% an zweifach bromiertem TBTDa **136** als Nebenprodukt zu erhalten (Tabelle 3.6, Eintrag 3). Das Produkt **139** konnte in einer Ausbeute von 75% isoliert und

vollständig charakterisiert werden. Bei der Bromierung eines Benzothiadiazol-Dimers kann festgestellt werden,<sup>202</sup> dass eine Einfach-,<sup>202b</sup> Zweifach-<sup>202a</sup> oder Vierfach-Bromierung,<sup>202c</sup> stark von der Bromkonzentration im Reaktionsgemisch abhängt. Durch die Verdünnung wird vermutlich die Wahrscheinlichkeit verringert, dass eine simultane Addition in 1- und 4-Position des Benzothiadiazols stattfindet, wodurch nur 15% des Additionsproduktes entstehen.

Für die Herstellung des sechsfach bromierten Produktes wurden bislang 600 Äq. Brom und eine Reaktionsdauer von 140 Stunden benötigt (Tabelle 3.6, Eintrag 4).<sup>200</sup> Die Verwendung von Eisen(III)chlorid-Hexahydrat ermöglicht es den Brombedarf auf 8% des Ursprünglichen zu senken und die Reaktionsdauer auf 26 Stunden zu reduzieren (Tabelle 3.6, Eintrag 5). Da in dieser Synthese keine Nebenprodukte mehr entstehen, ist der Aufwand der Aufreinigung geringer, was sich auch in einer erhöhten Reinheit und isolierten Ausbeute des Produktes **138** von 97% widerspiegelt. Des Weiteren kann die Ansatzgröße auf das Sechsfache erhöht werden. Verwendet man das wasserfreie Eisen(III)chlorid unter den gleichen Bedingungen, erhält man keine vollständige Umsetzung zum sechsfach bromierten Produkt **138**, sondern eine ähnliche Produktverteilung, wie sie in Abbildung 3.32 dargestellt ist. Eine weitere Möglichkeit die sechsfache Bromierung effizienter und ohne Eisensalz durchzuführen, ist die Verwendung von Bromwasserstoffsäure (aq., 47%) bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C (Tabelle 3.6, Eintrag 5). Da die Reaktionen in geschlossenen Apparaturen durchgeführt werden, sind hier durch den hohen Druck, der während der Reaktion entsteht, besondere Schutzmaßnahmen zu treffen.

Aufgrund der erhöhten Reinheit des sechsfach bromierten Produktes **138** können für die Einkristallstrukturanalyse brauchbare Kristalle der Verbindung **138** aus einer gesättigten Dichlormethan-Lösung innerhalb weniger Minuten gewonnen werden. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei unabhängige Moleküle **138**, die über Halogenbrückenbindungen<sup>203a</sup> ( $d(\text{Br}\cdots\text{N}) = 3.17 \text{ \AA}$ ) wechselwirken, sowie zwei Dichlormethan-Moleküle gefunden (Abbildung 3.34b). Neben den Pnictogen-Wechselwirkungen<sup>204</sup> (Abbildung 3.34c) zwischen S und N mit einem Abstand von  $d(\text{N}\cdots\text{S}) = 3.14 \text{ \AA}$  packen die Moleküle **138** auch über Halogen-Halogen-Bindungen<sup>203b</sup> ( $d(\text{Br}\cdots\text{Br}) = 3.51 \text{ \AA}$ , Abbildung 3.34d) sowie über verschiedene  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>158</sup> (Abbildung 3.34e,f). Der kürzeste Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen im  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv beträgt  $d(\text{C}\cdots\text{C}) = 3.46 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 3.34:** Einkristallstrukturanalyse von **138** a) als ORTEP-Modell (Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide ist 50%); b) asymmetrische Einheit als Stabmodell ohne Lösungsmittelmoleküle. Zwei Moleküle die über c) Pnictogen-Bindungen, d) Halogen-Halogen-Bindungen, e) und f)  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung miteinander wechselwirken sind dargestellt. Die Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt. C: grau; H: weiß; N: blau; S: gelb; Br: braun.

Am Beispiel verschiedener Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen konnte bereits gezeigt werden, dass die bromierten TBTDAs Produkte **136-141** weiter umgesetzt werden können.<sup>200,201b</sup> Mit den optimierten Reaktionsbedingungen sollte es nun möglich sein, das Thiadiazol zu spalten<sup>199</sup> und die dabei entstehenden Hexaaminothriptycene zu neuen OMIMs umzusetzen.

### 3.1.11 Zusammenfassung

Das erste Kapitel dieser Arbeit beschreibt die erfolgreiche Synthese eines neuen Chinon-Bausteins **114**, auf dessen Basis sieben neue OMIMs **122-128** hergestellt werden konnten. Die OMIMs besitzen spezifische Oberflächen zwischen  $SO_{\text{BET}} = 206$  und  $754 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Aufgrund des erweiterten  $\pi$ -Systems auf den Triptycenarmen wurden auch die optoelektronischen Eigenschaften über UV/Vis-Spektroskopie analysiert. Trotz ihrer dreidimensionalen Struktur sind kaum Unterschiede im Vergleich mit den planaren Verbindungen zu erkennen. Auch die verschiedenen Substituenten haben nur einen geringen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften. Untersuchungen der TQPPs **123** und **128** mittels Cyclovoltammetrie bestätigten, dass die Substituenten kaum Einfluss auf die energetische Lage der HOMOs und LUMOs haben. Interessanterweise konnte bei der Messung der Fluoreszenzspektren der Dünnschichtfilme von TQPP **122** und **128** die Bildung von Excimeren beobachtet werden. Die erhaltene Kristallstruktur von TQPP **122** zeigt, wie es trotz der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten zu einer starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung kommen kann und somit auch eine Excimerbildung möglich macht. Von TQPP **128** konnten vier Polymorphe durch Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden, die aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen

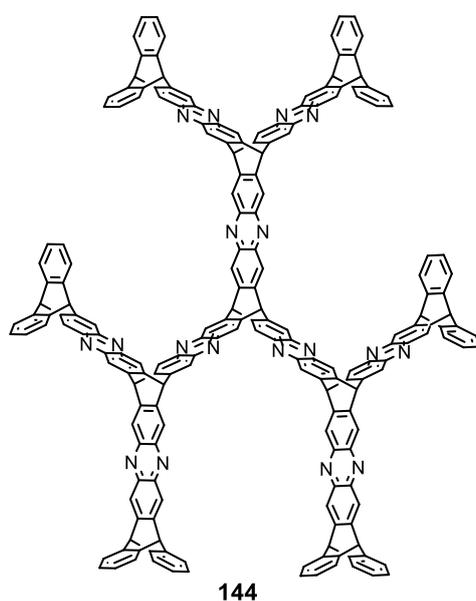
Triptycenylen-Gruppen kein effektives Packungsbild zeigen. Dadurch besitzt das geordnete Material eine sehr hohe theoretische Oberfläche von bis zu  $SO_{\text{theo.}} = 5236 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Eine Aktivierung des kristallinen Materials von TQPP **128** war jedoch nur unter Kollaps der Kristallstruktur möglich. Dieses Material zeigt dennoch ein interessantes Verhalten, indem es nach Evakuierung bei Raumtemperatur seine Porosität einbüßt, die durch Wärmezufuhr wiederhergestellt werden kann.

Die Rekordoberfläche des Käfigmoleküls **67** aus unserem Arbeitskreis gibt einen Hinweis darauf, dass große Hohlräume in den molekularen Einheiten zu einer erhöhten Porosität führen können. Da die Ausdehnung der Hohlräume in OMIM-Materialien mit Ausnahmen tendenziell von der Größe des IMFVs abhängt, sollte im folgenden Kapitel ein weiteres OMIM mit einem weitaus größeren IMFV synthetisiert und charakterisiert wird.

## 3.2 Nicht planares Dendrimersystem

### 3.2.1 Einleitende Bemerkungen

Da OMIM **128** eine sehr hohe Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform ( $183 \text{ mg mL}^{-1}$ ) besitzt, war der Gedanke, die löslichkeitsvermittelnden Triptycenylen-Endgruppen auf ein noch größeres OMIM-System zu übertragen, was zu einem dendritisch konstruierten Molekül führt. Bereits 2007 wurde von MacLachlan und Mitarbeitern ein auf Triptycenen basierendes Dendrimer **144** der zweiten Generation vorgeschlagen (Abbildung 3.35), aber dessen Synthese bis heute nicht realisiert.<sup>137</sup>



**Abbildung 3.35:** Molekulare Struktur des von MacLachlan und Mitarbeitern vorgeschlagenem Dendrimers **144**.<sup>137</sup>

Für die Herstellung von Dendrimeren sind zwei Syntheseansätze in der Literatur beschrieben (Abbildung 3.36).<sup>205</sup> Ein von Fréchet entwickelter Syntheseweg beginnt mit der Synthese der Dendrons. Sobald die Dendrons der Wunschgröße entsprechen, werden sie in einem Schritt an das Kernmolekül gekuppelt. Die Vorteile dieses sogenannten konvergenten Ansatzes sind eine wahrscheinlich leichter zu handhabende Aufreinigung, da sich die molaren Massen der Produkte und der Nebenprodukte häufig stark unterscheiden. Zudem entstehen weniger Nebenprodukte während der Reaktion. Auf der anderen Seite kann sich durch sterisch anspruchsvolle Dendrons höherer Generationen der letzte Syntheseschritt, das Zusammenführen mit dem Kernmolekül, als schwierig erweisen.<sup>205</sup>

Der zweite Ansatz startet bei dem hochfunktionalisierten Kernmolekül, das mit weiteren Dendrons verknüpft wird. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, sind die Dendrons geschützt und können nach ihrer Reaktion mit dem Kernmolekül entschützt werden, um durch die Reaktion mit weiteren

Dendrons, die nächste Generation des Dendrimers zu erhalten.<sup>205</sup> Da diese Syntheseroute vom Inneren des Moleküls beginnt und in der Peripherie endet, wird sie als Divergenter Ansatz bezeichnet. Im divergenten Ansatz unterscheiden sich die Nebenprodukte in ihrer molaren Masse kaum vom Hauptprodukt, sodass sich eine Aufreinigung als schwierig herausstellen kann. Zudem ist aufgrund der höheren Anzahl an Reaktionszentren die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellen höher.

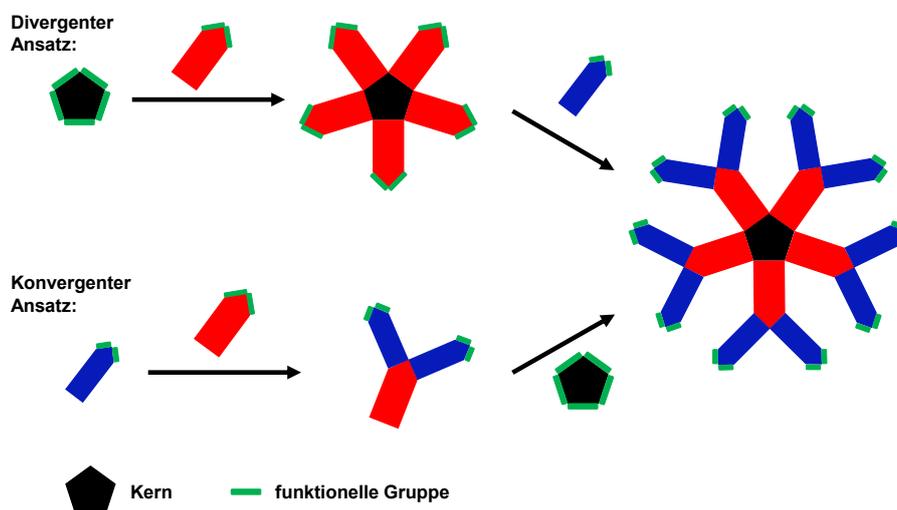
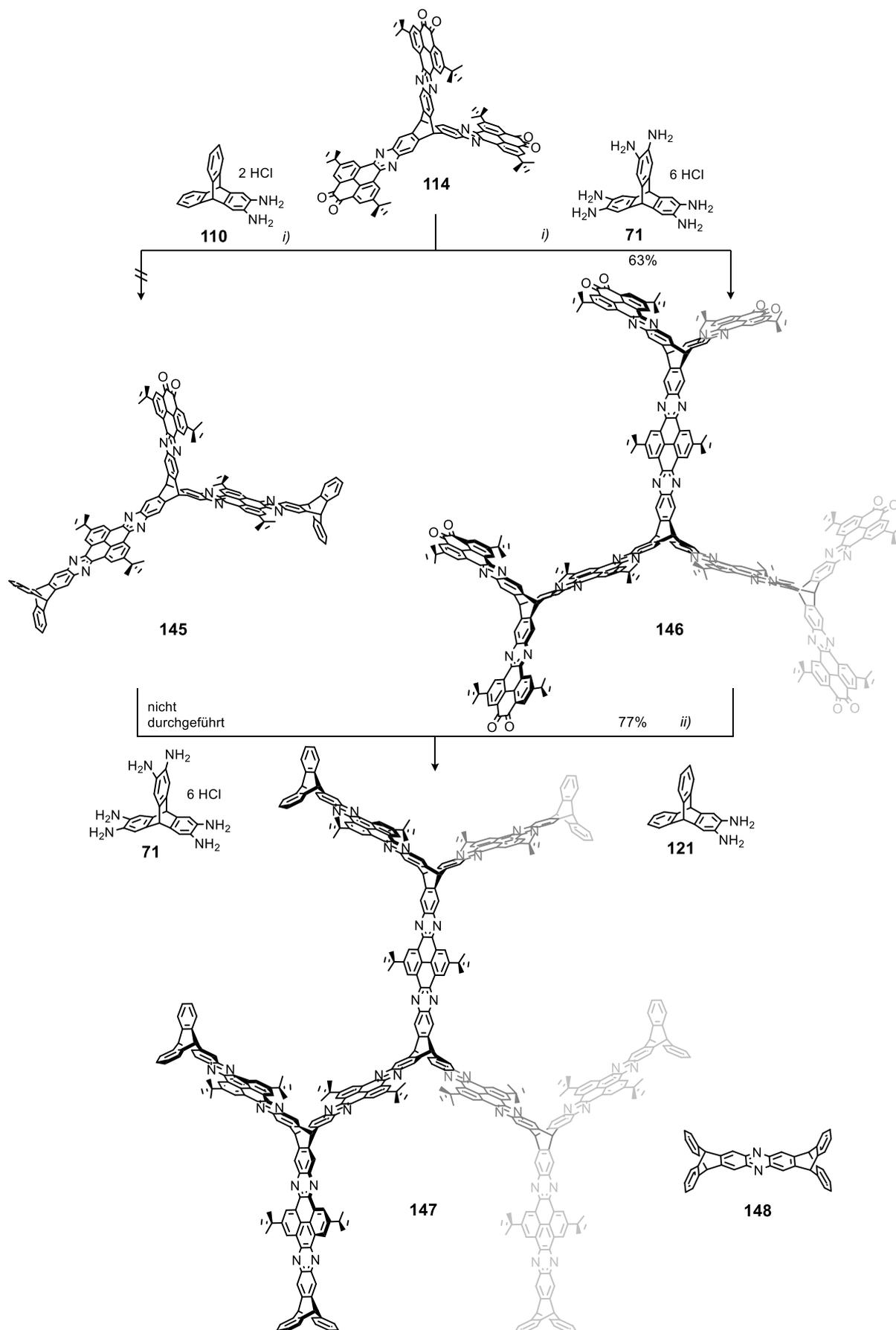


Abbildung 3.36: Schematische Darstellung des divergenten und konvergenten Ansatzes der Dendrimersynthese.

### 3.2.2 Synthese des Dendrimers und der Netzwerkverbindungen

Da schon bei den Syntheseversuchen der TQPPs **132-134** die zweifach substituierten Produkte als Nebenprodukte auftreten, war der erste Gedanke, die konvergente Methode zu wählen und gezielt durch stöchiometrische Zugabe des *ortho*-Diamins **110** das zweifach substituierte Produkt **145** herzustellen (Schema 3.14). Jedoch ergibt die Reaktion von zwei Äquivalenten des *ortho*-Diamins **110** mit dem Hexaketon Baustein **114** nicht ausnahmslos das zweifach abgesättigte Produkt **145**, sondern auch die einfach und dreifach substituierten Produkte. Die Abtrennung der Nebenprodukte ist bereits bei der Synthese der TQPPs **132-134** erfolglos geblieben, aufgrund der schlechten Löslichkeit der Produkte sowie ihrer Nebenprodukte. Durch die Triptycenylen-Endgruppen kann das Produktgemisch jedoch durch die höhere Löslichkeit chromatographisch aufgereinigt werden. Eine Abtrennung der ein- und dreifach substituierten Nebenprodukte ist jedoch im präparativen Maßstab durch HPLC wegen der geringen Polaritätsunterschiede nicht möglich. Eine Trennung über SEC ist wegen der geringen Größenunterschiede der hydrodynamischen Radien zwischen den Nebenprodukten und dem Produkt **145** nicht durchführbar. Daraufhin wurde der divergente Weg zur Synthese des Dendrimers **147** gewählt. Normalerweise werden die funktionellen Gruppen hierbei zunächst geschützt und anschließend entschützt.



**Schema 3.14:** Syntheserouten für Dendrimer 147. *i)* CHCl<sub>3</sub>, AcOH, KOAc, 70 °C, 16 h; *ii)* CHCl<sub>3</sub>, AcOH, 70 °C, 16 h.

Da sich aber bei der Synthese des Hexaketonbausteins **114** der Verzicht auf das Schützen der Chinonfunktionen bewährt hat und dadurch überflüssige Reaktionsschritte vermieden werden können, wird auch im nächsten Schritt ein Überschuss von 13 Äq. des Hexaketonbausteins **114** mit dem Hexaammoniumtriptycen **110** umgesetzt (Schema 3.14). Durch SEC konnte der Überschuss an Edukt **114** erfolgreich abgetrennt und das Dodecaketon **146** in einer Ausbeute von 63% isoliert und vollständig durch NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Abbildung 3.37 zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum der Dodecaketon Vorstufe **146** mit einem Masse- zu Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 4314.783$ , was seiner molekularen Masse entspricht. Das berechnete Isotopenverhältnis stimmt ebenfalls mit dem gemessenen überein.

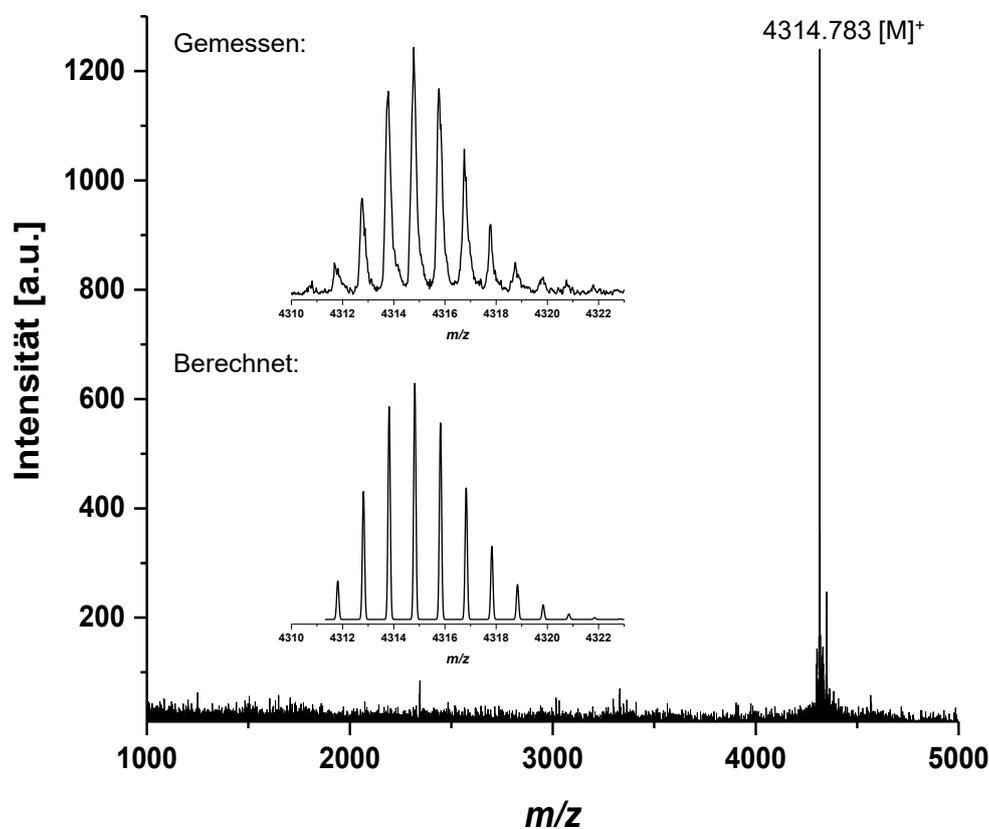


Abbildung 3.37: MALDI-TOF-Massenspektrum der Dendrimervorstufe **146**; Ausschnitt des MALDI-TOF-Massenspektrums (oben) und die berechnete Isotopenverteilung (unten) für **146**.

Die Ketoverbindung **146** wurde nach ihrer Charakterisierung mit dem *ortho*-Diaminotriptycen **121** in einer zwölffachen Kondensationsreaktion zu Dendrimer **147** umgesetzt. Aufgrund des hohen Überschusses an Diamin **121** (144 Äq.) entstand durch Selbstkondensation des verbliebenen Diamins **121** das Phenazinderivat **148**.<sup>137</sup> Nach der Abtrennung des Phenazins **148** über SEC konnte das Dendrimer **147** mit einer Ausbeute von 77% isoliert werden. Trotz der hohen molekularen Masse ist die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform mit  $> 60 \text{ mg mL}^{-1}$  sehr hoch. Aufgrund der hohen Löslichkeit konnte ein  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.38) in Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Wegen der  $D_{3h}$ -Symmetrie von **147** besitzt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur eine geringe Anzahl an Signalen, da die gleichen

Protonen der drei Arme des Dendrimers chemisch äquivalent sind. Die sich am weitesten im Tieffeld befindlichen Signale bei  $\delta = 9.75 - 9.71$  ppm können den Protonen (i) an den Pyrenuntereinheiten zugeordnet werden. Da die Untereinheiten, ob im Zentrum des Dendrimers oder weiter außen, eine ähnliche Abschirmung des externen Magnetfeldes erfahren, überlappen sich die vier zu erwartenden Dubletts. Auch die Protonen an den Aryleinheiten der Triptyceneinheiten, im inneren und äußeren Zentrum (h), besitzen die gleiche chemische Verschiebung bei  $\delta = 8.62$  ppm. Das Gleiche kann für ihre Brückenkopfprotonen (d) bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 6.37$  ppm beobachtet werden. Die Signale der Protonen der Triptyceneinheiten in der Peripherie (c, e, f, g) unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung jedoch deutlich von denen im Zentrum. Da sich weniger elektronenziehende Pyrazineinheiten in direkter Umgebung der Protonen befinden, erscheinen die Signale der Protonen (g) um 0.3 ppm hochfeldverschoben bei  $\delta = 8.32$  ppm. Für die Signale der unsubstituierten Triptycencarme (e, f) mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7.49$  und 7.08 ppm werden Dublett von Dublett Aufspaltungen erwartet. Sie erscheinen jedoch als Singulett, was der schlechten Auflösung, die durch die hohe molekulare Masse von **147** verursacht wird, geschuldet ist. Die Signale der Brückenkopfprotonen, der sich in der Peripherie befindlichen Triptyceneinheiten (c), sind ebenfalls um 0.66 ppm hochfeldverschoben bei  $\delta = 5.71$  ppm im Vergleich zu den Signalen der Brückenkopfprotonen der Triptyceneinheiten im Zentrum (d).

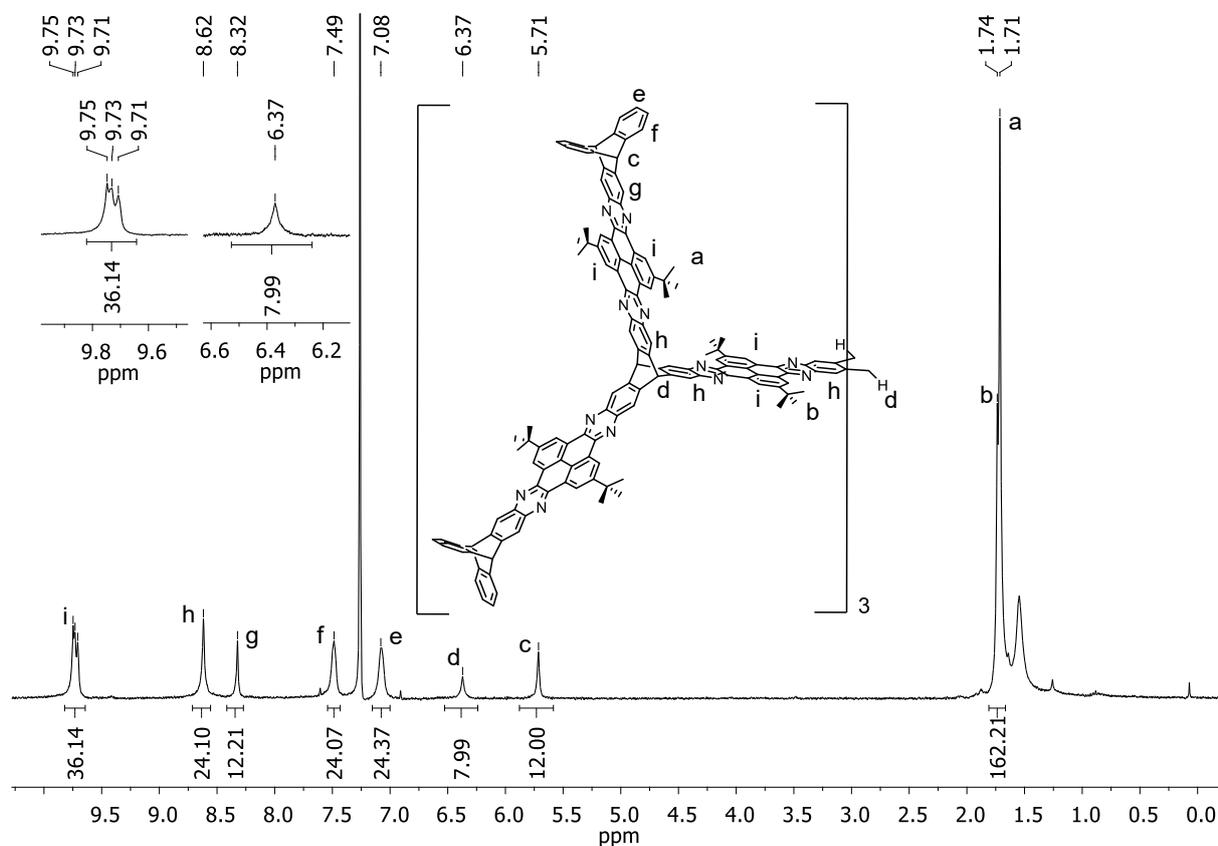
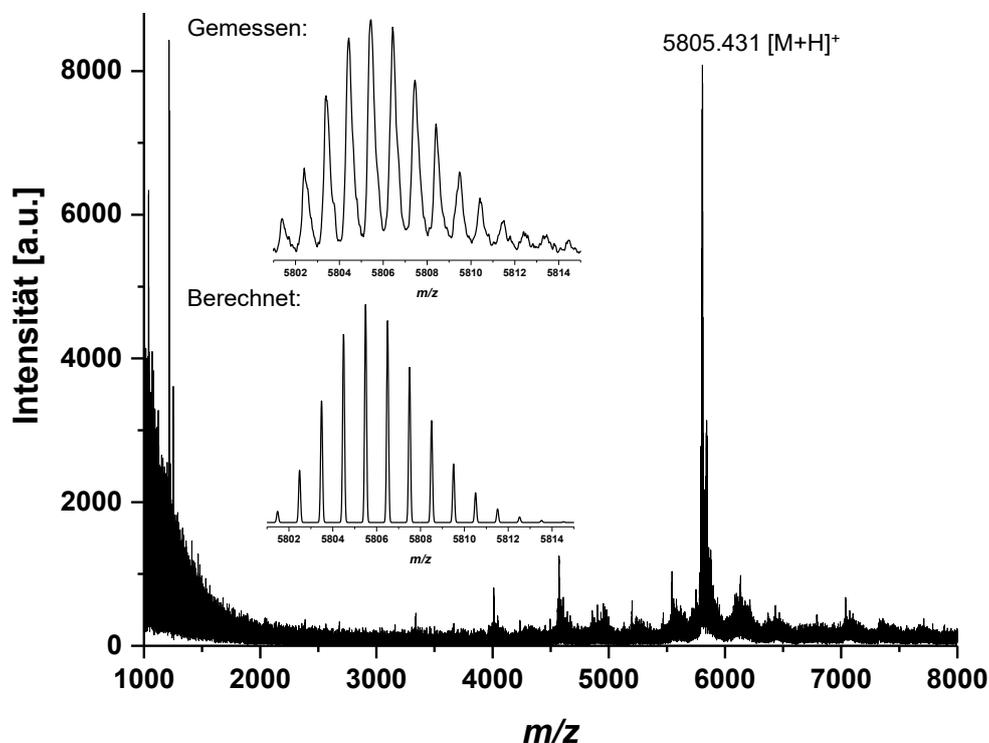


Abbildung 3.38: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) des Dendrimers **147** und seine molekulare Struktur.

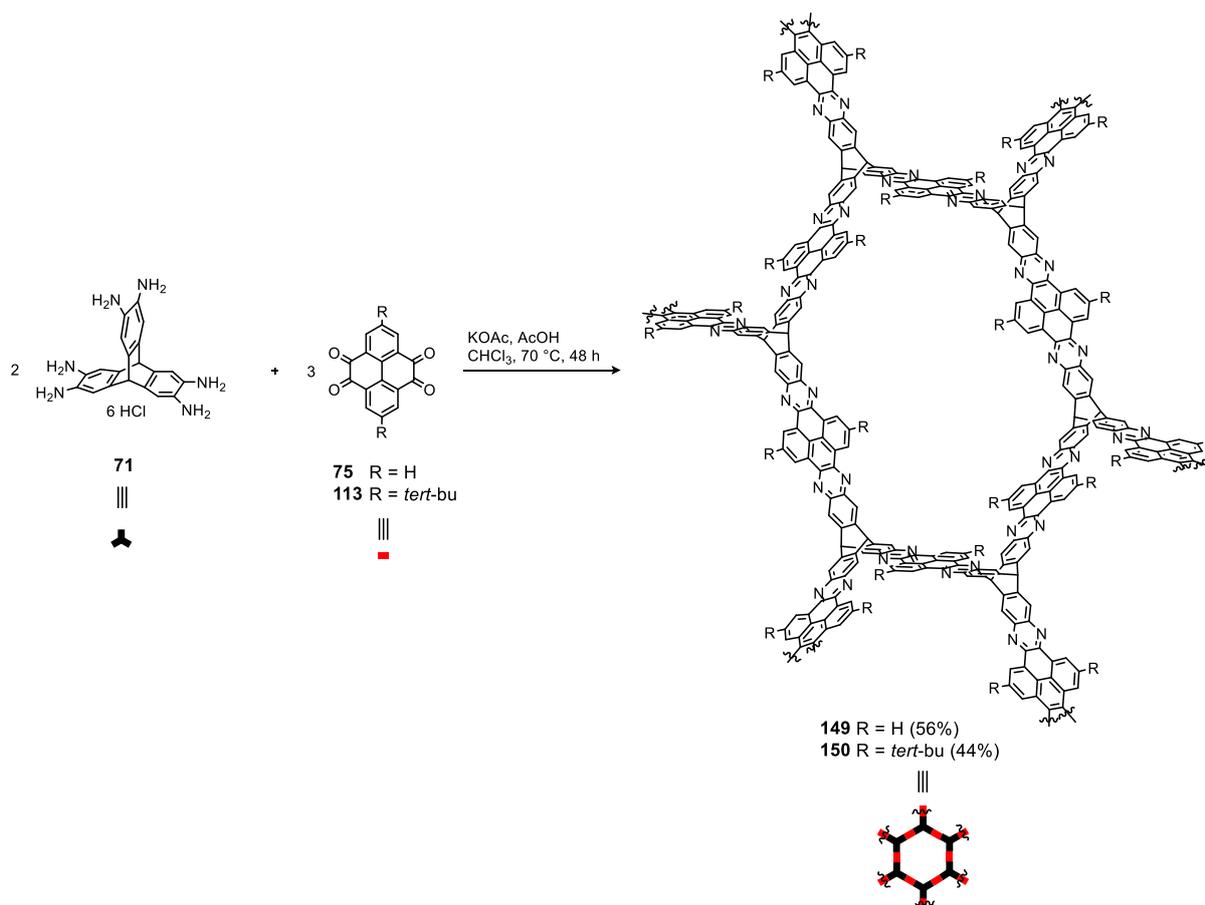
Die elektronenziehende Wirkung der Pyrazineinheiten lässt sich auch an den chemischen Verschiebungen der Protonen der *tert*-Butylsubstituenten erkennen. Die sich weiter im Zentrum befindlichen Protonen (b) besitzen eine chemische Verschiebung von  $\delta = 1.74$  ppm und die weiter außen lokalisierten Protonen (a) geben ein Signal bei  $\delta = 1.71$  ppm. Da die NMR-Spektren, denen von etwaigen Nebenprodukten oder ähnlichen Verbindungen, sehr ähnlich sind, ist der Strukturbeweis nur in Kombination mit einem Massenspektrum der Verbindung gesichert. Mit dem MALDI-TOF Massenspektrometer kann das Signal bei  $m/z = 5805.431$  detektiert werden, was dem Masse zu Ladungs-Verhältnis des protonierten Dendrimers **147** entspricht (Abbildung 3.39). Die in Abbildung 3.39 gezeigte, berechnete Isotopenverteilung stimmt ebenfalls mit der gemessenen des Dendrimers **147** überein. Signale des Edukts **146** oder der ein- bis fünffach kondensierten Nebenprodukte wurden weder im NMR- noch im Massenspektrum gefunden.



**Abbildung 3.39:** MALDI-TOF-Massenspektrum des Dendrimers **147**; Ausschnitt des MALDI-TOF-Massenspektrums (oben) und die berechnete Isotopenverteilung (unten) für **147**.

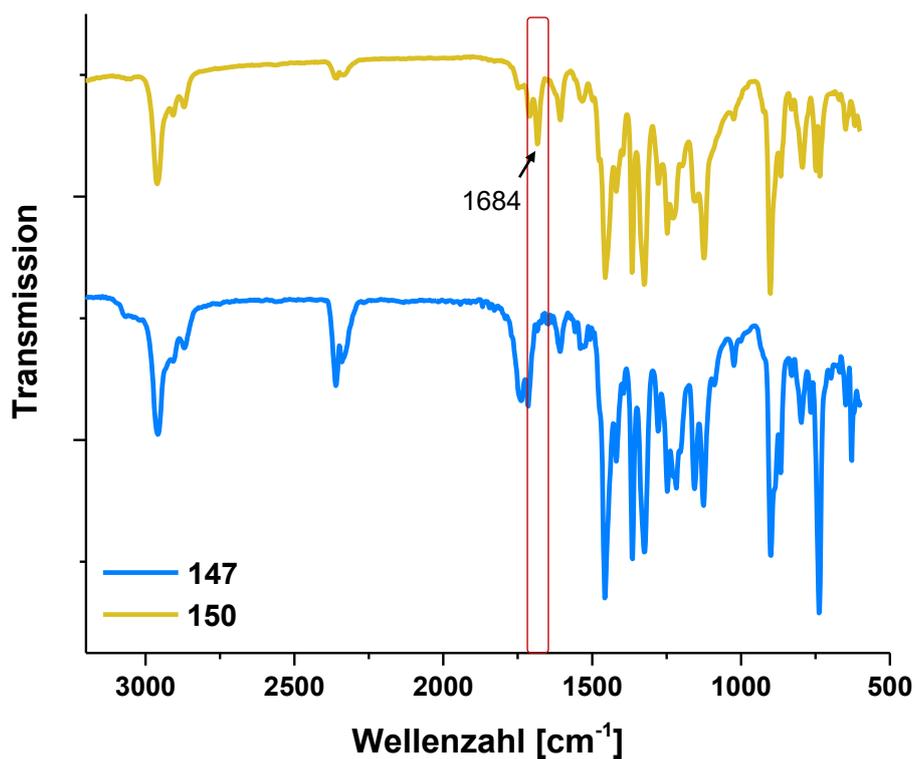
Aus dem Hexaammoniumtritycyn **71** und dem Tetraketon **113** lässt sich auch eine zweidimensionale Netzwerkverbindung **150** synthetisieren. Da Dendrimer **147** einen größeren Strukturausschnitt dieser Netzwerkverbindung darstellt, ist es interessant, beide Verbindungen gegenüber zu stellen. Zudem wurde aus Tetraketon **75** und dem Hexaammoniumtritycyn **71** die zweidimensionale Netzwerkverbindung **149** ohne *tert*-Butylgruppen synthetisiert (Schema 3.15). Somit lässt sich feststellen, welchen Einfluss die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen auf die Porosität der Netzwerkverbindung haben. Zwei Äquivalente des Hexaammoniumtritycyns **71** wurden mit drei Äqui-

valenten des jeweiligen Tetraketons **75** oder **113** für 48 Stunden unter Sieden gerührt. Die Aufreinigung des unlöslichen Netzwerkmaterials erfolgt durch Soxhletextraktion mit Ethanol, Ethylacetat und Chloroform, jeweils so lange, bis das Filtrat farblos ist. Die Netzwerkmaterialien wurden nach dem Trocknen im Vakuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) bei  $100^\circ\text{C}$  mit Ausbeuten von 56% und 44% für **149** bzw. **150** als gelbe Feststoffe erhalten. Die unlöslichen Netzwerke wurden mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert.



**Schema 3.15:** Synthese der Netzwerkverbindungen **149** und **150** über Kondensationsreaktionen.

Das IR-Spektrum des Netzwerks **150** ist nahezu identisch mit dem des Dendrimers **147** (Abbildung 3.40). Bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 1684 \text{ cm}^{-1}$  enthält das Spektrum des Netzwerks **150** jedoch ein Signal, welches im Spektrum des Dendrimers **147** nicht auftaucht. Dieses Signal wird durch die Carbonyl-Streckschwingung in der *ortho*-Chinon-Funktion hervorgerufen. Neben den Chinon-Funktionen an den Enden des Netzwerks **150** bleiben wahrscheinlich auch nicht abreagierte Chinon-Funktionen im Netzwerk selber übrig. Diese Fehlstellen entstehen, da es während der Kondensationsreaktionen zur Ausbildung aromatischer Pyrazineinheiten kommt, die unter den verwendeten Bedingungen keine Reversibilität der Reaktion zulassen.



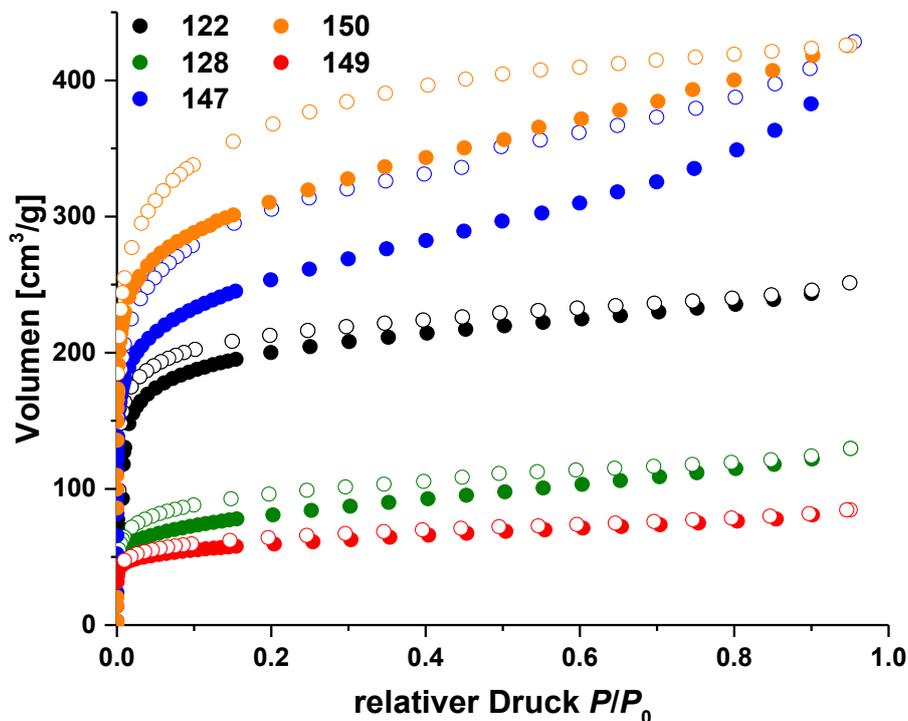
**Abbildung 3.40:** Vergleich der IR-Spektren des Dendrimers **147** und des Netzwerks **150**.

Bestätigt wird die irreversible Reaktionsführung auch durch das Fehlen von Reflexen im PXRD der Netzwerke **149** noch **150** da durch den fehlenden „Selbstheilungs-“ Prozess kein geordnetes Material erhalten wird.<sup>28</sup>

### 3.2.3 Gassorptionsverhalten des Dendrimers und der Netzwerke

#### 3.2.3.1 Stickstoffsorptionsverhalten des Dendrimers und der Netzwerke

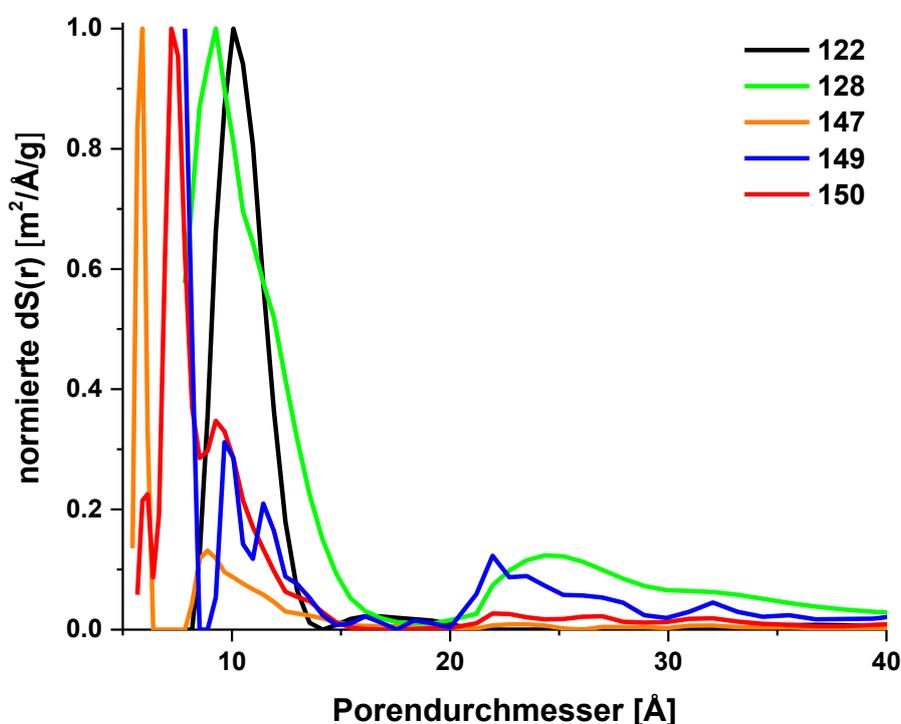
Interessant ist, wie sich das erhöhte IMFV der Dendrimerverbindung **147** auf die Gassorptionsmessungen auswirkt. Vor den Gassorptionsmessungen wurden alle drei Materialien, wie schon die TQPPs **122-128**, bei 200 °C im Vakuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) für 18 Stunden aktiviert. In Abbildung 3.41 sind die Isothermen der Stickstoffsorptionsmessungen des Dendrimers **147**, der Netzwerkmaterialien **149** und **150** sowie der unsubstituierten und Triptycenylen-substituierten OMIM-Verbindungen **122** und **128** dargestellt. Die Netzwerkverbindung mit *tert*-Butylsubstituenten **150** adsorbiert fünfmal so viel Stickstoff ( $V_{ad.,max} = 426 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $P/P_0 = 0.95$ ), wie das unsubstituierte Netzwerk **149**. Die Stickstoffadsorption liegt mit einem maximalen Volumen von  $V_{ad.,max} = 84 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $P/P_0 = 0.95$  selbst unter dem maximal adsorbierten Volumen des Triptycenylen-substituierten TQPPs **128** ( $V_{ad.,max} = 130 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $P/P_0 = 0.95$ ). Das heißt die *tert*-Butyl-Substituenten tragen, wie schon bei den Gassorptionsmessungen des TPP **73** festgestellt werden konnte, essentiell zur erhöhten Porosität der diskreten Verbindungen sowie der Netzwerke bei. Die Form der Isothermen beschreibt eine Typ-I-Isotherme, jedoch mit einer leichten Steigung nachdem alle Mikroporen im Bereich der niedrigen relativen Drücke ( $P/P_0 = 0.01$ ) besetzt sind. Wie schon die Isothermen der TQPPs **122-128** besitzen auch die Isothermen der Verbindungen **147**, **149** und **150** eine große Hysterese zwischen Adsorption und Desorption.



**Abbildung 3.41:** Stickstoffsorptionsisothermen des Dendrimers **147** (blau), der Netzwerkverbindungen **149** (rot) und **150** (orange), sowie der OMIM-Verbindungen **122** (schwarz) und **128** (grün); gefüllte Kreise: Adsorption; leere Kreise: Desorption.

Dies kann eventuell im Fehlen starker Wechselwirkungen zwischen den einzelnen zweidimensionalen Schichten der Netzwerke begründet liegen. Auch von der Dendrimerverbindung **147** ist zu erwarten, dass die intermolekularen Wechselwirkungen, wie schon bei den TQPPs, durch die sterisch anspruchsvollen Endgruppen nur sehr schwach sind.

Die Porengrößenverteilungen wurden durch QSDFT-Methoden<sup>181</sup> (Kernel: N<sub>2</sub> auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz/Zylinder/Kugel) auf Basis der Adsorption bestimmt (Abbildung 3.42). Im Gegensatz zu dem Triptycenylen-substituierten TQPP **128** und Netzwerk **149** zeigt die Porengrößenverteilung des Dendrimers **147** und des Netzwerks **150** nur sehr wenige Poren mit  $d > 2$  nm. Das Netzwerk **149** besitzt Porengrößen mit Durchmessern von  $d_{\text{Pore}} = 21.9, 11.4, 9.7$  und  $7.8$  Å (Tabelle 3.7). Die höchste Intensität ist jedoch bei noch kleineren Porengrößen zu erwarten, deren Durchmesser aber durch das Fehlen der Werte bei sehr niedrigen relativen Drücken nicht exakt bestimmt werden können. Für Netzwerk **150** konnten auch Werte bei niedrigeren Drücken bestimmt werden. Die höchste Intensität liegt bei einem Durchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 7.2$  Å. Das Dendrimer **147** besitzt nach der berechneten Porengrößenverteilung so gut wie keine Poren mit diesem Durchmesser. Das Maximum wird hingegen bei einer kleineren Porengröße mit einem Durchmesser von  $d_{\text{Pore}} = 5.9$  Å beobachtet. Die Porenvolumina von **147** und **150** sind mit  $V_{\text{Pore}} = 0.617$  und  $0.616$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> nahezu identisch und dreimal so groß, wie das des TQPPs **128**. Die Anteile der Mikroporen an der Gesamtoberfläche sind mit 74 für **147** und 77% für **150** ebenfalls sehr ähnlich (Tabelle 3.7).



**Abbildung 3.42:** Porengrößenverteilung nach QSDFT-Methoden (Kernel: N<sub>2</sub> auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz/Zylinder/Kugel Ad.) der Netzwerkverbindungen **149** und **150** sowie der OMIM-Verbindungen **122**, **128** und **147**.

Die experimentell bestimmten Oberflächen verdeutlichen ebenfalls den Beitrag der Wirkung der *tert*-Butylsubstituenten auf die Porosität. So wurde für das Netzwerk ohne Substituenten **149** eine BET-Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und eine von  $SO_{\text{Langmuir}} = 246 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nach Langmuir bestimmt (Tabelle 3.7). Eventuell trägt die sterische Abstoßung der *tert*-Butylsubstituenten dazu bei, dass zwischen den einzelnen Schichten zusätzliche Poren entstehen. Die Röntgenkristallstrukturen der TQPPs **122** und **128** bestätigen, dass sich zwischen den einzelnen Schichten zusätzliche Poren ausbilden, die durch fehlende *tert*-Butylsubstituenten wahrscheinlich nicht entstehen. Mit einer Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 1153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nach BET und  $SO_{\text{Langmuir}} = 1293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nach Langmuir für **150**, verfünffacht sich die Oberfläche allein durch die Einführung von *tert*-Butylgruppen in das Netzwerk. Das Dendrimer **147** besitzt eine Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 931 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nach BET ( $SO_{\text{Langmuir}} = 1293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), was nur noch  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  weniger ist als die Oberfläche des amorphen Netzwerkes **150**. Das bedeutet auch, dass eine Vergrößerung des Dendrimers um eine weitere Generation wahrscheinlich nur noch eine geringe Veränderung der Oberfläche mit sich bringen würde, solange die Materialien amorph sind.

**Tabelle 3.7:** Stickstoffsorptionsdaten des Dendrimers **147**, der TQPPs **122**, **128** und der Netzwerkverbindungen **149** und **150**.

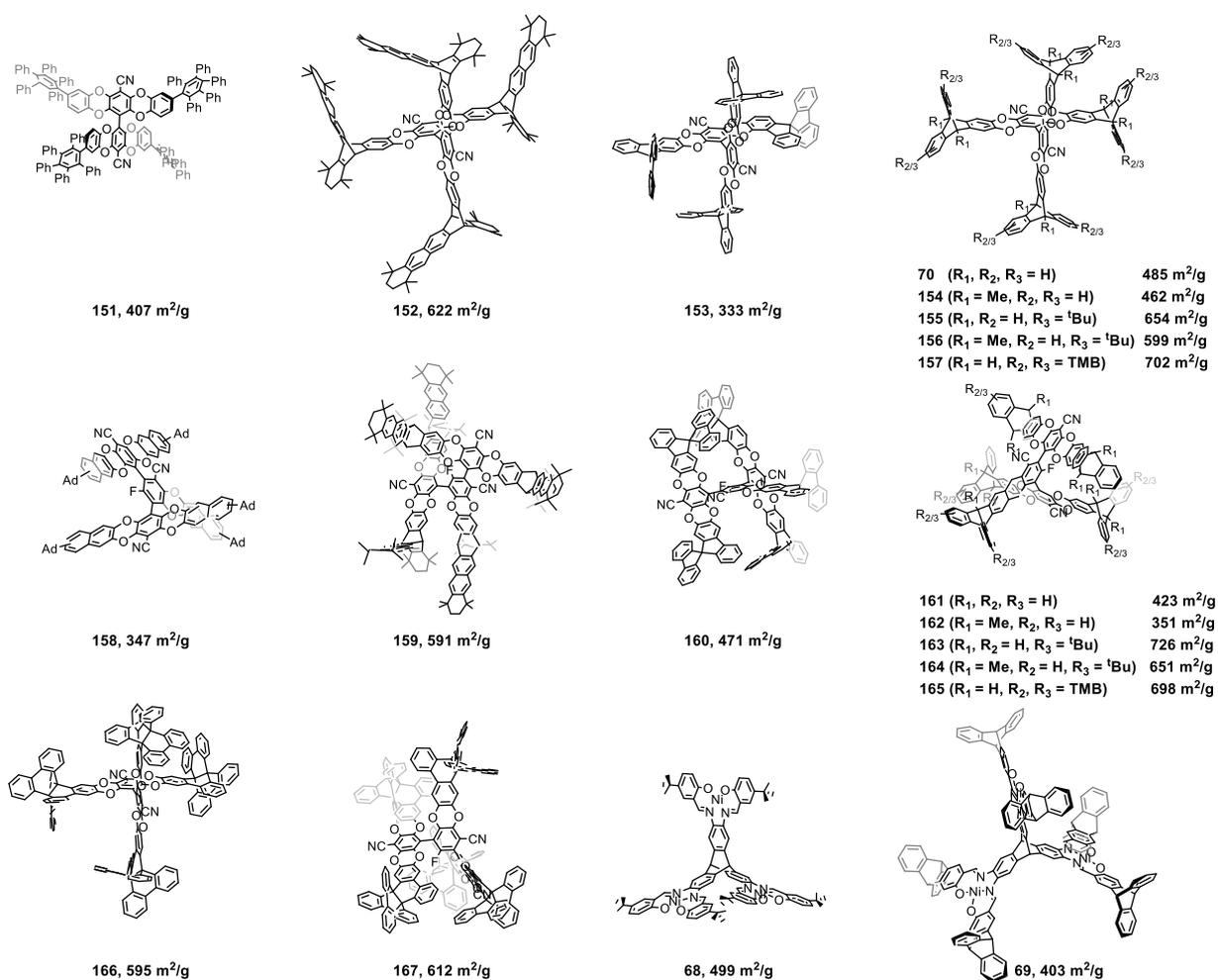
| Verbindung | $SO_{\text{BET}}^{[a]}$<br>[ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] | $SO_{\text{Langmuir}}^{[a]}$<br>[ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] | $V_{\text{Pore}}^{[b]}$<br>[ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ] | $d_{\text{Pore, max}}^{[b]}$<br>[Å] | $V_{\text{mikro}}^{[c]}$<br>[ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ] | $S_{\text{mikro}}^{[c]}$ [%] |
|------------|--|---|---|-------------------------------------|--|------------------------------|
| <b>122</b> | 754  | 867   | 0.342   | 11.4                                | 0.27   | 85                           |
| <b>128</b> | 293  | 350   | 0.191   | 9.3, 24.3                           | 0.09   | 67                           |
| <b>147</b> | 931  | 1052  | 0.617   | 5.9, 8.9                            | 0.30   | 74                           |
| <b>149</b> | 219  | 246   | 0.124   | 7.8, 9.7,<br>11.4, 21.9             | 0.08   | 79                           |
| <b>150</b> | 1153   | 1293  | 0.616   | 6.1, 7.2,<br>9.3                    | 0.38   | 77                           |

[a] Stickstoffsorption bei 77 K mit Datenpunkten für  $P/P_0$  zwischen 0.01 und 0.1 für die BET-Oberfläche und 0.02-0.1 für die Langmuir-Oberfläche; [b] berechnet über QSDFT-Methoden (Kernel:  $\text{N}_2$  auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz/Zylinder/Kugel Ad.); [c] berechnet über die *t*-Plot-Methode.

Interessant für zukünftige Projekte wäre die Umsetzung verschiedener *ortho*-Diamine mit dem Dodecaketone **146**, um die Auswirkungen verschiedener Substituenten auf die Oberflächen studieren zu können, wie es schon für die TQPPs **122-128** durchgeführt wurde. Höhere Oberflächen, basierend auf den Struktureinheiten (Triptycenylen-Endgruppen, QPP), könnten wahrscheinlich durch die Erhöhung der Ordnung durch Kristallisation des Dendrimers **147** oder durch Veränderung der Reaktionsbedingungen für die Synthese des Netzwerkes **150** erreicht werden.

### 3.2.3.2 BET-Oberflächen literaturbekannter OMIM-Strukturen

Während der Anfertigung dieser Arbeit veröffentlichten McKeown und Mitarbeiter weitere OMIM-Strukturen.<sup>206</sup> In Abbildung 3.43 sind neben den drei bereits bekannten OMIMs **68**, **69** und **70**, alle neuen Strukturen abgebildet, deren Mikroporosität durch Gassorptionsmessungen bestätigt wurde. Verbindungen mit Oberflächen unter  $SO_{BET} = 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  wurden in der Betrachtung vernachlässigt. Die neuen Strukturen basieren auf Bi- bzw. Terphenylkernen mit verschiedenen sperrigen Endgruppen. Die Endstrukturen variieren zwischen Triptycenylen-, Spirobifluoren- oder Propellangruppen. Neben den sperrigen Endgruppen besitzen die OMIMs noch weitere voluminöse Substituenten wie z. B. Pentaphenyl-substituiertes Phenylen, *tert*-Butyl- oder Adamantylreste.



**Abbildung 3.43:** Strukturen aller bisher literaturbekannten, durch Gassorptionsmessungen, analysierten OMIMs **68-70** und **151-167**. (TMB = 2,4,6-Trimethylbenzyl, Ad = Adamantyl)<sup>128,206</sup>

Die Gassorptionsmessungen zeigen, dass der Trend, den schon die Berechnungen von McKeowns Gruppe vorhersagten, zutrifft.<sup>182</sup> Das heißt für das Generieren von Mikroporosität: Betrachtet man ausschließlich die unsubstituierten Endgruppen, sind folgende Gruppen in aufsteigender Reihenfolge am geeignetsten: Phenyl = Naphthyl, Spirobifluoren, Hexaphenylbenzol, Triptycenylen, Propell-

lan. Die spezifischen Oberflächen variieren zwischen  $SO_{\text{BET}} = 333$  und  $SO_{\text{BET}} = 612 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Werden die Endgruppen noch weiter z. B. mit *tert*-Butylsubstituenten versehen, sind spezifische Oberflächen bis zu  $SO_{\text{BET}} = 726 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  möglich.

Da die Oberfläche des Dendrimers **147** ( $SO_{\text{BET}} = 931 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) einen Rekordwert für OMIMs darstellt, ist die Bestimmung der Gassorptionen für weitere Gase bei dieser Verbindung von besonderem Interesse.

### 3.2.3.3 Sorptionsverhalten des Dendrimers und der Netzwerke für Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan

Die Wasserstoffadsorption der drei Materialien **147**, **149** und **150** folgt der gleichen Tendenz wie deren Stickstoffadsorption (Abbildung 3.44). Das Dendrimer **147** adsorbiert mit einem Volumen von  $V_{\text{H}_2} = 150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.3 Gew-%) bei 1 bar und 77 K geringfügig weniger als das *tert*-Butylsubstituierte Netzwerk **150** mit  $V_{\text{H}_2} = 187 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.7 Gew-%, Tabelle 3.8). Das adsorbierte Volumen an Wasserstoff beträgt entsprechend der niedrigen Oberfläche für Netzwerk **149** nur  $V_{\text{H}_2} = 62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (0.55 Gew-%) bei 77 K und 1 bar. Die  $\text{H}_2$ -Adsorptionsisothermen der drei Verbindungen zeigen wie schon die Stickstoffisothermen ein Typ-I-Verhalten. Vergleichswerte von OMIMs existieren nur von den Verbindungen **68** und **69**, die von MacLachlan und Mitarbeitern synthetisiert wurden.<sup>128</sup>

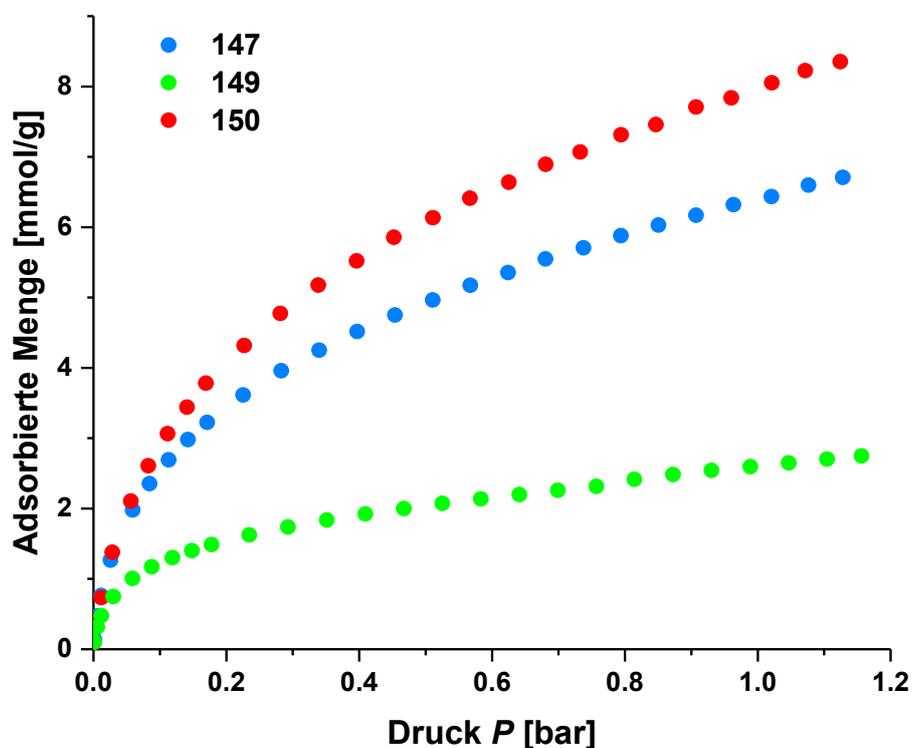


Abbildung 3.44: Wasserstoffadsorptionsisothermen bei 77 K des Dendrimers **147** und der Netzwerkverbindungen **149** und **150**.

Da die in den Salphen-Einheiten sitzenden Metallzentren, der OMIMs **68** und **69**, zusätzliche Adsorptionsplätze für Wasserstoff bieten, wurden sie auf ihre Wasserstoffspeicherung untersucht. Jedoch kommen sie trotz der zusätzlichen Metallzentren nicht über ein Volumen von  $V_{H_2} = 84 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (0.8 Gew-%) für **68** und  $V_{H_2} = 121 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.1 Gew-%) für **69**,<sup>128</sup> hinaus, was vermutlich an den geringeren gemessenen Oberflächen der beiden Materialien, gegenüber der von Dendrimer **147**, liegt. Amorph vorliegende diskrete organische Käfigverbindungen, mit einer ähnlichen experimentell bestimmten Oberfläche wie die des Dendrimers **147**, sind z. B. der [4+4]-Kubus von Elbert et al.<sup>207</sup> oder der [4+6]-Exo-Käfig<sup>208</sup> von Schneider et al. Die zwei auf Imin-Gruppen basierende Käfigverbindungen adsorbieren mit  $V_{H_2} = 163 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.5 Gew-%) und  $V_{H_2} = 104 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (0.9 Gew-%) eine leicht höhere bzw. niedrigere Menge an Wasserstoff. Bei 273 K und 1 bar beträgt die Wasserstoffadsorption von **147** und **150** jedoch nur  $V_{H_2} = 6.67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (0.06 Gew-%) bzw.  $V_{H_2} = 3.99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (0.04 Gew-%).

Da die adsorbierte Menge, polarer Adsorbate wie Kohlendioxid, durch die Polarität der Oberfläche des Adsorbens maßgeblich beeinflusst wird, ist zwischen den adsorbierten Mengen an Kohlendioxid von Dendrimer **147** und Netzwerk **150** kein großer Unterschied zu erwarten. Die gemessenen Isothermen von **147**, **149** und **150** beschreiben alle eine Typ-I-Isotherme (Abbildung 3.45a). Bei 263 K und 1 bar liegt die Kohlendioxidaufnahme aller drei Verbindungen **147**, **149**, **150** mit  $V_{CO_2} = 77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (15.1 Gew-%),  $V_{CO_2} = 42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (8.2 Gew-%) und  $V_{CO_2} = 96 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (18.8 Gew-%) höher als bei 273 K. Dendrimer **147** adsorbiert bei 273 K und 1 bar  $V_{CO_2} = 63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (12.4 Gew-%) und Netzwerk **150**  $V_{CO_2} = 77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (15.1 Gew-%) Kohlendioxid (Tabelle 3.8). Aufgrund der großen Menge an Pyrazin-Einheiten in beiden Materialien übertrifft das adsorbierte Volumen des Dendrimers **147** sogar das der kristallinen [4+6]-Käfigverbindung mit polaren Hydroxyl-Gruppen im Innenraum der Struktur von Schneider et al. mit  $V_{CO_2} = 60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (11.8 Gew-%).<sup>124</sup> Aufgrund der größeren Anzahl an Hydroxyl-Gruppen mit jeweils zwölf im [4+4]-Kubus und im [4+6]-Exo-Käfig adsorbieren die Materialien beider Käfige mit  $V_{CO_2} = 92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (18.2 Gew-%) und  $V_{CO_2} = 76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (14.8 Gew-%) bei 273 K und 1 bar,<sup>207,208</sup> was die bisher höchsten gemessenen Werte für Materialien basierend auf diskreten organischen Molekülen sind.

Da die Adsorption eines Gases hauptsächlich durch Dispersionswechselwirkungen bestimmt wird,<sup>170</sup> haben die Oberfläche und Porengröße einen enormen Einfluss auf die Adsorption von unpolaren Gasen wie Methan. Deswegen ist es auch nicht verwunderlich, dass sich die Materialien von **147** und **150** bei der Adsorption von Methan sehr ähnlich verhalten. Wie schon für die Wasserstoff- und Kohlendioxid-Isothermen beschreibt auch die Adsorption von Methan bei allen drei Verbindungen **147**, **149** und **150** eine Typ-I-Isotherme (Abbildung 3.45b), jedoch mit einem geringer ausgeprägtem Sättigungsverhalten bei höheren Drücken. Die Adsorptionsisothermen von Netzwerk

**150** zeigen die geringsten Abweichungen der adsorbierten Methanvolumina mit  $V_{CH_4} = 29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (2.1 Gew-%) und  $V_{CH_4} = 27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.9 Gew-%) bei unterschiedlichen Temperaturen von 263 K und 273 K bei 1 bar. Das höchste adsorbierte Methanvolumen zeigt das Dendrimer **147** bei 263 K mit  $V_{CH_4} = 32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (2.3 Gew-%). Bei 273 K nimmt das adsorbierte Volumen deutlich auf  $V_{CH_4} = 24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.7 Gew-%) ab. Dieser Wert liegt zwischen den adsorbierten Volumina des [4+4]-Kubus mit  $V_{CH_4} = 29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (2.1 Gew-%) und dem [4+6]-Exo-Käfig mit  $V_{CH_4} = 15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.1 Gew-%).<sup>207,208</sup>

**Tabelle 3.8:** Gassorptionsdaten des Dendrimers **147** und der Netzwerkverbindungen **149** und **150**.

| Verbindung | Adsorbiertes Volumen (Gew-%) bei 1 bar [ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ] |                       |                       |                       |                       | $Q_{st}^{[a]}$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] |               |
|------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|---------------|
|            | $\text{H}_2$ (77 K)   | $\text{CO}_2$ (273 K) | $\text{CO}_2$ (263 K) | $\text{CH}_4$ (263 K) | $\text{CH}_4$ (273 K) | $\text{CO}_2$                           | $\text{CH}_4$ |
| <b>147</b> | 150 (1.3)   | 63 (12.4)             | 77 (15.1)             | 32 (2.3)              | 24 (1.7)              | 24.9                                    | 18.4          |
| <b>149</b> | 62 (0.55)   | 37 (7.3)              | 42 (8.2)              | 18 (1.3)              | 14 (1.0)              | 20.6                                    | [b]           |
| <b>150</b> | 187 (1.7)   | 77 (15.1)             | 96 (18.8)             | 29 (2.1)              | 27 (1.9)              | 23.6                                    | 9.8           |

[a] Erhalten über die Virial-Methode bei einer adsorbierten Menge von  $0.05 \text{ mmol g}^{-1}$ ; [b] Bestimmtheitsmaß für iterative Näherung der Virial-Gleichung an Adsorptionsisotherme nicht ausreichend.

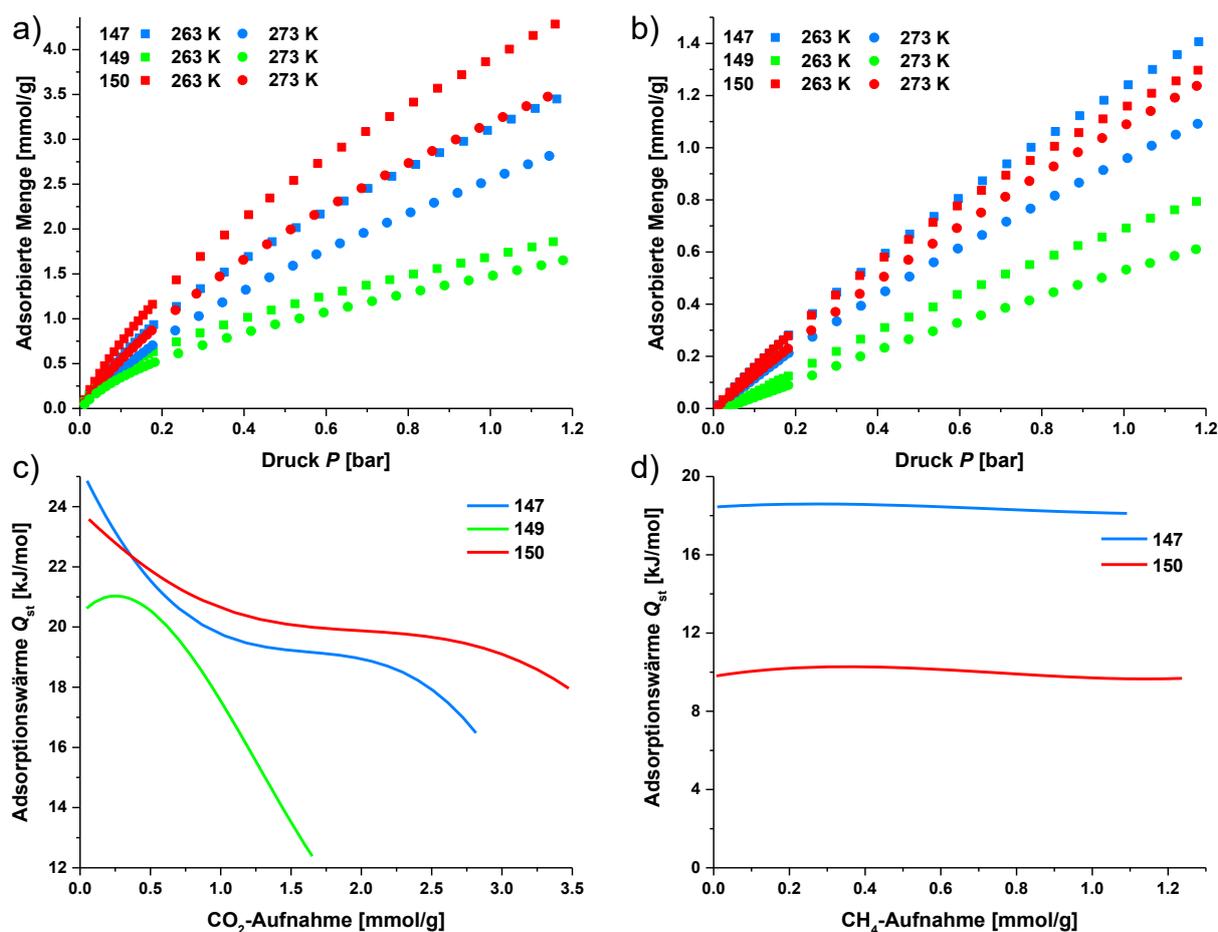
Über die Virial-Methode<sup>209</sup> können, aus den in Abbildung 3.45a/b gemessenen Adsorptionsisothermen, bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (263 und 273 K) die isosterischen Adsorptionswärmen<sup>210</sup>  $Q_{st}$  der Materialien für Kohlendioxid und Methan bestimmt werden (Tabelle 3.8). Aufgrund der geringen adsorbierten Mengen von Stickstoff und Wasserstoff bei 273 K ist die Berechnung der Adsorptionswärme dieser Gase, wegen der Entstehung zu hoher Standardfehler, nicht möglich. Durch iteratives Annähern der Gleichung (16) an die gemessenen Daten der Adsorptionsisothermen bei den zwei verschiedenen Temperaturen können die empirischen Virial-Koeffizienten  $a_i$  und  $b_j$  ermittelt werden.

$$\ln p = \ln q + \left(\frac{1}{T}\right) \sum_{i=0}^m a_i q^i + \sum_{j=0}^n b_j q^j \quad (16)$$

$p$ : Druck in Torr;  $q$ : adsorbierte Menge;  $T$ : Temperatur;  $m, n$ : Anzahl an Koeffizienten, die benötigt wird um die Isotherme ausreichend zu beschreiben. Die Anzahl der Koeffizienten wird so lange erhöht, bis ein Hinzufügen weiterer Koeffizienten nur noch einen unbedeutenden Einfluss auf die Näherung hat und das Bestimmtheitsmaß maximiert wurde. Die so ermittelten Werte für  $a_0$  bis  $a_m$  werden dann in die Gleichung (17) mit der universellen Gaskonstanten  $R$  eingesetzt, um die isosterische Adsorptionswärme  $Q_{st}$  zu erhalten.

$$Q_{st} = -R \sum_{i=0}^m a_i q^i \quad (17)$$

Die ermittelten Adsorptionswärmen können dann gegen die adsorbierte Gasmenge aufgetragen werden (Abbildung 3.45c, d). Wie schon die Adsorptionsisothermen für Kohlendioxid unterscheiden sich auch die Adsorptionswärmen von **147** und **150** kaum, aufgrund der sehr ähnlichen Polarität der Verbindungen. Die Adsorptionswärmen von **147** und **150** für Kohlendioxid liegen bei einer adsorbierten Menge von  $0.05 \text{ mmol g}^{-1}$  mit  $Q_{st} = 24.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **147** und  $Q_{st} = 23.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **150** sehr nahe beieinander (Abbildung 3.45c). Beide Kurven zeigen den gleichen Verlauf mit einer Verringerung der Adsorptionswärme um  $5$  (**147**) bzw.  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**150**) bis zu einer Adsorptionsmenge von  $1.5 \text{ mmol g}^{-1}$ . Diese Absenkung könnte damit zu tun haben, dass zuerst die polaren Pyrazin-Einheiten bedeckt werden und anschließend die weniger polaren Stellen mit dem Kohlendioxid in Wechselwirkung treten. Ab einer Kohlendioxid Aufnahme von  $2.5 \text{ mmol g}^{-1}$  sinkt die Adsorptionswärme erneut auf einen Wert von  $Q_{st} = 16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **147** und  $Q_{st} = 18.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **150** ab. Netzwerk **149** hat eine Adsorptionswärme für Kohlendioxid von  $Q_{st} = 20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu Beginn.



**Abbildung 3.45:** a) CO<sub>2</sub>- und b) CH<sub>4</sub>-Adsorptionsisothermen des Dendrimers **147** und der Netzwerkverbindungen **149** und **150** bei 263 (Quadrat) und 273 K (Kreise); Über die Virial-Methode berechneten Adsorptionswärmen von **147**, **149** und **150** für die Aufnahme von c) CO<sub>2</sub> und d) CH<sub>4</sub>.

Nach einem minimalen Anstieg sinkt die Adsorptionswärme auf  $Q_{st} = 12.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab, bei einer finalen Adsorptionsmenge von  $1.6 \text{ mmol g}^{-1}$ . Die Adsorptionswärmen von **147** und **150** für Methan betragen zu Beginn der Bedeckung  $Q_{st} = 18.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $Q_{st} = 9.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  und bleiben bis zur vollständigen adsorbierten Menge nahezu konstant (Abbildung 3.45d). Das spricht dafür, dass sich die Umgebung der Oberfläche während des gesamten Adsorptionsvorgangs nicht verändert.

Ein Grund für die Differenz zwischen den beiden Adsorptionswärmen könnten die unterschiedlichen Porengrößenverteilungen darstellen, sodass die Methanmoleküle in den engeren Poren des Dendrimers **147** über mehrere Wände wechselwirken können. Da sich die Adsorptionswärmen für Kohlendioxid und Methan für das Dendrimer **147** sehr ähnlich sind, kann man davon ausgehen, dass die physikalischen Affinitäten zum Dendrimer **147** ebenfalls ähnlich sind, was sich auch in den Selektivitäten wiederfinden sollte.

Um Materialien in der Gastrennung einsetzen zu können, ist es wichtig ihre Selektivitäten zu kennen. Diese können als ideale Selektivitäten durch das Verhältnis der maximalen adsorbierten Mengen der Gase beschrieben werden. Genauere Werte liefert jedoch die sogenannte Henry-Selektivität.<sup>211</sup> Zu deren Bestimmung werden zunächst die Henry-Konstanten  $K_H$  über die Werte der Adsorptionsisothermen der verschiedenen Gase ermittelt. Durch iteratives Annähern der nicht linearen Tóth-Gleichung<sup>212</sup> (18) an die Adsorptionsisothermen der verschiedenen Gase, gemessen bei 263 oder 273 K, erhält man die spezifischen Parameter ( $n$  und  $b$ ) für die Adsorbat-Adsorbens Paare.

$$q = \frac{q_s \cdot b^{1/n} \cdot p}{(1 + b \cdot p^n)^{1/n}} \quad (18)$$

$q$  und  $q_s$  ist die adsorbierte Menge bzw. die adsorbierte Menge beim Sättigungsdampfdruck in  $\text{mmol g}^{-1}$ .  $p$  gibt den Druck in bar wieder. Da die Henry-Konstante für die Tóth-Isotherme wie in Gleichung (19) definiert ist, kann sie durch das Einsetzen der aus Gleichung (18) errechneten Parameter ( $n$  und  $b$ ) erhalten werden.

$$K_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{dq}{dp} \right) = b^{1/n} q_s \quad (19)$$

Die Henry-Selektivitäten ( $S$ ) können dann durch den Quotienten der Henry-Konstanten des jeweiligen Gases ( $A$  über  $B$ ) bestimmt werden.

$$S_{A/B} = \frac{K_{H,A}}{K_{H,B}} \quad (20)$$

Auch für die Berechnung der Henry-Konstanten waren die adsorbierten Wasser- und Stickstoff Mengen bei 273 K zu gering, um eine iterative Annäherung der nicht linearen Tóth Gleichung (18)

durchführen zu können. Daher wurde für Kohlendioxid und Methan über Wasserstoff und Stickstoff nur die ideale Selektivität ermittelt.

Für alle drei Verbindungen **147**, **149** und **150** gilt, dass die Selektivitäten für CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> bei 263 K  $S = 7.20$ ,  $11.89$  bzw.  $7.16$  größer als bei 273 K mit Selektivitäten von  $S = 5.56$ ,  $8.80$  bzw.  $5.75$  sind. Die CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Selektivitäten des unsubstituierten Netzwerks **149** sind etwas höher als die fast identischen Henry-Selektivitäten des Dendrimers **147** und des Netzwerks **150**. Was eventuell an den kaum vorhandenen Unterschieden in der Polarität der beiden Materialien liegen kann. Die moderaten idealen Selektivitäten für CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> unterscheiden sich nur marginal und sind  $S = 6.14$ ,  $6.17$  bzw.  $8.03$  für **147**, **149** bzw. **150**. Eine hohe ideale CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Selektivität von  $S = 19.51$  besteht für das Netzwerk **150**, was jedoch hauptsächlich durch eine sehr geringe maximale Wasserstoffaufnahme von  $V_{H_2} = 3.99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 273 K zu begründen ist. Die idealen Selektivitäten von CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> fallen mit  $S = 2.38$ ,  $2.33$  bzw.  $2.86$  für **147**, **149** bzw. **150** und  $S = 3.67$ ,  $3.50$  bzw.  $7.0$  für **147**, **149** bzw. **150** sehr gering aus.

**Tabelle 3.9:** Henry-Konstanten und -Selektivitäten für das Dendrimer **147** und die Netzwerke **149** und **150**.

| Vbdg.      | T<br>[K] | Henry-Konstanten $K_H^{[a]}$ |                 | Adsorptions Selektivitäten $S$   |                                 |                                 |                                 |                                 |
|------------|----------|------------------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|            |          | CO <sub>2</sub>              | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> |
| <b>147</b> | 263      | 11.99                        | 1.67            | 7.20                             | -                               | -                               | -                               | -                               |
|            | 273      | 6.76                         | 1.22            | 5.56                             | 6.14 <sup>[b]</sup>             | 9.46 <sup>[b]</sup>             | 2.38 <sup>[b]</sup>             | 3.67 <sup>[b]</sup>             |
| <b>149</b> | 263      | 8.63                         | 0.73            | 11.89                            | -                               | -                               | -                               | -                               |
|            | 273      | 4.79                         | 0.54            | 8.80                             | 6.17 <sup>[b]</sup>             | 9.25 <sup>[b]</sup>             | 2.33 <sup>[b]</sup>             | 3.50 <sup>[b]</sup>             |
| <b>150</b> | 263      | 11.91                        | 1.66            | 7.16                             | -                               | -                               | -                               | -                               |
|            | 273      | 7.45                         | 1.30            | 5.75                             | 8.03 <sup>[b]</sup>             | 19.51 <sup>[b]</sup>            | 2.86 <sup>[b]</sup>             | 7.00 <sup>[b]</sup>             |

[a] Bestimmt über die Tóth-Isotherme; [b] ideale Selektivität.

### 3.2.4 Optoelektronische Eigenschaften des Dendrimers

Aufgrund der hohen Löslichkeit der Dendrimerverbindung **147** konnten auch ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Zum Vergleich ist erneut das UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des strukturverwandten Triptycylen-substituierten TQPPs **128**, neben dem des Dendrimers **147**, in Abbildung 3.46a dargestellt. Die Unterschiede im Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum sind nur minimal. So erhält man eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Maximums von **147** um 2 nm auf  $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$ . Die Absorptionsbanden der n- $\pi^*$ -Übergänge

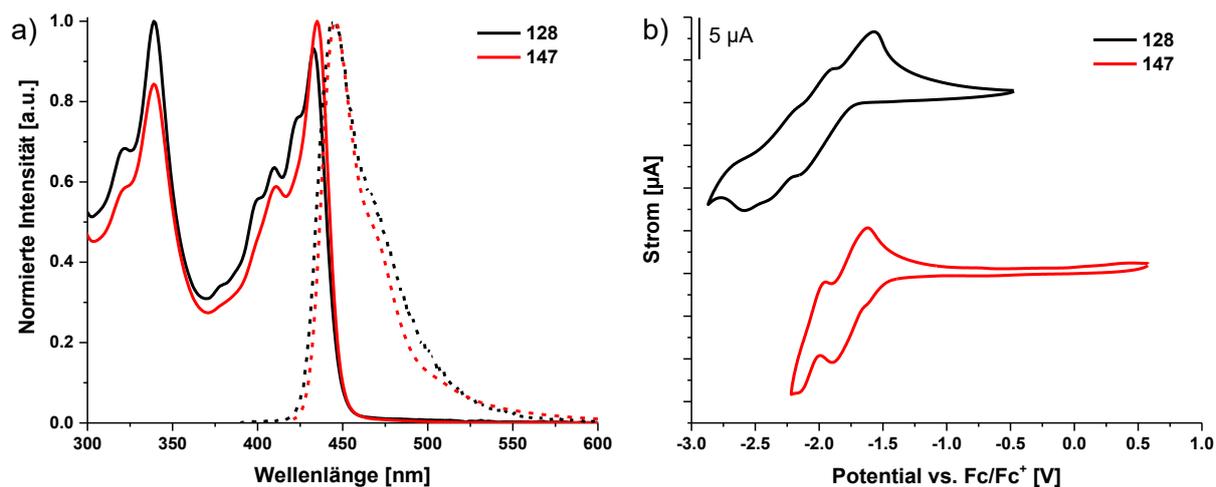
sowie die der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge sind aufgrund der rigiden Struktur klar definiert. Die gut aufgelösten Schwingungsübergänge der  $n$ - $\pi^*$ -Übergänge sind mit Maxima bei  $\lambda_{\max} = 435, 411$  und  $388$  nm bzw. der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge bei  $\lambda_{\max} = 339$  und  $322$  nm zu finden. Auch die Fluoreszenz mit Maxima bei  $\lambda_{em} = 446, 470$  nm und einer Schulter bei  $500$  nm ist nahezu identisch mit der des TQPPs **128** und damit ebenfalls mit den planaren strukturverwandten QPP-Verbindungen. Die geringe Stokes-Verschiebung von  $567$   $\text{cm}^{-1}$  deutet ebenfalls darauf hin, dass Dendrimer **147** eine sehr rigide Struktur besitzt, die sich im angeregten Zustand nur gering strukturell verändert.

**Tabelle 3.10:** Optoelektronische Eigenschaften des Dendrimers **147** und des TQPPs **128** als Vergleichswert.

| Vbdg.      | $\lambda_{\text{abs}}^{[a],[b]}$ [nm]<br>( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) | $\lambda_{\text{abs}}^{[a],[c]}$ [nm]<br>( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) | $\lambda_{\text{cm}}^{[a]}$ ( $\lambda_{\text{ex}}$ )<br>[nm] | $E_{g(\text{opt})}^{[d]}$<br>[eV] | $E_{1/2}^{\text{red1}}$<br>[V] | $E_{1/2}^{\text{red2}}^{[e]}$<br>[V] | $E_{\text{LUMO}}^{[e]}$<br>[eV] | $E_{\text{HOMO}}^{[e]}$<br>[eV] |
|------------|---|---|---|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>128</b> | 339 (173369)  | 433 (162000)  | 445 (349)   | 2.8                               | -1.9                           | -2.1                                 | -3.5                            | -6.3                            |
| <b>147</b> | 339 (615080)  | 435 (728494)  | 446 (339)   | 2.8                               | -1.8                           | -2.1                                 | -3.5                            | -6.3                            |

[a] Gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur; [b] Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich; [c] Absorptionsmaximum im langwelligen Bereich; [d] Vom Absorptionsursprung abgeschätzt über  $E_{g(\text{opt})} = \frac{1242}{\lambda_{\text{Urspr}}}$ ; [e] Cyclovoltammogramme gemessen in THF bzw. *o*DCB mit  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  bzw.  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Elektrolyt gemessen bei Raumtemperatur und Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit:  $200$  mV/s).  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{red1}} + 4.8)$  eV;  $E_{\text{gap}} = \frac{1242}{\lambda_{\text{onset}}}$ ;  $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{gap}}$ .

Der größte Unterschied spiegelt sich in den molaren Extinktionskoeffizienten wieder, die für das Dendrimer **147** mit bspw.  $\epsilon = 728494$   $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei  $\lambda_{\max} = 435$  nm fast fünfmal so hoch ist, wie die des TQPPs **128** (Tabelle 3.10). Begründen lässt sich das wahrscheinlich durch die höhere Anzahl an QPP-Untereinheiten in Molekül **147**. In Abbildung 3.46b sind die Cyclovoltammogramme von Verbindung **128** und **147** dargestellt. Wie schon die TQPPs und die planaren QPPs besitzt das Cyclovoltammogramm des OMIMs **147** keine Oxidationswellen, aber zwei reversible Reduktionswellen bei  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.8$  V und  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -2.1$  V (Tabelle 3.10). Das Energieniveau des LUMOs und HOMOs gleichen mit  $E_{\text{LUMO}} = -3.5$  eV und  $E_{\text{HOMO}} = -6.3$  eV denen der planaren QPPs.<sup>140b, 141a, 192</sup>



**Abbildung 3.46:** a) UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) der TQPP-Verbindung **128** (schwarz) sowie des Dendrimers **147** (rot) gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur; b) Cyclovoltammogramme von TQPP **128** (schwarz) und Dendrimer **147** (rot) gemessen bei Raumtemperatur in THF bzw. *o*DCB mit  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  bzw.  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Elektrolyt und Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 200 mV/s).

### 3.2.5 Zusammenfassung

Über den divergenten Syntheseweg konnte ein nicht-planares Dendrimer **147** aufgebaut werden, das, aufgrund seiner rigiden und sterisch anspruchsvollen Struktur, eine hohe Löslichkeit von  $> 60 \text{ mg mL}^{-1}$  in Chloroform besitzt. Die gemessene Oberfläche von  $\text{SO}_{\text{BET}} = 931 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ist bis dato die höchste unter den veröffentlichten OMIMs. Mit einem adsorbierten Volumen von  $V_{\text{H}_2} = 150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.3 Gew-%) (1 bar bei 77 K) für Wasserstoff kann das Dendrimer **147**, auch mit den auf Salphen-Einheiten basierenden OMIMs von MacLachlan und Mitarbeitern,<sup>128</sup> mithalten. Die adsorbierten Volumina von  $V_{\text{CO}_2} = 77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (15.1 Gew-%), für Kohlendioxid und  $V_{\text{CH}_4} = 24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (1.7 Gew-%) für Methan (beide 1 bar bei 273 K) von Dendrimer **147**, sind vergleichbar mit den gemessenen Werten der amorphen Käfigverbindungen von Elbert, bzw. Schneider et al.<sup>207,208</sup> Bei der Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften des Dendrimers **147** zeigte sich, dass dessen molarer Extinktionskoeffizient um ein fünffaches erhöht ist, durch die zusätzlichen QPP-Einheiten, verglichen mit denen der TQPPs **122-128**.

### 3.3 Tris(chinoxalinophenanthrophenazin)-Derivate mit erweiterten $\pi$ -Systemen

#### 3.3.1 Einleitende Bemerkungen

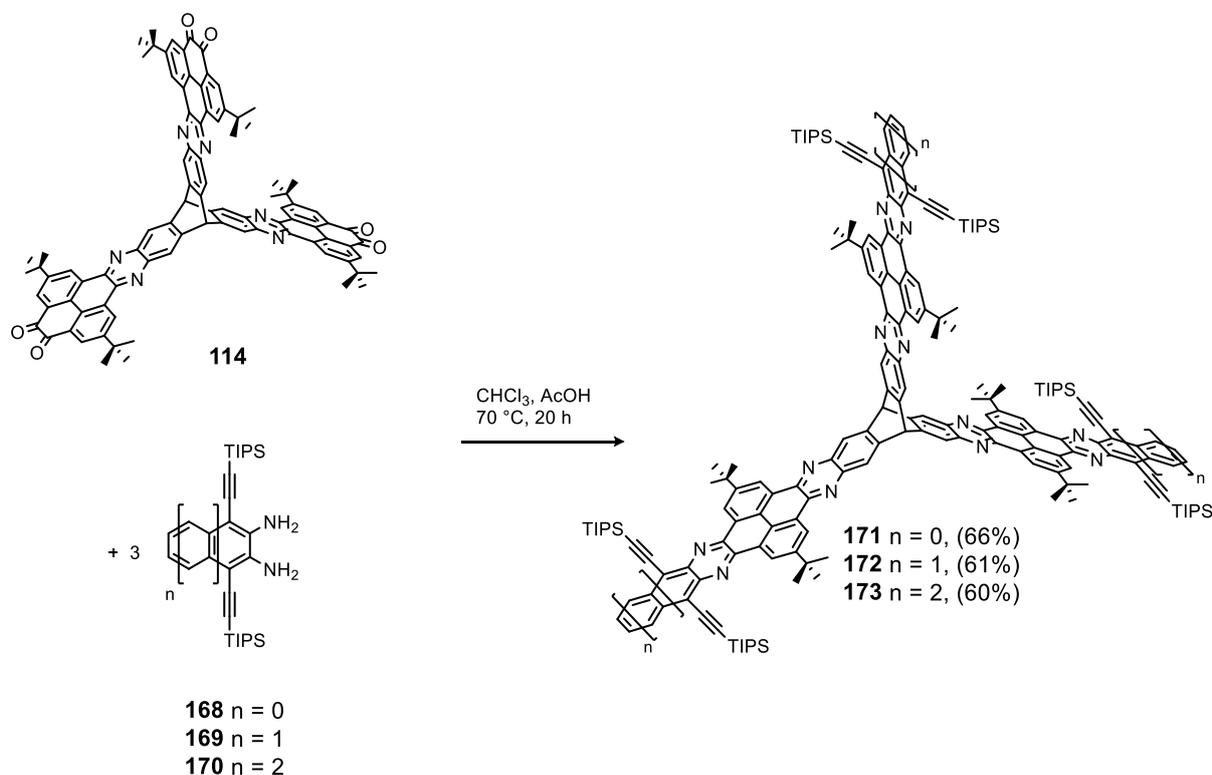
Da die bisherigen spektroskopischen Untersuchungen der TQPPs gezeigt haben, dass sie aufgrund ihrer PFP-Strukturen eine ausgeprägte Fluoreszenz besitzen, wurde überlegt, sich diese Eigenschaft zu Nutze zu machen. Eine Anwendung fluoreszierender organischer Moleküle ist die Fluoreszenz-Sensorik.<sup>213</sup> Schon 1998 zeigten Swager und Mitarbeiter, dass konjugierte poröse Polymere eine deutlich erhöhte Sensitivität, bezogen auf die Auslöschung der Fluoreszenz in Sensoren, besitzen als ihre weniger porösen Strukturanaloga.<sup>134a</sup> Die Porosität wurde durch das Einführen von Iptycenen-Einheiten in die Polymerstruktur bewerkstelligt. Ein weiterer positiver Nebeneffekt der rigiden, sterisch anspruchsvollen Iptycenen-Einheiten ist die Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeuten, die oft durch Selbstauslöschung im Dünnsfilm durch Aggregation vermindert wird.<sup>214</sup> Die höhere Sensitivität des porösen Materials wird durch die erhöhte Aufnahmekapazität der aktiven Schicht, verglichen mit nicht porösen Materialien, erklärt.<sup>134</sup> Vor Kurzem wurde von Jiang und Mitarbeitern gezeigt, dass es auch mit CMPs möglich ist, trotz der in diesen Materialien häufig auftauchenden Fluoreszenzlöschung durch Aggregation, fluoreszierende Filme für die Fluoreszenz-Sensorik herzustellen.<sup>215</sup>

Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der TQPPs ergaben, dass sie aufgrund ihrer PFP-Strukturen eine ausgeprägte Fluoreszenz besitzen und sich im Dünnsfilm Excimere ausbilden. Jedoch führt die Bildung von Excimeren zu einer Verringerung der Lumineszenz.<sup>216</sup> Deswegen wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Excimerbildung zu unterdrücken. Hierfür könnten sterisch anspruchsvolle Substituenten, die eine  $\pi$ -Stapelung verhindern, zielführend sein. 2013 zeigten Bunz und Mitarbeiter, dass sich mit Triisopropylsilylacetylen-substituierten (Abk.: TIPS) Phenanthrophenazin-Derivaten hohe Quantenausbeuten erzielen lassen.<sup>217</sup> Von P. Biegger aus dem Arbeitskreis Bunz wurden für dieses Projekt die drei TIPS-Acetylen-substituierten *ortho*-Diamine **168-170** zur Verfügung gestellt (Schema 3.16).

#### 3.3.2 Synthese der TQPPs mit erweitertem $\pi$ -System

Die Synthese der neuen TQPPs **171-173** erfolgt über Kondensationsreaktionen, der von P. Biegger (AK Bunz) bereit gestellten Diamine **168-170** mit dem Hexaketonbaustein **114** in Chloroform und Eisessig (Schema 3.16). Aufgrund der hohen Löslichkeit die durch die TIPS-Acetylen-Substituenten hervorgerufen wird, kann die Aufreinigung der Produkte durch Säulenchromatographie auf Kieselgel erfolgen. Entgegen der in Kapitel 3.1.5 gezeigten Synthese von TQPP **164**, kann

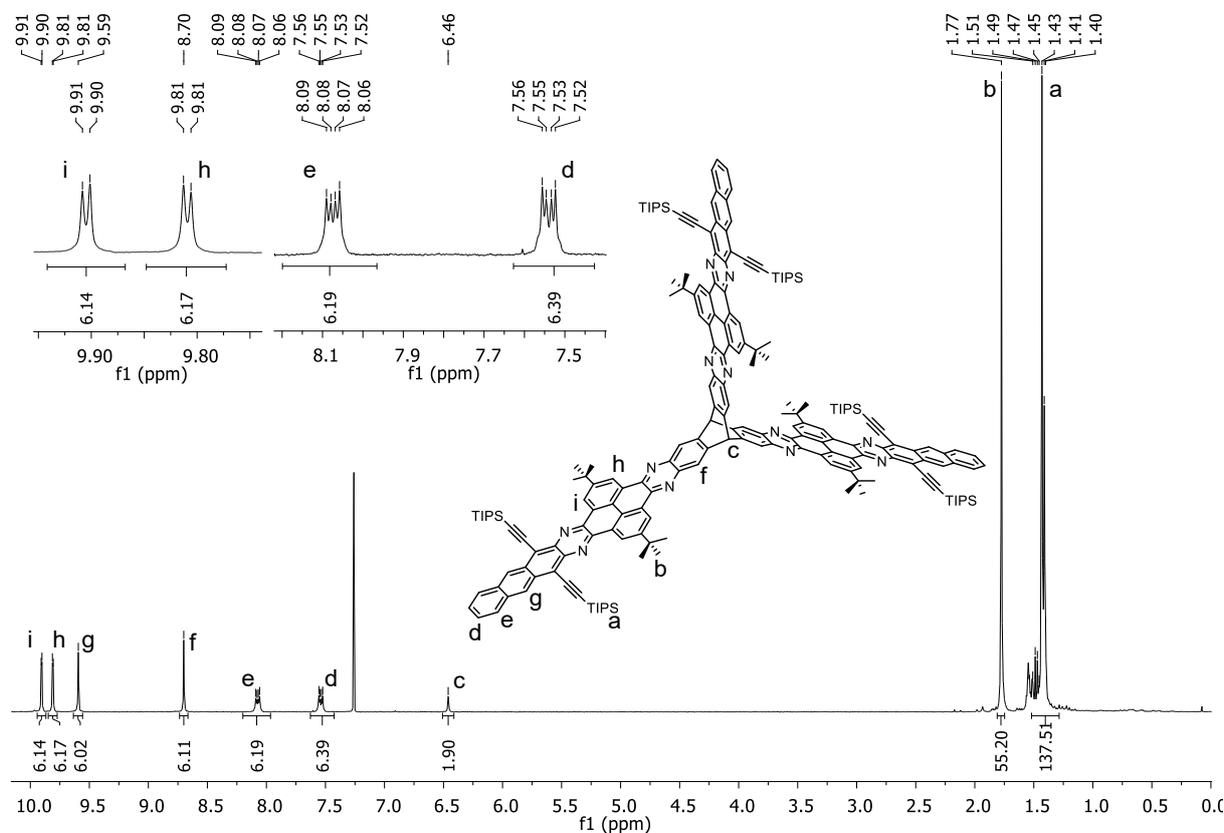
deswegen das TIPS-Acetylen-substituierte Derivat **172** in hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 61% isoliert werden. Die beiden TQPPs **171** und **173** können ebenfalls nach flashchromatographischer Aufreinigung in Ausbeuten von 66% und 60% erhalten werden. Die Strukturen **171-173** wurden über NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert und die Reinheit mittels Elementaranalyse geprüft.



**Schema 3.16:** Kondensationsreaktionen zu den synthetisierten OMIM-Verbindungen **171-173**.

Selbst TQPP **173** mit acht anellierten aromatischen Ringen pro Triptycenarm lässt sich durch die TIPS-Acetylen-Substituenten noch im unpolaren *n*-Hexan lösen. In Abbildung 3.47 ist das in deuteriertem Chloroform aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des TQPPs **173** gezeigt. Wie schon die TQPPs **122-128** ist **173** *D*<sub>3h</sub>-symmetrisch, wodurch die Protonen, an den gleichen Positionen der drei Arme, die gleichen chemischen Verschiebungen besitzen. Im Hochfeld sind die Signale der Protonen der Isopropyl-Einheiten (a) als Multipletts und die der *tert*-Butyl-Substituenten (b) als Singulets bei  $\delta = 1.42$  bzw.  $1.77$  ppm zu finden. Die chemische Verschiebung der Brückenkopfprotonen an den sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen (c) beträgt  $\delta = 6.46$  ppm. Im Tieffeld sind zunächst die Dubletts vom Dublett der Protonen der Endgruppe (d,e) bei  $\delta = 8.07$  und  $7.53$  ppm ( $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz) zu erkennen, wobei die Protonen, die näher an der Pyrazineinheit liegen, eine stärkere Tieffeldverschiebung erfahren. Die Singulets bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 8.70$  und  $9.59$  ppm entstammen der Resonanz der Protonen an der Aryl-Einheit des Triptycens (f) und der Protonen (g), die sich in Nachbarschaft zu den Acetylen-Substituenten befinden. Die

Protonen an der Pyreneinheit (h,i) sind auch in diesen Strukturen am weitesten tieffeldverschoben und erscheinen als Dubletts bei  $\delta = 9.81$  (h) und 9.90 (i) ppm ( $^4J = 1.8$  Hz).



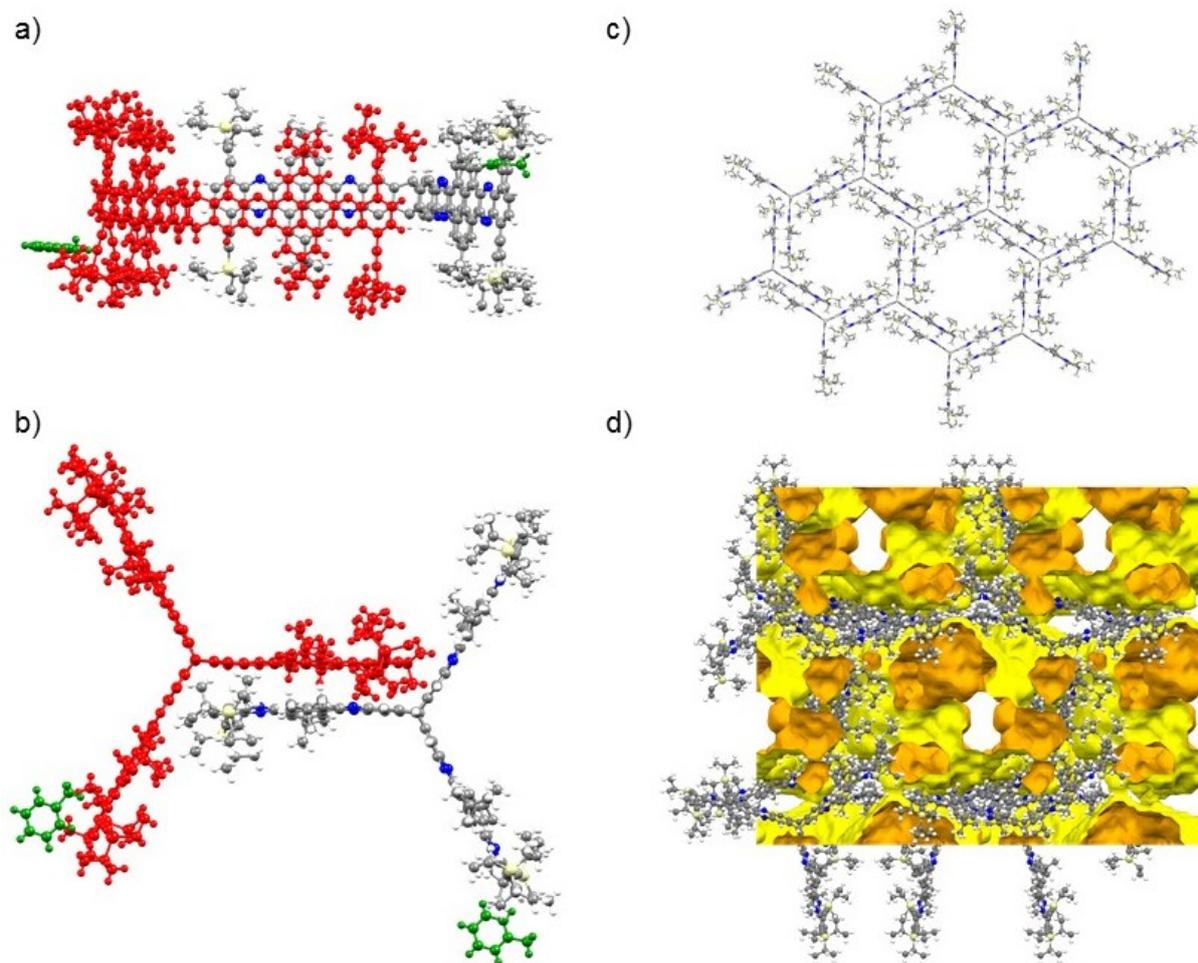
**Abbildung 3.47:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K) von OMIM **173** und dessen chemische Struktur.

Der Einfluss der TIPS-Acetylen-Substituenten auf das Packungsverhalten des TQPP **171** konnte durch das Züchten eines Einkristalls näher untersucht werden.

### 3.3.3 Analyse der Festkörperstruktur von TQPP **171**

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können bei Raumtemperatur durch Eindampfen über mehrere Tage von Methanol in eine Toluol-Lösung von TQPP **171** gewonnen werden. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei voneinander unabhängige Moleküle **171** sowie zwei Toluol-Moleküle gefunden und verfeinert (Abbildung 3.48a/b). In den Hohlräumen wurde noch weitere Elektronendichte gefunden, die mit der SQUEEZE-Routinefunktion aus PLATON entfernt wurde. Wie schon das unsubstituierte TQPP **122** besitzt die Kristallstruktur von TQPP **171** stark ausgeprägte intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>158</sup> über die Triptycendarme. Die TIPS-Acetylen-Substituenten sind dabei in den Mulden zwischen den *tert*-Butyl-Substituenten und den Brückenkopf-Atomen lokalisiert (Abbildung 3.48a/b). Trotz der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen sind die miteinander wechselwirkenden Triptycendarme weniger als 0.5 Å parallel zur  $C_2$ -symmetrischen Achse versetzt. Dies ist möglich, da sich die Pyreneinheiten um bis zu 13.1 ° aus der

Ebene herausbiegen. Der kürzeste gemessene Abstand zwischen zwei sich in den jeweiligen  $\pi$ -Flächen gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen beträgt 3.40 Å, was dem gleichen Wert aus der Kristallstruktur von TQPP **122** entspricht. Der orthogonale Versatz der Triptycenarme zu dem benachbarten Arm beträgt, wie schon für TQPP **122** gemessen, 1.47 Å (Abbildung 3.48a). Unterschiedlich ist jedoch der parallele Versatz, der für TQPP **122** bei 0.16 Å liegt und im  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv von TQPP **171** nicht vorhanden ist. Dies liegt vermutlich an den TIPS-Acetylen-Gruppen, durch dessen Wechselwirkungen mit den *tert*-Butylgruppen das Packungsmotiv zusätzlich fixiert wird.



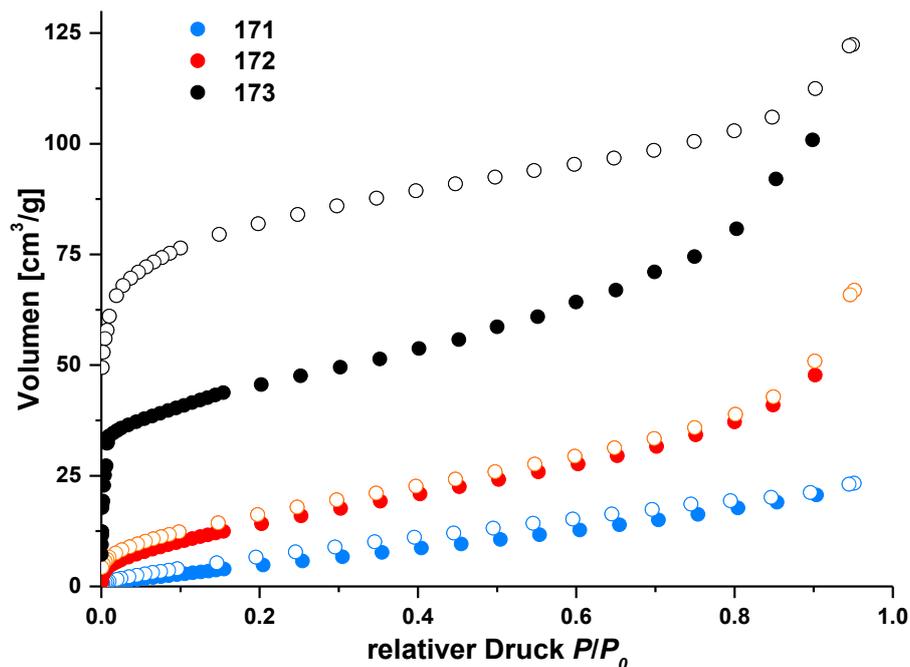
**Abbildung 3.48:** Einkristallröntgenstrukturanalyse des TQPPs **171**. a) Asymmetrische Einheit entlang einer nicht definierten kristallographischen Achse als Kugel-Stabmodell. Toluol-Moleküle sind grün dargestellt; b) Packungsmuster des TQPP-Moleküls **171** als Stabmodell; c) Asymmetrische Einheit mit Sicht entlang der molekularen  $C_3$ -Symmetrieachse als Kugel-Stabmodell. Toluol-Moleküle sind grün dargestellt; d) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche mit Sicht entlang der kristallographischen a-Achse. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen. C: grau; H: weiß; N: blau; Si: gelb.

In Abbildung 3.48c ist zu erkennen, dass jedes TQPP **171**, über seine mit dem erweiterten  $\pi$ -System ausgestatteten Arme, jeweils mit drei weiteren Molekülen **171** über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung miteinander interagiert, sodass sich eine bienenwabenhörmige Schicht ausbildet. Die einzelnen Schichten werden durch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen der *tert*-Butyl- und Isopropylgruppen mit den  $\pi$ -Systemen der Toluol-Moleküle zusammengehalten. Wie in der Kristallstruktur von TQPP **122** festgestellt werden

kann, liegen auch die benachbarten Schichten der TQPP-Moleküle **171** versetzt zueinander. Dadurch entstehen, verglichen mit dem Durchmesser der sechseckigen Hohlräume einer Monolage, kleinere Kanäle (Abbildung 3.48d). Das Hohlraumvolumen der Einheitszelle sowie die theoretische Oberfläche des Kristalls, die mit Hilfe von Mercury CSD 3.5.1 und CrystalExplorer<sup>160</sup> berechnet wurden, betragen 46.7% und  $SO_{\text{theo.}} = 2539 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bei einem Isowert von 0.0003. Damit ist die theoretische Oberfläche trotz der sehr ähnlichen Packungsmuster um mehr als  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  geringer als die von TQPP **122**. Dies ist auf die TIPS-Acetylen-Substituenten zurückzuführen, die durch ihre voluminöse Isopropylreste die Poren verkleinern. Um die Auswirkungen der TIPS-Acetylen-Substituenten auf die Porosität feststellen zu können, wurden von den amorphen Pulvern der drei TQPPs **171-173** Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt.

### 3.3.4 Stickstoffsorptionsverhalten der TQPPs mit erweitertem $\pi$ -System

Nach der thermischen Aktivierung des Materials bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  für 16 h im Vakuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar), wurden von allen drei TQPPs **171-173** Stickstoffsorptionsisothermen gemessen (Abbildung 3.49). Die maximale Stickstoffaufnahme ist mit  $V_{N_2} = 23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $P/P_0 = 0.95$  für das kleinste TQPP **171** geringer als die des Mittleren **172** mit  $V_{N_2} = 67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $P/P_0 = 0.95$  und des größten TQPPs **173** mit einem Volumen von  $V_{N_2} = 122 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $P/P_0 = 0.95$ . Entsprechend der maximalen Stickstoffaufnahme verhalten sich auch die experimentellen Oberflächen nach BET, die  $SO_{\text{BET}} = 29, 61$  und  $164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für **171, 172** bzw. **173** betragen (Tabelle 3.11). Die nach Langmuir bestimmten Oberflächen liegen bei  $SO_{\text{Langmuir}} = 94, 115,$  und  $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für **171, 172** bzw. **173**. Die ansteigende Oberfläche in dieser Serie deckt sich mit den zunehmenden IMFVs, die durch die Verlängerung der  $\pi$ -Systeme an den Enden der Triptycenarme entstehen. Trotzdem liegen die gemessenen Oberflächen deutlich unter denen der TQPPs **122-128**, was nur durch die Interpenetration der TIPS-Acetylen-Substituenten in die freien Volumina ihrer benachbarten Moleküle zu erklären ist. Die Isothermen der kleineren TQPPs **171** und **172** zeigen nur eine kleine Hysterese und der Verlauf der Isotherme von TQPP **172** ähnelt einer Typ-I-Isotherme. Die Isotherme von TQPP **173** zeigt eine stark ausgeprägte Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig, die wahrscheinlich durch fehlende starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen begründet werden kann. Der Verlauf der Isotherme, lässt man die Hysterese außer Acht, entspricht einer Typ-I-Isotherme.



**Abbildung 3.49:** Stickstoffsorptionsisothermen der OMIM-Verbindungen **171** (blau), **172** (rot) und **173** (schwarz); gefüllte Kreise: Adsorption; leere Kreise: Desorption.

Wie schon durch den Verlauf der beiden Isothermen von **171** und **172** angedeutet und durch die  $t$ -Plot Analyse bestätigt wird, besitzen die Materialien beider Verbindungen kein für  $N_2$  zugängliches Mikroporenvolumen (Tabelle 3.11). Die Adsorption findet daher überwiegend in Makroporen oder an der äußeren Oberfläche statt. Das Mikroporenvolumen von **173** beträgt  $V_{\text{mikro}} = 0.029 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und besitzt damit einen Anteil von 43% an der Gesamtoberfläche.

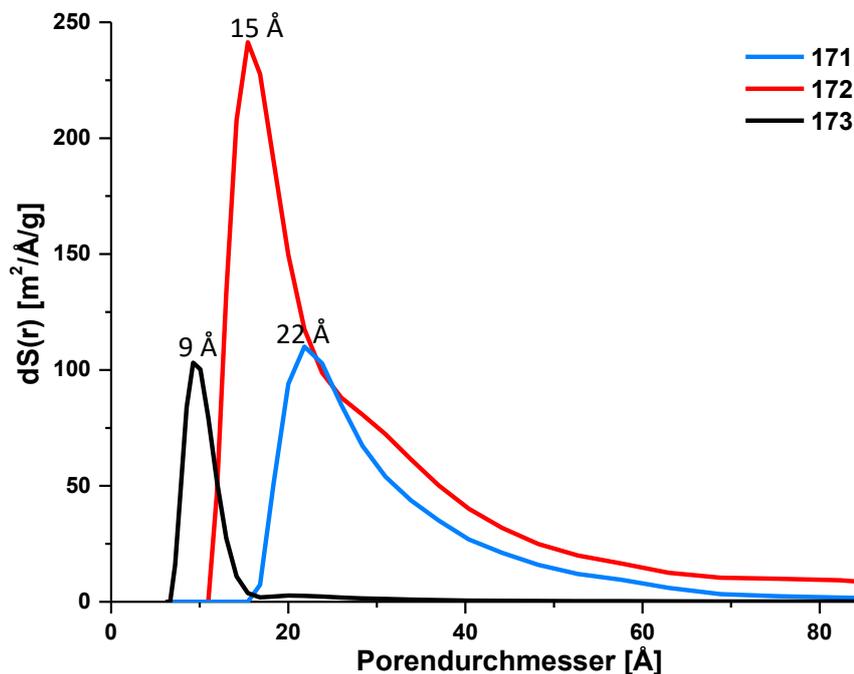
**Tabelle 3.11:** Stickstoffsorptionsdaten der TQPPs **171-173**.

| Verbindung | $S_{\text{BET}}^{[a]}$<br>[ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] | $S_{\text{Langmuir}}^{[a]}$<br>[ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] | $V_{\text{Pore}}^{[b]}$<br>[ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ] | $d_{\text{Pore, max}}^{[b]}$<br>[ $\text{\AA}$ ] | $V_{\text{mikro}}^{[c]}$<br>[ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ] | $S_{\text{mikro}}^{[c]}$<br>[%] |
|------------|---|--|---|--|--|---------------------------------|
| <b>171</b> | 29  | 94   | 0.034   | 21.8   | 0  | 0                               |
| <b>172</b> | 61  | 115  | 0.097   | 15.4, 31.0                                       | 0  | 0                               |
| <b>173</b> | 164   | 220  | 0.178   | 9.3  | 0.029  | 43%                             |

[a] Stickstoffsorption bei 77 K mit Datenpunkten für  $P/P_0$  zwischen 0.01 und 0.1 für die BET-Oberfläche und 0.02-0.1 für die Langmuir Oberfläche; [b] berechnet über QSDFT-Methoden (Kernel:  $N_2$  auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz Eq.); [c] berechnet über die  $t$ -Plot-Methode.

Nach der QSDFT-Methode konnten für die Materialien von TQPP **171** und **172** dennoch Porenverteilungen mit Maxima bei Durchmessern im Mikroporenbereich, mit Durchmessern von  $d_{\text{Pore, max}} = 21.8$  bzw.  $15.4 \text{ \AA}$ , errechnet werden (Abbildung 3.50). Die Porengrößenverteilungen der zwei Materialien ist sehr breit und reicht von  $10 \text{ \AA}$  bis hin zu  $70 \text{ \AA}$ . Im Gegensatz hierzu besitzt das

Material von **173** eine enge Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei einem Durchmesser von  $d_{\text{Pore,max}} = 9.3 \text{ \AA}$ .

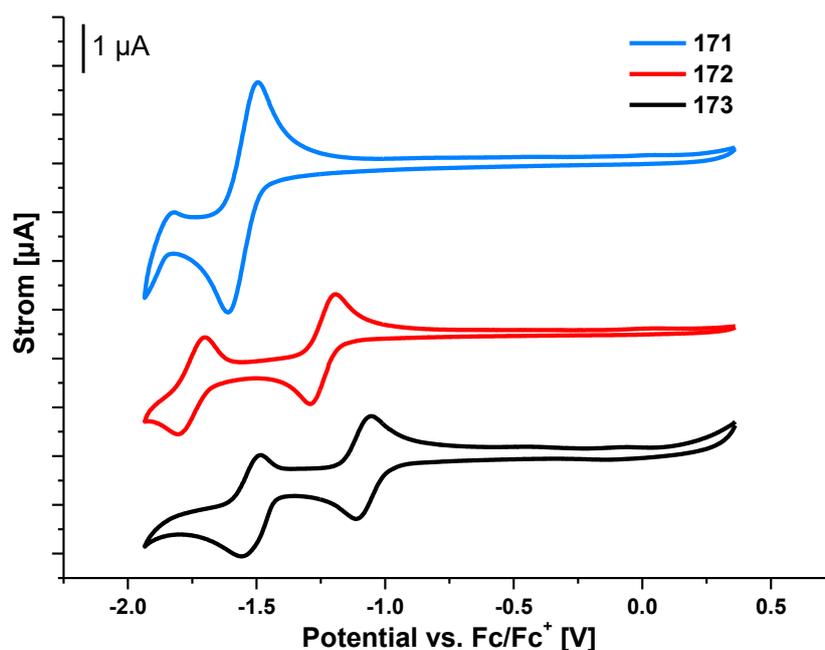


**Abbildung 3.50:** Porengrößenverteilung nach QSDFT (Kernel: N<sub>2</sub> auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz Eq.) der OMIM-Verbindungen **171** (blau), **172** (rot) und **173** (schwarz).

Die experimentell bestimmten Oberflächen von TQPP **172** und **173** sollten groß genug sein, um mehr Analyten aufnehmen zu können als konventionelle aktive Schichten in Fluoreszenzsensoren. Der nächste Schritt ist deswegen die Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften der Materialien.

### 3.3.5 Optoelektronische Eigenschaften der TQPPs mit erweiterten $\pi$ -Systemen

Zur Bestimmung der HOMO- und LUMO-Energien wurden von TQPP **171-173** Cyclovoltammogramme aufgenommen (Abbildung 3.51). Für **171** konnte eine reversible Reduktionswelle bei  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.6 \text{ V}$  detektiert werden. Bei einer Vergrößerung des  $\pi$ -Systems verschieben sich auch die Reduktionspotentiale von  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.2 \text{ V}$  für **172** bis hin zu  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.1 \text{ V}$  für **173**. Eine zweite Reduktionswelle konnte für **172** und **173** bei  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.9 \text{ V}$  gemessen werden. Die abgeschätzten Energielevel der LUMOs werden durch jeden zusätzlichen aromatischen Ring abgesenkt und liegen bei  $E_{\text{LUMO}} = -3.5 \text{ eV}$  (**171**),  $-3.7 \text{ eV}$  (**172**) und  $-3.9 \text{ eV}$  (**173**) (Tabelle 3.13).



**Abbildung 3.51:** Cyclovoltammogramme von TQPP **171** (blau), **172** (rot) und **173** (schwarz) gemessen bei Raumtemperatur in THF mit  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Elektrolyt und Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 100 mV/s).

Über die optische Bandlücke aus den Absorptionsspektren können die HOMO-Energieniveaus auf  $E_{\text{HOMO}} = -6.3$ ,  $-5.9$ , und  $-5.7$  eV für **171**, **172** bzw. **173** geschätzt werden. Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaft der Acetylen-Substituenten liegt das Energielevel des LUMOs von **171** um 0.2 eV tiefer als das des Methoxy-substituierten TQPPs **123**.

**Tabelle 3.12:** Elektrochemische Daten der TQPPs **171-173**.<sup>[a]</sup>

| Verbindung | $E_{g(\text{opt})}^{[b]}$ [eV] | $E_{1/2}^{\text{red}1}$ [V] | $E_{1/2}^{\text{red}2}$ [V] | $E_{\text{LUMO}}^{[c]}$ [eV] | $E_{\text{HOMO}}^{[d]}$ [eV] |
|------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>171</b> | 2.8                            | -1.6                        | -                           | -3.5                         | -6.3                         |
| <b>172</b> | 2.2                            | -1.2                        | -1.9                        | -3.7                         | -5.9                         |
| <b>173</b> | 1.8                            | -1.1                        | -1.9                        | -3.9                         | -5.7                         |

[a] Cyclovoltammogramme gemessen in THF mit  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Elektrolyt bei Raumtemperatur und Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 100 mV/s); [b] Vom Absorptionssprung abgeschätzt über  $E_{g(\text{opt})} = \frac{1242}{\lambda_{\text{Urspr}}}$ ; [c]  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{red}1} + 4.8)$  eV; [d]  $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{gap}}$ .

Weitere Informationen über die optoelektronischen Eigenschaften liefert die UV/Vis Spektroskopie. Die hohe Löslichkeit machte es möglich, Absorptions- und Emissionsspektren in  $n$ -Hexan aufzunehmen (Abbildung 3.52). TQPP **171** zeigt, wie schon das unsubstituierte TQPP **122**, ein gut aufgelöstes Absorptionsspektrum mit den  $\pi$ - $\pi^*$  und  $n$ - $\pi^*$ -Übergängen bei  $\lambda_{\text{max}} = 337$  bzw. 428 nm.

Durch die geringeren Wechselwirkungen zwischen *n*-Hexan und **171**, verglichen mit denen zwischen Chloroform und **171**, können im *n*-Hexan aufgenommenen Absorptionsspektrum noch weitere Schwingungsübergänge bei  $\lambda_{\max} = 412, 404$  nm und Schultern bei  $\lambda_{\max} = 392, 382$  nm erkannt werden (Abbildung 3.52a). Die in Chloroform gemessenen Absorptionsbanden zeigen nur eine sehr gering ausgeprägte bathochrome Verschiebung von z. B. 5 nm bei  $\lambda_{\max} = 433$  nm. Das in *n*-Hexan gemessene Fluoreszenzspektrum von TQPP **171** weist ebenfalls eine höhere Strukturierung auf als das in Chloroform vermessene mit zwei Maxima bei  $\lambda_{\text{em}} = 441$  und 467 nm. Das in Chloroform gemessene Emissionsspektrum besitzt sein Maximum bei  $\lambda_{\text{em}} = 460$  nm. Wegen der stärkeren Wechselwirkungen des TQPPs **171** und seiner angeregten Form mit den Chloroform-Molekülen, kommt es auch zu einer größeren Stokes-Verschiebung von  $1356 \text{ cm}^{-1}$  (27 nm), im Gegensatz zu der in *n*-Hexan bestimmten Verschiebung von nur  $688 \text{ cm}^{-1}$  (13 nm). Die Photolumineszenz-Quantenausbeute für TQPP **171** in *n*-Hexan liegt mit  $\Phi = 0.10$  doppelt so hoch wie in Chloroform mit  $\Phi = 0.05$ .

Aufgrund des erweiterten konjugierten  $\pi$ -Systems von TQPP **172** verschiebt sich das langwellige Absorptionsmaximum in Chloroform auf  $\lambda_{\max} = 540$  nm und in *n*-Hexan auf  $\lambda_{\max} = 535$  nm. Aufgrund der besseren Stabilisierung des angeregten Zustandes durch das polarere Chloroform entsteht die bathochrome Verschiebung von 5 nm. Das in *n*-Hexan aufgenommene Absorptionsspektrum zeigt hingegen eine stärker ausgeprägte Strukturierung mit weiteren Maxima bei  $\lambda_{\max} = 498, 471, 444, 425$  und 401 nm (Abbildung 3.52c). Das Absorptionsspektrum ist identisch mit dem der planaren Struktur.<sup>140c</sup> Wie schon am Fluoreszenzspektrum des TQPPs **171** beobachtet wird, besitzt die Emission von **172** in *n*-Hexan eine geringere Stokes-Verschiebung von  $310 \text{ cm}^{-1}$  (9 nm) gegenüber der in Chloroform von  $789 \text{ cm}^{-1}$  (24 nm). Das stärker strukturierte Emissionsspektrum in *n*-Hexan zeigt zwei Maxima bei  $\lambda_{\text{em}} = 544$  und 585 nm und eine Schulter bei  $\lambda_{\text{em}} = 628$  nm. Wohingegen in Chloroform ein Maximum bei  $\lambda_{\text{em}} = 564$  nm und eine Schulter bei  $\lambda_{\text{em}} = 603$  nm zu erkennen sind. Die Quantenausbeuten für TQPP **172** sind mit  $\Phi = 0.36$  in *n*-Hexan und  $\Phi = 0.58$  mehr als fünfmal so hoch wie die von TQPP **171** (Tabelle 3.13).

Eine weitere bathochrome Verschiebung erfahren die langwelligen Maxima im Absorptionsspektrum von **173** mit  $\lambda_{\max} = 652, 599$  und 552 nm, die den 0-0, 0-1 und 0-2 Übergängen zugeordnet werden können. Das in Chloroform vermessene Absorptionsspektrum von **173** besitzt, wie schon die anderen zwei TQPPs **171** und **172**, eine bathochrome Verschiebung gegenüber dem in *n*-Hexan gemessenen Spektrum von 8 nm (Abbildung 3.52d). Die langwelligen Maxima im in *n*-Hexan gemessenen Absorptionsspektrum von TQPP **173** liegen bei  $\lambda_{\max} = 644, 591$  und 547 nm. Die Feinstruktur beider Spektren unterscheidet sich in den unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht. Die Maxima der Emission liegen bei  $\lambda_{\text{em}} = 649$  und 708 nm in *n*-Hexan und bei  $\lambda_{\text{em}} = 674$  nm mit einer

Schulter bei  $\lambda_{em} = 708$  nm in Chloroform. Die in *n*-Hexan bestimmte Quantenausbeute liegt mit  $\Phi = 0.32$  knapp unter der von TQPP **173** (Tabelle 3.13).

**Tabelle 3.13:** Optoelektronische Daten der TQPPs **171-173**.

| Ver.       | $\lambda_{abs}^{[a],[b]}$ [nm]<br>( $\epsilon$ [ $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ]) | $\lambda_{abs}^{[a],[c]}$ [nm]<br>( $\epsilon$ [ $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ]) | $\lambda_{em}^{[a]}$ ( $\lambda_{ex}$ )<br>[nm] | $\lambda_{abs}^{[d],[b]}$<br>[nm] | $\lambda_{abs}^{[d],[c]}$<br>[nm] | $\lambda_{em}^{[d]}$ ( $\lambda_{ex}$ )<br>[nm] | $\Phi^{[a]}$ | $\Phi^{[d]}$     |
|------------|---|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------|------------------|
| <b>171</b> | 339 (224031)  | 433 (191496)  | 460 (425)                                       | 337                               | 428                               | 441 (428)                                       | 0.05         | 0.10             |
| <b>172</b> | 348 (295112)  | 540 (30641)   | 564 (540)                                       | 346                               | 535                               | 544 (535)                                       | 0.36         | 0.58             |
| <b>173</b> | 363 (215139)  | 651 (23019)   | 675 (651)                                       | 361                               | 644                               | 649 (644)                                       | 0.32         | - <sup>[e]</sup> |

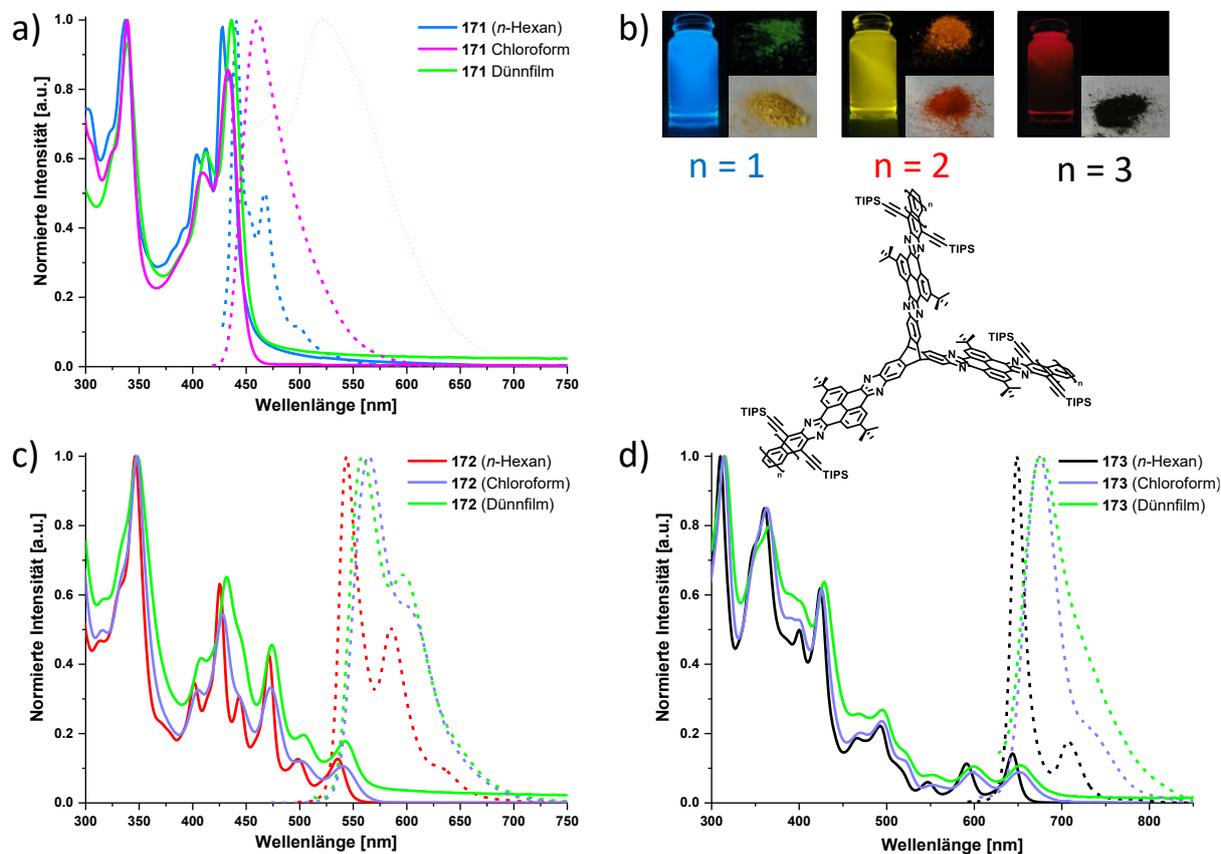
[a] Gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur; [b] Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich; [c] Absorptionsmaximum im langwelligen Bereich; [d] Gemessen in *n*-Hexan; [e] nicht bestimmt.

Bei einer Anregungswellenlänge von 366 nm fluoreszieren die Chloroform-Lösungen der TQPPs **171-173** blau, gelb und rot. Die Fluoreszenz der Pulver ist hingegen grünlich für **171**, orange für **172** und nicht sichtbar für TQPP **173** (Abbildung 3.52b). Um zu sehen, wodurch die Unterschiede zwischen Lösung und Feststoff in der Emission der Verbindungen entstehen, wurden Dünnschichtfilme der drei Verbindungen angefertigt und spektroskopisch untersucht.

Die Dünnschichtfilme wurden durch Rotationsbeschichtung von Quarzglas aus einer Chloroform-Lösung der jeweiligen Verbindung erhalten. Das Absorptionsspektrum von TQPP **171** besitzt die gleiche Feinstruktur wie das in Chloroform vermessene Spektrum. Die Maxima liegen bei  $\lambda_{max} = 436, 412$  und  $339$  nm. Trotz der sterisch anspruchsvollen TIPS-Acetylen-Substituenten ist in der Emission von TQPP **171** ein weiteres breites Signal bei  $\lambda_{em} = 522$  nm zu erkennen, das wahrscheinlich durch die Excimerbildung erzeugt wird. Erstaunlich ist, dass der  $I_{Monomer}/I_{Excimer}$ -Wert mit  $0.72$  deutlich unter dem von TQPP **122** ( $1.02$ ) liegt. Das bedeutet, dass bei der Anregung des Films von TQPP **171** mehr Monomere an einer Excimerbildung teilnehmen als bei der Anregung von TQPP **122**. Diese Beobachtungen stimmen auch mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse von TQPP **171** überein, in der eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung durch die TIPS-Acetylen-Substituenten ebenfalls nicht unterdrückt wird. Die Überlappung der  $\pi$ -Flächen ist zudem höher als bei TQPP **122**, was zu einer stärkeren Wechselwirkung führt.

Das Absorptionsspektrum des Films von TQPP **172** hingegen, ist mit dem aus der Chloroform-Lösung erhaltenen Spektrum nahezu identisch. Anhand des Emissionsspektrums, das zwei Maxima bei  $\lambda_{em} = 559$  und  $596$  nm besitzt, ist zu erkennen, dass eine Verlängerung des  $\pi$ -Systems zu einer Unterdrückung der Excimerbildung führt.

Für TQPP **173** ist ebenfalls kein Unterschied in der Feinstruktur, zwischen dem im Dünnschicht und dem in Chloroform-Lösung gemessenen Absorptionsspektrum, zu erkennen. Das Signal der Emission bei  $\lambda_{em} = 675$  nm ist hingegen weniger strukturiert, da die Schulter bei  $\lambda_{em} = 733$  nm als verbreiterte Bande erscheint.



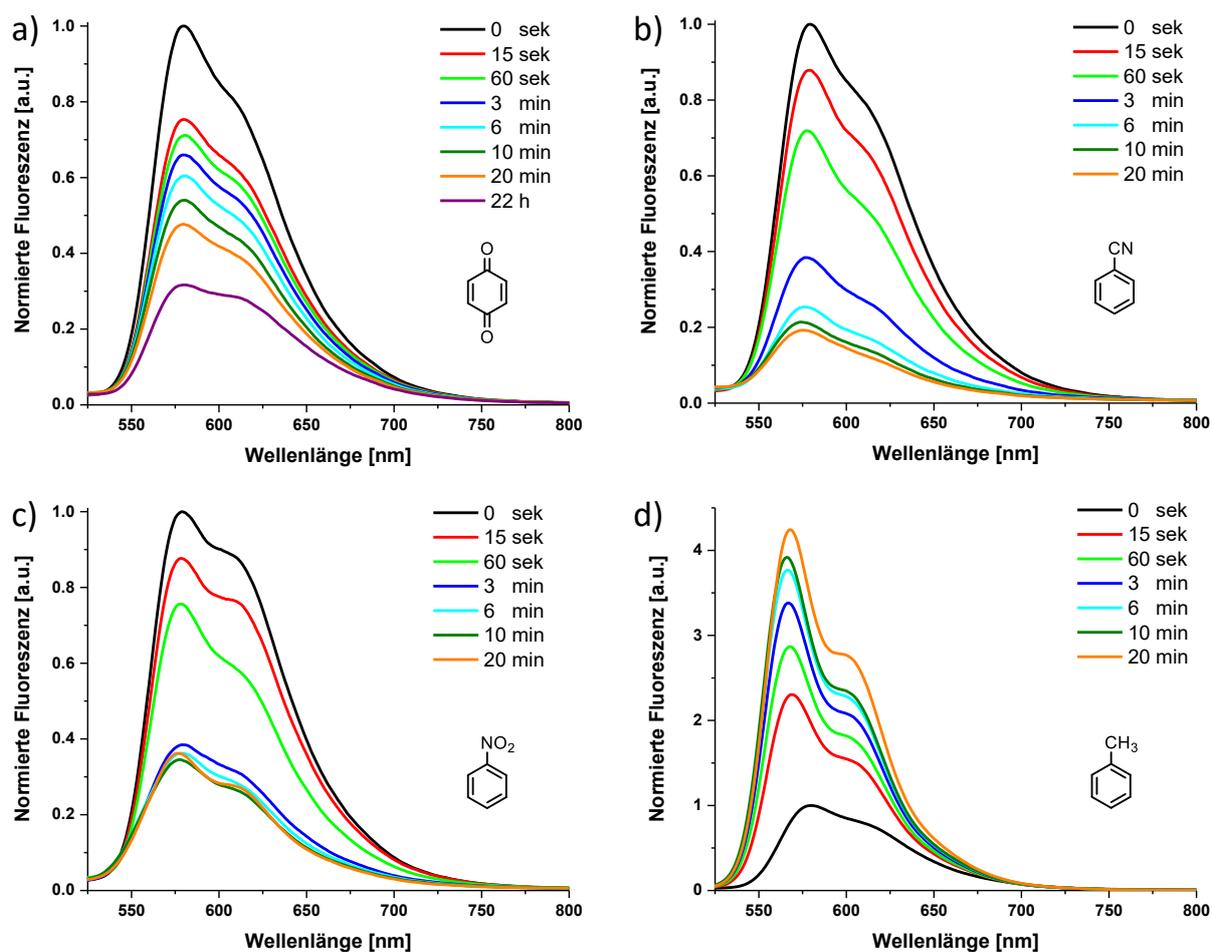
**Abbildung 3.52:** UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) der TQPP-Verbindungen; a) **171**; c) **172** und d) **173** gemessen in *n*-Hexan, Chloroform und im Dünnschicht bei Raumtemperatur; b) Fotografien der Chloroform-Lösungen, sowie der Pulver der TQPP-Verbindungen unter Schwarzlicht angeregt bei 366 nm und bei Tageslicht.

### 3.3.6 Untersuchungen zur Fluoreszenzlöschung im Dünnschicht

Da der Dünnschicht von TQPP **173** eine sehr geringe Fluoreszenzintensität besitzt, wurden mit ihm keine weiteren Charakterisierungen durchgeführt. Für die Untersuchungen zur Fluoreszenzlöschung wurde stattdessen TQPP **172** verwendet, weil das amorphe Material zum einen porös ist und das UV/Vis-Spektrum des Dünnschichts keine Excimerbildung vermuten lässt. Für die Versuche wurde der Boden einer Fluoreszenzküvette mit dem zu untersuchenden Analyten bedeckt und die Küvette für eine Stunde verschlossen, um eine mit Analyt gesättigte Umgebung in der Küvette zu schaffen. Der Feststoff, *p*-Benzochinon, wurde schon 16 h vor Beginn der Messungen in die verschlossene Küvette gegeben. Damit der Dünnschicht nicht in Kontakt mit der Lösung kommt, wird zunächst ein Stück Quarzglas diagonal in die Küvette gestellt. Senkrecht auf dieses Glas, in die andere Diagonale der Küvette, wird nun der Dünnschicht platziert. Anschließend beginnt ohne Verzögerung die Aufnahme der Fluoreszenzspektren zu verschiedenen Zeitpunkten (Abbildung 3.53).

Setzt man den Dünnsfilm einer mit *p*-Benzochinon gesättigten Umgebung aus, kann schon nach 15 Sekunden eine Abschwächung der Fluoreszenz um 25% festgestellt werden (Abbildung 3.53a). Die Abnahme der Fluoreszenzintensität verringert sich sehr schnell, sodass nach weiteren 20 Minuten in der Küvette, die Fluoreszenzlöschung 53% beträgt. Nach weiteren 22 Stunden in der *p*-Benzochinon Atmosphäre ist die Emissionsintensität um 69% vermindert. Die ursprüngliche Intensität kann jedoch auch durch das Evakuieren eines Behälters mit dem Dünnsfilm nicht komplett wiederhergestellt werden.

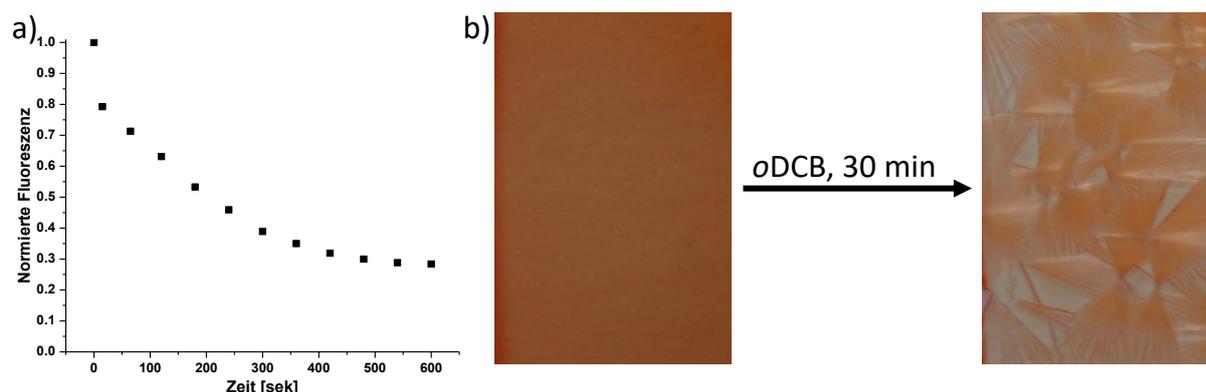
Ähnliches Verhalten zeigen die Dünnsfilme gegenüber Benzonitril- und Nitrobenzoldämpfen (Abbildung 3.53b/c). Jedoch sind diese Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten, da sich augenscheinlich die Beschaffenheit des Dünnsfilmes während der Exposition verändert. Die Senkung der Intensität bei der Aussetzung des Dünnsfilmes gegenüber Benzonitrildämpfen beträgt nach 20 min, 81%. Nitrobenzoldämpfe verringern die Fluoreszenzintensität nach drei Minuten um 62%, was gleichzeitig dem Wert nach 20 min entspricht. Das schnellere Ansprechen der Filme auf die Benzonitril- und Nitrobenzoldämpfe kann in den höheren Sättigungsdampfdrücken gegenüber dem von *p*-Benzochinon begründet liegen.



**Abbildung 3.53:** Normierte Fluoreszenzspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 447 \text{ nm}$ ) der Dünnsfilme von TQPP 172, nachdem sie über einen bestimmten Zeitraum a) *p*-Benzochinon-, b) Benzonitril-, c) Nitrobenzol- und d) Toluoldämpfen ausgesetzt waren.

Toluoldämpfe bewirken hingegen eine Verstärkung der Fluoreszenzintensität von 400% nach 10 min (Abbildung 3.53d). Die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 11 nm kann an der, ebenfalls bei dieser Messung, beobachteten Oberflächenveränderung des Dünnschlimes liegen. Dennoch ist nach Lagerung des Schlimes bei Raumdruck an Luft nach 22 Stunden eine Reversibilität zu erkennen. Die Fluoreszenzintensität sinkt auf ihren ursprünglichen Wert und steigt in mit Toluol gesättigter Luft erneut an.

Eine besonders auffällige Veränderung der Filmoberfläche tritt bei der Behandlung mit *o*DCB-Dämpfen auf (Abbildung 3.54b). Schon nach wenigen Sekunden in der *o*DCB-Atmosphäre beginnt der Dünnschlilm zu kristallisieren, was durch Polarisationsmikroskopie bestätigt wird. Gleichzeitige Messungen der Fluoreszenz zeigen, dass ihre Intensität über zehn Minuten hin abnimmt (Abbildung 3.54a). Dies kann neben den Interaktionen mit den *o*DCB-Molekülen auch durch stärkere Wechselwirkungen der Moleküle untereinander in der kristallinen Phase verursacht werden. Eine Reversibilität ist hierbei nicht gegeben. Nach der Kristallisation des Schlimes, wurde er einer mit *p*-Benzochinon gesättigten Atmosphäre ausgesetzt. Jedoch konnten keine Unterschiede zu den vorher vermessenen amorphen Schlimes festgestellt werden.



**Abbildung 3.54:** a) Fluoreszenzintensität gemessen abhängig von der Zeit von Verbindung **172** in *o*DCB-Atmosphäre. b) Fotografien der Dünnschlime bevor und nachdem sie 30 min *o*DCB-Dämpfen ausgesetzt waren.

### 3.3.7 Zusammenfassung

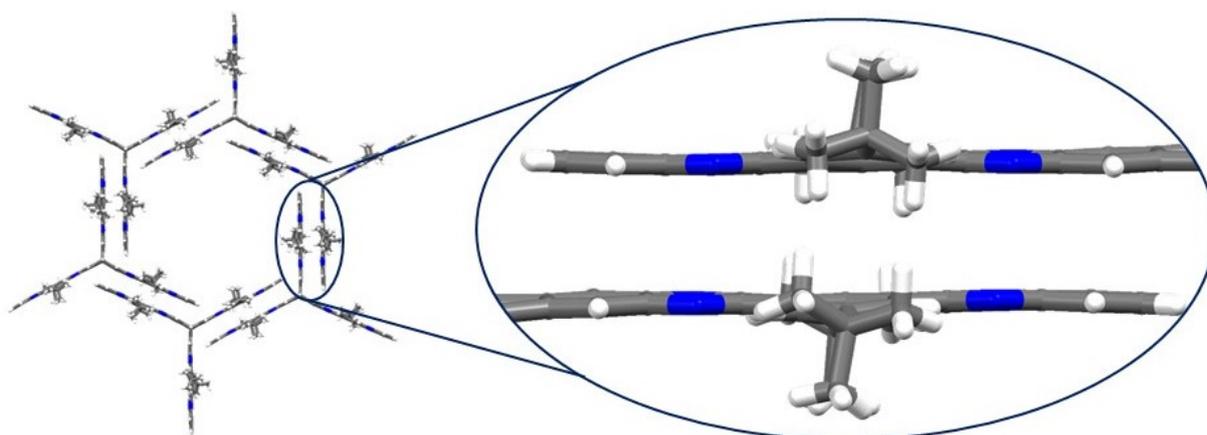
In Kapitel 3.3 wurde die Synthese drei neuer TQPPs **171-173** mit bis zu acht linear anellierten aromatischen Ringen beschrieben. Die Untersuchungen ihrer Materialien zeigten, dass sie im amorphen Zustand porös sind, die TIPS-Acetylen-Substituenten jedoch dazu beitragen, dass ihre Oberflächen geringer sind als die der TQPPs ohne TIPS-Acetylen-Substituenten. Neben den in Lösung gemessenen Cyclovoltammogrammen und UV/Vis-Spektren wurden Dünnschlilmfilme durch Rotationsbeschichtung hergestellt und spektroskopisch untersucht. Erste Versuche mit Analyt-Molekülen zeigten ein Ansprechen der Fluoreszenzintensität auf deren Anwesenheit, was die Verbindungen als mögliche aktive Substanzen in Fluoreszenzdetektoren qualifizieren würde. Eine mit

*o*DCB gesättigte Atmosphäre bewirkte zudem eine Kristallisation des amorphen Dünnschichtfilmes von TQPP 172.

## 3.4 Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate

### 3.4.1 Einleitende Bemerkungen

In Kapitel 3.1.6 wurde die Kristallstruktur von TQPP **122** (Kapitel 3.1.6, Abbildung 3.15) diskutiert. Bei genauerer Betrachtung des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs fällt auf, dass sich die Pyrenuntereinheiten aus der Ebene herausdrehen und die  $\pi$ -Flächen, trotz der *tert*-Butyl-Substituenten, direkt übereinanderliegen (Abbildung 3.55). In den bisher bekannten Kristallstrukturen rufen die *tert*-Butyl-Substituenten an den Pyrenuntereinheiten durch sterische Abstoßung einen Versatz der  $\pi$ -Flächen hervor. Da *tert*-Butyl-Substituenten ein häufig genutztes Hilfsmittel zur Löslichkeitsvermittlung von Halbleitermolekülen darstellen, sollte dieser Effekt genauer untersucht werden. Bisher publizierte Einkristallstrukturanalysen zeigen, dass die  $\pi$ -Flächen versetzt zueinander liegen, sodass der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsabstand, trotz der *tert*-Butyl-Substituenten, minimiert wird.<sup>218</sup>



**Abbildung 3.55:** Packungsmotiv von TQPP **122** aus seiner Kristallstruktur als Stabmodell und dem im blauen Oval hervorgehobenen  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv. C: grau; H: weiß; N: blau.

Berechnungen von Brédas und Mitarbeitern zeigten, dass das Packungsverhalten und die Orientierungen der Halbleitermoleküle zueinander eine sehr große Rolle für den Ladungstransport spielen.<sup>219</sup> Im Grunde sollte ein Halbleitermolekül, das sich ziegelmauerförmig anordnet einen besseren isotropischen Ladungstransport aufweisen als in einer Fischgrätenmusteranordnung.<sup>220</sup>

Um genauere Einblicke in das Packungsverhalten von QPP-Derivaten zu erhalten wurden zwei planare QPP-Derivate, zwei mit einer Triptycenylen-Endgruppe und zwei mit zwei Triptycenylen-Endgruppen, jeweils ohne und mit *tert*-Butyl-Substituenten, synthetisiert. Alle sechs Verbindungen sollten anschließend für die Röntgenstrukturanalyse kristallisiert werden.

### 3.4.2 Synthese der Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate

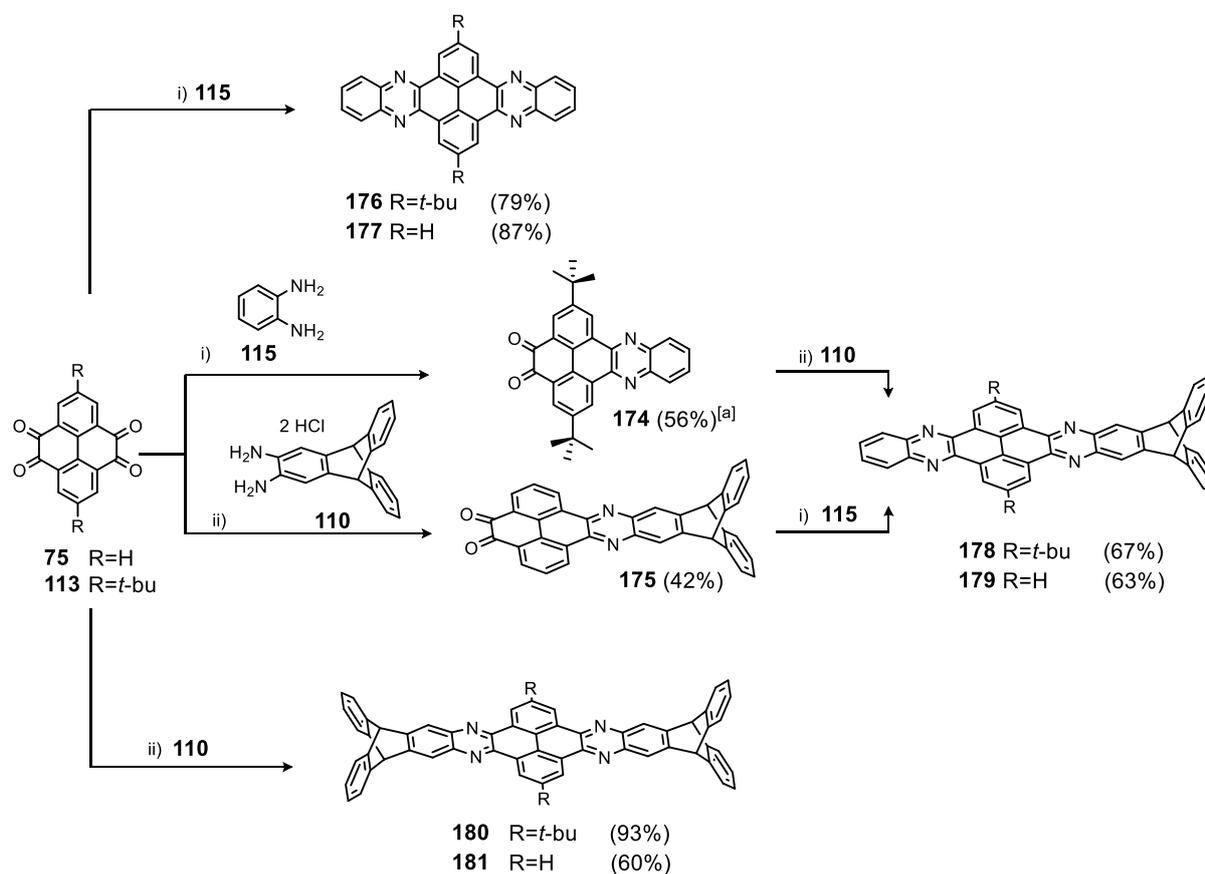
Ausgehend von den zwei Tetraketopyrenen **75** und **113** wurde eine Serie aus sechs QPP-Derivaten **176-181** synthetisiert (Schema 3.17). Diese Serie beinhaltet die zwei planaren QPPs **176** und **177** mit und ohne *tert*-Butyl-Substituenten sowie die weniger symmetrischen Derivate **178** und **179** mit Triptycylen-Gruppen an einem Ende des Moleküls und die QPPs **180** und **181** mit Triptycylen-Endgruppen auf beiden Seiten. Ausgehend von den entsprechenden Pyrentetraketonen **75** und **113** werden **176** und **177** über eine vierfache Kondensationsreaktion in einer Eintopfreaktion mit zwei Äquivalenten *o*-Phenylendiamin **115** in Ausbeuten von 79% und 87% erhalten. Da die Ausbeute und Reinheit zur Synthese von QPP **176** nicht gemäß der Literaturvorschrift waren,<sup>222</sup> wurden die Bedingungen, die bereits für die TQPP-Synthese verwendet wurden, angewandt. Aufgrund der geringen Löslichkeit der beiden QPPs **176** und **177** können sie nach der Reaktion abfiltriert werden. Zur Aufreinigung reicht es aus, die Produkte mit Methanol und heißem Chloroform zu waschen. Beide Verbindungen wurden vollständig über <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert, um die in der Literatur vorhandenen Daten zu vervollständigen.<sup>221,222</sup>

Die Synthese der QPPs **180** und **181** mit Triptycylen-Endgruppen auf beiden Seiten erfolgte analog der Vorschrift für die planaren QPPs **176** und **177**. Durch die Kondensationsreaktion in Chloroform und Essigsäure von Tetraketopyren **75** mit dem in situ hergestellten Triptycendiamin **140** wird QPP **181** in einer Ausbeute von 60% erhalten. Die Synthese von QPP **180** erfolgt auf gleichem Wege, jedoch muss die Aufarbeitung und Aufreinigung abgewandelt werden. Aufgrund der hohen Löslichkeit von QPP **180**, die durch die *tert*-Butyl-Substituenten verursacht wird, muss das Reaktionsgemisch zunächst auf Methanol gegeben werden, um das Produkt als Feststoff abfiltrieren zu können. Anschließend kann QPP **180** in Ausbeuten von 93% nach Umkristallisation aus Toluol erhalten werden (Schema 3.17). Die erfolgreiche Synthese der Produkte **180** und **181** wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt.

Für die Synthese von QPP **178** und **179** mussten zunächst die Chinon-Vorstufen **174** und **175** hergestellt werden. Für die Synthese des *tert*-Butyl substituierten Chinons **174** wurde nur ein geringer Überschuss von 1.14 Äq. des Tetraketons **113** verwendet, da sich die Abtrennung des zweifach kondensierten Nebenproduktes **176** durch Säulenchromatographie einfacher gestaltet, als die Abtrennung des im Überschuss eingesetzten Eduktes **113**. Da bei der Synthese 30% von QPP **176** anfallen, erhält man **174** in moderaten Ausbeuten von 56%. Aufgrund der zu erwartenden niedrigen Löslichkeit der planaren Zwischenstufe **174** ohne *tert*-Butyl-Substituenten, wird QPP **179**, über die Vorstufe mit einer Triptycylen-Endgruppe **175**, synthetisiert. Hierbei wird Tetraketon **75** in 3 Äq. Überschuss eingesetzt, welches durch die großen Löslichkeitsunterschiede zwischen Edukt **75** und Produkt **175** durch Erhitzen in Aceton zu 40% zurückgewonnen werden kann (Schema 3.17). Das

Chinon **175** wird in einer Ausbeute von 42% erhalten und beide Chinon-Vorstufen wurden vollständig charakterisiert.

Die zweite Kondensationsreaktion wird unter den gleichen Bedingungen in Chloroform und Eisessig durchgeführt und gibt **178** in 67% und **179** in 63% Ausbeute.



**Schema 3.17:** Synthese der QPP-Derivate **176-181**. i) CHCl<sub>3</sub>, AcOH, 70 °C, 16 h; ii) KOAc, CHCl<sub>3</sub>, AcOH, 70 °C, 16 h. [a] 30% von QPP **176** wurden als Nebenprodukt isoliert.

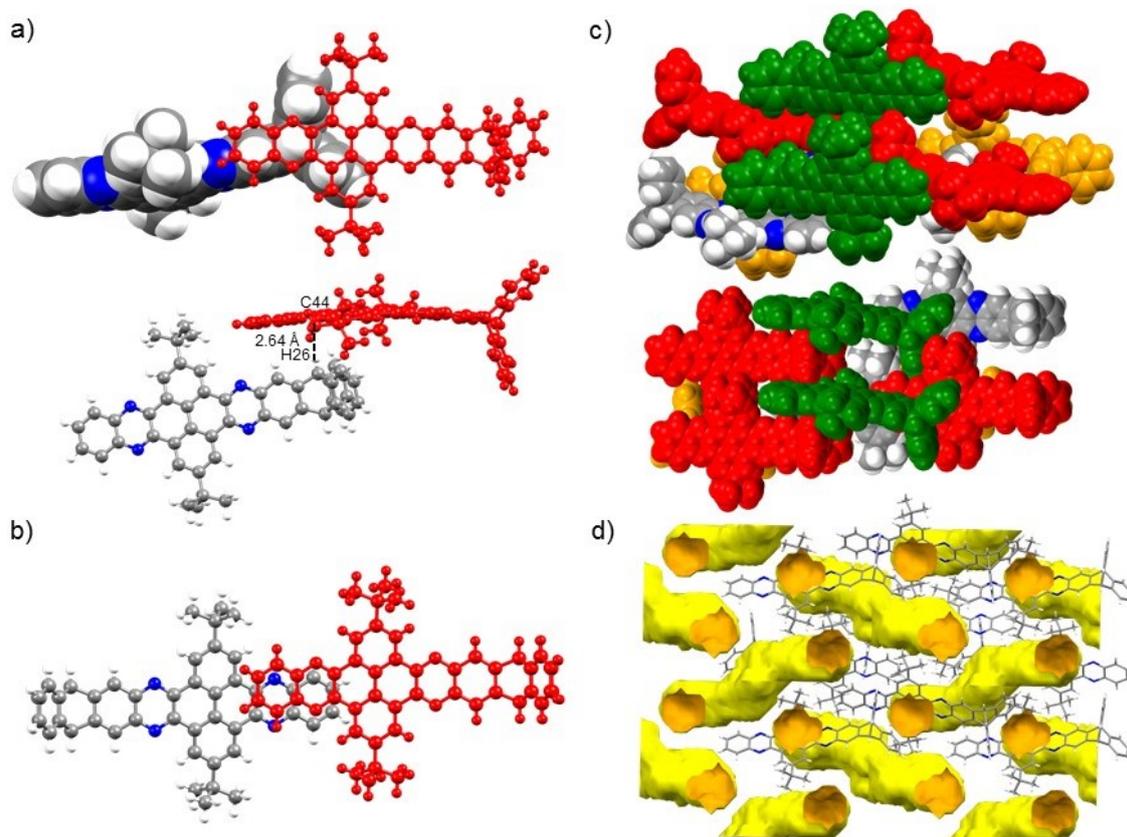
Bereits 1937 wurde von Streeck und Mitarbeitern die Kristallisation von QPP **177** aus Nitrobenzol beschrieben,<sup>221a</sup> aber erst 2015, während dieser Arbeiten, wurde die erste Kristallstruktur veröffentlicht.<sup>223</sup> Schon vor der Veröffentlichung konnten eigene Kristalle der Verbindung **177** gezüchtet und röntgenkristallographisch vermessen werden, weshalb im folgenden Abschnitt, die daraus erhaltenen Kristallstrukturdaten zur Diskussion verwendet werden.

### 3.4.3 Analyse der Kristallstrukturen

Von allen sechs QPPs konnten Einkristalle gezüchtet werden, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse sind. Jedoch sind für die nähere Untersuchung des  $\pi$ -Stapelung-Motivs hauptsächlich die QPPs **176-179** von Interesse.

### 3.4.3.1 Untersuchungen des $\pi$ -Stapelungsmotivs der QPPs 176-179

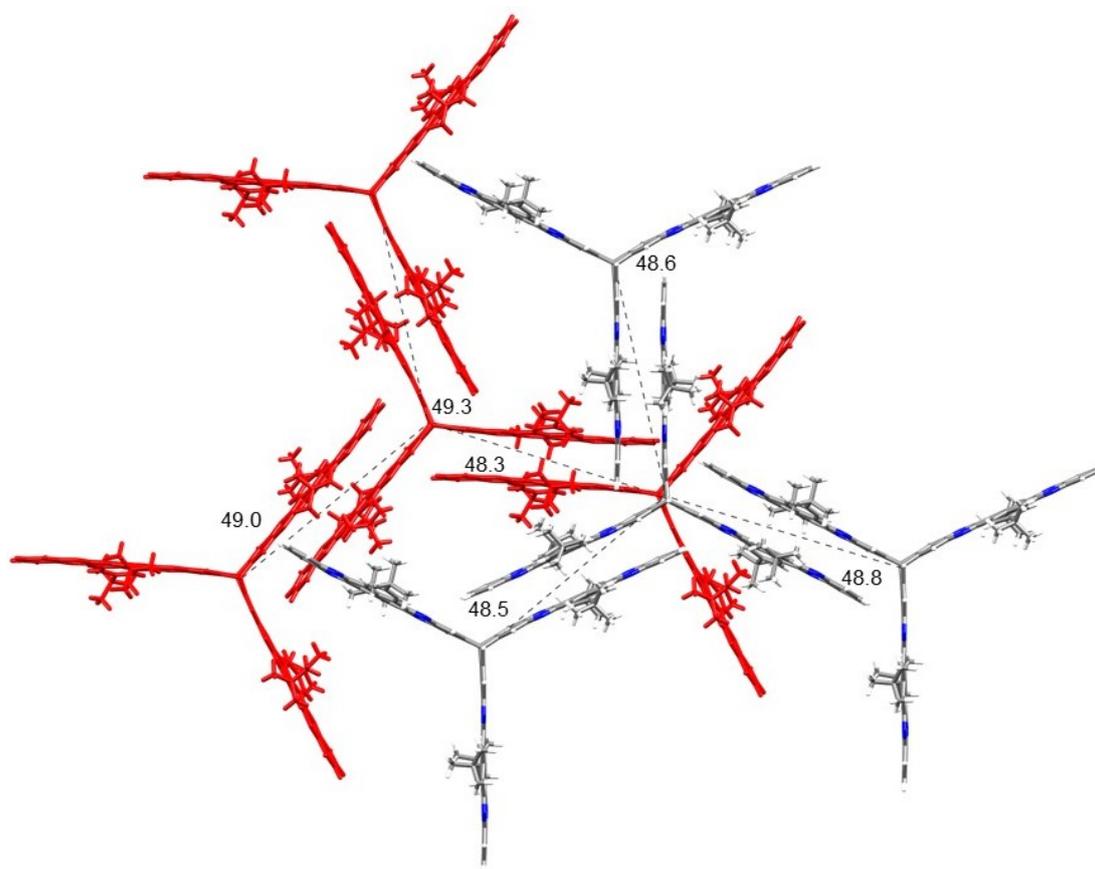
Da TQPP **122** aus Toluol kristallisiert worden war, wurden Kristalle von QPP **178** zunächst aus dem gleichen Lösungsmittel durch Umkristallisation gezüchtet (Abbildung 3.56). In der asymmetrischen Einheit wurde ein unabhängiges Molekül **178** sowie ein Toluol-Molekül gefunden und verfeinert. Neben CH- $\pi$ -Wechselwirkungen der *tert*-Butylsubstituenten mit den  $\pi$ -Ebenen kann auch ein T-förmiges  $\pi$ -Stapelungsmotiv beobachtet werden (Abbildung 3.56a). Ein QPP **178** ist um  $90^\circ$  zum benachbarten Molekül gedreht, sodass die Triptycylen-Endgruppe mit der  $\pi$ -Fläche des zweiten QPPs wechselwirken kann. Der kürzeste Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom (C44) aus der  $\pi$ -Ebene und dem Wasserstoffatom (H26) der Triptycylen-Endgruppe beträgt  $d_{C-H} = 2.64 \text{ \AA}$ . Ähnliche Wechselwirkungen zwischen TQPP-Molekülen **122** und Toluol-Molekülen haben eine leicht größere Distanz von  $2.8 \text{ \AA}$ . Des Weiteren interagieren die Moleküle **178** auch über  $\pi$ -Stapelung miteinander (Abbildung 3.56b). Jedoch wechselwirken nur zwei Aryl-Einheiten mit zwei weiteren eines benachbarten QPPs **178** untereinander mit einem kürzesten Wechselwirkungsabstand zweier Kohlenstoffatome von  $d_\pi = 3.59 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 3.56:** Einkristallstrukturanalyse des aus Toluol kristallisierten QPPs **178**. a) T-förmiges  $\pi$ -Stapelungsmotiv mit einem zur besseren Übersicht in Rot hervorgehobenen Molekül als Kugelstabmodell und dem zweiten Molekül als Kalottenmodell; oben) Sicht auf die Ebene in der  $\pi$ -Fläche, unten) um  $90^\circ$  gedrehte Ansicht des oberen Motivs mit dem kürzesten Abstand; b)  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv c) Packungsmotiv entlang einer nicht definierten kristallographischen Achse. Zur besseren Übersicht wurden die als Kalottenmodell dargestellten QPPs in Rot, Grün und Orange hervorgehoben; d) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Durch Alternanz der zwei Wechselwirkungen bildet sich ein mit Kanälen durchzogenes dreidimensionales Netzwerk aus (Abbildung 3.56c/d).

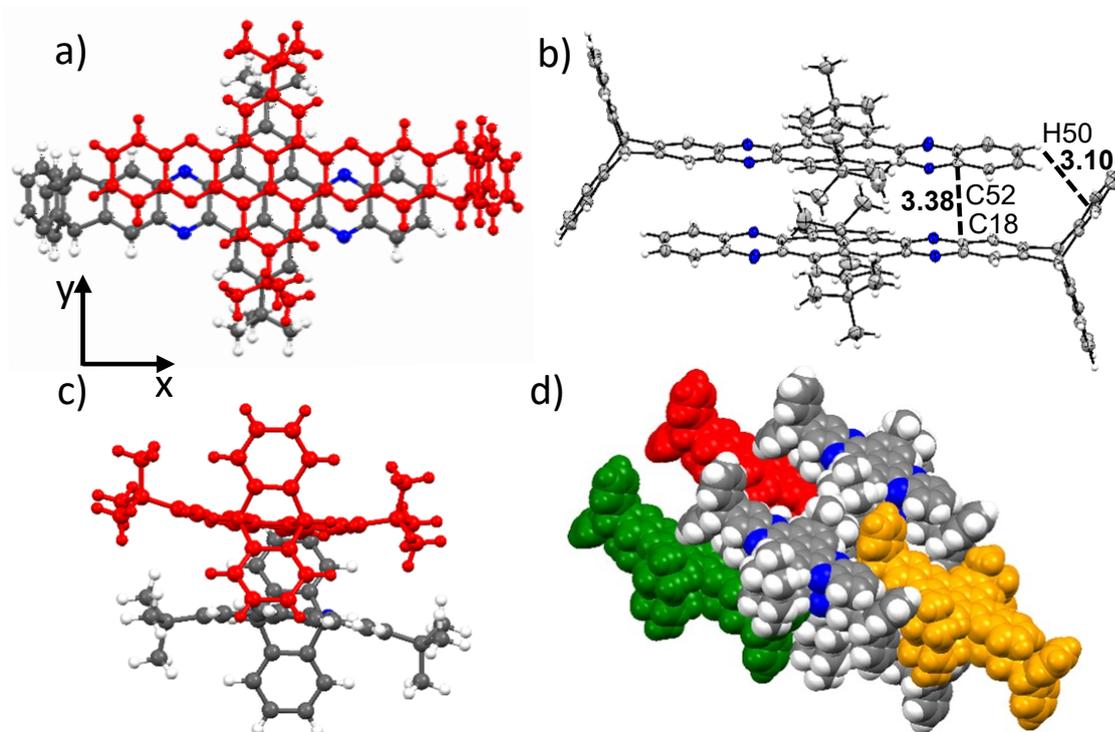
Mit der UNI-Kraftfeld-Simulation aus Mercury kann die Stärke der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen im Kristall bestimmt werden.<sup>224</sup> Das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv aus Abbildung 3.56b besitzt eine Packungsenergie von nur 17.6 kcal mol<sup>-1</sup>, die verglichen mit den Energien zwischen den TQPP-Molekülen **122** (48.3 bis 49.3 kcal mol<sup>-1</sup>), sehr gering ausfällt (Abbildung 3.57). Um dennoch eine Kristallstruktur mit einem  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv zu erhalten, dessen Packungsenergien näher zusammenliegen, wurden weitere Lösungsmittel zur Kristallisation verwendet.



**Abbildung 3.57:** Röntgenkristallstruktur von TQPP **122** mit den zwei unabhängigen Molekülen der asymmetrischen Einheit, in Rot und Elementfarben dargestellt und die jeweils drei benachbarten Moleküle mit den stärksten Packungsenergien. Die Packungsenergien sind neben den Linien in kcal mol<sup>-1</sup> gezeigt.

Um  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen QPP **178** und dem Lösungsmittelmolekül zu vermeiden, wurde das zweite Polymorph von QPP **178** aus Chloroform durch Erhitzen und anschließendem Abkühlen innerhalb einer Stunde kristallisiert. Dieses Polymorph besitzt das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv, das auch in der Kristallstruktur von TQPP **122** zu finden ist (Abbildung 3.58a). Auch die Stärke der Wechselwirkung in diesem Motiv liegt mit 45.38 kcal mol<sup>-1</sup> sehr nahe bei der für TQPP **122** berechneten (48.3-49.3 kcal mol<sup>-1</sup>). Neben diesem existiert noch eine zweite, weniger stark ausgeprägte  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung, welche im Anhang (Kapitel III.3.1) abgebildet ist. Das Packungsmuster ist aus leiterförmigen Schichten zusammengesetzt, die durch die zwei in alternierender Form

vorkommenden  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen entstehen (Abbildung 3.58d). Die einzelnen Schichten werden durch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen der *tert*-Butylsubstituenten, die sich zwischen den unsubstituierten Triptycenarmen befinden, mit den Aryl-Einheiten der Triptycenylen-Endgruppen zusammengehalten.



**Abbildung 3.58:** Einkristallstrukturanalyse des QPPs **178**. a) Draufsicht auf das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; b) Seitenansicht des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als ORTEP-Darstellung mit den kürzesten Abständen als gestrichelte Linien; c) Sicht entlang der molekularen  $C_2$ -Symmetrieachse des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; d) Packungsmotive als Kalottenmodelle, deren Schichten in unterschiedlichen Farben (rot, grün, orange) hervorgehoben sind. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Für einen Vergleich der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive wurden nur die Packungsmuster mit den stärksten Packungsenergien herangezogen und die folgenden charakteristischen Werte berechnet und gemessen (Tabelle 3.14). Zum einen wurde der Versatz der Ebenen in x- und y-Richtung zueinander gemessen. Die Abstände der Molekülzentren wurden bestimmt, indem die Distanzen zwischen den berechneten Mittelpunkten der Pyrenuntereinheiten gemessen wurden. Bei den Molekülen **122**, **176** und **178** mit *tert*-Butylgruppen wurden die Abstände der Kohlenstoffatome der Methylgruppen, die sich in den beiden benachbarten Molekülen am nächsten sind, gemessen. Die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsabstände wurden zum einen durch die kürzesten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Entfernungen in zwei  $\pi$ -Ebenen bestimmt und zum anderen wurden die Abstände der berechneten  $\pi$ -Ebenen gemessen. Die  $\pi$ -Flächen wurden auf Grundlage der sechs linear anellierten Ringe im Zentrum des Moleküls berechnet. Die Angaben zur Berechnung des Krümmungs- und des Verdrillungswinkels der Ebene

sind im Anhang nachzulesen (Kapitel III.3.1). Vergleichswerte für das Packungsmuster aus der Kristallstruktur von TQPP **122** werden nur aus den  $\pi$ -Stapelungsmustern, mit den jeweils stärksten Wechselwirkungen, herangezogen.

**Tabelle 3.14:** Gemessene Abstände, Winkel und Packungsenergien basierend auf den kristallographischen Daten der QPPs **122**, **176-179**.<sup>[a]</sup>

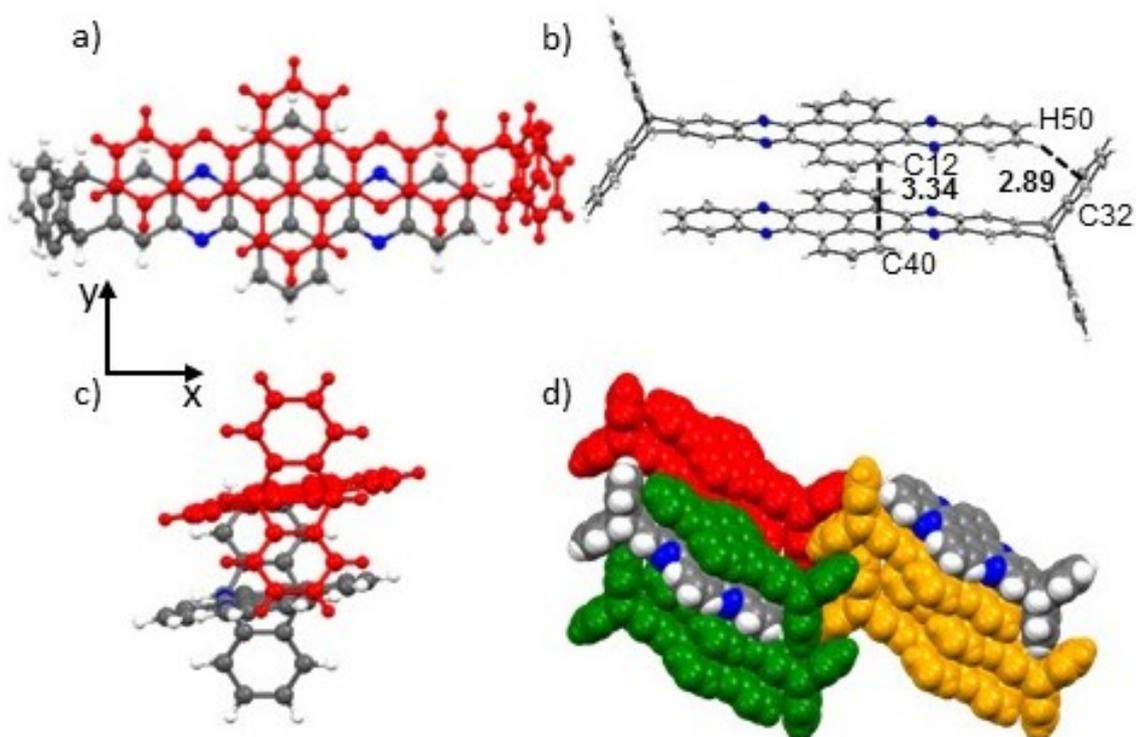
| Vbdg.      | $N_{asym}^{[b]}$ | $d_x$<br>[Å] <sup>[c]</sup> | $d_y$<br>[Å] <sup>[c]</sup> | $d_{centr}$<br>[Å] <sup>[d]</sup> | $d_{tBu}$<br>[Å] <sup>[f]</sup> | $d_\pi$<br>[Å] <sup>[f]</sup> | $\pi$ - $\pi$<br>[Å] <sup>[g]</sup> | $\Theta$<br>[°] <sup>[h]</sup> | $\beta_{twist}$<br>[°] <sup>[i]</sup> | $E_{max}^{[j]}$<br>[kcal/<br>mol <sup>-1</sup> ] | $E_{total}^{[j]}$<br>[kcal/<br>mol <sup>-1</sup> ] |
|------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| <b>122</b> | 2                | 0.16                        | 1.45                        | 3.66-<br>3.80 <sup>[c]</sup>      | 3.62-<br>4.06 <sup>[c]</sup>    | 3.33-<br>3.41 <sup>e</sup>    | 3.35-<br>3.44 <sup>[c]</sup>        | 11.8-<br>14.9 <sup>[c]</sup>   | 1.1-<br>6.3 <sup>[c]</sup>            | -48.25<br>-49.32 <sup>[c]</sup>                  | -431.00  |
| <b>178</b> | 1                | 0.28                        | 1.46                        | 3.76                              | 3.93                            | 3.38                          | 3.48                                | 13.4                           | 6.1                                   | -45.38   | -103.73  |
| <b>179</b> | 1                | 0.01                        | 1.39                        | 3.69                              | -                               | 3.34                          | 3.37                                | 0.7                            | 1.6                                   | -39.77   | -91.41   |
| <b>176</b> | 1                | 4.99                        | 0.12                        | 6.06                              | 3.96                            | 3.38                          | 3.44                                | 0                              | 3.9                                   | -34.15   | -132.37  |
| <b>177</b> | 0.5              | 2.40                        | 1.61                        | 4.46                              | -                               | 3.38                          | 3.41                                | 0                              | 3.6                                   | -32.44   | -60.33   |

[a] Die Werte wurden für zwei benachbarte Moleküle, die das Packungsmotiv aus den Abbildungen 3.58, 3.59, 3.60 und 3.61 zeigen, bestimmt; [b] Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit ohne Lösungsmittelmoleküle; [c] Verschiebung der  $\pi$ -Flächen entlang der x- und y-Achse entlang des in Abbildung 3.60 abgebildeten Koordinatensystems; [d] Kürzeste Abstände zwischen den  $\pi$ -Flächen, gemessen zwischen den berechneten Mittelpunkten der inneren Atome der Pyrenuntereinheiten; [e] Maximale und Minimale Abstände/Winkel/Energien die zwischen den sechs  $\pi$ -Flächen der beiden unabhängigen Moleküle gemessen wurden; [f] Kürzeste Abstände zwischen Kohlenstoffatomen zweier *tert*-Butyl-Substituenten oder zweier  $\pi$ -Flächen; [g]  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsabstand; zur Berechnung der  $\pi$ -Flächen wurden die zehn Atome im Zentrum der sechs linear anelierten Ringe herangezogen; [h] Krümmungswinkel der Ebene; [i] Intramolekulare Verdrillung der  $\pi$ -Ebene; [j] Die größten und die totalen Packungsenergien; Zur Berechnung wurde das UNI-Kraftfeld, das in Mercury CSD 3.5.1 implementiert ist, genutzt; Verfeinerte Lösungsmittelmoleküle in der Kristallstruktur wurden nicht gelöscht.

Das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv aus Abbildung 3.58a/b/c besitzt einen Versatz der  $\pi$ -Flächen um 0.28 Å in x- und 1.46 Å in y-Richtung (Tabelle 3.14). Dieses  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv ist dem des TQPPs **122** sehr ähnlich, da dessen Verschiebungen der  $\pi$ -Ebenen 0.16 Å in x- und 1.45 Å in y-Richtung betragen. Durch den geringen Versatz der  $\pi$ -Flächen zueinander liegen die *tert*-Butylsubstituenten fast ekliptisch angeordnet übereinander, der Abstand ist mit  $d_{tBu} = 3.93$  Å für QPP **178** ähnlich dem Abstand des TQPPs **122**, der im Durchschnitt bei  $d_{tBu} = 3.88$  Å liegt. Auch die kürzesten Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen in den  $\pi$ -Flächen unterscheiden sich mit  $d_\pi = 3.33$ -3.41 Å für TQPP **122** und  $d_\pi = 3.38$  Å für QPP **178** nur gering voneinander. Die Entfernungen der  $\pi$ -Flächen

voneinander betragen  $d_{\pi-\pi} = 3.48 \text{ \AA}$  für **178** und ist mit dem größten gemessenen Abstand von Verbindung **122** mit  $d_{\pi-\pi} = 3.44 \text{ \AA}$  fast identisch. Durch die ekliptisch angeordneten *tert*-Butylsubstituenten biegen sich die  $\pi$ -Flächen der Moleküle aus der Ebene. Die dabei entstehenden Krümmungswinkel der Ebenen können mit  $13.4^\circ$  für Molekül **178** und  $13.2^\circ$  als Durchschnittswert für TQPP **122** gemessen werden.

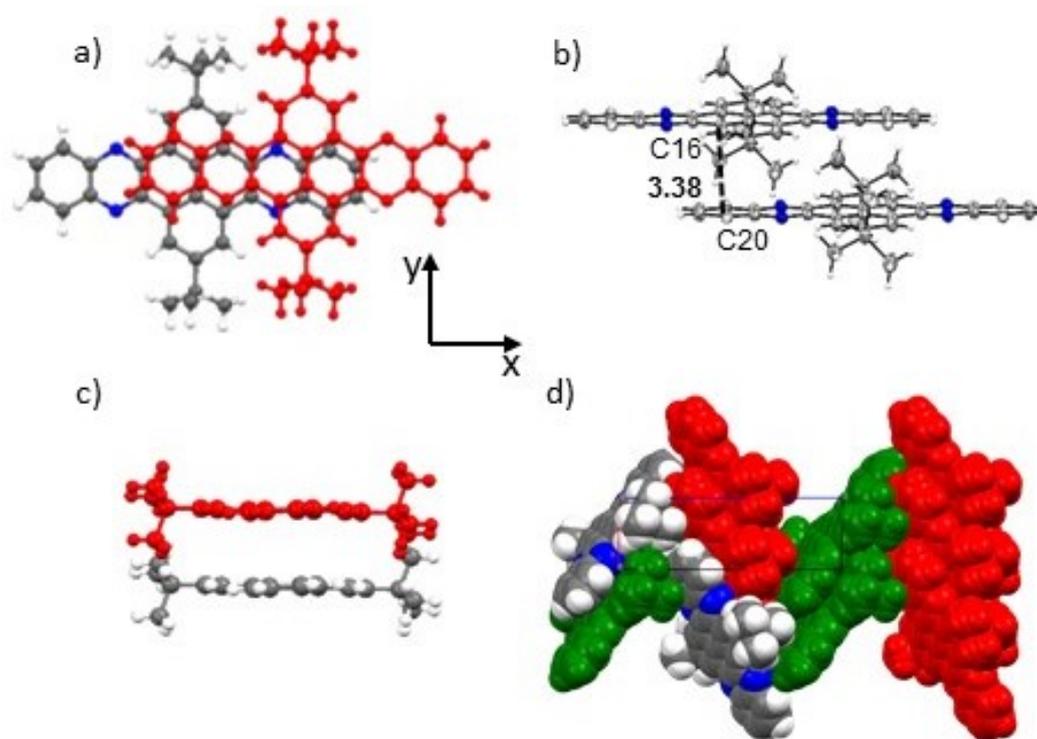
Das Strukturanalogon ohne *tert*-Butylsubstituenten **179** kann aus einer  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  heißen Mesitylen-Lösung durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur über fünf Tage kristallisiert werden. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül **179** sowie ein Mesitylen-Molekül, das verfeinert werden konnte. Ähnlich wie bei QPP **178** entsteht das Packungsmuster durch das Abwechseln der zwei vorhandenen  $\pi$ -Stapelungsmotive und führt zur Bildung von leiterartigen Monolagen (Abbildung 3.59d; eine Abbildung des zweiten  $\pi$ -Stapelungsmotivs ist im Anhang zu finden). Die einzelnen Schichten werden durch die Mesitylen-Moleküle, die sich in den Zwischenräumen der unsubstituierten Triptycenarme befinden, durch T-förmige  $\pi$ -Stapelung zusammengehalten. Auch ohne die *tert*-Butylsubstituenten unterscheidet sich das  $\pi$ -Stapelungsmotiv mit der stärksten Wechselwirkung nur gering von den Motiven der Verbindungen **122** und **178**. Die Verschiebungen der  $\pi$ -Ebenen in x- und y-Richtung betragen  $0.01 \text{ \AA}$  bzw.  $1.39 \text{ \AA}$  (Tabelle 3.14).



**Abbildung 3.59:** Einkristallstrukturanalyse des QPPs **179**. a) Draufsicht auf das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; b) Seitenansicht des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als ORTEP-Darstellung mit den kürzesten Abständen als gestrichelte Linien; c) Sicht entlang der molekularen  $C_2$ -Symmetrieachse des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; d) Packungsmotive als Kalottenmodelle, deren Schichten in unterschiedlichen Farben (rot, grün, orange) hervorgehoben sind. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Die kürzeste Distanz zwischen den  $\pi$ -Flächen ist mit  $d_{\pi-\pi} = 3.37 \text{ \AA}$  geringfügig kleiner als die der QPPs **122** und **178**. Der Krümmungswinkel der Ebene beträgt jedoch nur  $0.7^\circ$ , was aufgrund der fehlenden *tert*-Butylsubstituenten zu erwarten war.

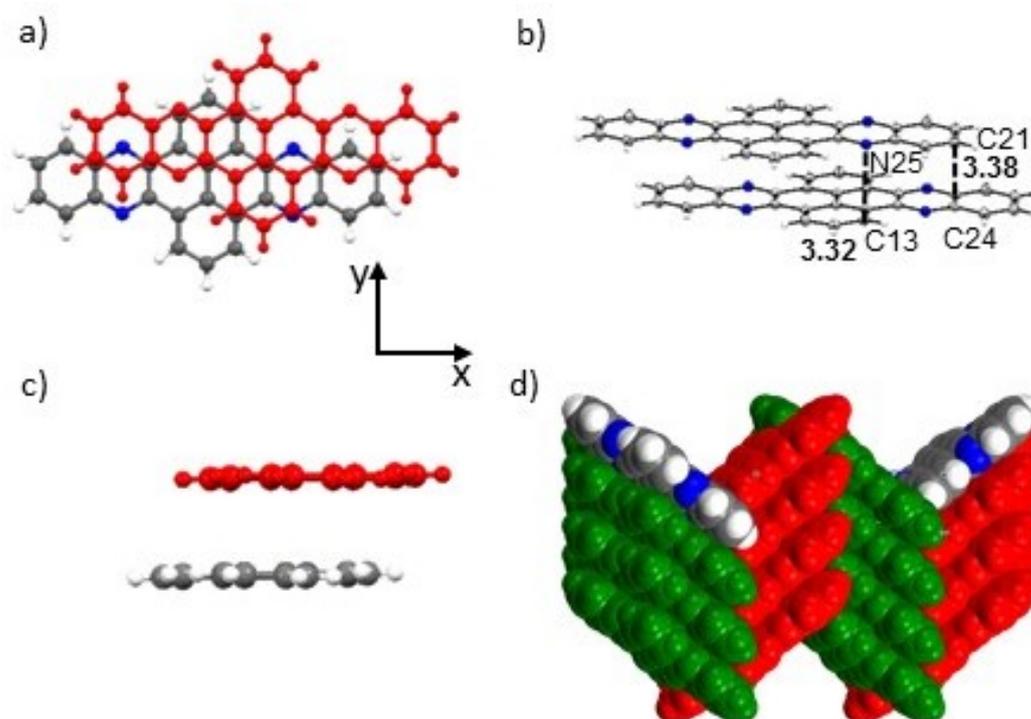
Kristalle der planaren *tert*-Butyl substituierten QPP Verbindung **176** können durch das Aufkonzentrieren einer gesättigten Toluol-Lösung bei Raumtemperatur und Raumdruck über mehrere Tage gezüchtet werden. In der asymmetrischen Einheit wurde ein Molekül **176** gefunden. Im Packungsmuster können erneut zwei unterschiedliche  $\pi$ -Stapelungsmotive gefunden werden. Aus den zwei  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungen und CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylsubstituenten und den  $\pi$ -Flächen ergibt sich ein Fischgrätenmuster als Packungsbild mit einem Winkel von  $69^\circ$  zwischen den Ebenen (Abbildung 3.60d). Die fehlende Triptycylen-Endgruppe bewirkt, dass der Versatz der  $\pi$ -Flächen in  $y$ -Richtung zwar nur  $0.12 \text{ \AA}$ , aber in  $x$ -Richtung deutliche  $4.99 \text{ \AA}$  beträgt. Die große Verschiebung in  $x$ -Richtung wird durch das Minimieren des  $\pi$ -Stapelungsabstandes sowie durch die sterische Abstoßung der *tert*-Butylgruppen verursacht. Die Entfernung der *tert*-Butylgruppen zueinander ist mit  $d_{tBu} = 3.96 \text{ \AA}$  nur minimal mehr als die der QPPs **122** und **178**. Das legt die Vermutung nahe, dass der Beitrag der Dispersionswechselwirkungen, der von den *tert*-Butylgruppen ausgeht, in allen drei Strukturen ähnlich ist.



**Abbildung 3.60:** Einkristallstrukturanalysen des QPPs **176**. a) Draufsicht auf das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; b) Seitenansicht des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als ORTEP-Darstellung mit den kürzesten Abständen als gestrichelte Linien; c) Sicht entlang der molekularen  $C_2$ -Symmetrieachse des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; d) Packungsmotive als Kalottenmodelle, deren Schichten in unterschiedlichen Farben (rot, grün) hervorgehoben sind. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Die Distanzen der Kohlenstoffatome zwischen den  $\pi$ -Flächen sowie die Entfernungen der berechneten  $\pi$ -Ebenen sind mit  $d_{\pi} = 3.38 \text{ \AA}$  und  $d_{\pi-\pi} = 3.44 \text{ \AA}$  nahezu identisch mit denen in QPP **122** und **178** gemessenen Werten. Durch die versetzte Anordnung der Moleküle ist im Gegensatz zu den zwei anderen QPPs **122** und **178** mit *tert*-Butylsubstituenten keine Krümmung der  $\pi$ -Fläche vorhanden.

Die Einkristallstrukturanalyse von QPP **177** konnte mit langen kristallinen Nadeln, die durch Abkühlen einer heißen *o*DCB Lösung entstanden waren, durchgeführt werden. In der asymmetrischen Einheit wurde ein halbes QPP **177** gefunden und das Packungsmuster ähnelt dem des planaren QPPs mit *tert*-Butylsubstituenten **176** (Abbildung 3.61d). Die Anordnung der planaren Moleküle erfolgt ebenfalls als Fischgrätenmotiv mit einem Winkel von  $82^\circ$  zwischen den Ebenen. Verglichen mit dem *tert*-Butyl substituiertem QPP **176** beträgt der Versatz der Ebenen in x-Richtung mit  $2.40 \text{ \AA}$  nur knapp die Hälfte, wohingegen in y-Richtung mit  $1.61 \text{ \AA}$  eine deutlich größere Verschiebung vorliegt. Stellt man die Werte denen der QPPs mit Triptycylen-Endgruppen **178** und **179** gegenüber, fällt auf, dass der Versatz in x-Richtung deutlich größer ist. Durch den fehlenden sterischen Einfluss der *tert*-Butylgruppen bleibt wie bei QPP **179** eine Krümmung der  $\pi$ -Flächen aus.



**Abbildung 3.61:** Einkristallstrukturanalysen des QPPs **177**. a) Draufsicht auf das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; b) Seitenansicht des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als ORTEP-Darstellung mit den kürzesten Abständen als gestrichelte Linien; c) Sicht entlang der molekularen  $C_2$ -Symmetrieachse des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zweier benachbarter Moleküle als Kugel-Stab-Modell. Die oberen Moleküle sind in Rot hervorgehoben; d) Packungsmotive als Kalottenmodelle, deren Schichten in unterschiedlichen Farben (rot, grün) hervorgehoben sind. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Wie schon für TQPP **122** wurden auch für die QPPs **176-179** die totalen Packungsenergien mit der UNI-Kraftfeld-Simulation aus Mercury berechnet.<sup>224</sup> Mit  $-60.33 \text{ kcal mol}^{-1}$  wurde für das unsubstituierte QPP **177** die niedrigste totale Packungsenergie gefunden. Mit *tert*-Butylsubstituenten bei QPP **176** liegt der Wert bei  $-132.37 \text{ kcal mol}^{-1}$ , was mehr als doppelt so viel ist. Die zusätzliche Triptycenylen-Endgruppe bei QPP **178** und **179** bewirkt ebenfalls eine Zunahme der Gesamtpackungsenergie auf  $-103.73 \text{ kcal mol}^{-1}$  bzw.  $-91.41 \text{ kcal mol}^{-1}$  gegenüber dem Unsubstituierten.

Wie oben erwähnt (Seite 122 und Folgende) liegt die Energie der stärksten Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dimeren bei dem *tert*-Butyl- und Triptycenylen-substituierten QPP **178** bei  $-45.38 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Packungsenergien der einzelnen weniger substituierten Dimere D-QPP **176**, **177** und **179** liegen bei auffällig geringeren Werten von  $-34.15$ ,  $-32.44$  und  $-39.77 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Dispersionswechselwirkungen der *tert*-Butylsubstituenten einen positiven Einfluss auf das Packungsverhalten haben.

### 3.4.3.2 Quantenmechanische Berechnungen der Energiebeiträge zum $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv der QPPs 176-179

Mehr Informationen über die Einflüsse der *tert*-Butylsubstituenten und der Triptycenylen-Endgruppen auf das Packungsverhalten ergaben quantenchemische Rechnungen, die von M. V. Bohnwagner aus dem Arbeitskreis Dreuw durchgeführt wurden. Bei den DFT-Methoden tritt ein sogenannter Basissatz-Überlagerungsfehler (engl.: basis set superposition error, Abk.: BSSE) auf, der dazu führt, dass die intermolekularen Wechselwirkungen fälschlicherweise als zu attraktiv eingestuft werden und die Wechselwirkungsenergien dadurch überschätzt werden.<sup>225</sup> Aufgrund dessen wurde alternativ die Symmetrie adaptierte Perturbations-Theorie (Abk.: SAPT) verwendet.<sup>226</sup> Durch die SAPT-Rechnungen wird dieser Fehler umgangen und zusätzlich können die einzelnen Energiebeiträge zur totalen Packungsenergie ( $E_{int}^{SAPT(KS)}$ ) aus Gleichung (21) separat kalkuliert werden.

$$E_{int}^{SAPT(KS)} = E_{elst}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{exind,resp}^{(2)} + E_{exch-ind,resp}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} \quad (21)$$

Für die Rechnungen wurde eine dispersionskorrigierte, minder geordnete Skalierungs-Version der SAPT Methode (XSAPT(KS)+D3),<sup>227</sup> die besonders für große molekulare Systeme geeignet ist, verwendet.<sup>228</sup> Zunächst wurden die Energien ( $E_{int}^{SAPT(KS)}$ ), der in den Abbildungen 3.58, 3.59, 3.60 und 3.61 gezeigten Dimere D-QPP **176**, **177**, **178** und **179**, berechnet. Außerdem wurden die Kristallstrukturdaten von D-QPP **178** modifiziert, indem entweder die Triptycenylen-Endgruppe D-QPP **178(176)**, die *tert*-Butylsubstituenten D-QPP **178(179)** oder beide D-QPP **178(177)** durch Protonen ersetzt wurden. Mit diesen Daten wurden dann ohne eine erneute Geometrieoptimierung die einzelnen Energiebeiträge erneut berechnet. Die Energien der Dispersionsbeiträge ( $E_{disp}^{(2)}$ ) sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst und die weiteren Energiebeiträge sind im Anhang in Kapitel 3.2 zu finden.

Die Dispersionsenergien der Dimere der planaren QPPs mit und ohne *tert*-Butylgruppen **176** und **177** sind mit  $E_{disp}^{(2)} = -49.68 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $E_{disp}^{(2)} = -49.77 \text{ kcal mol}^{-1}$  nahezu identisch. Aufgrund dessen ist davon auszugehen, dass die *tert*-Butylsubstituenten, wenn sie nicht ekliptisch angeordnet sind, keinen Einfluss auf das Packungsverhalten des Dimers haben. Betrachtet man aber die aus der Kristallstruktur von QPP **178** modifizierten D-QPPs **178(176)** und **178(177)**, deren  $\pi$ -Ebenen wie in D-QPP **178** angeordnet sind, ist ein deutlicher Unterschied von  $12.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  in den Dispersionsenergien zu erkennen. Die Differenz der Dispersionsbeiträge zwischen D-QPP **176** und **178(176)** liegt bei  $8.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ , was darauf schließen lässt, dass die ekliptische Anordnung der *tert*-Butylgruppen einen stärkenden Effekt auf das Packungsverhalten der Dimere hat. Der Beitrag der Dispersionsenergien der *tert*-Butylgruppen in D-QPP **178** kann durch den Vergleich mit dem Energiebeitrag von D-QPP **178(179)**, in dem die *tert*-Butylgruppen durch Protonen ersetzt sind, auf  $12.12 \text{ kcal mol}^{-1}$  beziffert werden.

Die Anordnung der Dimere in D-QPP **179** besitzt mit  $E_{disp}^{(2)} = -66.79 \text{ kcal mol}^{-1}$  eine ähnliche Dispersionsenergie wie D-QPP **178** mit  $E_{disp}^{(2)} = -69.12 \text{ kcal mol}^{-1}$  und einen höheren Dispersionsbeitrag als das *tert*-Butyl substituierte D-QPP **176** mit  $E_{disp}^{(2)} = -49.68 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Verglichen mit dem modifiziertem Dimer D-QPP **178(179)** sinkt der Dispersionsenergiebeitrag durch die aus D-QPP **178** entnommene Anordnung der  $\pi$ -Ebenen um  $9.79 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Vergleicht man die Dispersionsenergien der D-QPPs mit Triptycenylen-Endgruppen **178** und **179** ( $E_{disp}^{(2)} = -69.12 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $-66.79 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) mit denen ohne, D-QPP **176** und **177** ( $E_{disp}^{(2)} = -49.68 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $-49.77 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), lässt sich festhalten, dass die Triptycenylen-Gruppen zu einer höheren Dispersionsenergie beitragen, zumindest so lange die *tert*-Butylsubstituenten gestaffelt angeordnet sind und die  $\pi$ -Ebenen in x-Richtung versetzt sind.

Anhand der fast gleich hohen Dispersionsbeiträge von D-QPP **178(176)** ( $-57.73 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und **178(179)** ( $-57.00 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) lässt sich abschließend ableiten, dass die *tert*-Butylgruppen und die Triptycenylen-Endgruppen in D-QPP **178** zu gleichen Teilen zum  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv beitragen.

**Tabelle 3.15:** Berechnete Dispersionsenergiebeiträge der totalen Wechselwirkungsenergien der Dimere der Kristallstrukturen von D-QPP **176-179** sowie von ihren aus D-QPP **178** modifizierten Versionen.<sup>[a]</sup>

| Struktur         | $E_{disp}^{(2)}$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) | Struktur              | $E_{disp}^{(2)}$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------|--|-----------------------|--|
| D-QPP <b>176</b> | -49.68                                     | D-QPP <b>178(176)</b> | -57.73                                     |
| D-QPP <b>177</b> | -49.77                                     | D-QPP <b>178(177)</b> | -45.68                                     |
| D-QPP <b>178</b> | -69.12                                     | -                     | -  |
| D-QPP <b>179</b> | -66.79                                     | D-QPP <b>178(179)</b> | -57.00                                     |

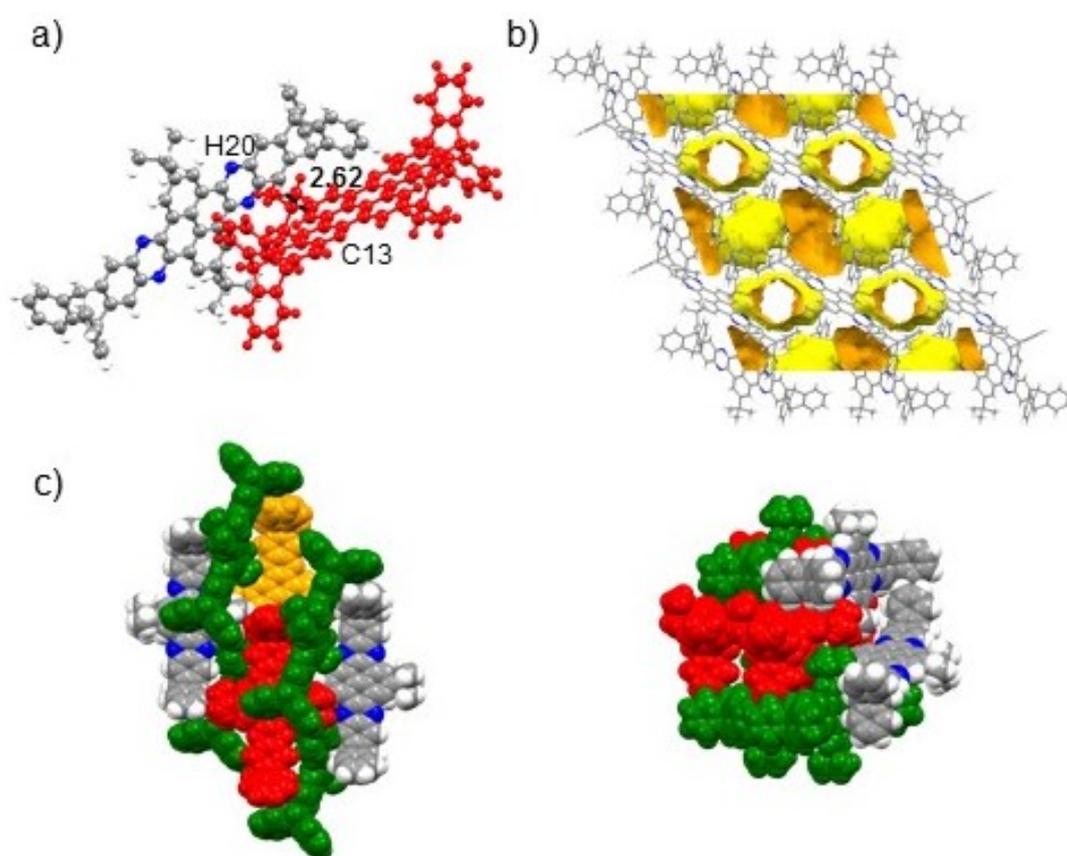
[a] XSAPT(KS)-D3/ $\omega$ PBE/6-31G wurde verwendet.

Wie schon aufgrund der Packungsenergien vermutet wurde, zeigen die quantenmechanischen Rechnungen ebenfalls, dass das Zusammenwirken der *tert*-Butyl- und Triptycenylen-Endgruppen letztendlich zu dem in der Kristallstruktur von QPP **178** entdeckten Packungsmotiv führt.

### 3.4.3.3 Einkristallstrukturanalysen der QPPs **180** und **181**

Da schon in den Kristallstrukturen von TQPP **128** keine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der erweiterten  $\pi$ -Systeme auftritt, wird es auch nicht für die beidseitig Triptycenylen-substituierten QPPs **180** und **181** erwartet. Ihre Kristallstrukturen würden dennoch informative Einblicke, bezüglich ihrer Löslichkeit und Porosität, liefern.

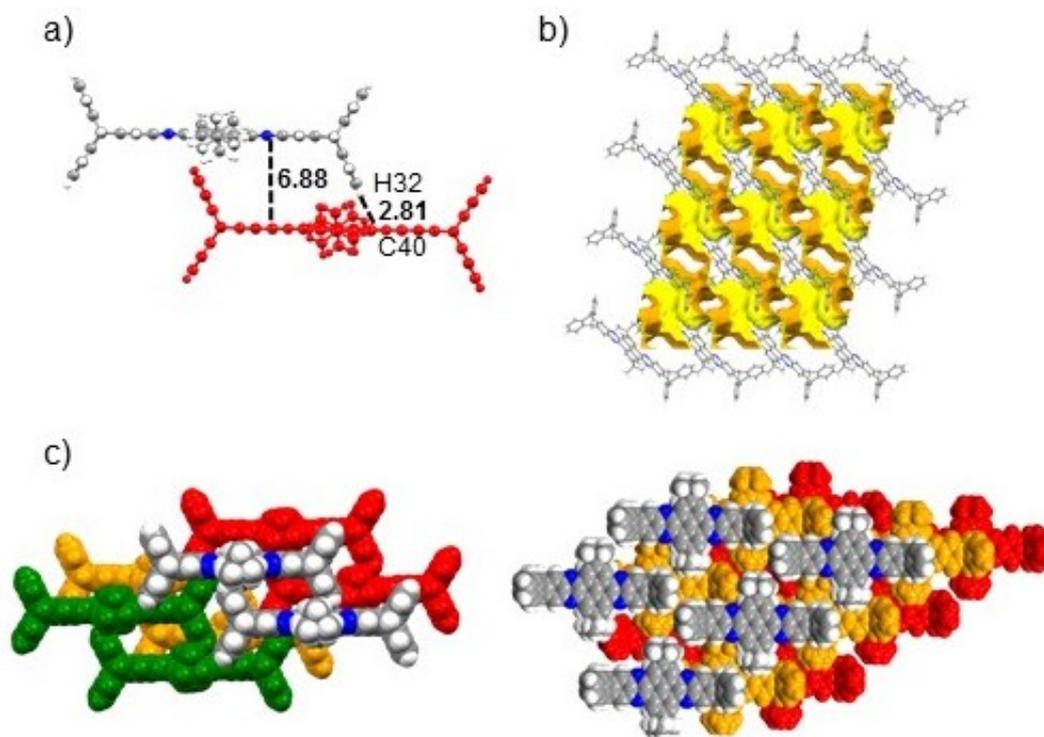
Kristalle für die XRD-Analyse von QPP **180** können durch Erhitzen mit anschließendem langsamen Abkühlen aus Chloroform (Abbildung 3.62) und Toluol (Abbildung 3.63) gewonnen werden. Die aus Chloroform erhaltene Struktur enthält, die in Abbildung 3.62a gezeigten zwei unabhängigen Moleküle **180** und drei modellierbare Chloroform-Moleküle.



**Abbildung 3.62:** Einkristallstrukturen von QPP **180** kristallisiert aus Chloroform. a) Packungsmotiv zweier Moleküle als Kugel-Stab-Modelle mit einem in Rot hervorgehobenen Molekül und den kürzesten Kontakten als schwarze gestrichelte Linien; b) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; c) Packungsmuster mit den Molekülen als Kalottenmodell in Rot, Grün, Orange und Elementfarben dargestellt; Lösungsmittelmoleküle wurden zu besserer Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Das Packungsbild ist geprägt von der wechselseitigen T-förmigen  $\pi$ -Stapelung zwischen der  $\pi$ -Ebene der Pyrenuntereinheit und den Protonen der Aryleinheiten der unsubstituierten Triptycene. Der kürzeste Abstand der Wechselwirkungen beträgt 2.62 Å. Das fehlgeordnete Chloroform befindet sich in Kanälen, die durch das ineffektive Packen der Moleküle entstehen (Abbildung 3.62b). Eine Alternanz dieses Packungsmotivs ergibt ein dreidimensionales Muster, in dem parallel verlaufende Schichten durch Moleküle zwischen den  $\pi$ -Ebenen zusammengehalten werden, die wiederum eine Schicht aus parallel verlaufenden Molekülen aufbauen (Abbildung 3.62c).

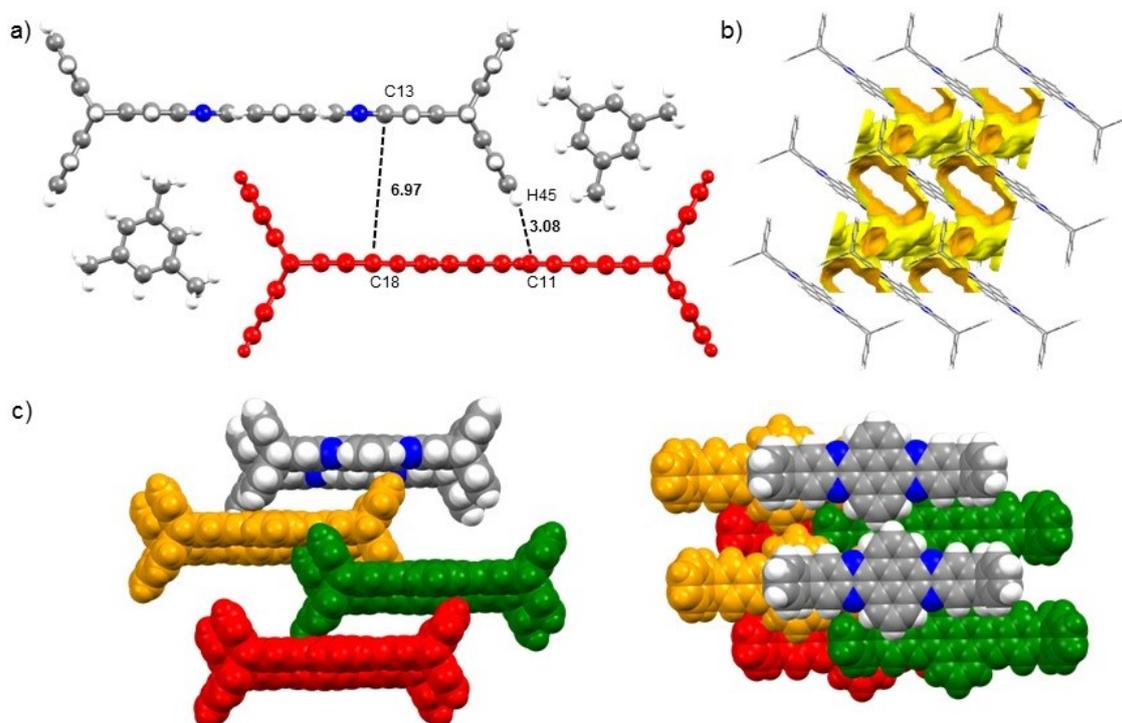
Das aus Toluol gezüchtete Solvat besitzt in der asymmetrischen Einheit ein halbes Molekül **180**. Da die Toluol-Moleküle fehlgeordnet waren, wurden sie mit der RESTELEKTRONDICHTE für vier Toluol-Moleküle mit der SQUEEZE-Routinefunktion aus PLATON<sup>157</sup> entfernt. Abbildung 3.63a bildet das einzige vorkommende Packungsmotiv der Kristallstruktur ab. Die Protonen der unsubstituierten Phenylringe des Triptycens wechselwirken hierbei über eine Distanz von 2.81 Å mit dem  $\pi$ -System eines benachbarten Moleküls **180**. Der Abstand der zueinander parallel verlaufenden  $\pi$ -Ebenen beträgt 6.88 Å, was im Bereich von zwei  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsabständen liegt. Da sich auch zwischen den Molekülen die entfernte Elektronendichte befindet, liegt die Vermutung nahe, dass sich zwischen den Ebenen über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung angeordnete Toluol-Moleküle befinden.



**Abbildung 3.63:** Einkristallstrukturen von QPP **180** kristallisiert aus Toluol. a) Packungsmotiv zweier Moleküle als Kugel-Stab-Modelle mit einem in Rot hervorgehobenen Molekül und den kürzesten Kontakten als schwarze gestrichelte Linien; b) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; c) Packungsmuster mit den Molekülen als Kalottenmodell in Rot, Grün, Orange und Elementfarben dargestellt; Lösungsmittelmoleküle wurden zu besserer Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Da die einzelnen parallel zueinander verlaufenden Schichten keine CH- $\pi$ -Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit den  $\pi$ -Systemen benachbarter Lagen aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Toluol-Moleküle das Gitter über CH- $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisieren (Abbildung 3.63c). Die benachbarten Schichten sind leicht versetzt zueinander, sodass sich aus dem Hohlraum zwischen den Ebenen ein Kanalsystem ausbildet (Abbildung 3.63b). Eine zweite, kleinere Pore befindet sich zwischen den beiden unsubstituierten Triptycenarmen der Moleküle **180**.

Einkristalle von QPP **181** können durch Abkühlen einer 120 °C heißen Mesitylen-Lösung auf Raumtemperatur über vier Tage gezüchtet werden. In der asymmetrischen Einheit wurde ein halbes Molekül **181** und ein Mesitylen-Molekül gefunden und verfeinert. Das entscheidende Packungsmotiv ist dem Polymorph von QPP **180** aus Toluol sehr ähnlich, da auch diese Struktur aus einem Lösungsmittel mit aromatischer Struktur gewonnen wurde (Abbildung 3.64a). Der Mittelpunkt des Moleküls befindet sich direkt über dem Zentrum der Triptycenylen-Endgruppe. Die Protonen an den unsubstituierten Triptycenarmen wechselwirken mit dem  $\pi$ -System über einen Abstand von 3.08 Å. Der kürzeste Abstand zweier Kohlenstoffatome aus den jeweiligen  $\pi$ -Ebenen beträgt 6.97 Å und liegt damit auch in dem Bereich des zweifachen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsabstandes. Dieser Abstand lässt auch hier annehmen, dass zwischen den Molekülen **181** ein Mesitylen-Molekül über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung interagiert.

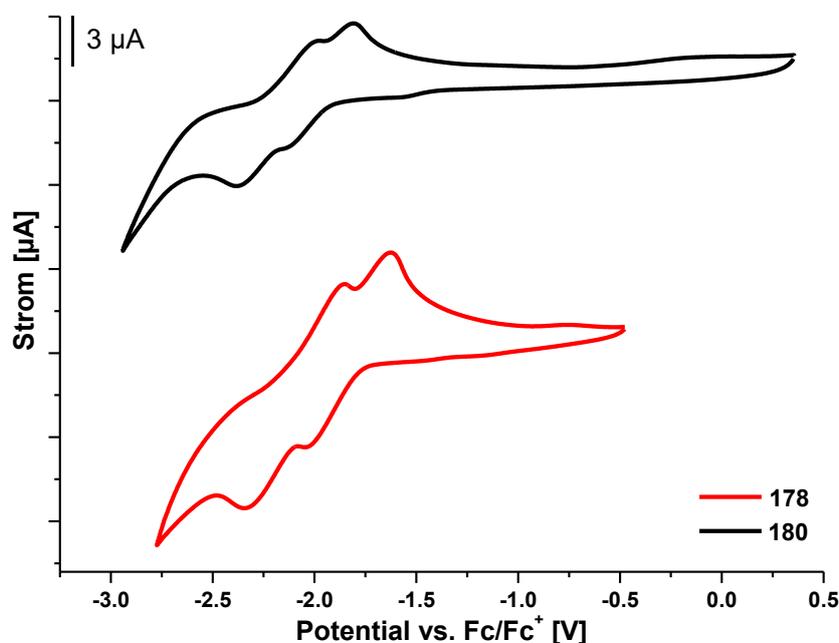


**Abbildung 3.64:** Einkristallstruktur von QPP **181** kristallisiert aus Mesitylen. a) Packungsmotiv zweier Moleküle als Kugel-Stab-Modelle mit einem in Rot hervorgehobenen Molekül und dem kürzesten Kontakt sowie der Abstand zweier Kohlenstoffatome in den  $\pi$ -Flächen als schwarze gestrichelte Linien; b) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; c) Packungsmuster mit den Molekülen als Kalottenmodell in Rot, Grün, Orange und Elementfarben dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Das verfeinerte Mesitylen ist in der Bucht zwischen den unsubstituierten Triptycenarmen lokalisiert. Durch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen und T-förmige  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung halten sie auch die einzelnen Lagen zusammen. Da die benachbarten Schichten einen geringeren Versatz aufweisen als die aus Polymorph **180** (Toluol), besitzt die Struktur zweidimensionale Poren, deren Umfang ebenfalls größer ist (Abbildung 3.64b/c).

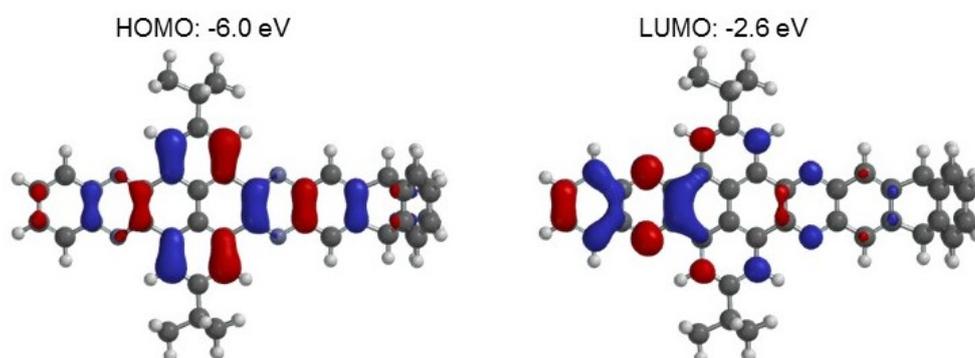
### 3.4.4 Optoelektronische Eigenschaften

Von den zwei QPPs **178** und **180** mit der höchsten Löslichkeit ist es möglich Cyclovoltammogramme in *o*DCB mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt aufzunehmen (Abbildung 3.65). Aufgrund des elektronenarmen Kerns der QPPs sind keine Oxidationswellen zu erkennen. Für beide Verbindungen werden jedoch zwei elektrochemisch reversible Reduktionswellen mit Halbwellenpotentialen bei  $E_{1/2}^{red1} = -1.8$  und  $-2.0$  V sowie  $E_{1/2}^{red2} = -2.1$  und  $-2.2$  V für QPP **178** bzw. **180** detektiert (Tabelle 3.16). Diese Werte sind im Einklang mit den Werten der literaturbekannten QPPs.<sup>140b, 141a, 192</sup> Die Energieniveaus der LUMOs lassen sich vom Ursprung der ersten Reduktionswelle abschätzen und liegen bei  $E_{LUMO} = -3.3$  und  $-3.1$  eV für QPP **178** und **180**. Das heißt, dass eine weitere Triptycenylen-Endgruppe zu einer Stabilisierung des Moleküls gegenüber seiner Oxidation beiträgt. Mit Hilfe der aus den UV/Vis-Spektren ermittelten Bandlücken von jeweils 2.8 eV können die Energieniveaus der HOMOs beider Verbindungen **178** und **180** mit  $E_{HOMO} = -6.1$  und  $-6.0$  eV berechnet werden.



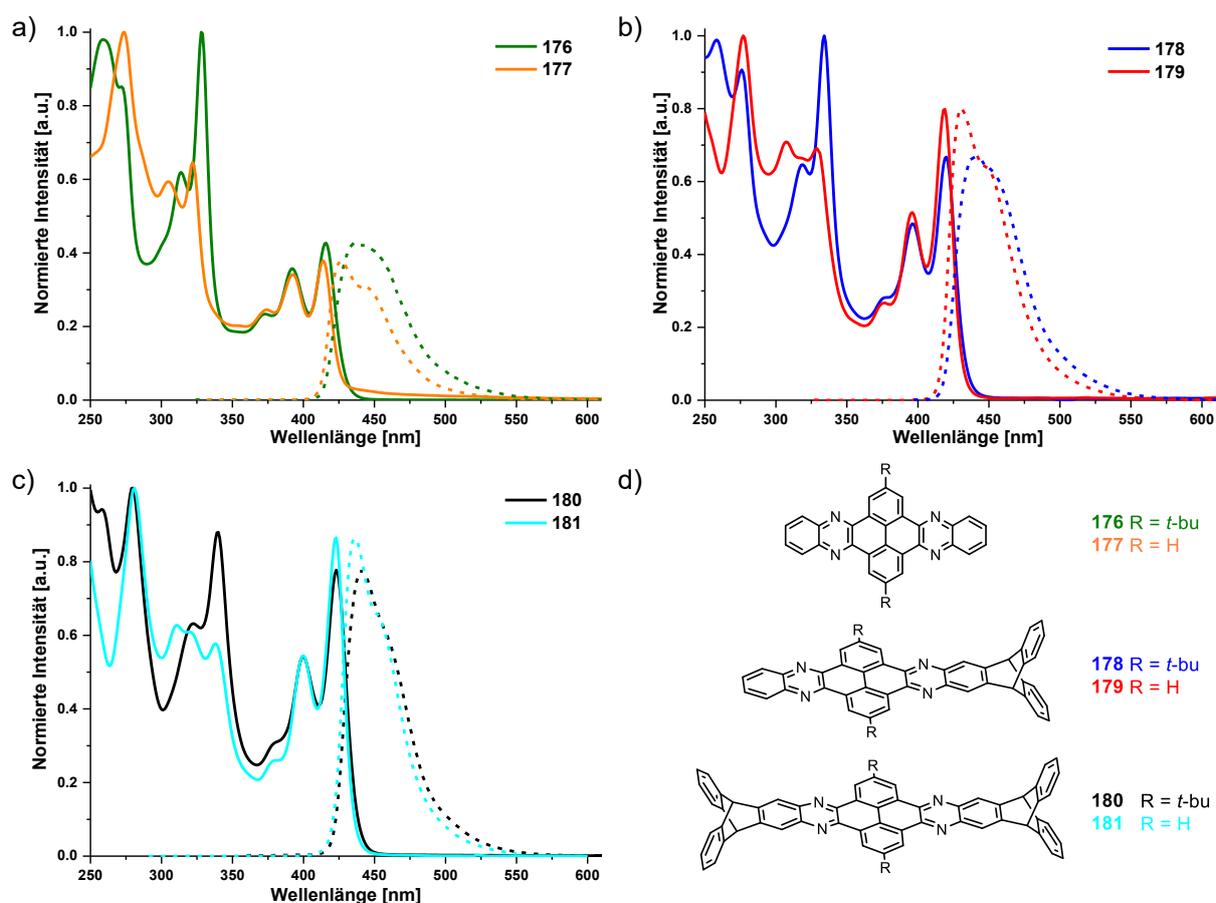
**Abbildung 3.65:** Cyclovoltammogramme von QPP **178** (blau) und **180** (dunkelgelb) gemessen bei Raumtemperatur in *o*DCB mit  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Elektrolyt und Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 100 mV/s).

Die optoelektronische Charakterisierung der QPPs **176-181** mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde in Chloroform bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle sechs Verbindungen besitzen wie schon die TQPPs gut aufgelöste Absorptionsspektren mit jeweils drei Signalen der 0-0, 0-1 und 0-2-Übergänge (Abbildung 3.67). Die Schwingungsübergänge können den  $n-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden und liegen für QPP **176** und **177** bei  $\lambda_{\max} = 416, 392$  und  $373$  nm bzw.  $\lambda_{\max} = 414, 393$  und  $374$  nm (Tabelle 3.16). Betrachtet man die Spektren der QPP **178** und **179** erkennt man, dass die Intensität der  $n-\pi^*$ -Übergänge mit den zusätzlichen Triptycenylen-Substituenten leicht ansteigt gegenüber den  $\pi-\pi^*$ -Übergängen. Die Maxima sind gegenüber den planaren QPPs um 4-5 nm bathochrom verschoben und liegen bei  $\lambda_{\max} = 420, 396$  und  $378$  nm bzw.  $\lambda_{\max} = 419, 396$  und  $376$  nm für QPP **178** bzw. **179**. Eine weitere bathochrome Verschiebung um 3-4 nm erfahren die Signale der  $n-\pi^*$ -Übergänge der zweifach Triptycenylen-substituierten QPPs **180** bzw. **181** mit  $\lambda_{\max} = 423, 400$  und  $380$  nm bzw.  $\lambda_{\max} = 423, 400$  und  $381$  nm. Die Beobachtungen der Stabilisierung des LUMOs sowie die bathochromen Verschiebungen stehen in Kontrast zu Ergebnissen von Bunz und Mitarbeitern.<sup>229</sup> Deren Diazaiptycene weisen, verglichen mit ihren planaren Strukturana- loga, zum einen eine hypsochrome Verschiebung in den Absorptionsspektren auf und zum anderen bestätigen CV-Messungen, dass ihr LUMO destabilisiert wird. DFT-Rechnungen unterstützen die Vermutung, dass das LUMO in den Diazaiptycenen durch die Triptycenylen-Gruppen destabilisiert wird.<sup>229</sup> Aufschluss für die unterschiedlichen Beobachtungen geben DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311++G\*\*), mit denen die Grenzorbitale von QPP **178** berechnet wurden (Abbildung 3.66). Die Orbitalkoeffizienten des HOMOs sind über die komplette QPP-Ebene verteilt, wobei sie auf der gegenüberliegenden Seite der Triptycenylen-Endgruppe kleiner werden. Auch auf den unsubstituierten Triptycenenarmen sind kleine Orbitalkoeffizienten zu finden, deren Phase der Wellenfunktionen über die Brückenköpfe hinweg alterniert. Diese Orbitalkoeffizienten könnten Indiz für eine Homokonjugation über die einzelnen Triptycenenarme sein.<sup>193</sup> Für die Diazaiptycene wurden keine entsprechenden Koeffizienten auf den unsubstituierten Triptycenenflächen gefunden und damit auch kein Hinweis auf eine Homokonjugation.<sup>229</sup>



**Abbildung 3.66:** Berechnete Grenzorbitale des QPPs **178**. Darstellung des HOMOs links und des LUMOs rechts. (B3LYP/6-311++G\*\*)

Betrachtet man das berechnete LUMO, so ist zu erkennen, dass es hauptsächlich auf der gegenüberliegenden Seite der Triptycylen-Gruppe lokalisiert ist, wodurch eine Destabilisierung durch die Brückenkopfatome vermieden wird. Das LUMO der Diazaipyrene besitzt hingegen große Orbitalkoeffizienten auf der Seite der Triptycylen-Endgruppe, wodurch es destabilisiert wird.<sup>229</sup> Die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge für QPP **176** und **177** sind bei  $\lambda_{\max} = 328$  und  $314$  nm bzw.  $\lambda_{\max} = 322$  und  $305$  nm zu finden. Auffällig ist, dass bei den QPPs mit *tert*-Butyl-Substituenten **176**, **178** und **180** die Schwingungsübergänge der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge unterschiedliche relative Intensitäten besitzen verglichen mit denen der  $n$ - $\pi^*$ -Übergänge, was bei den unsubstituierten QPPs nicht der Fall ist. Untersuchungen an Perylen-Oligo- bzw. Polymeren zeigten, dass sich die relativen Intensitäten der 0-0 und 0-1-Übergänge im Polymer umkehren,<sup>230</sup> wohingegen das Monomer die, durch das Franck-Condon-Prinzip geprägte, Intensitätsverteilung aufweist.<sup>230c</sup> Diese Veränderung tritt auf, da sich die optimale Überlappung der Wellenfunktionen der Grund- und angeregten Schwingungszustände verändert hat. Verursacht werden kann die Veränderung durch die Überlappung der  $\pi$ -Orbitale.<sup>230c</sup> Aufgrund dessen ist davon auszugehen, dass auch die QPPs ohne *tert*-Butylgruppen in Lösung über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen miteinander interagieren.



**Abbildung 3.67:** UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) der QPPs **176-181**. a) **176** (grün) und **177** (orange); b) **178** (blau) und **179** (rot); c) **180** (dunkelgelb) und **181** (lila) gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur; d) Strukturen der QPP-Verbindungen **176-181**.

Auch die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge mit Maxima bei  $\lambda_{\max} = 334$  und  $319$  nm bzw.  $\lambda_{\max} = 329$  und  $307$  nm für QPP **178** bzw. **179** erfahren eine bathochrome Verschiebung, was wahrscheinlich ebenfalls durch die Homokonjugation am Triptycenylen-Substituenten hervorgerufen wird. Mit  $\lambda_{\max} = 340$  und  $322$  nm bzw.  $\lambda_{\max} = 338$  und  $320$  nm liegen die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge der QPPs **180** bzw. **181** um weitere 4-8 nm bathochrom verschoben.

Die Fluoreszenzspektren der *tert*-Butyl-substituierten QPPs **176**, **178** und **180** besitzen Maxima bei  $\lambda_{\text{em}} = 436$ ,  $440$  und  $441$  nm und verglichen mit den unsubstituierten QPPs nur sehr gering ausgeprägte Schultern. Die stärker definierten Emissionsspektren der unsubstituierten QPPs **177**, **179** und **181** mit Maxima bei  $\lambda_{\text{em}} = 427$ ,  $431$  und  $436$  nm und Schultern bei  $\lambda_{\text{em}} = 445$ ,  $450$  und  $455$  nm zeigen eine hypsochrome Verschiebung gegenüber den *tert*-Butyl-substituierten Verbindungen auf. Begründet liegt das in den geringeren Stokes-Verschiebungen der unsubstituierten QPPs **177**, **179** und **181**, da durch die fehlenden Freiheitsgrade der *tert*-Butyl-Substituenten eine geringere Strukturveränderung vom Grund- in den angeregten Zustand stattfindet.<sup>231,232</sup>

Die optischen Bandlücken der Verbindungen wurden aus den Ursprüngen des ersten Absorptionssignales abgeschätzt und liegen bei allen QPPs, trotz der Verschiebungen der Absorptionsmaxima bei  $E_{\text{g(opt)}} = -2.8$  eV. Für das unsubstituierte QPP **177** ist eine genaue Bestimmung des Ursprungs schwer möglich, da dort aufgrund der niedrigen Löslichkeit in Chloroform ein durch Aggregationsbildung entstandenes Signal auftritt.

**Tabelle 3.16:** Optoelektronische und elektrochemische Daten der QPPs **176-181**.<sup>[a]</sup>

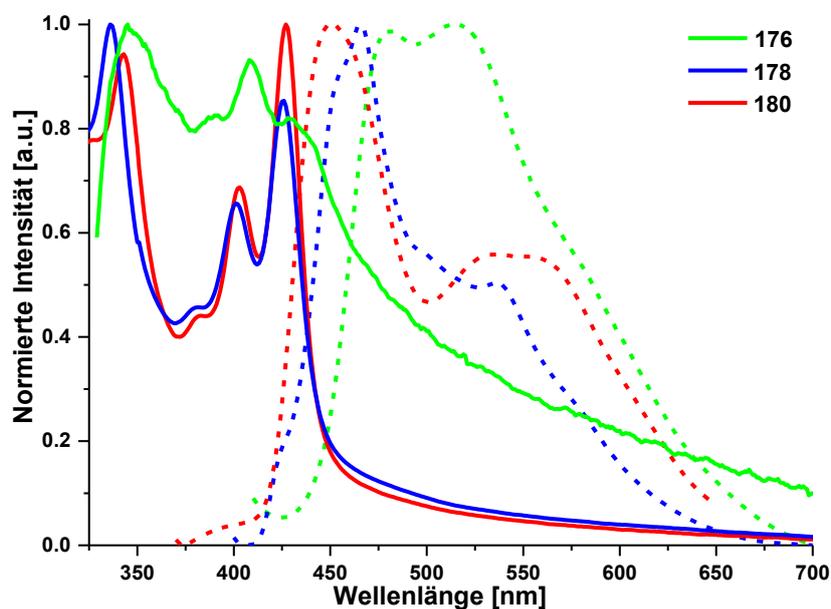
| Vbdg.      | $\lambda_{\text{abs}}^{[\text{a}],[\text{b}]} [\text{nm}]$<br>( $\epsilon [\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ ) | $\lambda_{\text{abs}}^{[\text{a}],[\text{c}]} [\text{nm}]$<br>( $\epsilon [\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ ) | $\lambda_{\text{em}}^{[\text{a}]} (\lambda_{\text{ex}})$<br>[nm] | $E_{\text{g(opt)}}^{[\text{d}]}$<br>[eV] | $E_{1/2}^{\text{red1}[\text{e}]}$<br>[V] | $E_{1/2}^{\text{red2}[\text{e}]}$<br>[V] | $E_{\text{LUMO}}^{[\text{e}]}$<br>[eV] | $E_{\text{HOMO}}^{[\text{e}]}$<br>[eV] |
|------------|---|---|--|--|--|--|--|--|
| <b>176</b> | 328 (82345)   | 416 (32103)   | 436 (318)  | 2.8                                      | -  | -  | -                                      | -                                      |
| <b>177</b> | 322 (29884)   | 414 (19640)   | 427 (312)  | -  | -  | -  | -                                      | -                                      |
| <b>178</b> | 334 (69754)   | 420 (47771)   | 440 (324)  | 2.8                                      | -1.8                                     | -2.1                                     | -3.3                                   | -6.1                                   |
| <b>179</b> | 329 (36721)   | 419 (44432)   | 431 (319)  | 2.8                                      | -  | -  | -                                      | -                                      |
| <b>180</b> | 340 (50081)   | 423 (40274)   | 441 (330)  | 2.8                                      | -2.0                                     | -2.2                                     | -3.2                                   | -6.0                                   |
| <b>181</b> | 338 (33212)   | 423 (45212)   | 436 (328)  | 2.8                                      | -  | -  | -                                      | -                                      |

[a] Gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur; [b] Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich; [c] Absorptionsmaximum im langwelligen Bereich; [d] Vom Absorptionsursprung abgeschätzt über  $E_{\text{g(opt)}} = \frac{1242}{\lambda_{\text{Urspr}}}$ ;

[e] Cyclovoltammogramme gemessen in *o*DCB mit *n*Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> als Elektrolyt bei Raumtemperatur und Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 100 mV/s).  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{red1}} + 4.8)$  eV;  $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{gap}}$ ; n. b.: nicht bestimmt.

Aufgrund der geringen Löslichkeit eignen sich nur die *tert*-Butyl-substituierten QPPs **178** und **180** zur Herstellung von Dünnschichtfilmen durch Rotationsbeschichtung. Ein Dünnschichtfilm von QPP **176** wurde dagegen durch Tropfenverteilung mit anschließendem Abdampfen bei Raumtemperatur präpariert. Die Absorptionsspektren der QPPs **178** und **180** zeigen wie schon die Spektren, die aus ihren Chloroformlösungen erhalten wurden, gut aufgelöste Signale mit  $\lambda_{\text{max}} = 426, 401$  und  $382$  nm für QPP **178** bzw.  $\lambda_{\text{max}} = 427, 403$  und  $383$  nm für QPP **180** (Abbildung 3.68). Die Absorptionsspektren enthalten jedoch auch ein sehr breites Signal, das in Lösung nur bei QPP **177** zu erkennen war. Diese Signale sind wahrscheinlich ebenfalls auf die Bildung von Aggregaten zurück zu führen.<sup>232</sup> Am stärksten ausgeprägt ist die Aggregation bei QPP **176**, dessen Intensität im Bereich der anderen Signale liegt, die bei  $\lambda_{\text{max}} = 428, 408$  und  $389$  nm lokalisiert sind.

Die Aggregation spiegelt sich auch in den Fluoreszenzspektren der drei QPPs **176**, **178** und **180** wider. Wie schon bei den TQPPs **122** und **128** zu beobachten ist, bildet sich jeweils ein bathochrom-verschobenes neues breites Signal. Die Maxima der Emission liegen bei  $\lambda_{\text{em}} = 481, 465$  und  $450$  nm für **176**, **178** und **180**. Wie schon im Absorptionsspektrum zu erkennen, besitzt auch die Emission von QPP **176** das intensivste Signal, das durch die Excimerbildung verursacht wird mit einem Maximum bei  $\lambda_{\text{em}} = 515$  nm.



**Abbildung 3.68:** UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) der Dünnschichtfilme der *tert*-Butyl-substituierten QPPs **176** (grün,  $\lambda_{\text{ex}} = 410$  nm), **178** (blau,  $\lambda_{\text{ex}} = 426$  nm) und **180** (rot,  $\lambda_{\text{ex}} = 427$  nm).

### 3.4.5 Löslichkeitsverhalten der QPPs 176-181

Da das Packungsvermögen neben der Polarität eines Moleküls einen großen Einfluss auf die Löslichkeit der Verbindung hat, wurden von den sechs QPPs **176-181** die Löslichkeiten in Chloroform und Toluol bestimmt (Abbildung 3.69). Aufgrund der höheren Polarität ist die Löslichkeit aller sechs Verbindungen in Chloroform höher als in Toluol. Die *tert*-Butyl substituierten Derivate zeigen zudem eine höhere Löslichkeit als ihre unsubstituierten Strukturanaloga. Die höchste Löslichkeit bietet das *tert*-Butyl substituierte QPP **178** mit einer Triptycenylen-Gruppe (16 mg mL<sup>-1</sup> in Chloroform), was vermutlich an dem größeren Dipolmoment, kombiniert mit der geringeren Wahrscheinlichkeit eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung in Chloroform einzugehen, liegt. Verdeutlicht wird dies auch durch die Kristallstruktur, der aus Chloroform gezüchteten Kristalle, die nur eine schwache  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung aufzeigt.

Die Verbindungen, die ebenfalls eine hohe Löslichkeit aufweisen, sind die zweifach Triptycenylen-substituierten QPPs **180** und **181** mit 10 und 1.0 mg mL in Chloroform, da eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der großen  $\pi$ -Ebenen wahrscheinlich zu großen Teilen unterdrückt wird.

Die beiden planaren QPPs **176** und **177** besitzen eine sehr niedrige Löslichkeit von 0.5 und < 0.1 mg mL in Chloroform, da sie weder ein ausgeprägtes Dipolmoment noch einen sterisch anspruchsvollen Substituenten haben, der eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung verhindert.

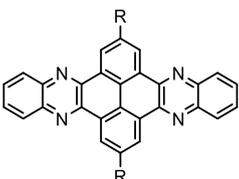
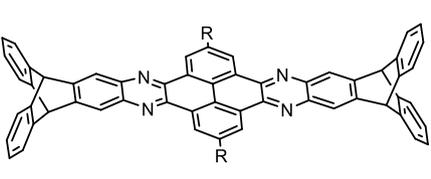
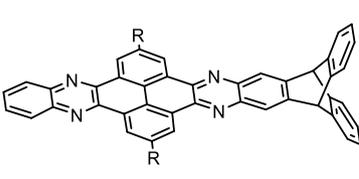
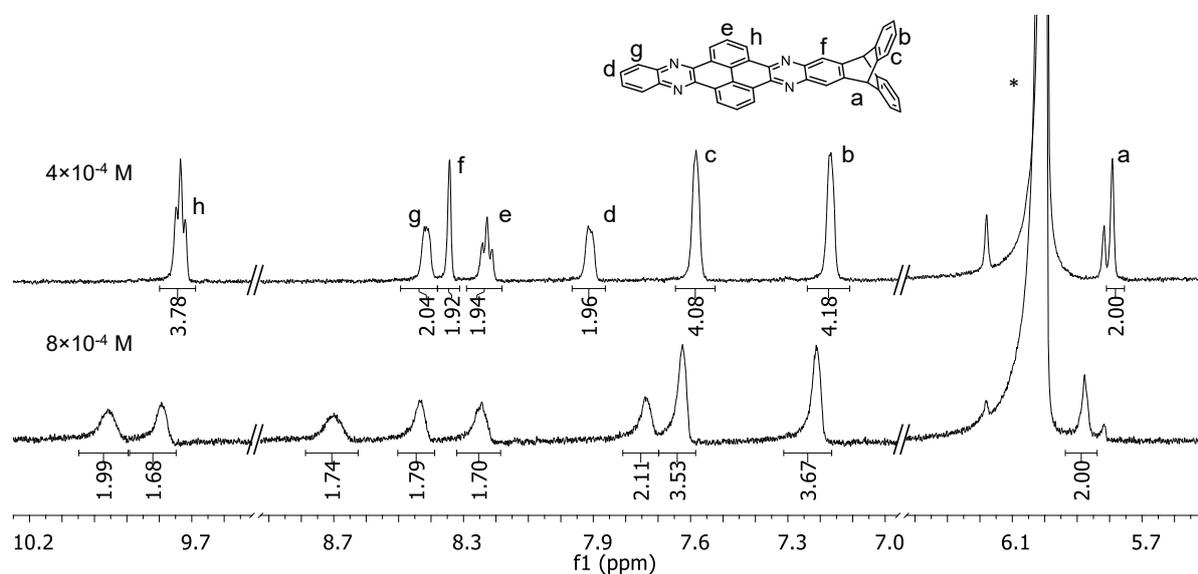
|             |  | Löslichkeit [mg mL <sup>-1</sup> ]  |                               |   |                               |   |                               |
|-------------|--|---|-------------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
|             |  | →   |                               |   |                               |   |                               |
|             |  |  |                               |  |                               |  |                               |
|             |  | <b>177</b> R=H  | <b>176</b> R= <i>tert</i> -bu | <b>181</b> R=H  | <b>180</b> R= <i>tert</i> -bu | <b>179</b> R=H  | <b>178</b> R= <i>tert</i> -bu |
| Chloroform: |  | < 0.1   | 0.5                           | 1.0   | 10                            | 0.2   | 16                            |
| Toluol:     |  | < 0.1   | 0.3                           | 0.4   | 0.7                           | < 0.1   | 1.4                           |

Abbildung 3.69: Löslichkeiten der QPPs **176-181** in Chloroform und Toluol.

Dennoch ist die Löslichkeit von QPP **176** mit 0.5 mg mL<sup>-1</sup> in Chloroform höher als die des einfach Triptycenylen substituierten QPPs **179** mit 0.2 mg mL<sup>-1</sup>. Trotz des größeren Dipolmomentes (1.28 D) in Verbindung **179** gegenüber **176** verhindert die signifikante  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung, dass mehr in Lösung geht. Durch die Aufnahme zweier <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von QPP **179** bei einer Konzentration von 4×10<sup>-4</sup> M und 8×10<sup>-4</sup> M sollte verdeutlicht werden, dass auch schon in Lösung eine verstärkte  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung auftritt (Abbildung 3.70). Durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verändert sich die Ab-

schirmung der Protonen, was eine Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zur Folge hat.<sup>233</sup> Die Protonen des Brückenkopfs (a) erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.79$  ppm als Singulett und in konzentrierter Lösung bei 5.88 ppm. Aufgrund der schlechten Auflösung erscheinen die Signale der Protonen der unsubstituierten Phenylringe des Triptycens bei  $\delta = 7.20$ -7.16 ppm (b) und 7.62-7.54 ppm (c) als Multipletts. Die dazugehörigen Signale, gemessen bei der doppelten Konzentration, zeigen nur eine geringe Tieffeldverschiebung und liegen bei  $\delta = 7.24$ -7.20 ppm (b) und 7.65-7.60 ppm (c). Eine 100%ige Zuordnung der restlichen Signale im konzentrierteren Spektrum (Abbildung 3.70, unten) ist aufgrund des fehlenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums, wegen der niedrigen Löslichkeit und der schlechten Auflösung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, nicht möglich. Das Signal der Protonen am substituierten Triptycenarm (f) besitzt mit  $\delta = 8.32$  ppm eine ähnliche chemische Verschiebung wie die Protonen in Nachbarschaft zur zweiten Pyrazineinheit (g) mit  $\delta = 9.37$ -8.35 ppm.



**Abbildung 3.70:** Ausschnitte zweier  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{TCE-}d_2$  (500 MHz, RT) von QPP 179 bei unterschiedlichen Konzentrationen. oben)  $4 \times 10^{-4}$  M; unten)  $8 \times 10^{-4}$  M. \* markiert restliches TCE. Hinweis: Eine exakte Zuordnung aller Signale aus dem unteren Spektrum ist aufgrund der schlechten Auflösung und dem nicht messbaren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (geringe Löslichkeit) nicht möglich.

Die mit den Kernen (g) koppelnden Protonen (d) erfahren eine geringere Tieffeldverschiebung, da sie sich nicht direkt neben der elektronenziehenden Pyrazineinheit befinden und besitzen eine chemische Verschiebung von  $\delta = 7.85$ -7.79 ppm. Das Signal der Protonen am Pyren (e) bei  $\delta = 8.20$  ppm wird durch die  $^3J$ -Kopplung mit den benachbarten Kernen zu einem Triplett ( $^3J = 6.7$  Hz) aufgespalten, die wiederum als sich überlagernde Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 9.70$  ppm erscheinen. Alle Signale, mit einer Ausnahme, erfahren eine Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der konzentrierteren Lösung. Aggregation durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung führt jedoch zu einer Abschirmung der Protonen und damit zu einer Hochfeldverschiebung der

aromatischen Signale.<sup>140a,233</sup> Somit bleibt unklar auf welche intermolekularen Wechselwirkungen die Veränderungen der chemischen Verschiebungen zurückzuführen sind.

### 3.4.6 Zusammenfassung

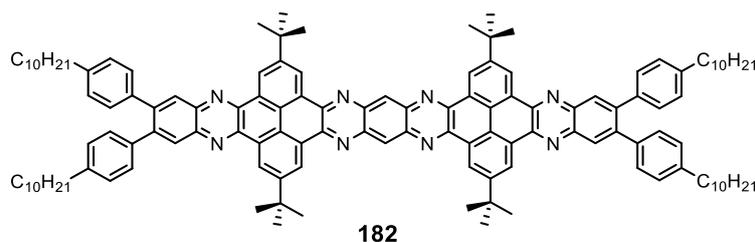
Inspiziert durch das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv aus der Kristallstruktur von TQPP **122** wurde in diesem Abschnitt das Packungsverhalten, insbesondere die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung von Triptycenylen substituierten QPPs, eingehender analysiert. Es wurden sechs QPPs **176-181** mit keiner, einer oder zwei Triptycenylen-Endgruppen jeweils mit und ohne *tert*-Butyl-Substituenten synthetisiert. Die Kristallstrukturen der QPPs mit keiner oder einer Triptycenylen-Endgruppe **176-179** dienten zur genaueren Untersuchung des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs. Durch XSAPT Methoden, die von M. V. Bohnwagner auf Grundlage der Kristallstrukturdaten durchgeführt wurden, konnten die einzelnen Energiebeiträge des Packungsmotivs berechnet werden. Die Rechnung bestätigt, dass die *tert*-Butyl-Substituenten, wenn sie wie im Falle der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von QPP **178** ekliptisch angeordnet sind, einen ähnlich großen Dispersionsenergiebeitrag zum Packungsmotiv liefern wie die Triptycenylen-Endgruppe. Weitere Informationen zum Packungsverhalten im Festkörper lieferten spektroskopische Untersuchungen der Dünnschichten von QPP **176**, **178** und **180**. Selbst bei QPP **180** war bei der Emissionsmessung die Bildung von Excimeren zu erkennen. Die Löslichkeiten der QPPs wurden bestimmt, da auch hier ihr Packungsverhalten eine große Rolle spielt. Die schlechte Löslichkeit von QPP **179** wird wahrscheinlich durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verursacht, was durch konzentrationsabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegt werden sollte. Jedoch konnte die Veränderung der chemischen Verschiebungen nicht auf intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die zweifach Triptycenylen-substituierten QPPs **180** und **181** besitzen in ihren Kristallstrukturen keine starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, wodurch wahrscheinlich auch ihre Löslichkeit erhöht ist. Die Erhöhung der Löslichkeit durch Einführung der Triptycenylen-Endgruppen wird im folgenden Kapitel auch für längere  $\pi$ -Systeme genutzt.

## 3.5 Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate mit erweitertem $\pi$ -System

### 3.5.1 Einleitende Bemerkungen

Die Idee Triptycenen-Moleküle als Substituenten zur Löslichkeitsvermittlung einzusetzen wurde bereits 1998 von Swager und Mitarbeitern veröffentlicht.<sup>134a</sup> Zuvor unlösliche konjugierte Polymere konnten, durch die Verwendung von Iptycenen als Reste, in konventionellen organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Größere aromatische Systeme ringen ebenfalls mit dem Problem der niedrigen Löslichkeit, die durch intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Durch die Einführung von langen Alkylketten<sup>234</sup> oder sterisch anspruchsvollen TIPS-Substituenten wird dem entgegengewirkt. Die Arbeiten mit den TQPPs zeigten, dass Triptycenylen-Endgruppen einen größeren Effekt auf die Löslichkeit haben können als z. B. die Hexyl-Substituenten. Eine höhere Löslichkeit von Molekülen mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen ist besonders in der organischen Elektronik gefragt, da dadurch die Prozessierbarkeit, um Bauteile herzustellen, erheblich vereinfacht wird.

Die aromatischen Systeme, anhand derer in dieser Arbeit bisher die meiste Erfahrung gesammelt wurde, sind die PFP-Strukturen. Ihr Vorteil ist die hohe Stabilität, die durch die Kreuzkonjugation der Pyrenuntereinheiten hervorgerufen wird.<sup>235</sup> Wang und Mitarbeiter publizierten 2008 PFP-Strukturen,<sup>140a</sup> die von sechs über elf bis hin zu 16 geradlinig fusionierte aromatische Ringe enthalten. Deren Löslichkeit wurde durch *tert*-Butylgruppen an den Pyrenuntereinheiten sowie *p*-Decoxyphenyl-Substituenten an den Enden der PFP-Struktur **182** herbeigeführt (Abbildung 3.71).

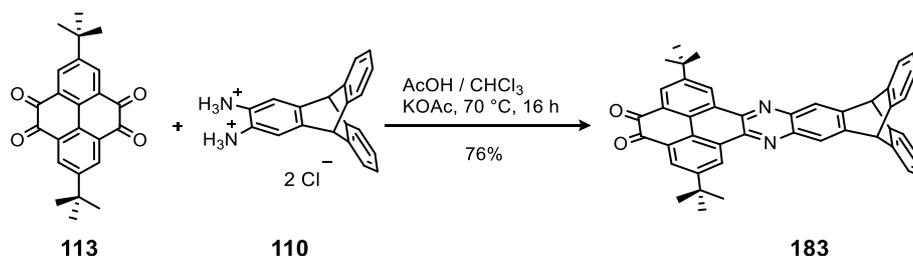


**Abbildung 3.71:** Eine von Wang und Mitarbeitern synthetisierte PFP-Struktur **182** mit elf geradlinig anellierten aromatischen Ringen.<sup>140a</sup>

In dieser Arbeit wurde anhand verschiedener Strukturen, wie dem TQPP **128**, der Dendrimer-Verbindung **147** sowie an den QPPs **178** und **180** eine außerordentlich hohe Löslichkeit beobachtet. Die Gemeinsamkeit, die diese Strukturen aufweisen, sind die Triptycenylen-Endgruppen. Die Strukturanaloga, die nur Phenylen-Substituenten stattdessen besitzen, zeigen eine ungleich verminderte Löslichkeit. Aufgrund dieser Vorkenntnisse sollte das Konzept der Löslichkeitserhöhung durch Einführung von Triptycenylen-Endgruppen auf die PFP-Strukturen übertragen werden.

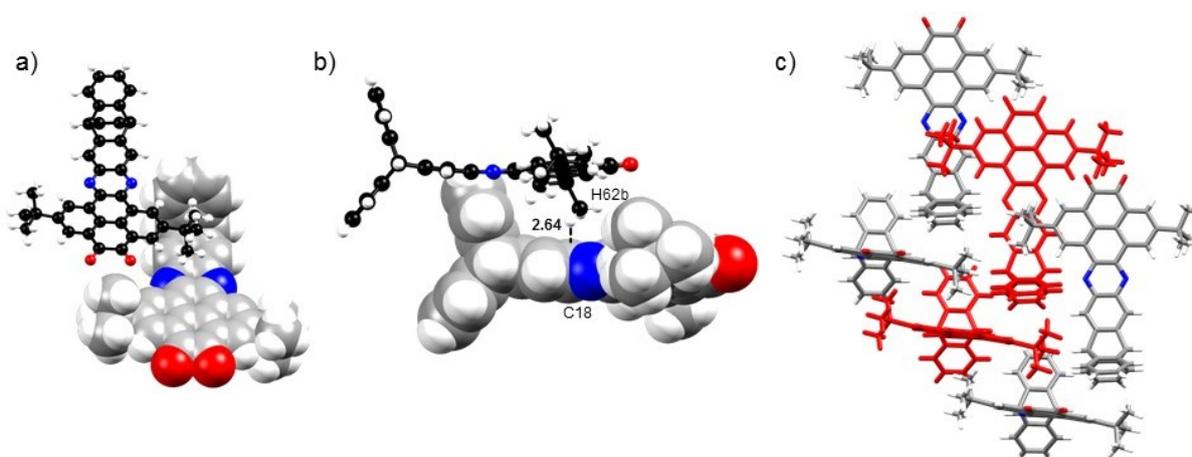
### 3.5.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der Vorstufe **183** wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie die von Chinon **175**. Um die Entstehung des zweifach Triptycenylen-substituierten QPPs **180** zu unterdrücken, wurde ein Überschuss von 1.5 Äqu. von Tetraketon **113** eingesetzt (Schema 3.18). Das restliche Tetraketon kann durch Erhitzen und heißem Abfiltrieren der Suspension des Rohproduktes wiedergewonnen werden. Das Chinon **183** erhielt man in Ausbeuten von 76% und konnte durch  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden.



**Schema 3.18:** Synthese der Chinon-Vorstufe **183** über eine Kondensationsreaktion.

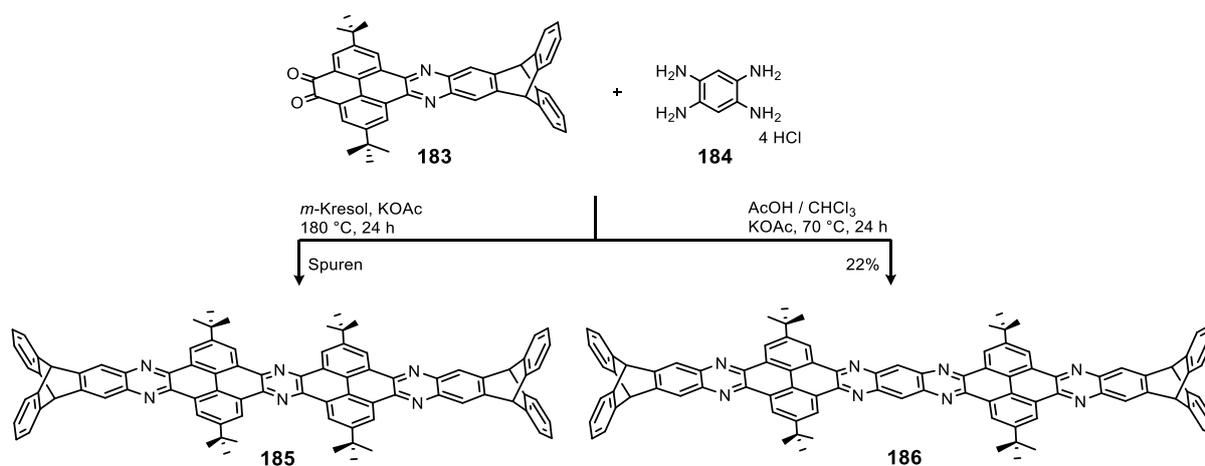
Ein zusätzlicher Strukturbeweis konnte auch durch die Kristallisation der Verbindung **183** aus Chloroform erbracht werden. In der asymmetrischen Einheit wurde ein Molekül **183** und zwei Chloroform-Moleküle gefunden. Die vorwiegend auftretende Wechselwirkung ist eine CH- $\pi$ -Interaktion zwischen den *tert*-Butyl-Substituenten und der  $\pi$ -Ebene der Pyrazin-Untereinheit mit einem kürzesten gemessenen Abstand von 2.64 Å (Abbildung 3.72a/b). Diese Wechselwirkung führt zu einer leiterartigen Anordnung der Moleküle (Abbildung 3.72c). Die dreidimensionale Struktur bildet sich aus, indem die andere Seite der *tert*-Butyl-Gruppen mit den unsubstituierten Phenylringen des Triptycens, eines benachbarten Moleküls wechselwirkt, dessen erweitertes  $\pi$ -System senkrecht verläuft.



**Abbildung 3.72:** Kristallstruktur der Chinon-Vorstufe **183**. a) CH- $\pi$ -Wechselwirkungsmotiv als Kalotten- und Kugelstabmodell mit Sicht entlang einer nicht definierten kristallographischen Achse; b) CH- $\pi$ -Wechselwirkungsmotiv mit Sicht vertikal zur Fläche; c) Packungsmotiv dargestellt als Stabmodell mit in Rot hervorgehobenen Molekülen zur besseren Übersicht. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau; O: rot.

Ausgehend von der Vorstufe **183** sollte über eine vierfache Kondensationsreaktion mit dem Tetraaminobenzol, das in situ aus dem Tetraammoniumsalz **184** hergestellt wird, das Produkt **186** synthetisiert werden (Schema 3.19). Da Derivate der Zielverbindung, wie PFP **182**, schon auf einem ähnlichen Syntheseweg hergestellt wurden,<sup>140a</sup> sollten zunächst die literaturbekannten Reaktionsbedingungen adaptiert werden (Schema 3.19, linke Seite). Nach der Aufarbeitung und Durchführung der massenspektrometrischen Analyse wurden jedoch nur Spuren des PFPs **185** detektiert. Durch die sehr hohe Temperatur von 180 °C haben sich vermutlich zunächst gebildete Kondensationsprodukte, wie PFP **186** oder seine Vorstufen, zersetzt. Amine unter den Zersetzungsprodukten können erneut mit dem Edukt **183** reagieren, um Molekül **185** zu bilden. Bereits bekannt ist, dass die Einwirkung von starker Hitze (280 °C) auf das 4,5-Diaminopyren zur Zersetzung und anschließender Kondensation zu einem Diphenanthrophenazin führt.<sup>236</sup>

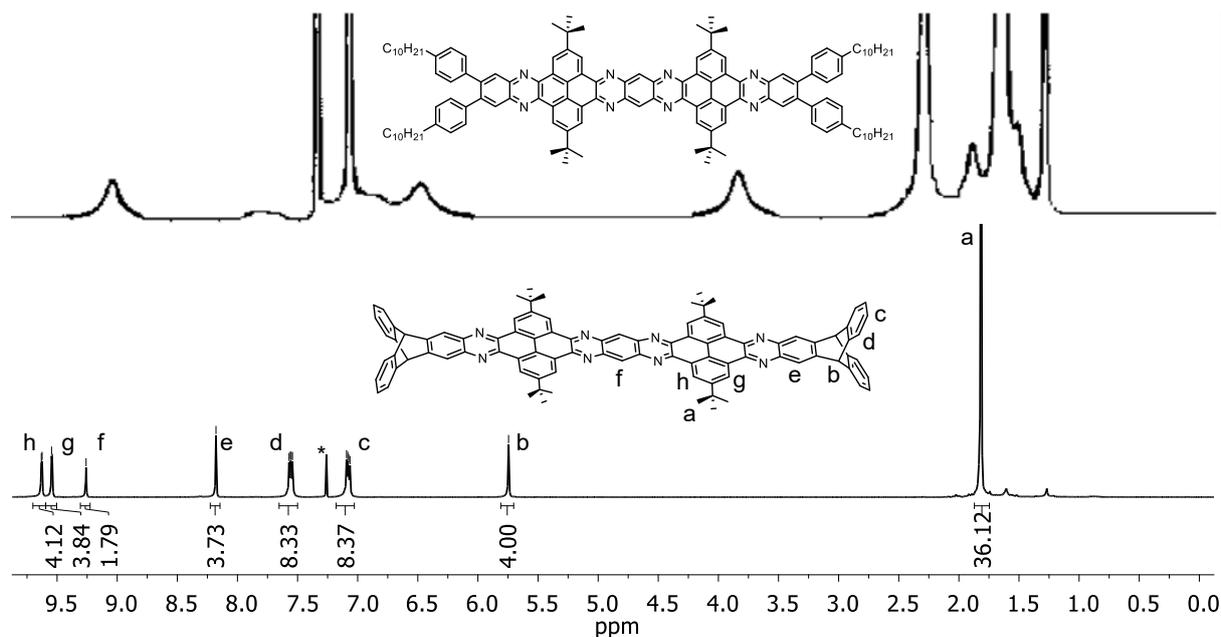
Mildere Reaktionsbedingungen, d. h. bei einer geringeren Temperatur von 70 °C in Chloroform und Eisessig führen jedoch zur Ausbildung des gewünschten Produktes **186** in einer Ausbeute von 22%. Die Struktur konnte anschließend vollständig durch NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden.



**Schema 3.19:** Synthese eines PFPs mit erweitertem  $\pi$ -System **186**.

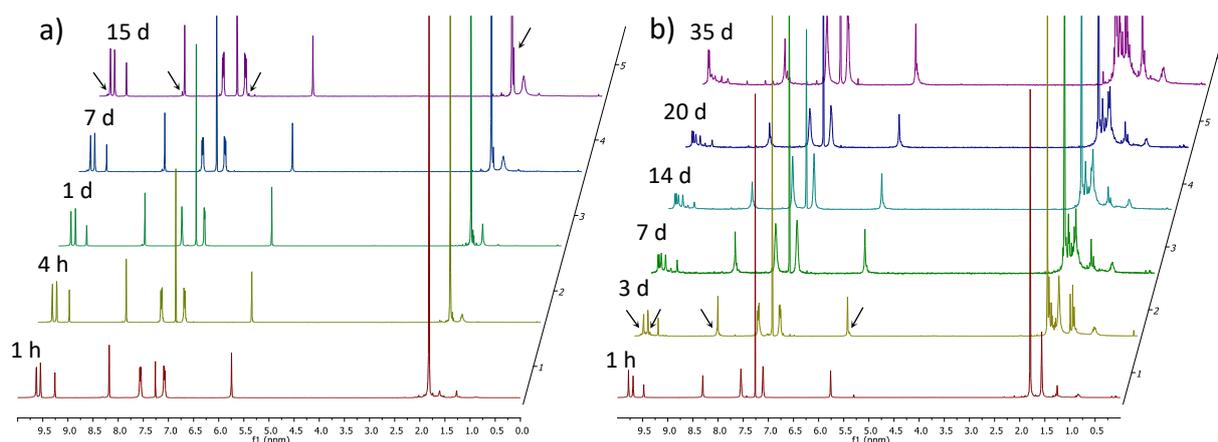
Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des neu synthetisierten PFPs **186** mit dem von Wang und Mitarbeitern hergestellten PFP **182** verdeutlicht,<sup>140a</sup> wie stark der Einfluss der Triptycylen-Endgruppen auf die Löslichkeit des Moleküls ist (Abbildung 3.73). Das Spektrum von PFP **182** wurde bei 120 °C in *o*DCB aufgenommen und weist dennoch einen hohen Grad an  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung auf, was durch die breiten undefinierten Signale belegt wird. PFP **186** hingegen zeigt selbst bei hoher Konzentration (6 mg mL<sup>-1</sup>) und einer Messung bei Raumtemperatur noch klar definierte Signale mit einer guten Auflösung. Die Protonen der *tert*-Butylgruppen (a) erscheinen als scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1.80$  ppm. Aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls **186** erhält man auch nur ein Singulett bei  $\delta = 5.75$  ppm für die Brückenkopfprotonen (b) mit einem

Integral von 4. Weiter tieffeldverschoben bei  $\delta = 7.10$  und  $7.54$  ppm sind die Protonen der unsubstituierten Triptycenarme als Dublett vom Dublett zu finden mit Kopplungskonstanten von  ${}^3J = 5.5$  Hz und  ${}^4J = 3.1$  Hz. Das Proton (e) am Triptycenarm, an dem sich der Pyrazinring befindet, erscheint als Singulett bei  $\delta = 8.28$  ppm. Ein weiteres Singulett kann bei  $\delta = 9.42$  ppm ausgemacht werden, was aufgrund des Integralwerts von zwei den Protonen (f) im Zentrum des Moleküls zugewiesen werden kann. Die Protonen (g, h) der Pyrenuntereinheiten koppeln ( ${}^4J = 2.0$  Hz) untereinander und ergeben damit zwei Dubletts bei  $\delta = 9.67$  und  $9.76$  ppm.



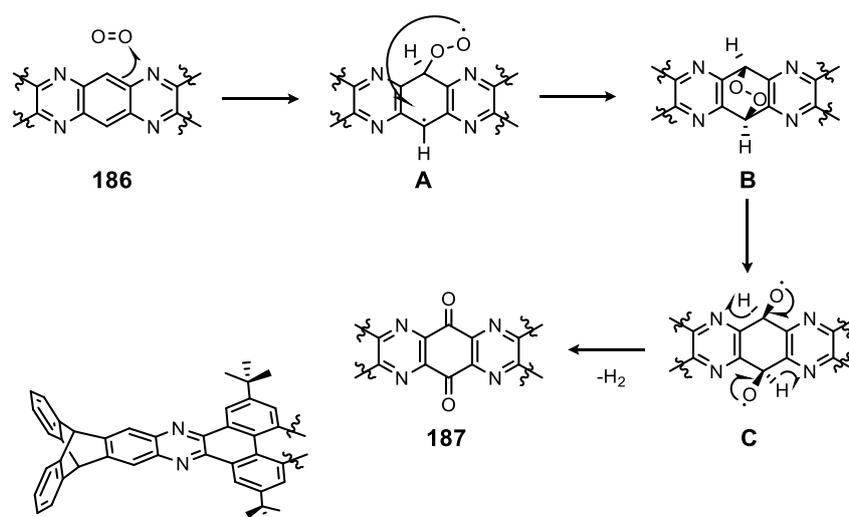
**Abbildung 3.73:** Vergleich zweier  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren. oben)  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PFP **182** gemessen in  $o\text{DCB-}d_4$  bei  $120$  °C. Abbildung des Spektrums mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 140a. unten)  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PFP **186** gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur. \* markiert restliches Chloroform.

Für die von Stille und Mitarbeitern hergestellten unlöslichen PFP-Leiterpolymere wurde beschrieben, dass sie bis zu einer Temperatur von  $500$  °C an Luft stabil seien.<sup>221b</sup> Interessanterweise konnte angesichts der hohen Löslichkeit des diskreten PFPs **186** festgestellt werden, dass bei Lagerung auf der Werkbank in Chloroform bereits nach drei Tagen eine Zersetzung beobachtet werden kann (Abbildung 3.74b). Die zeitabhängige Aufnahme von  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigt, dass nach ungefähr einem Monat die Signale des ursprünglichen PFPs **186** nicht mehr zu erkennen sind und ein Hauptzersetzungprodukt entstanden ist. Die Lagerung einer zweiten Probe von PFP **186** in Chloroform unter Lichtausschluss zeigt, dass eine Lichtquelle essenziell für die Zersetzung von PFP **186** ist (Abbildung 3.74a). Eine weitere Probe, die über vier Monate als Feststoff den Lichtquellen im Labor ausgesetzt war, erwies sich jedoch als stabil. Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach 35 Tagen (Abbildung 3.74b) zeigt auch, dass das Signal der Protonen im Molekülzentrum verschwunden ist. Durch HPLC konnte das entstandene Zersetzungprodukt isoliert und durch Massenspektrometrie,  ${}^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.



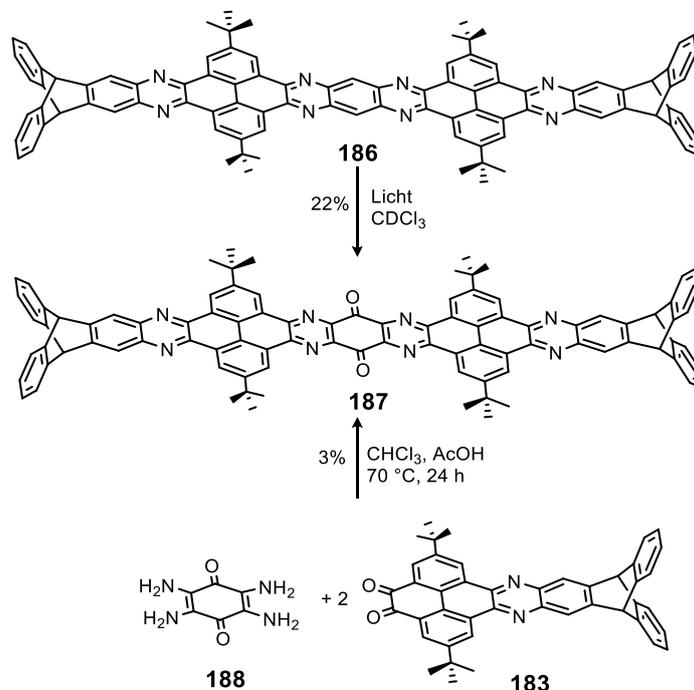
**Abbildung 3.74:** Zeitabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **186** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur a) für eine Probe die in  $\text{CDCl}_3$  Lösung geschützt vor Licht gelagert wurde nach 1) einer Stunde; 2) vier Stunden; 3) einem Tag; 4) sieben Tagen und 5) 15 Tagen. b) für eine Probe die in  $\text{CDCl}_3$  Lösung Licht ausgesetzt war nach 1) einer Stunde; 2) drei Tagen; 3) sieben Tagen; 4) 14 Tagen; 5) 20 Tagen und 6) 35 Tagen.

Da das Massenspektrum des isolierten Zersetzungsproduktes ein Basissignal mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 1341.55 enthielt, was 30 Einheiten mehr sind als das ursprüngliche PFP **186** mit  $m/z = 1311.60$ , liegt die Vermutung einer Substitution zweier Protonen durch Sauerstoff nahe. Für Pentacen-<sup>237</sup> oder auch Nonacenderivate<sup>238</sup> ist bereits bekannt, dass sie unter Lichteinfluss mit Singulett-Sauerstoff zu ihren Endoperoxidverbindungen reagieren. Zudem wurde von einem 6,13-(decythio)-substituierten Pentacen die Bildung des *para*-Chinons unter Abspaltung der Alkylthio-Substituenten beobachtet.<sup>239</sup> Ein möglicher biradikalisch ablaufender Mechanismus der Oxidation ist in Schema 3.20 abgebildet.<sup>240</sup> Hierbei reagiert der Singulett-Sauerstoff mit PFP **186** unter Bildung des Biradikals **A**. Dieses reagiert anschließend zum Endoperoxid **B**, welches sich danach zu Biradikal **C** öffnet. Unter Abspaltung von Wasserstoff würde dann PFP **187** entstehen. Elektronenspinresonanz-Untersuchungen könnten weitere Hinweise liefern, ob der Mechanismus plausibel ist.



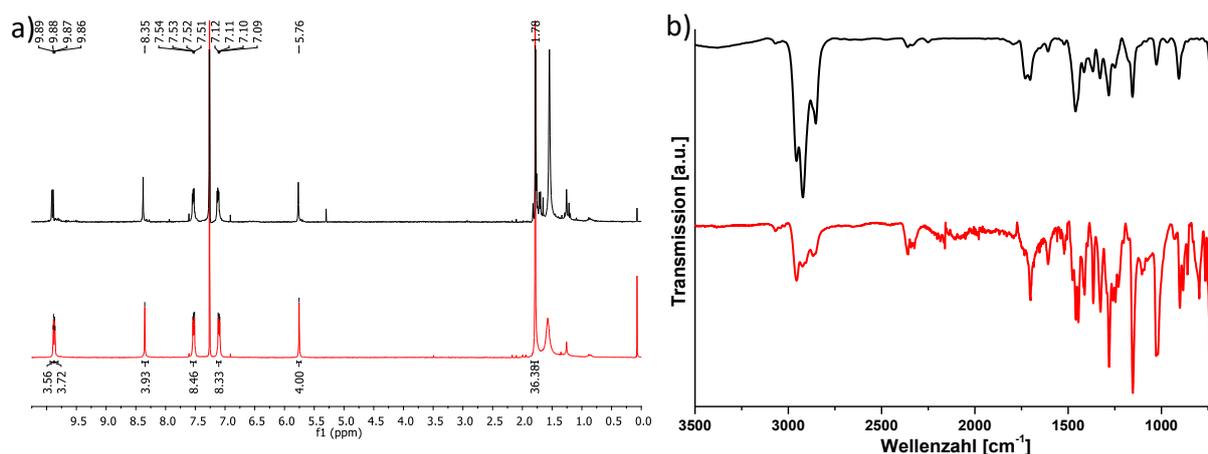
**Schema 3.20:** Vorgeschlagener Mechanismus der Oxidation von PFP **186**.

Das IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes besitzt eine Schwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 1703 \text{ cm}^{-1}$ , was ebenfalls auf die Ketofunktionen eines *para*-Chinons hinweist. Um die Bildung eines Endoperoxids als Zersetzungsprodukt auszuschließen, wurde eine Referenzsubstanz des vermuteten *para*-Chinons **187** synthetisiert (Schema 3.21).



**Schema 3.21:** Synthese der Referenzsubstanz zum vermuteten Zersetzungsprodukt **187**.

Nach der Synthese des literaturbekannten Tetraaminochinons **188** wurde es in einer Kondensationsreaktion mit Chinon **183** umgesetzt und die Charakterisierungsergebnisse des Produktes mit denen des Zersetzungsproduktes verglichen. Beide Produkte besitzen im Massenspektrum ein Basis-signal mit dem gleichen  $m/z$ -Verhältnis. Zudem kann die Identität auch durch den Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren der Referenzsubstanz (rot) mit denen des Zersetzungsprodukts (schwarz) bestätigt werden (Abbildung 3.75). Neben den gleichen chemischen Verschiebungen, die beide  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufzeigen, entsprechen auch die Integrale der Protonensignale der erwarteten Verbindung **187** (Abbildung 3.75a). Des Weiteren stimmen die Wellenzahlen der Schwingungsbanden beider IR-Spektren überein.



**Abbildung 3.75:** Analytischer Vergleich des Zersetzungsproduktes (schwarz) und der Referenzsubstanz (rot) **187**. a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (301 MHz, RT) in  $\text{CDCl}_3$  des isolierten Zersetzungsproduktes und der Referenzsubstanz; b) IR-Spektren des Zersetzungsproduktes und der Referenzsubstanz.

Eine zusätzliche Bestätigung brachte der Vergleich der UV/Vis-Spektren beider Proben, die sich ebenfalls nicht voneinander unterscheiden. Im Folgenden wird dieses Spektrum von Chinon **187** sowie die optoelektronischen Eigenschaften von PFP **186** näher beschrieben.

### 3.5.3 Optoelektronische Eigenschaften des Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivats mit erweitertem $\pi$ -System

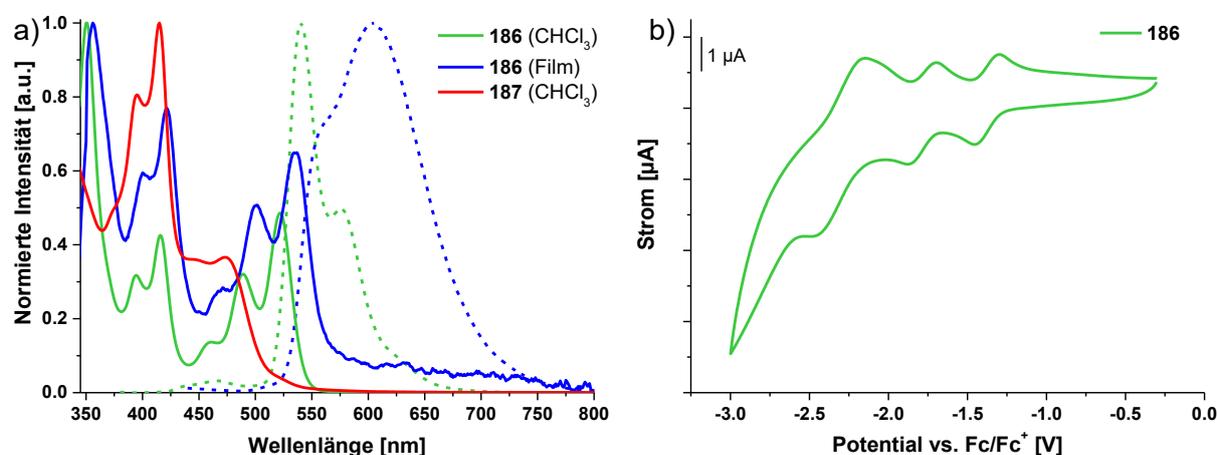
Das in Chloroform aufgenommene Absorptionsspektrum von PFP **186** offenbart gut strukturierte Signale mit Banden bei  $\lambda_{\text{max}} = 522, 489$  und  $461$  nm, die den 0-0, 0-1 und 0-2 Übergängen zugeordnet werden können (Abbildung 3.76a). Im Bereich der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge sind drei weitere Maxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 416, 394$  und  $351$  nm zu finden. Trotz des langen  $\pi$ -Systems sind im Absorptionsspektrum von PFP **186** keine Signale zu finden, deren Extinktionskoeffizienten sich ändern und damit auf eine Aggregation in Lösung hindeuten würden. Selbst das Absorptionsspektrum des Dünnschichtfilms besitzt noch die gleiche, hochaufgelöste Struktur wie das Spektrum der Chloroform-Lösung. Aufgrund der höheren Packungsdichte im Film, ist eine bathochrome Verschiebung der Maxima gegenüber derer aus dem Spektrum der Lösung zu beobachten.<sup>193</sup> Sie liegt zwischen 9 und 15 nm im langen und 5 nm im kurzen Wellenlängenbereich.

Mit einer sehr geringen Stokes-Verschiebung von 18 nm weist das Emissionsspektrum von PFP **186** zwei Maxima bei  $\lambda_{\text{em}} = 540$  und  $576$  nm und eine Schulter bei  $\lambda_{\text{em}} = 623$  nm auf. Im Dünnschichtfilm lassen sich zwei Signale bei  $\lambda_{\text{em}} = 559$  und  $605$  nm messen, wobei das breite Signal bei längeren Wellenlängen wahrscheinlich durch die Ausbildung von Excimeren entsteht.

Dass im langwelligeren Bereich des Absorptionsspektrums des Zersetzungsproduktes **187** keine Signale auftauchen, liegt an der Unterbrechung der Konjugation des  $\pi$ -Systems durch die *para*-Chinonfunktionen (Abbildung 3.76a). Das Spektrum besitzt drei Maxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 473, 415$  und

395 nm, wobei das erste den  $n-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden kann. Wie schon für die Hexaketo-Verbindung **114** bemerkt wurde, tragen die *ortho*-Chinongruppen zur Auslöschung der Fluoreszenz bei, was auch bei der *para*-Chinon Verbindung **187** beobachtet werden kann, da keine Emission messbar ist.

Die hohe Löslichkeit macht es, trotz des hohen Molekulargewichts, möglich, ein Cyclovoltammogramm der Verbindung **186** in *o*DCB aufzunehmen. Das Diagramm zeigt drei deutliche, wenn auch schwach ausgeprägte, reversible Reduktionswellen bei  $E_{1/2}^{red} = -1.4, -1.8$  und  $-2.3$  V. Eine elektrochemische Oxidation kann auch bei dieser Verbindung nicht festgestellt werden. Das aus dem Cyclovoltammogramm geschätzte Energielevel des LUMOs liegt bei  $E_{LUMO} = -3.7$  eV und das, des über die optische Bandlücke bestimmten HOMOs, bei  $E_{HOMO} = -6.0$  eV.

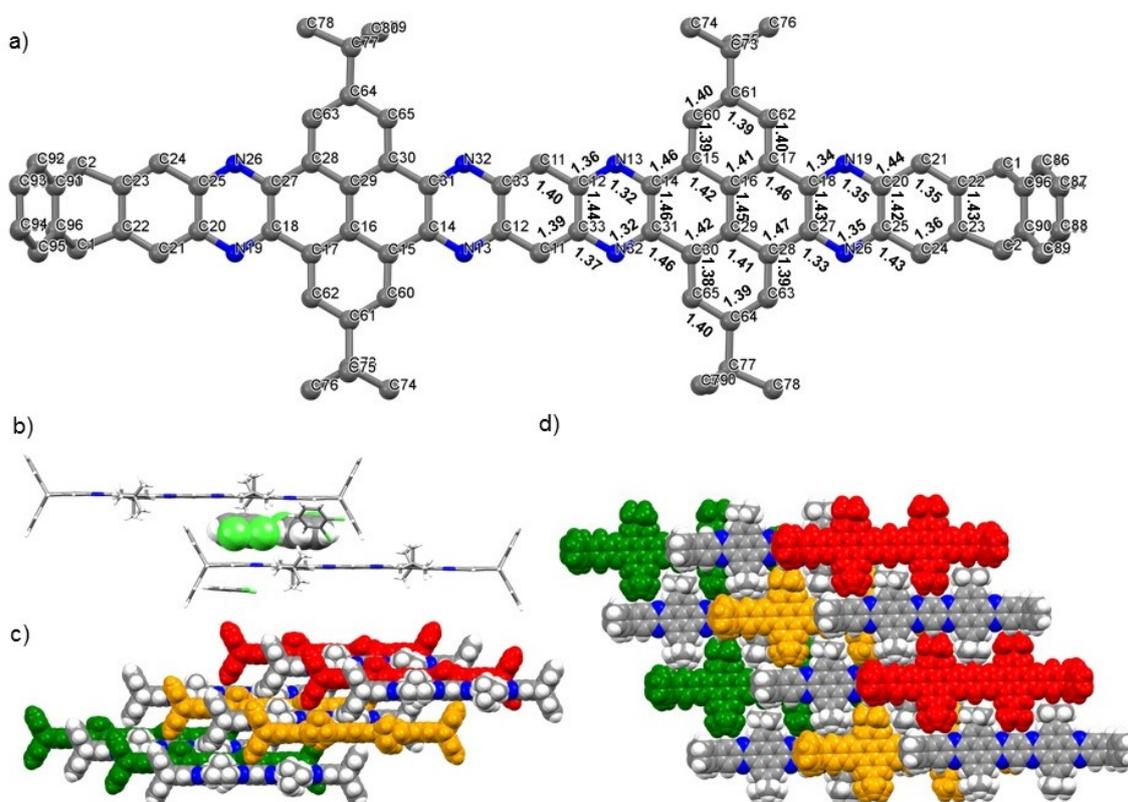


**Abbildung 3.76:** a) UV/Vis Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt,  $\lambda_{ex} = 479$  bzw.  $420$  nm) der PFP Verbindungen **186** in Chloroform (grün) und im Dünnsfilm (blau) sowie des Chinons **187** (rot) gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur; b) Cyclovoltammogramm von PFP **186** gemessen bei Raumtemperatur in *o*DCB mit  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Elektrolyt und Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interne Referenz (Scangeschwindigkeit:  $200$  mV/s).

Von besonderem Interesse ist es, von diesem System zu erfahren, wie sich das Molekül mit den zwei Triptycenylen-Endgruppen, die normalerweise einer  $\pi-\pi$ -Wechselwirkung entgegenwirken, trotz der stark ausgedehnten  $\pi$ -Ebene verhält. Da bis dahin noch keine Röntgenkristallstrukturen eines Moleküls mit elf linear anellierten aromatischen Ringen, weder mit noch ohne Triptycenylen-Endgruppe, veröffentlicht war, konnten noch keine Rückschlüsse auf das Packungsverhalten gezogen werden. Deswegen bestand ein gesteigertes Interesse daran, Einkristalle von dieser Struktur **186** zu züchten. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit den Resultaten der erfolgreichen Röntgenkristallographiemessungen.

### 3.5.4 Kristallstrukturen des PFPs mit elf linear anellierten aromatischen Ringen

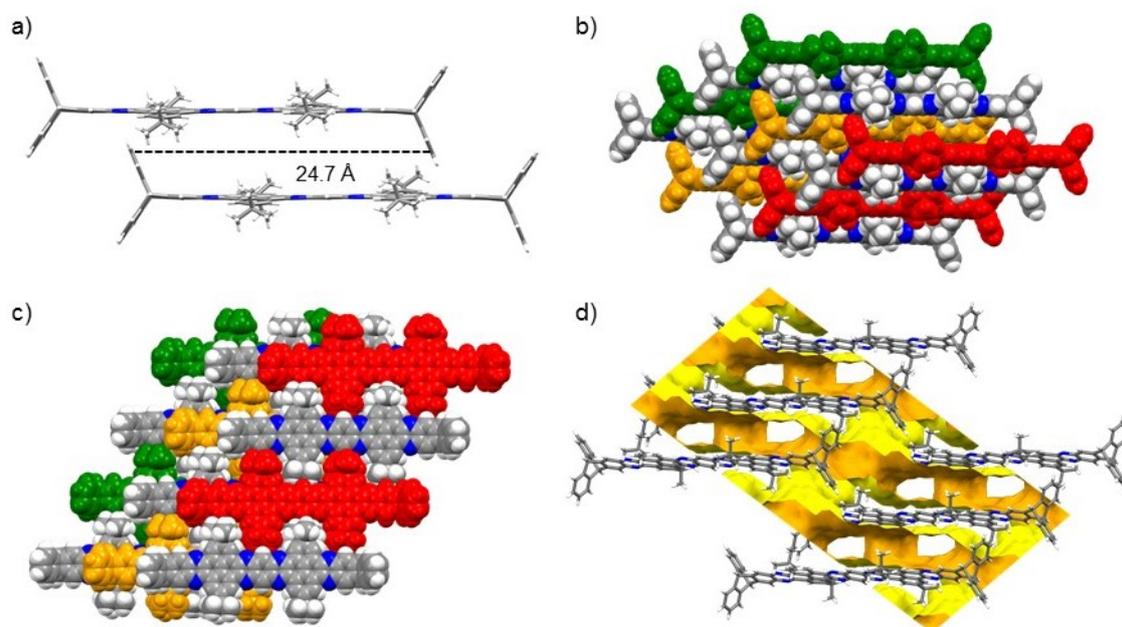
Die Kristallisation des PFPs **186** aus *o*DCB, Toluol und Chloroform ergab Einkristallröntgenstrukturen mit fünf verschiedenen Polymorphen ( $\alpha$ - $\delta$ ). Spatförmige Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten *o*DCB-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Aufgrund der hohen Güte der Kristallstruktur ist es möglich, die Bindungslängen im  $\pi$ -System genauer zu prüfen. Trotz des ausgedehnten  $\pi$ -Systems scheint die Delokalisation der Elektronen nur eingeschränkt, da eine Alternanz zwischen minimalen und maximalen Bindungslängen von  $d_{C21-C22} = 1.35 \text{ \AA}$  und  $d_{C17-C18} = 1.46 \text{ \AA}$  zu beobachten ist. Ausgenommen sind die peri-anellierten aromatischen Ringe der Pyrenuntereinheiten (Abbildung 3.77a). In der asymmetrischen Einheit des aus *o*DCB erhaltenen Polymorphs  $\alpha$  können ein halbes Molekül **186** und drei *o*DCBs gefunden werden. Zwei der sechs *o*DCB-Moleküle pro Einheitszelle interagieren über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung mit zwei benachbarten PFPs **186** (Abbildung 3.77b), sodass der Abstand zwischen zwei Molekülen **186** einen doppelten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsabstand von  $6.8 \text{ \AA}$  beträgt. Die restlichen eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle befinden sich in den Hohlräumen zwischen den Schichten.



**Abbildung 3.77:** Einkristallröntgenstruktur von PFP **186** aus *o*DCB (Polymorph  $\alpha$ ). a) Nummerierte molekulare Struktur mit Bindungslängen in Å als Kugel-Stab-Modell; H-Atome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; b) Packungsmotiv zweier Moleküle mit eingeschlossenen *o*DCB-Molekülen, die als Kalottenmodell dargestellt sind; c) Packungsmuster entlang der kristallographischen a-Achse als Kalottenmodell, abwechselnd in Rot, Orange, Grün und Elementfarben hervorgehoben; d) Packungsmuster entlang der kristallographischen b-Achse als Kalottenmodell, abwechselnd in Rot, Orange, Grün und Elementfarben hervorgehoben; Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau; Cl: grün.

Da die einzelnen Lagen in der Höhe nur sehr gering zueinander versetzt sind (Abbildung 3.77c), liegen die *tert*-Butyl-Substituenten einer Pyreneinheit zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen zweier Pyreneinheiten des benachbarten Moleküls **186**. Durch gegenseitige Dispersionswechselwirkungen der *tert*-Butyl-Substituenten werden die einzelnen ziegelmauerartig aufgebauten Schichten stabilisiert (Abbildung 3.77d). Aus *o*DCB wurde eine weitere Modifikation  $\alpha'$  erhalten, dessen Packungsbild sich jedoch kaum von Polymorph  $\alpha$  unterscheidet.

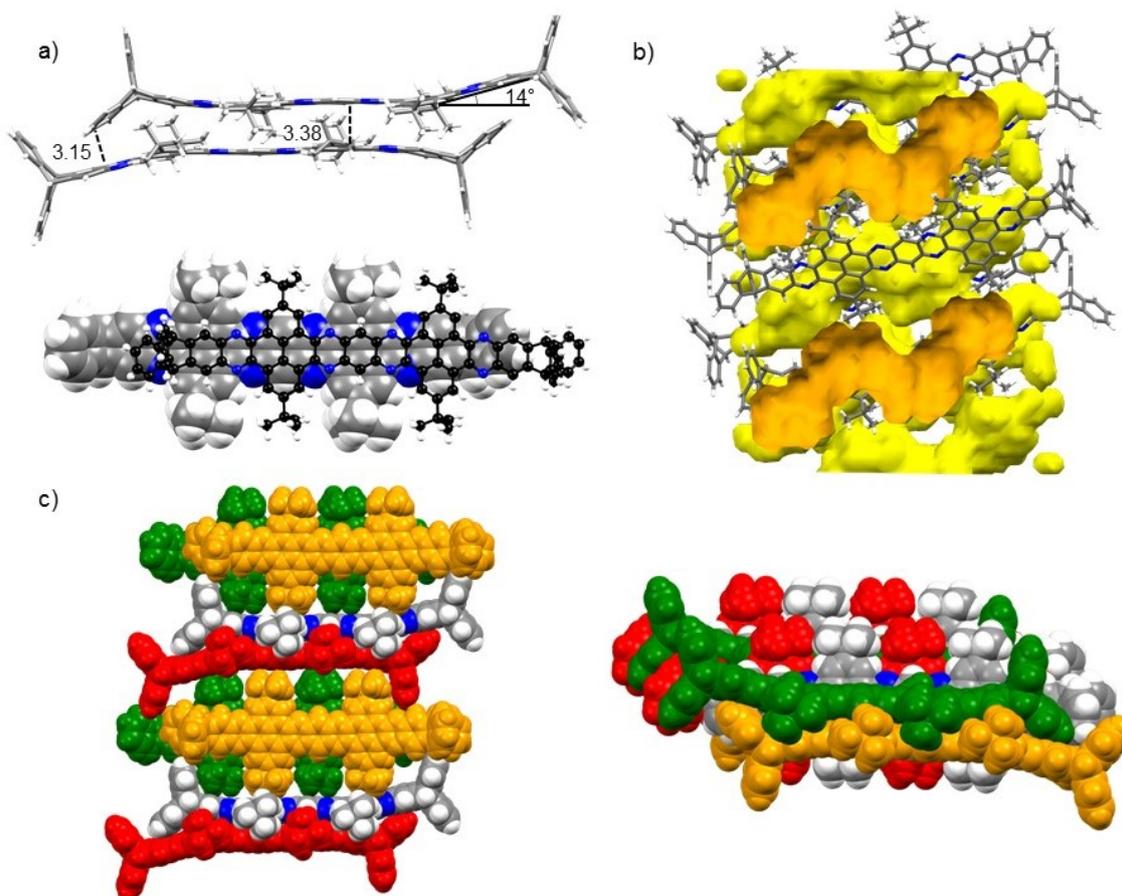
Einkristalle von Polymorph  $\beta$  wurden aus einer Toluol-Lösung durch Eindampfen von Methanol erhalten. In der asymmetrischen Einheit wurde ein halbes PFP **186** gefunden sowie zweieinhalb Toluol- und zwei Methanol-Moleküle, die jedoch nicht verfeinert wurden. Da der kürzeste Abstand zwischen zwei  $\pi$ -Systemen 6.9 Å beträgt, ist zu vermuten, dass wie schon in der Struktur von Polymorph  $\alpha$  und  $\alpha'$  die aromatischen Lösungsmittel-Moleküle zwischen den beiden  $\pi$ -Flächen lokalisiert sind und die Struktur somit stabilisieren (Abbildung 3.78a). Entgegen dem Polymorph  $\alpha$ , in dessen Struktur zwei *o*DCB-Moleküle zwischen den  $\pi$ -Systemen liegen, befinden sich in Polymorph  $\beta$  vermutlich mehr Toluol-Moleküle zwischen den  $\pi$ -Ebenen. Der Grund für die Vermutung ist, dass die PFPs **186** aus Polymorph  $\alpha$  sich exakt mittig übereinander befinden, wohingegen die Moleküle aus Polymorph  $\beta$  sich mit 24.7 Å um mehr als ein Drittel überlagern. Außerdem sind die Schichten so zueinander versetzt, dass die Hohlräume zwischen den  $\pi$ -Systemen von der benachbarten Lage abgedeckt sind (Abbildung 3.78b).



**Abbildung 3.78:** Einkristallröntgenstruktur von PFP **186** aus Toluol (Polymorph  $\beta$ ). a) Seitenansicht zweier PFPs **186** als Stabmodelle zwischen denen sich vermutlich Toluol-Moleküle aufhalten; b) und c) Seiten- bzw. Draufsicht des Packungsmusters mit abwechselnd in Rot, Grün, Orange und Elementfarben dargestellten PFPs **186** als Kalottenmodelle; d) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Gleich ist jedoch, dass die Dispersionswechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen die einzelnen Schichten zusammenhalten und die Struktur stabilisieren (Abbildung 3.78c). Trotz der versetzten Lage der Schichten besitzt der Kristall kleine zweidimensionale zugängliche Kanäle, die orthogonal zwischen den  $\pi$ -Systemen der Moleküle verlaufen (Abbildung 3.78d).

Auch die asymmetrische Einheit des aus Chloroform kristallisierten Polymorphs  $\gamma$  enthält ein Molekül **186**. Auffällig ist die Krümmung des  $\pi$ -Systems aus der Ebene, die bei den Polymorphen, die aus den aromatischen Lösungsmitteln erhalten wurden, nicht zu beobachten war. Erklären lässt sich die Krümmung, indem man sich das Packungsmotiv genauer anschaut (Abbildung 3.79a). Die nicht vorhandenen aromatischen Lösungsmittelmoleküle führen dazu, dass eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung zwischen den Molekülen **186** auftritt und sich so Dimere bilden. Die *tert*-Butylgruppen einer Pyreneinheit liegen jeweils zwischen den *tert*-Butyl-Substituenten der zwei Pyreneinheiten des benachbarten Moleküls. Da die  $\pi$ -Flächen kaum einen Versatz entlang der Fläche mit der geringer ausgedehnten Konjugation zeigen, biegen sich die Enden der  $\pi$ -Flächen mit Triptycenylen-Endgruppen um  $14^\circ$  aus der Ebene.

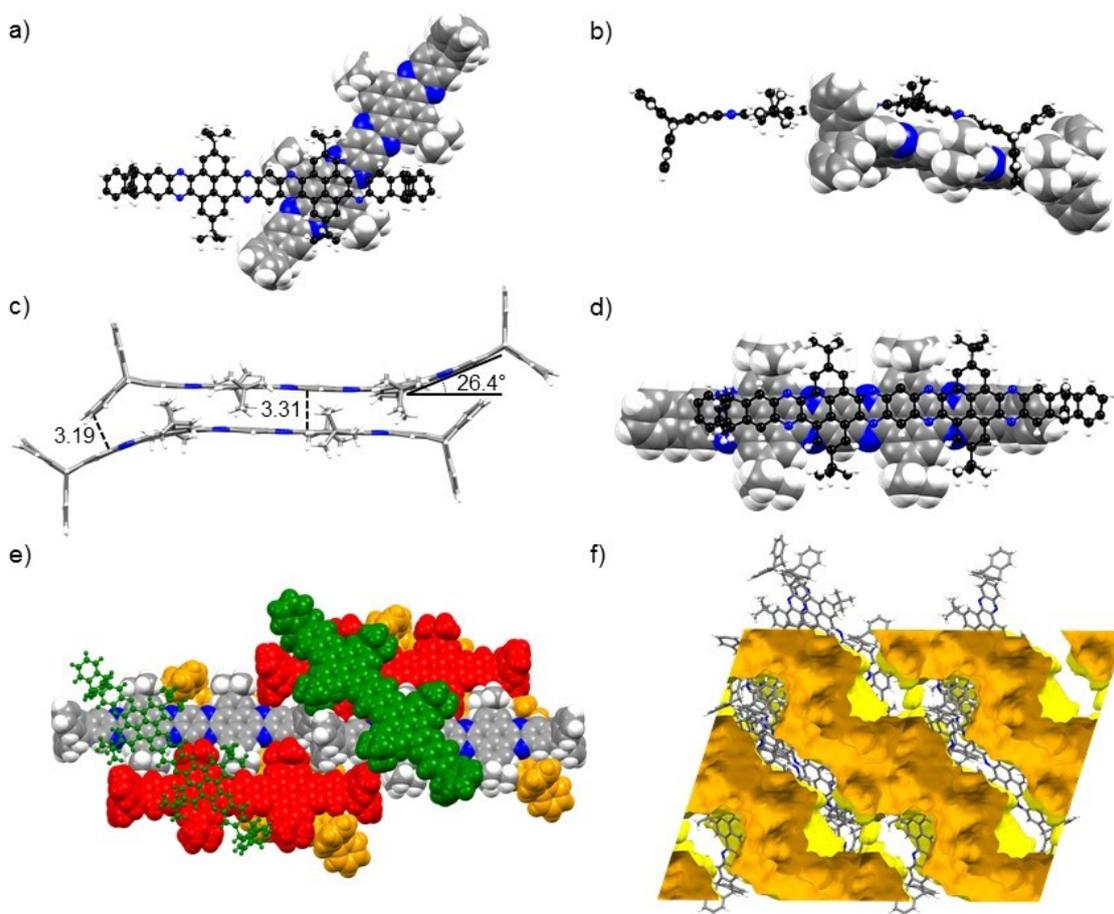


**Abbildung 3.79:** Kristallstruktur von PFP **186** aus Chloroform (Polymorph  $\gamma$ ). a) Seiten- bzw. Draufsicht des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zum einen als Stabmodell oder als Kugel-Stab- und Kalottenmodell dargestellt; b) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; c) Drauf- bzw. Seitenansicht des Packungsmusters mit den Molekülen abwechselnd in Rot, Elementfarben, Orange und Grün als Kalottenmodelle dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

Der kürzeste Abstand zweier Kohlenstoffatome zwischen den  $\pi$ -Ebenen beträgt  $d_{\pi-\pi} = 3.38 \text{ \AA}$ . Weitere CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Triptycenarmen und den Enden des konjugierten Systems, mit einem Abstand von  $d_{C-C} = 3.15 \text{ \AA}$ , stabilisieren das Dimer zusätzlich. Durch die SQUEEZE-Routinefunktion in PLATON wurde eine Restelektronendichte, die elf Chloroform-Molekülen entspricht, entfernt, die in den, in Abbildung 3.79b gezeigten, abgeschlossenen Poren eingeschlossen sind. Betrachtet man das gesamte Packungsmuster, sieht man, dass die Dimere über CH- $\pi$ -Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit  $\pi$ -Systemen von um  $90^\circ$  dazu versetzten Dimeren interagieren und dadurch die dreidimensionale kristalline Ordnung entsteht (Abbildung 3.79c).

Die asymmetrische Einheit des zweiten aus Chloroform erhaltenen Polymorphs  $\delta$  enthält im Gegensatz zu den zuvor vermessenen Kristallstrukturen zwei unabhängige Moleküle **186<sup>I</sup>**, in Abbildung 3.80a/b als Kalottenmodell abgebildet und **186<sup>II</sup>**, das als Kugel-Stab-Modell zu sehen ist. Beide Moleküle liegen um  $135^\circ$  versetzt zueinander, dass jeweils eine Hälfte des Moleküls über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung mit dem anderen Molekül wechselwirken kann, ohne dass die *tert*-Butylgruppen sich sterisch abstoßen (Abbildung 3.80a). Die zwei Moleküle unterscheiden sich deutlich in ihrer Form voneinander. Die  $\pi$ -Ebene von PFP **186<sup>I</sup>** ist fast komplett planar, wohingegen in **186<sup>II</sup>** eine ausgeprägte Krümmung zu erkennen ist, mit der das benachbarte Molekül umschlungen wird (Abbildung 3.80b). Betrachtet man das Dimer zweier Moleküle **186<sup>II</sup>**, die durch  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen zusammengehalten werden, wird deutlich, wie die Beugung der  $\pi$ -Ebene zustande kommt (Abbildung 3.80c/d). Die *tert*-Butylgruppen einer Pyreneinheit befinden sich zwischen den *tert*-Butylgruppen zweier Pyreneinheiten des benachbarten Moleküls **186<sup>II</sup>**, um eine sterische Abstoßung zwischen den Substituenten zu vermeiden. Der Versatz der  $\pi$ -Flächen entlang der kürzeren Seite des  $\pi$ -Systems ist sehr gering, da dadurch weitere sterische Abstoßungen vermieden werden und eine Maximierung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zustande kommt (Abbildung 3.80d). Diese starke Interaktion und die Triptycenylen-Endgruppen auf beiden Seiten der Moleküle führen zu einer Krümmung des  $\pi$ -Systems aus der Ebene um  $26.4^\circ$  (Abbildung 3.80c). Der geringe Abstand zweier Kohlenstoffatome in den jeweiligen  $\pi$ -Ebenen von  $d_{\pi-\pi} = 3.31 \text{ \AA}$  belegt ebenfalls die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Dimer zweier PFPs **186<sup>II</sup>**. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Dimers ist mit  $d_{C-C} = 3.19 \text{ \AA}$ , zwischen den Triptycenylen-Endgruppen und dem Ende des ausgedehnten  $\pi$ -Systems, zu finden und kommt durch CH- $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zustande, die das Dimer weiter stabilisieren. Diese starke Krümmung des  $\pi$ -Systems ist ohne Präzedenz, da bisher nur Moleküle, deren sterisch anspruchsvolle Substituenten sich durch eine Verdrehung der  $\pi$ -Ebene ihren benötigten Platz schaffen, eine Krümmung der  $\pi$ -Ebene aufweisen.<sup>241</sup> Ein Grund für den großen Krümmungswinkel könnte die erhöhte Gitterenergie, die durch zusätzliche Dispersionswechselwirkungen gewonnen wird, sein.

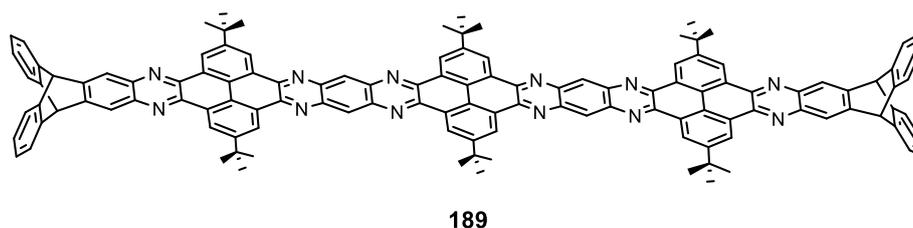
Betrachtet man das Packungsmuster aus Abbildung 3.80e, ist eine Ähnlichkeit mit dem aus *o*DCB oder Toluol erhaltenen Polymorph zu erkennen. Die Moleküle **186<sup>I</sup>**, die in Rot und in Elementfarben dargestellt sind, sind ebenfalls schichtweise angeordnet, sodass die *tert*-Butylgruppen einer Pyrenuntereinheit von zwei benachbarten umgeben sind. Die *tert*-Butylgruppen der zweiten Pyreneinheit interagieren jeweils über CH- $\pi$ -Wechselwirkungen entweder mit einer Triptycenylen-Endgruppe eines PFPs **186<sup>I</sup>** oder eines diagonal dazu verlaufenden PFPs **186<sup>II</sup>**. Zwischen diesen parallel verlaufenden Schichten befinden sich die Dimere von **186<sup>II</sup>**, die in Grün und Orange abgebildet sind. Dadurch, dass sie mit ihren ausgedehnten  $\pi$ -Systemen mit zwei Molekülen **186<sup>I</sup>** wechselwirken, halten sie die einzelnen Schichten zusammen, sodass sich ein dreidimensionales Packungsmuster ergibt. Mit der SQUEEZE-Routinefunktion in PLATON wurde die Elektronendichte von fehlgeordnetem Lösungsmittel entfernt, deren Anzahl ungefähr elf Chloroform-Molekülen entspricht. Dort wo sich die Elektronendichte der fehlgeordneten Chloroform-Moleküle befindet, sind die in Abbildung 3.80f abgebildeten großen zweidimensionalen Poren wiederzufinden.



**Abbildung 3.80:** Kristallstruktur von PFP **186** aus Chloroform (Polymorph  $\delta$ ). a) und b) Drauf- bzw. Seitenansicht der zwei unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit als Kugel-Stab- und Kalottenmodell; c) und d) Seiten- bzw. Draufsicht des  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotivs zum einen als Stabmodell oder als Kugel-Stab- und Kalottenmodell dargestellt; e) Packungsmuster mit den Molekülen **186<sup>I</sup>** in Rot und Elementfarben sowie den Molekülen **186<sup>II</sup>** in Grün und Orange als Kalottenmodelle dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Dimere aus c) bzw. d) nicht erneut gezeigt und ein Molekül **186<sup>II</sup>** ist als Kugel-Stab-Modell abgebildet; f) Packungsmuster mit visualisierter Connolly-Oberfläche. In Orange ist die äußere (zugängliche) Oberfläche und in Gelb die innere (nicht zugängliche) Oberfläche dargestellt; C: grau; H: weiß; N: blau.

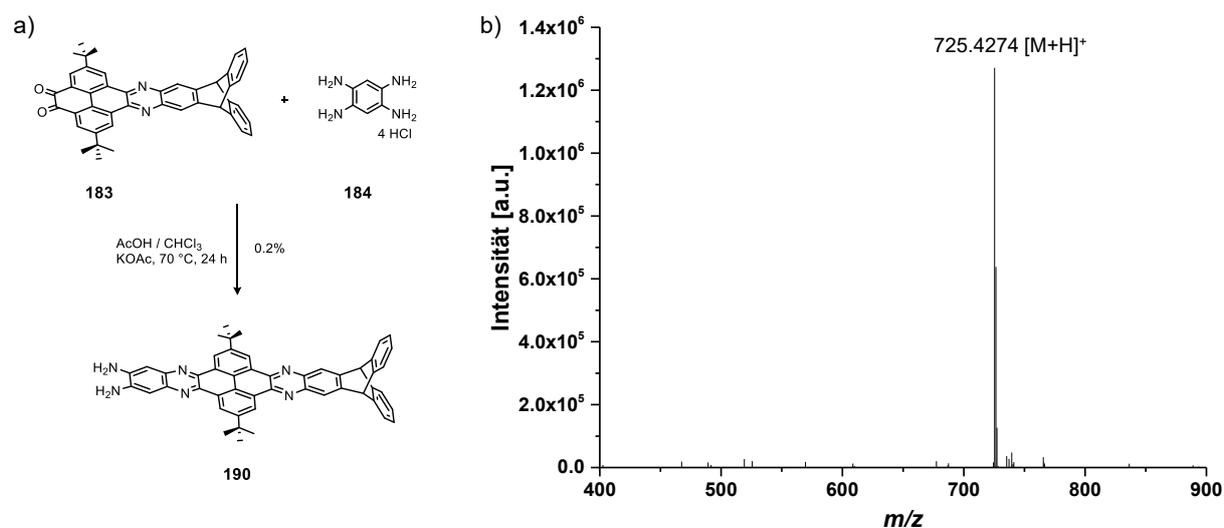
### 3.5.5 Erste Ansätze zur Synthese größerer $\pi$ -Systeme mit Triptycylen-Endgruppen

Da sich das Konzept der löslichkeitsvermittelnden Triptycylen-Endgruppen als eine sehr gute Alternative zu den Alkylsubstituenten herausgestellt hat, sollten noch weitere Moleküle mit längeren  $\pi$ -Systemen und Triptycylen-Endgruppen synthetisiert werden. Aufgrund dessen, dass Wang und Mitarbeiter schon ein PFP-Molekül mit 16 geradlinig anellierten Ringen synthetisiert hat, sollte in Analogie hierzu das in Abbildung 3.81 dargestellte Molekül hergestellt werden.



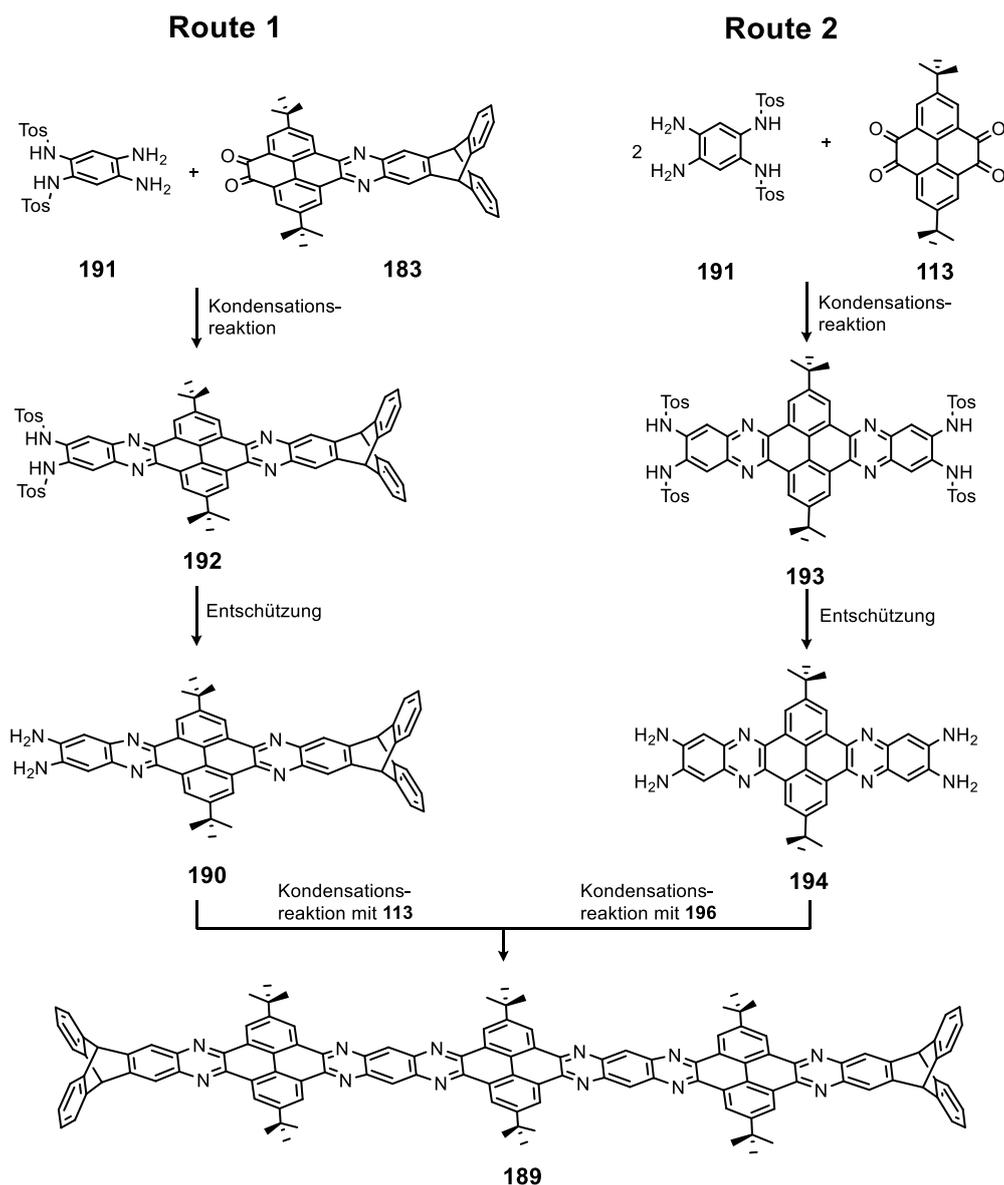
**Abbildung 3.81:** Zielmolekül **189** mit 16 linear anellierten aromatischen Ringen.

Hierfür sollte zunächst das in Abbildung 3.82a abgebildete Diamin **190** synthetisiert und anschließend mit 0.5 Äquivalenten Pyrentetraketon **113** zu PFP **189** umgesetzt werden. Um die Bildung von PFP **186** zu vermeiden, wurde das Tetraammoniumsalz **201** im zehnfachen Überschuss in der Kondensationsreaktion eingesetzt. Das Basissignal im APCI-Massenspektrum weist ein  $m/z$ -Verhältnis von  $m/z = 725.43$  vor (Abbildung 3.82b), was die erfolgreiche Synthese des Diamins **190** belegt. Da die Vorstufe **190** zwar nach der Aufarbeitung erfolgreich isoliert werden kann, jedoch nur Ausbeuten von unter einem Prozent erzielt werden, ist es nicht möglich weitere Syntheseschritte anzuschließen.



**Abbildung 3.82:** a) Schema der Kondensationsreaktion von Chinon **183** und Tetraamin **201** zu Diamin **190**; b) APCI-Massenspektrum des Diamins **190**.

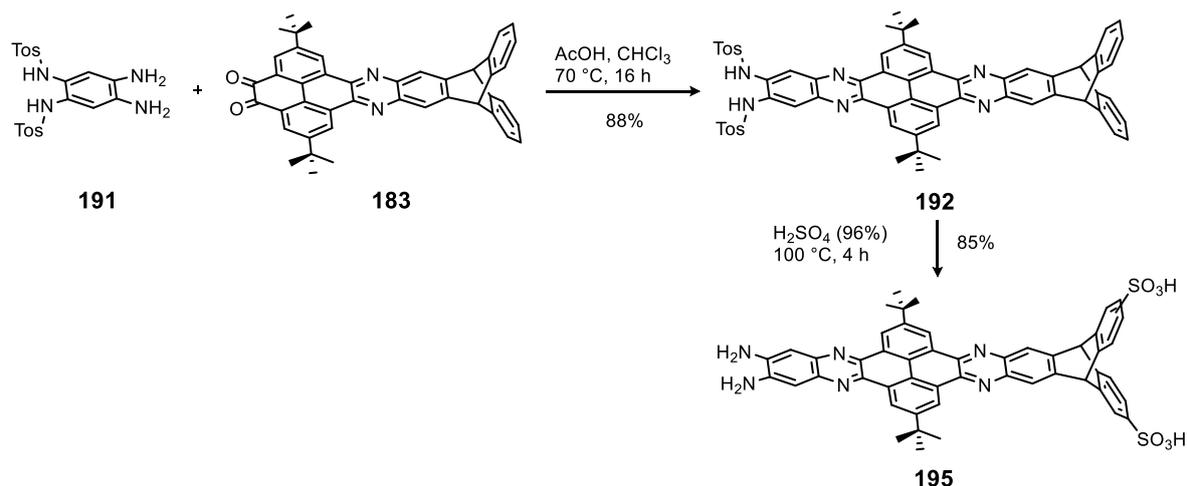
Daraufhin wurde versucht die Synthese des PFPs **189** über die in Schema 3.22 dargestellten Routen zu bewerkstelligen. Demnach sollte das Chinon **183** zunächst, wie in Route 1 gezeigt, mit dem Diamin **191** umgesetzt werden, um dann durch die Entschützung der Aminfunktionen erneut Baustein **190** vorliegen zu haben. Anschließend würden zwei Äquivalente des Diamins **190** mit dem Tetraketon **113** zu PFP **189** kondensiert werden. Die Synthese des Tetraamins **194** aus Route 2 ist bereits literaturbekannt<sup>242</sup> und könnte nach erfolgreicher Herstellung in einer Kondensationsreaktion mit dem Chinon **183** zum Produkt **189** umgesetzt werden.



**Schema 3.22:** Syntheserouten zum Zielmolekül **189**.

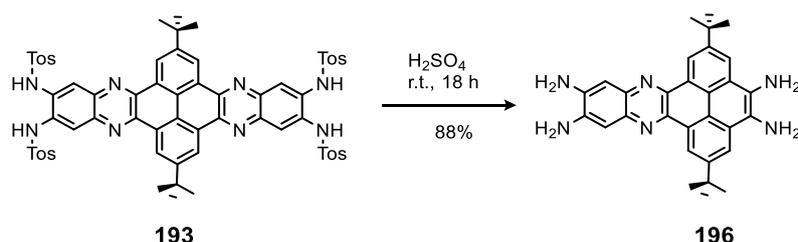
Die Kondensationsreaktion zum Tosylamid **192** kann ausgehend vom Diamin **191** und *ortho*-Chinon **183** in Ausbeuten von 88% durchgeführt werden (Schema 3.23). Die Charakterisierung des Zwischenprodukts **192** erfolgte durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die anschließende Behandlung in konzentrierter Schwefelsäure bei 100 °C führt jedoch neben der

gewünschten Entschützung zur Sulfonierung der Triptycenarme. Das Vorliegen von Produkt **195** wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und APCI-Massenspektrometrie bestätigt. Eine Trennung des entstandenen Isomerengemisches von **195** ließ sich durch Umkehr-Phasen-HPLC nicht bewerkstelligen. Für den weiteren Verlauf wäre es sinnvoll, weitere Reaktionsbedingungen zur Amidspaltung von **192** zu testen, wie z. B. die Verwendung eines Perchlorsäure-Essigsäure-Gemisches.<sup>243</sup> Da die Sulfonierung reversibel ist, könnte sie auch eventuell durch Erhitzen in verdünnter Schwefelsäure wieder abgespalten werden.



**Schema 3.23:** Entschützung der Tosylamid-geschützten Amine mit zeitgleicher Sulfonierung der Triptycenarme.

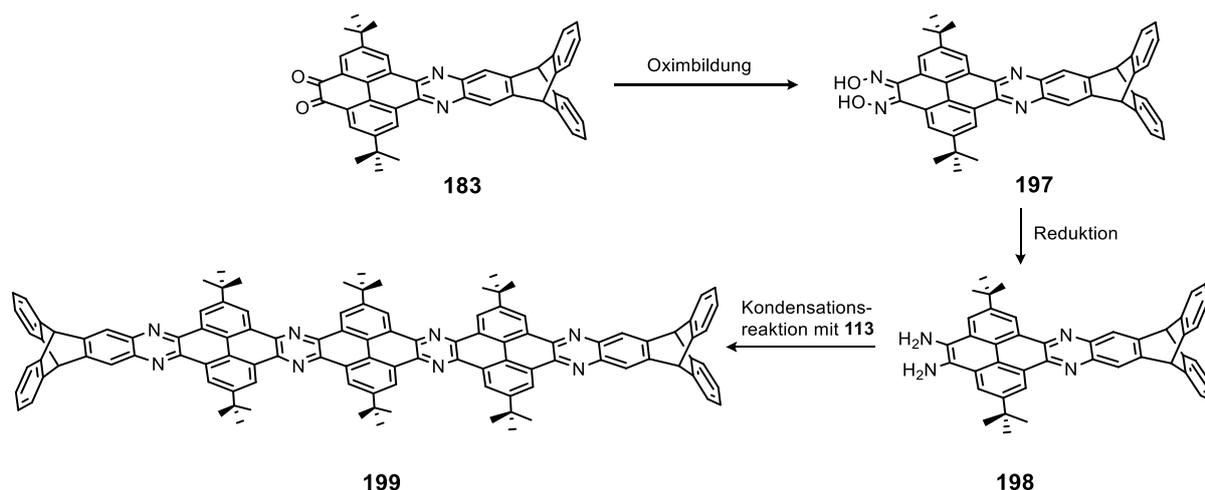
Beim einzigen Versuch, die Vorstufe **194** aus Route 2 zu synthetisieren, konnte ein neues Tetraamin **196** hergestellt werden. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift<sup>242</sup> entstand bei der Entschützung von QPP **193** das Tetraamin **196** (Schema 3.24). Es ist vorstellbar, dass noch vorhandenes Wasser im Edukt **193** die Öffnung des Pyrazinrings katalysiert hat.



**Schema 3.24:** Syntheseversuch des Bausteins **196**.

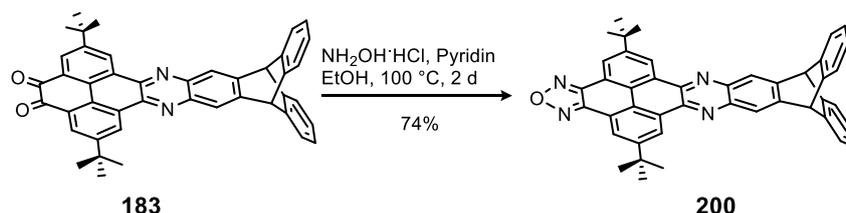
Trotz der ersten fehlgeschlagenen Reaktionen scheint die Synthese des Zielproduktes **189** durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für die beiden gezeigten Syntheserouten möglich.

Ein zweiter Ansatz, Triptycenylen-Endgruppen in ein Molekül mit größerem  $\pi$ -System einzuführen, ist in Schema 3.25 abgebildet. Ausgehend vom *ortho*-Chinon **183** soll durch die Synthese des Oxims mit anschließender Reduktion das Diamin **198** synthetisiert werden. Eine Kondensationsreaktion des Diamins **198** mit dem Tetraketon **113** würde dann das Endprodukt **199** geben.



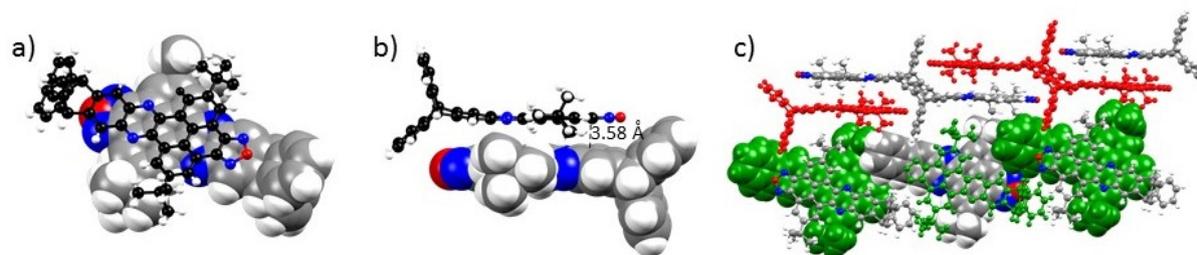
**Schema 3.25:** Synthesepfad für **199** mit 12 anellierten aromatischen Ringen.

Jedoch bildete sich unter den Reaktionsbedingungen, unter denen das Oxims **197** entstehen sollte, das Oxadiazol **200** (Schema 3.26). Der Furazan-Ring lässt sich eventuell mittels *para*-Toluolsulfonsäure und Ethanolamin zum *ortho*-Diamin **198** reduzieren.<sup>244</sup> Das Vorliegen des Oxadiazol **200** konnte neben der Analyse durch spektroskopische Methoden wie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR auch durch röntgenkristallografische Untersuchungen belegt werden.



**Schema 3.26:** Synthese des Oxadiazol **200**.

Durch das Abdampfen einer gesättigten Dichlormethan-Lösung von Oxadiazol **200** bei Raumtemperatur über drei Stunden entstehen Einkristalle, die geeignet für die Röntgenkristallographie sind. In der asymmetrischen Einheit kann ein Molekül **200** sowie ein Dichlormethan gefunden und verfeinert werden. Neben CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten und den  $\pi$ -Ebenen der Pyrenuntereinheiten kann das in Abbildung 3.83a/b hervorgehobene  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv zweier Oxadiazolmoleküle **200** ausgemacht werden. Entgegen dem  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsmotiv von QPP **178** finden die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen auch in einer gestaffelten Anordnung ausreichend Platz, sodass eine Krümmung der  $\pi$ -Ebene nicht auftritt. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Atomen der  $\pi$ -Flächen ist mit 3.58 Å dennoch um 0.2 Å größer als der zwischen den Dimeren von QPP **178**. Das gesamte Packungsbild ergibt sich aus diesen über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zusammengehaltenen Dimeren, die wiederum mit weiteren Dimeren, die Senkrecht zu ihnen ausgerichtet sind, über CH- $\pi$ -Wechselwirkungen miteinander interagieren (Abbildung 3.83c).



**Abbildung 3.83:** Kristallstruktur von Oxadiazol **200**. a)  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv zweier Moleküle **200** mit einer parallelen Anordnung der  $\pi$ -Flächen; b) Seitenansicht der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung. Für eine bessere Übersicht ist ein Molekül als Kalottenmodell und das zweite als Kugel-Stab-Modell dargestellt; c) Packungsmusters mit den Molekülen als Kalotten- und Stabmodell, abwechselnd in Rot, Grün und Elementfarben dargestellt; Die Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. C: grau; H: weiß; N: blau; O: rot.

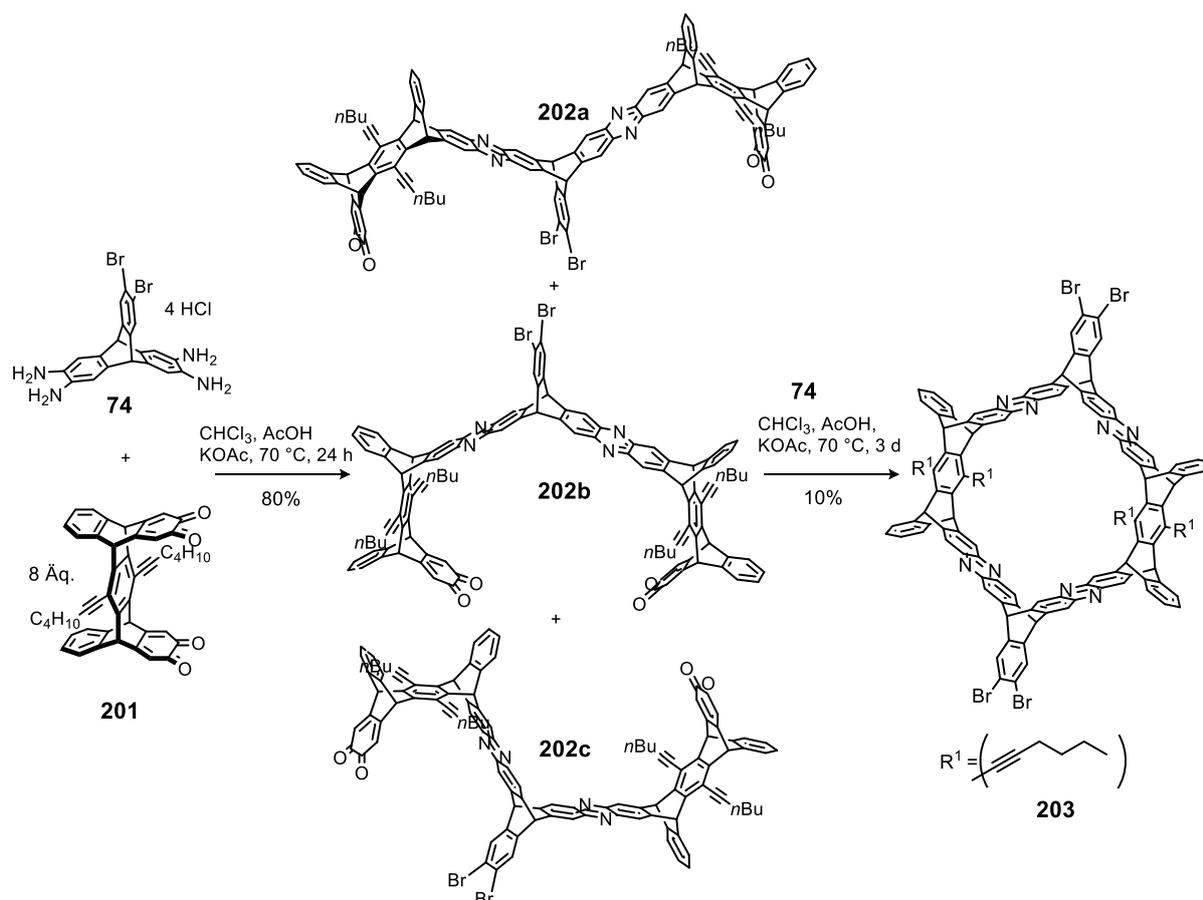
### 3.5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde erfolgreich demonstriert, dass das Einführen von Triptycylen-Endgruppen in Moleküle mit erweitertem  $\pi$ -System einen positiven Einfluss auf Eigenschaften der Verbindung haben kann. Zunächst wurde eine literaturbekannte PFP-Struktur **182** ausgewählt und deren Alkoxy substituenten durch die Triptycylen-Endgruppen ersetzt. Im Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigte sich, dass die Löslichkeit in Chloroform um ein Vielfaches erhöht ist. Während der spektroskopischen Untersuchungen fiel auf, dass die Verbindung **186**, wenn sie in Chloroform gelöst und Licht ausgesetzt ist, zu dem *para*-Chinon **187** oxidiert wird. Das Oxidationsprodukt **187** konnte durch HPLC isoliert und durch die Synthese und Charakterisierung einer Referenzsubstanz eindeutig identifiziert werden. Des Weiteren weist PFP **186** eine sehr starke Tendenz zur Kristallisation auf, wodurch insgesamt fünf verschiedene Polymorphe aus drei unterschiedlichen Lösungsmitteln durch röntgenkristallographische Untersuchungen erhalten werden konnten. Ein aus Chloroform erhaltenes Polymorph offenbart eine Krümmung der  $\pi$ -Ebene um bis zu  $26.4^\circ$ , was bisher beispiellos für Moleküle ist, deren Substituenten nicht durch sterische Anforderungen die Krümmung der  $\pi$ -Fläche hervorrufen. Erste Reaktionen bzgl. der Einführung der Triptycylen-Substituenten in Moleküle mit noch größeren  $\pi$ -Systemen haben gezeigt, dass ihre Synthese durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen möglich sein sollte.

## 3.6 Auf dem Weg zu einem auf PFP-Strukturen basierenden Makrozyklus

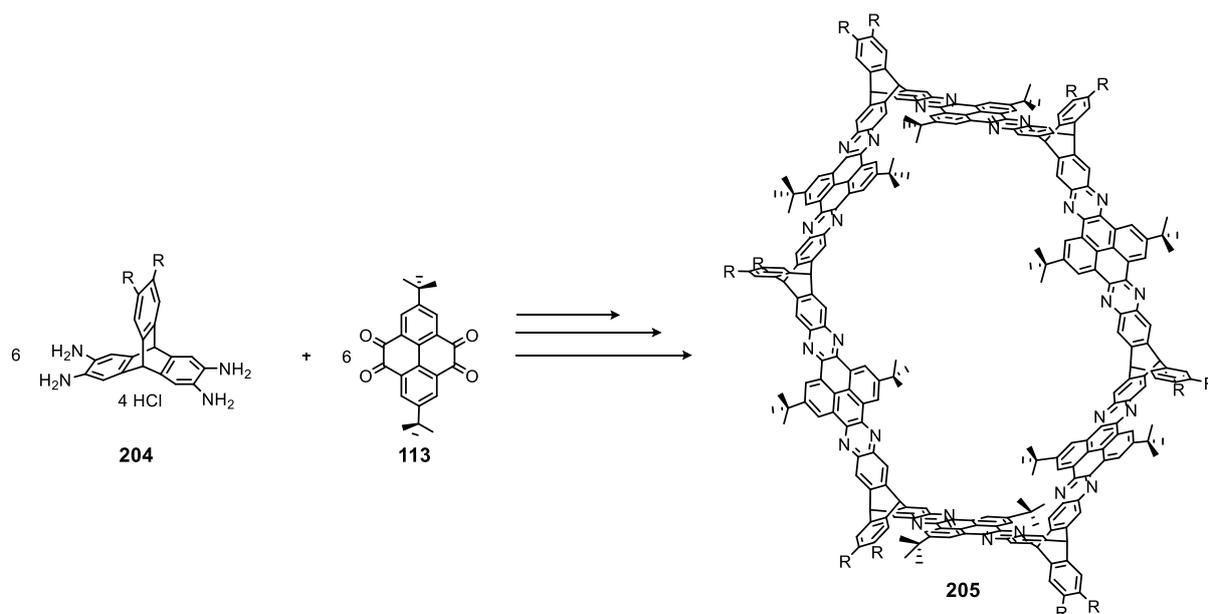
### 3.6.1 Einleitende Bemerkungen

Aufgrund der konkaven bzw. konvexen Form der  $\pi$ -Flächen in gürtelartigen Makrozyklen und der damit verbundenen von den planaren  $\pi$ -Systemen abweichenden  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen ist ihre Synthese von besonderem Interesse.<sup>135</sup> Des Weiteren können sie für die rationale Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (engl.: carbon nano tubes, Abk.: CNTs) eingesetzt werden<sup>245</sup> und dienen als hervorragende Modellverbindungen für sie, um die wesentliche Eigenschaften des gebogenen  $\pi$ -Systems zu erforschen. Planare PFP-Strukturen mit fünf linear anellierten aromatischen Ringen haben sich bereits als Dispersionsmittel für CNTs, die über  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen miteinander wechselwirken, bewährt.<sup>246</sup> Die rigide Struktur des Triptycens sowie der 120° Winkel zwischen seinen Armen macht es zu einem geeigneten Baustein für die Makrozyklensynthese. Bereits 2007 schlugen MacLachlan und Mitarbeiter die Synthese eines auf Triptycen basierenden Makrozyklus vor, dessen Synthese jedoch noch nicht veröffentlicht wurde.<sup>137</sup> Über Diels-Alder-Reaktionen konnte von Lou et al. 2010 das erste Cyclododeciptycen synthetisiert werden.<sup>136</sup> Durch eigene Vorarbeiten während der Diplomarbeit<sup>138</sup> wurde bereits die Synthese des Tetraammoniumtriptycens **74** entwickelt. Während seiner Bachelorarbeit ist es J. Lauer gelungen, die Synthese des Iptycenbausteins **201** voranzutreiben,<sup>247a</sup> das er im anschließenden Forschungspraktikum mit dem Tetraammoniumtriptycen **201** in mehreren Kondensationsschritten zum Cycloioptycen **203** umsetzen konnte (Schema 3.27).<sup>247b</sup> Da die *ortho*-Diamine mit den *ortho*-Chinonfunktionen in einer irreversiblen Reaktion Pyrazineinheiten ausbilden und dadurch bei einer 1:1-Umsetzung der Edukte sehr viele Nebenprodukte entstehen können, wurde ein schrittweiser Aufbau des Makrozyklus **203** gewählt. Bei der Synthese des Hexaketons **114** hat sich schon gezeigt, dass es Sinn macht, einen der beiden Reaktanten im Überschuss einzusetzen, um der Bildung von größeren Oligomeren vorzubeugen. Aufgrund der etwaigen Instabilität der *ortho*-Diamin-Substituenten, wurde das Chinon **201** in achtfachem Überschuss eingesetzt. Das Isomerengemisch konnte in einer Ausbeute von 80% isoliert werden. Jedoch scheiterten alle unternommenen Auftrennungsversuche der Isomeren, wie SEC, HPLC oder Kristallisation. Da auf dieser Stufe aber nur noch ein Syntheseschritt zum Makrozyklus fehlt, konnte das Isomerengemisch direkt mit dem Tetraamin **74** umgesetzt werden. Trotz der Entstehung vieler Nebenprodukte ist es J. Lauer gelungen, den Makrozyklus durch Größenausschlusschromatographie in einer Ausbeute von 10% zu isolieren (Schema 3.27).



**Schema 3.27:** Mehrstufige Synthese des Cycloptycens **203** ausgehend von dem Tetraaminotriptycens **74** und dem Tetraketotriptycens **201**.

Analog zu diesem Vorgehen sollte nun ein neuer Makrozyklus basierend auf Triptycens- und Pyren-einheiten synthetisiert werden (Schema 3.28). Setzt man Tetraamin **204** mit Tetraketon **113** zu einem [6+6]-Makrozyklus **205** um, würde der resultierende Makrozyklus einen ungleich größeren Innendurchmesser als **203**, von  $d = 3.5$  nm, besitzen. In den Innenraum des Zyklus würden bei diesem Durchmesser bis zu drei Fulleren-Moleküle passen, wodurch sich interessante Möglichkeiten bieten. Zum Beispiel ließe sich, ähnlich wie mit den COFs von Jiang und Mitarbeitern,<sup>144</sup> ein neues Donor-Akzeptor-System aufbauen. In den folgenden Abschnitten wird dessen Syntheseversuch sowie die Charakterisierung der Modellverbindungen beschrieben.

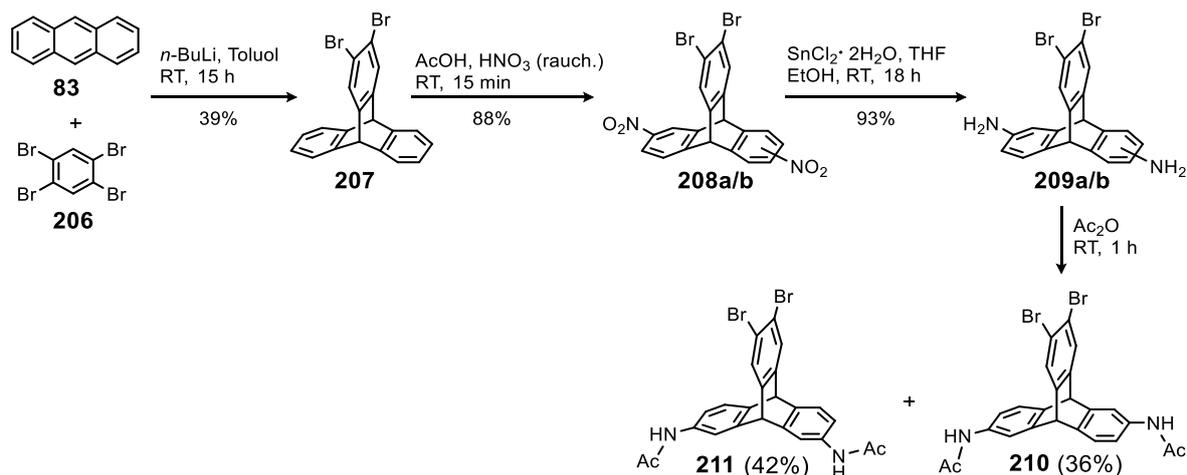


**Schema 3.28:** Edukte **204** und **113** sowie Produkt **205** der geplanten mehrstufigen Makrozyklensynthese. R: Br oder löslichkeitsvermittelnde Substituenten.

### 3.6.2 Synthese der Makrozyklenvorstufen und der Modellverbindungen

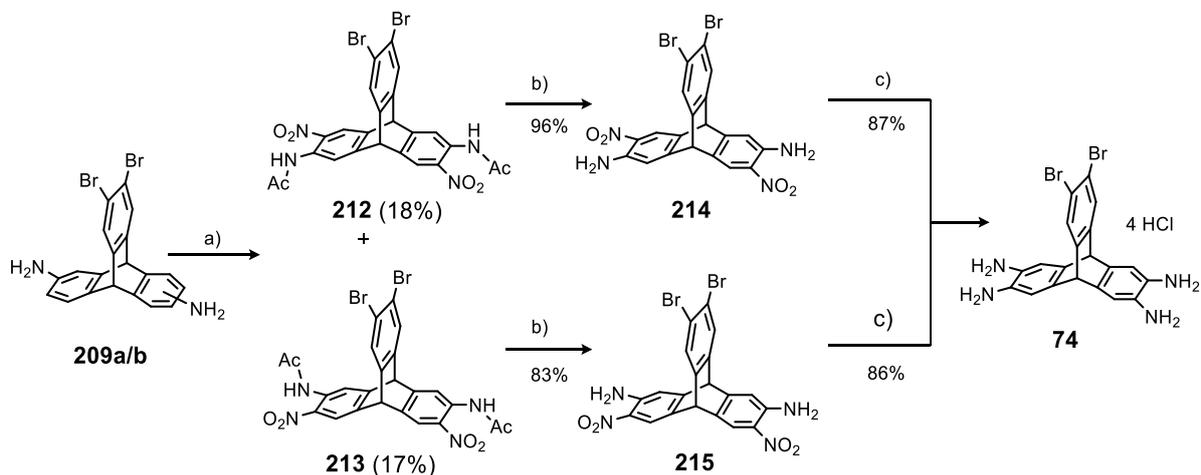
#### 3.6.2.1 Synthese des Tetraaminotriptycens-Derivats

Während der Diplomarbeit wurde bereits die Synthese eines Tetraaminotriptycens entwickelt. Ausgehend vom Anthracen **83** und dem Tetrabromobenzol **206** wurde über eine Diels-Alder-Reaktion das Dibromotriptycens **207** synthetisiert (Schema 3.29).<sup>248</sup> Ein Vorteil der Bromsubstituenten ist, dass sie mittels Kreuzkupplungsreaktionen durch löslichkeitsvermittelnde Reste ersetzt werden können. Des Weiteren ist die Ausbeute mit 88% für **208a/b** bei der anschließenden Nitrierung höher als die der Nitrierung des unsubstituierten Triptycens, da kein dreifach nitriertes Produkt entsteht.<sup>150</sup> Entgegen den bisherigen Vorarbeiten<sup>138</sup> wurden die entstandenen Konstitutionsisomere **208a/b** nicht säulenchromatographisch aufgetrennt. Die Reduktion der Nitrosubstituenten erfolgte mit Zinn(II)chlorid Dihydrat zum Isomergemisch des Dibromodiaminotriptycens **209a/b** in einer Ausbeute von 93%. Das Diamin **209a/b** wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und die Aminofunktion geschützt. Bei der Aufarbeitung der Reaktion zeigte sich, dass Konstitutionsisomer **210** gelöst blieb, wohingegen **211** aus der Reaktionslösung als weißer Feststoff ausfiel (Schema 3.29). Die Isomere wurden in Ausbeuten von 36% für das Diamidotriptycens **210** und 42% für **211** erhalten.



**Schema 3.29:** Synthese und Auftrennung der Konstitutionsisomere **210** und **211**.

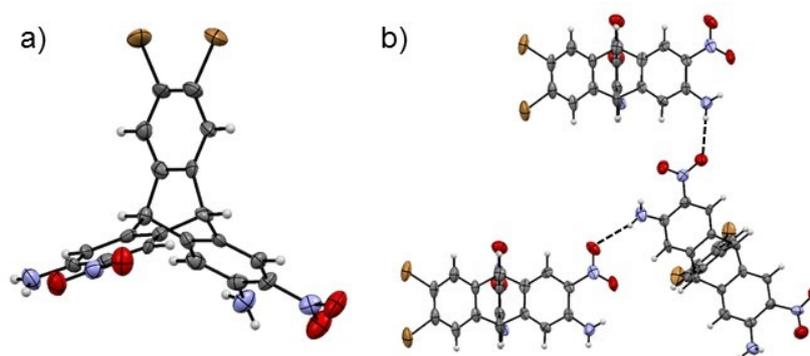
Da eine Trennung der Isomeren **210** und **211** für die Synthese des Zielmoleküls **214** unerheblich ist, lässt sich Zeit sparen, indem man die geschützten Amine **210** und **211** nicht isoliert, sondern direkt als Gemisch in situ mit Kaliumnitrat umsetzt (Schema 3.30). Eine säulenchromatographische Aufreinigung liefert beide Isomeren im Verhältnis 1:1 in Ausbeuten von 18% für **212** bzw. 17% für **213**. Beide Isomere können anschließend in Salzsäure (aq., 37%) getrennt voneinander entschützt und in Ausbeuten von 96% (**214**) und 83% (**215**) erhalten werden. Beide Konstitutionsisomere werden dann mit Zinn-II-chlorid Dihydrat zum Tetraammoniumtritypcen **74** in Ausbeuten von 86%-87% reduziert. Triptycen **74** konnte mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR-Spektroskopie sowie dessen freie Base durch Massenspektrometrie charakterisiert werden.



**Schema 3.30:** Synthese des Dibromotetraaminotriptycens **214**. a)  $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3$ , *p*-TOS, RT, 18 h; b)  $\text{HCl}$  (aq., 37%), EtOH, 85 °C, 16 h; c)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  (aq., 37%), 85 °C, 16 h.

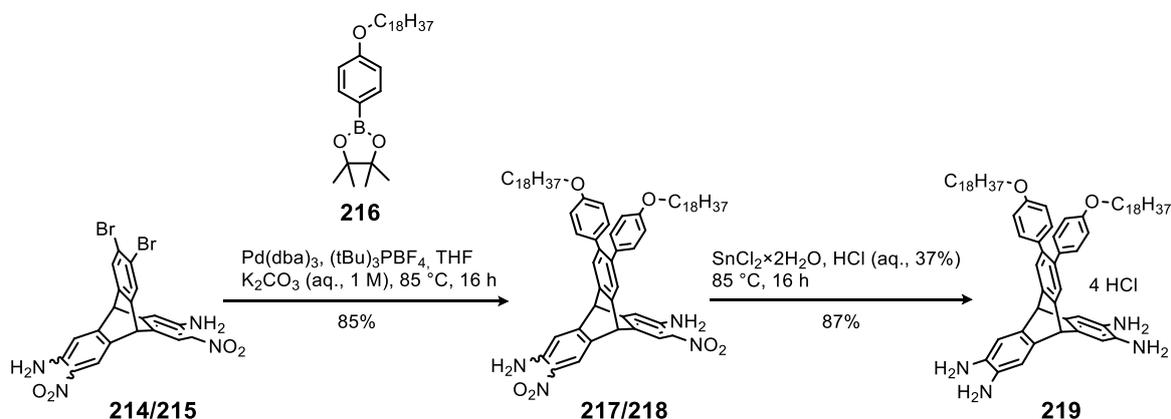
Neben den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, die zur Zuordnung der Isomeren dienen, konnte die Struktur von **215** auch durch röntgenkristallographische Analyse bestätigt werden. Einkristalle der Verbindung **215** können durch das Abdampfen einer Chloroform-Lösung über mehrere Tage bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 3.84a). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle **215** sowie vier weitere Chloroform-Moleküle, von denen eines fehlgeordnet ist.

Neben schwachen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den bromsubstituierten Phenylringen des Triptycens wird die Struktur durch die in Abbildung 3.84b dargestellten N–H $\cdots$ O Wasserstoffbrückenbindungen der Nitro- und Aminsubstituenten stabilisiert. Wie dreifach Amid- oder zweifach Amin-substituierte Triptycenderivate<sup>249</sup> bildet auch **215** einen porösen Kristall aus (Abbildung 3.84c). Die verfeinerten Chloroform-Moleküle wurden in den parallel zueinander verlaufenden Poren gefunden.



**Abbildung 3.84:** a) Kristallstruktur des  $C_s$ -symmetrischen Konstitutionsisomers **215**. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit wurde ausgewählt. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt. b) Dargestellt sind drei Moleküle als thermische Ellipsoide von 50% Wahrscheinlichkeit. Die schwarz gestrichelten Linien zeigen die ausgebildeten Wasserstoffbrücken mit einem Abstand von  $d=2.14$  Å und  $2.19$  Å. Lösungsmittelmoleküle wurden der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt. C: grau; H: weiß; N: blau; O: rot; Br: braun.

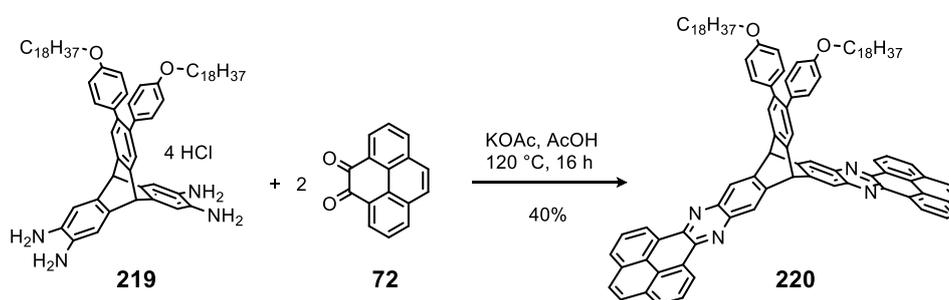
Während der Diplomarbeit wurde das Tetraaminotriptycen **219** mit löslichkeitsvermittelnden Octadecyloxy-Substituenten anstelle der Bromsubstituenten synthetisiert, um potenziellen Löslichkeitsproblemen vorzugreifen. Über eine Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion wurde die Boronsäure **216** mit einem der beiden Triptycenisomere **214** oder **215** zu Diaminodinitrotriptycens **217** bzw. **218** in einer Ausbeute von 85% umgesetzt (Schema 3.31). Die anschließende Reduktion zu Tetraammoniumtriptycen **219** konnte in Ausbeuten von 87% durchgeführt werden.



**Schema 3.31:** Synthese des Alkoxy-substituierten Tetraaminotriptycens **219**, die während der Diplomarbeit entwickelt wurde.

### 3.6.2.2 Synthese und Charakterisierung der Bis(chinon)-Derivate

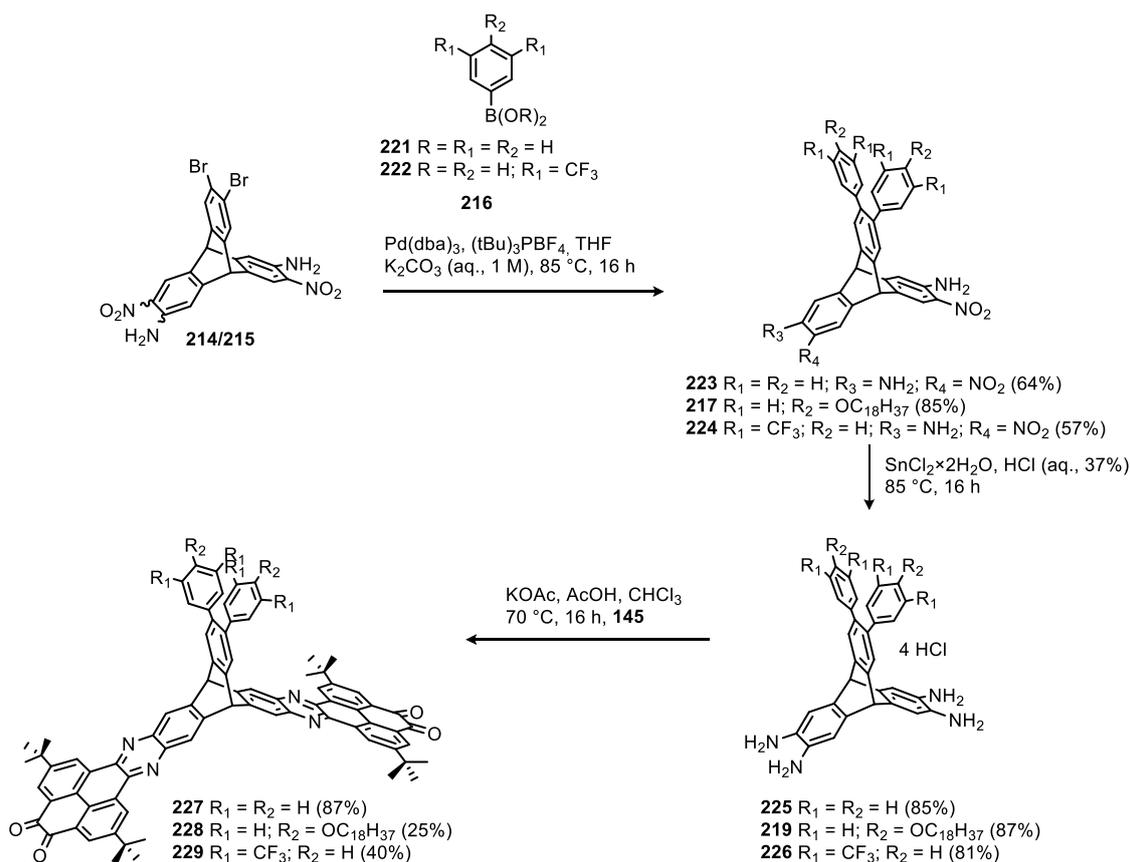
Um Erfahrungen bezüglich der löslichkeitsvermittelnden Alkoxy-Ketten sammeln zu können, wurde zunächst eine Modellverbindung ohne *tert*-Butyl-Substituenten synthetisiert. Hierfür wurde der Baustein **219** mit dem *ortho*-Chinon **72** in Eisessig bei 120 °C kondensiert und ergab **220** in Ausbeuten von 40% (Schema 3.32). Die Aufnahme von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie hochaufgelöste MALDI-Massenspektrometrie bestätigen die erfolgreiche Synthese von Triptycen **220**. Trotz der Octadecyloxy-Substituenten zeigte sich, dass die Löslichkeit der Verbindung **220** in organischen Lösungsmitteln niedrig ist, woraufhin für alle weitere Reaktionen das *tert*-Butyl substituierte Pyren **113** verwendet wurde.



Schema 3.32: Kondensationsreaktion zu Bis(phenanthrophenazin) **220**.

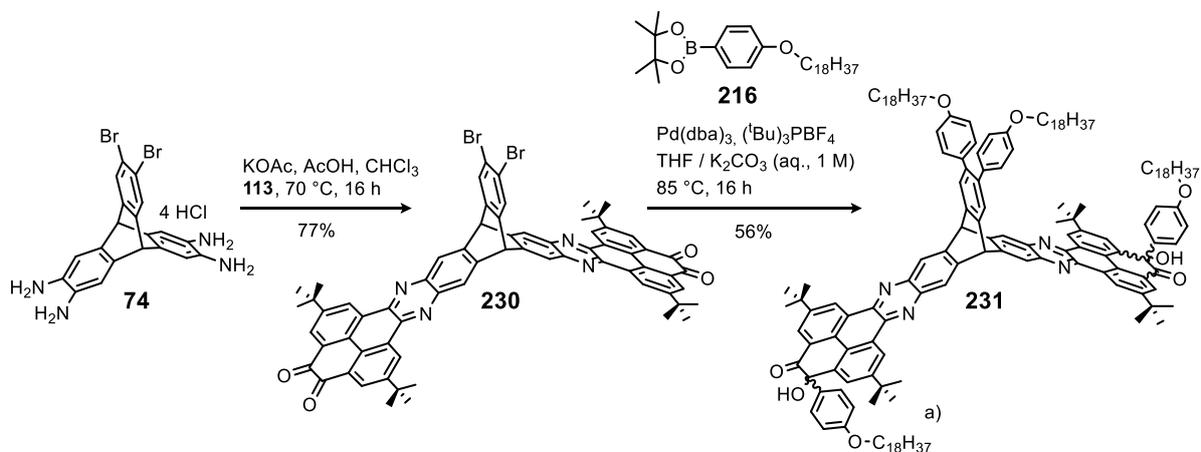
Vor der Makrozyklensynthese wurde eine Serie von vier potenziellen Makrozyklenbausteinen **227-230** synthetisiert, deren Substituenten, wie schon während der Diplomarbeit, vor der Reduktion zum Tetraammoniumtriptycen über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion eingeführt werden (Schema 3.33). Die Kreuzkupplungsreaktion mit einer unsubstituierten Phenylboronsäure **221** gibt Triptycen **223** in einer Ausbeute von 64%. Das reduzierte Amin **225** kann anschließend in Ausbeuten von 85% hergestellt werden. Da die Ausbeuten für die Synthese des elektronenärmeren Systems mit jeweils zwei Trifluormethyl-Substituenten in *meta*-Stellung des Phenylrestes für **234** nur 57% betragen, wurden die Reaktionsbedingungen angepasst.<sup>250</sup> Durch die Verwendung von Palladiumacetat und Triphenylphosphan in Dimethoxyethan bei 105 °C konnte die Ausbeute für **224** auf 64% erhöht werden. Die Reduktion zu Tetraamin **226** erfolgt mit einer Ausbeute von 81% (Schema 3.33). Die Synthese der sechs Verbindungen konnte durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt werden.

Die Synthese der Bis(chinone) **227-229** erfolgt über die Kondensationsreaktion mit Pyren **113** in Eisessig und Chloroform bei 70 °C. Ein Überschuss von 12 Äquivalenten des Tetraketons **113** gegenüber dem Amin verhindert die Bildung von Polymeren bzw. Oligomeren. Das Phenyl-substituierte Chinon **227** kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 87% erhalten werden. Die Ausbeuten für Chinon **228** und **229** betragen nur 25 bzw. 40%, da sich die Edukte **219** und **226** eventuell schon teilweise zersetzt hatten.



**Schema 3.33:** Synthesroute zu den Makrozyklenbausteinen **227-229**.

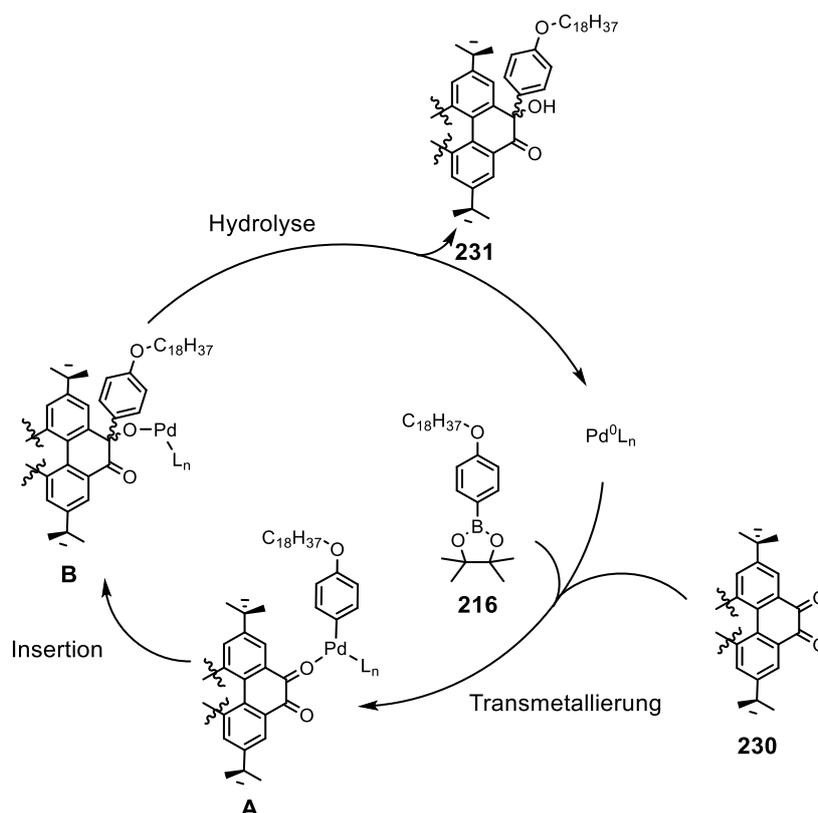
Um die Substituenten zu einem späteren Reaktionsschritt noch einführen zu können, wurde die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion an dem bromsubstituierten Chinon **230** getestet. Verbindung **230** wurde ebenfalls durch eine Kondensationsreaktion mit Pyren **113** in einer Ausbeute von 77% synthetisiert. Die darauffolgende Kreuzkupplungsreaktion ergab jedoch nicht Chinon **228**, sondern das Additionsprodukt **231** in einer Ausbeute von 56% (Schema 3.34).



**Schema 3.34:** Unerwartete Synthese des Additionsproduktes **231**.

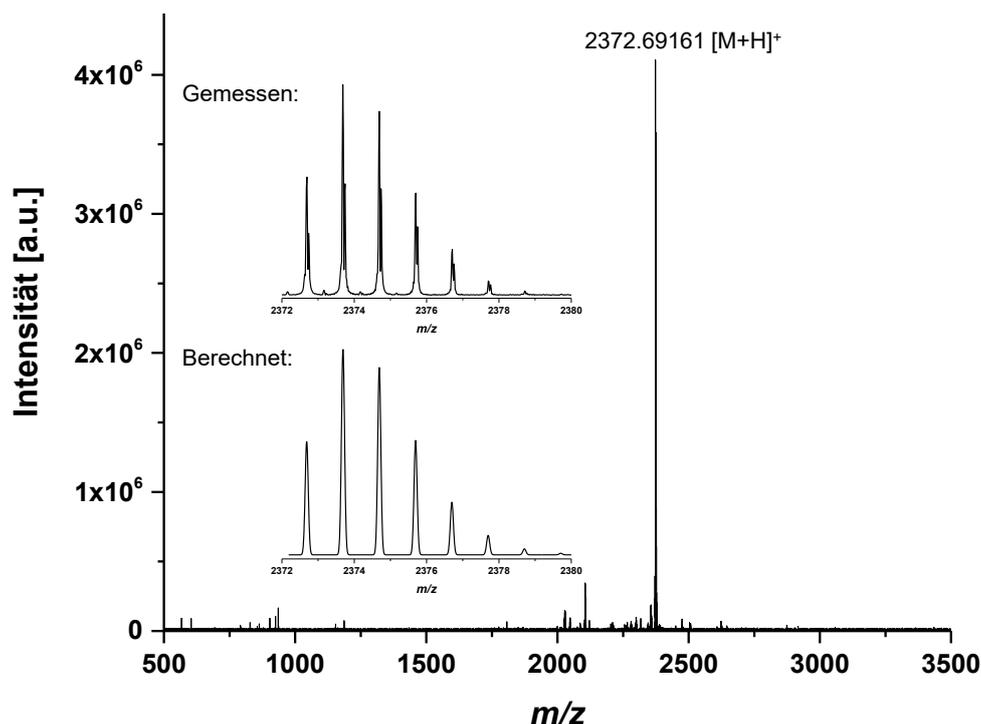
Eine Literaturrecherche ergab, dass dieser Reaktionstyp bereits mit einem Rhodium-Katalysator durchgeführt wurde.<sup>251</sup> Ein vorgeschlagener Reaktionsmechanismus ist in Schema 3.35 abgebildet.

Wahrscheinlich erfolgt eine Transmetallierung, in der das Palladium an den Arylrest und eine Carbonylfunktion bindet.<sup>251</sup> Das Palladium lagert sich dabei wahrscheinlich an ein Carbonyl-Sauerstoff an, wobei der Arylrest des Boronsäureesters **216** ebenfalls am Palladium koordiniert, um Zwischenstufe **A** zu ergeben. Nach der Bildung der Zwischenstufe **A** erfolgt die Insertion des Arylrestes an das Carbonyl-Kohlenstoff und formt das Intermediat **B**. **B** wird anschließend hydrolysiert, um das Produkt **231** zu bilden.



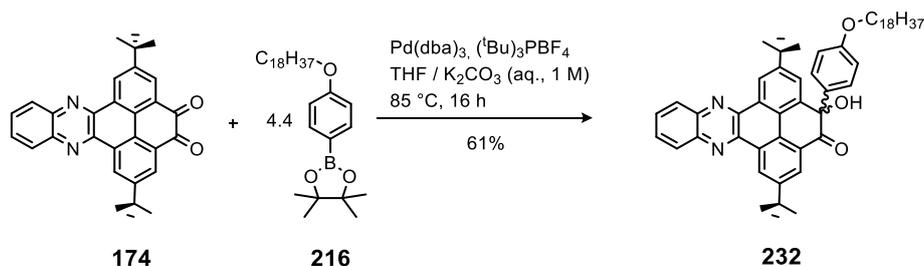
**Schema 3.35:** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Addition an die *ortho*-Chinon-Funktion.

Da durch die Additionsreaktionen an den Chinonfunktionen ein Isomerengemisch entsteht, erkennt man anhand der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, dass nicht das ursprünglich gewünschte Produkt vorliegt. Das Spektrum des Isomerengemisches **231** besitzt beispielsweise zwei zusätzliche Signale, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung weiteren Brückenkopfprotonen zugewiesen werden können. Die Bildung des Additionsproduktes wurde durch das Basissignal im HR-MALDI-Massenspektrum mit einem  $m/z$ -Verhältnis von  $m/z = 2372.69161$ , was der Masse der protonierten Verbindung **231** entspricht, bestätigt (Abbildung 3.85).



**Abbildung 3.85:** HR-MALDI-Massenspektrum des Additionsproduktes **231**; Ausschnitt des HR-MALDI-Massenspektrums (oben) und die berechnete Isotopenverteilung (unten) für **231**.

Eine zusätzliche Absicherung, dass es sich um dieses Additionsprodukt handelt, brachte die Durchführung der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion an einem Modellsystem (Schema 3.36). Hierfür wurde Chinon **174** unter den Kreuzkupplungsreaktionsbedingungen mit Verbindung **216** umgesetzt. Auch in diesem Fall konnte das Additionsprodukt **232** in einer Ausbeute von 61% erhalten und vollständig charakterisiert werden.

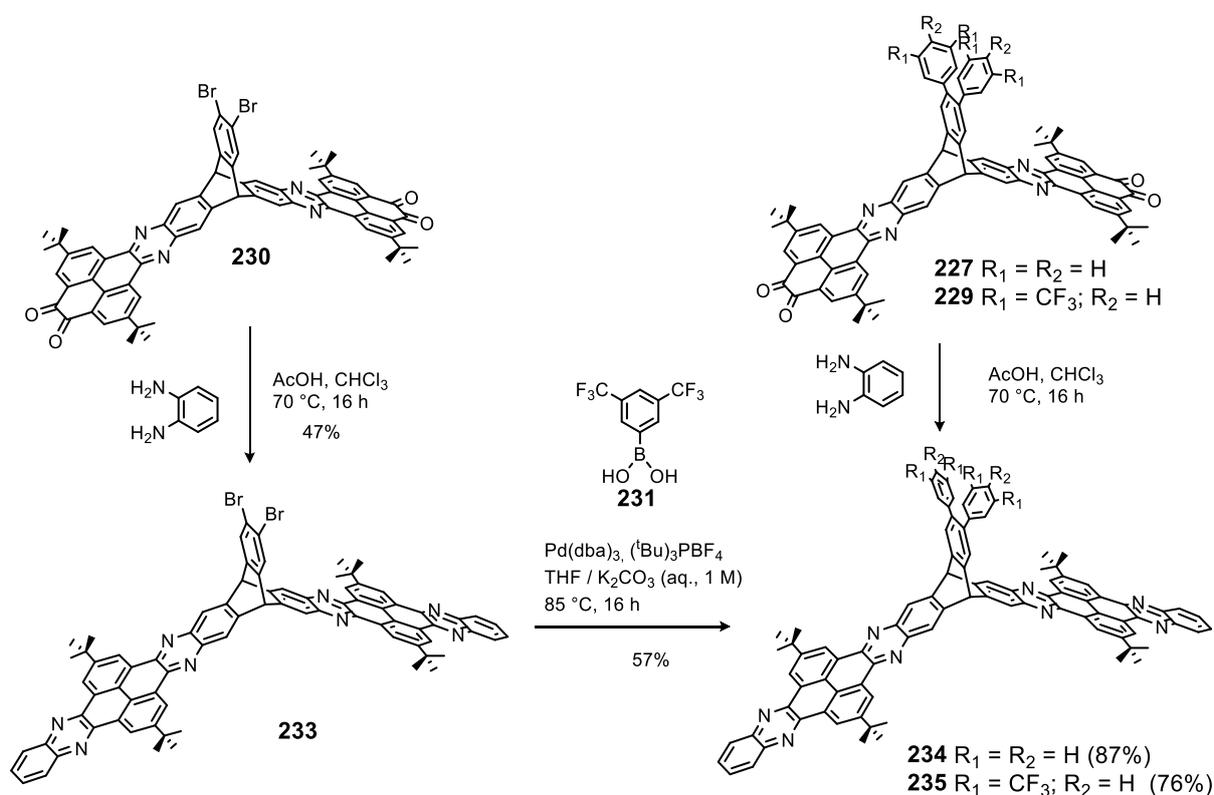


**Schema 3.36:** Additionsreaktion zu **232** unter Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionsbedingungen.

### 3.6.2.3 Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen

Die hergestellten Chinone **227-230** wurden zunächst mit *o*-Phenylendiamin **147** zu Modellverbindungen umgesetzt, um für die spätere Synthese des Makrozyklus in Erfahrung bringen zu können, welche Ausbeuten und Löslichkeiten zu erwarten sind. Dadurch lassen sich dann die Aufreinigungsmethoden entsprechend anpassen. Die Bis(chinoxalinophenanthrophenazin)-Derivate **234** und **235** (engl.: bisquinoxalinophenanthrozin, Abk.: BQPPs) können in Ausbeuten von 87 bzw. 76% er-

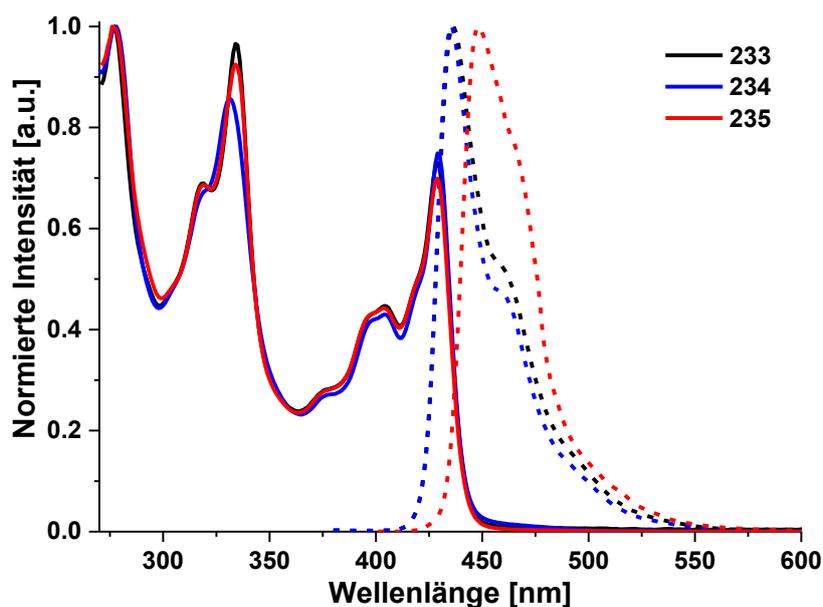
halten werden (Schema 3.37). Die Aufreinigung konnte mittels Säulenchromatographie durchgeführt werden. Die Kondensationsreaktion zu BQPP **233** ergab eine Ausbeute von 47%, was eventuell der niedrigen Löslichkeit des Produktes geschuldet ist. Die Aufreinigung konnte daher auch nur durch Waschen mit Dichlormethan und Methanol erfolgen. Um zu überprüfen, ob eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion an den PFP-Strukturen in guten Ausbeuten durchführbar ist, wurde BQPP **233** mit der Boronsäure **231** ebenfalls zu BQPP **235** umgesetzt. Die Ausbeute von 57% ist deckungsgleich mit dem Resultat aus der Kreuzkupplungsreaktion am Triptycylen **215**, was eine nachträgliche Reaktion am Makrozyklus ermöglichen würde. Die  $^1\text{H-NMR}$ - sowie die Massenspektren bestätigen die erfolgreiche Synthese von BQPP **233-235**.



Schema 3.37: Synthese der BQPPs **233-235**.

Um zu sehen, ob die Substituenten einen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften der Moleküle **233-235** haben, wurden UV/Vis- sowie Fluoreszenz-Spektren in Chloroform aufgenommen (Abbildung 3.86). Wie schon alle zuvor analysierten QPP-Verbindungen zeigen auch sie gut aufgelöste Signale, was auf eine hohe Rigidität der Moleküle zurückzuführen ist. Ein Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die optoelektronischen Eigenschaften ist jedoch nicht zu erkennen, da die Absorptionsspektren der drei Verbindungen identisch sind. Die Maxima der  $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge sind bei  $\lambda_{\text{max}} = 429, 404$  und  $379$  nm zu finden, sowie eine Schulter bei  $398$  nm. Des Weiteren liegen die Signale der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge bei  $\lambda_{\text{max}} = 334$  und  $319$  nm.

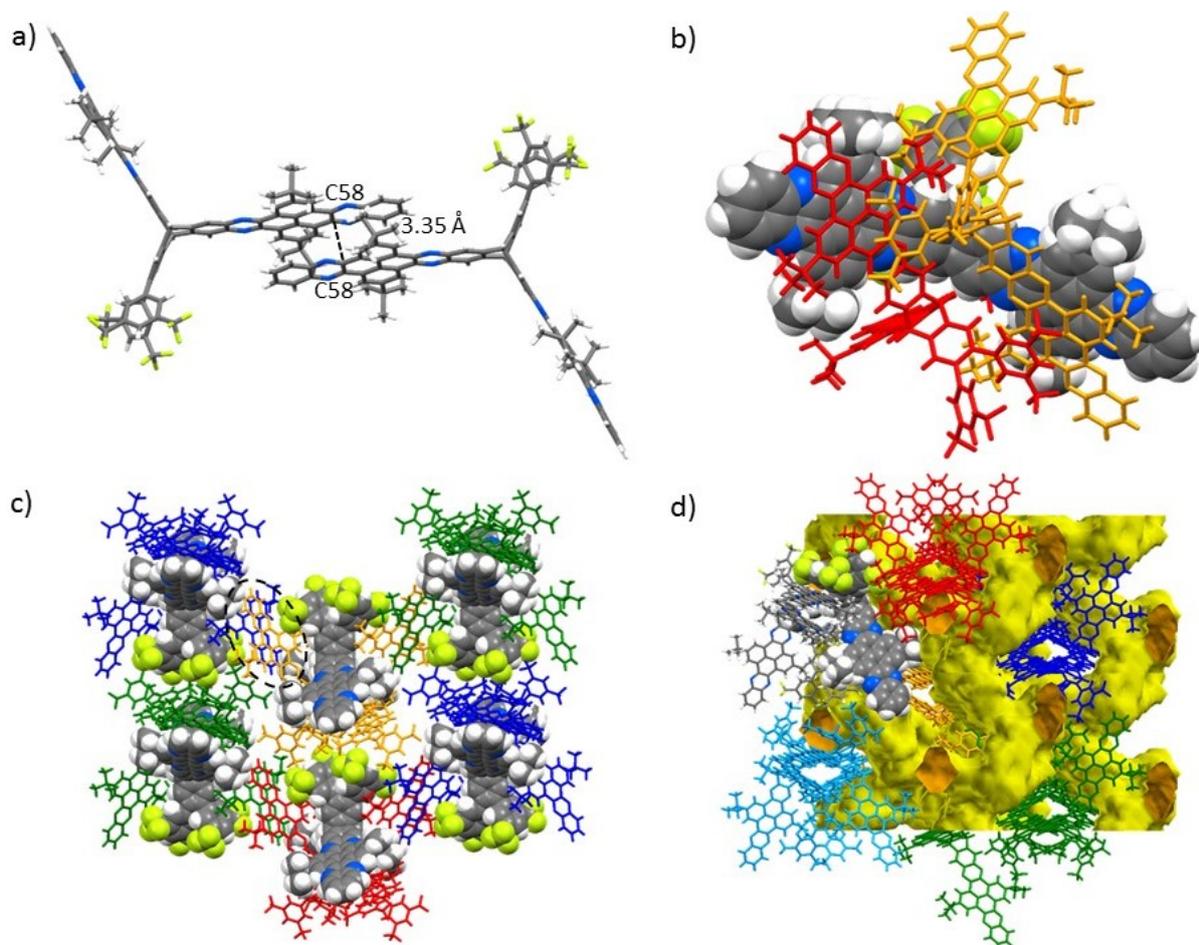
Die Emissionsspektren der drei BQPPs **233-235** weisen jedoch kleine Unterschiede auf. Mit einer Stokes-Verschiebung von 7 nm befinden sich die Maxima der BQPPs **233** und **234** bei  $\lambda_{em} = 436$  nm, wohingegen das Spektrum von BQPP **235** eine leicht größere Stokes-Verschiebung von 19 nm und ein Maximum bei  $\lambda_{em} = 448$  nm aufweist. Dieser Unterschied kommt wahrscheinlich durch die zusätzlichen Freiheitsgrade der Trifluormethyl-Substituenten gegenüber dem unsubstituierten Phenyl-, bzw. Brom-Rest zustande. Neben den Emissionsmaxima existieren noch zwei Schultern bei  $\lambda_{em} = 460$  und 492 nm für BQPP **233** und **234** sowie bei  $\lambda_{em} = 466$  und 498 nm für Molekül **235**.



**Abbildung 3.86:** UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren ( $\lambda_{ex} = 419$  nm) der Modellverbindungen **233-235** gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur.

Weitere Informationen zum Wechselwirkungsverhalten der Moleküle **235** im Festkörper liefert seine Kristallstruktur. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von BQPP **235** konnten erhalten werden, indem man eine Lösung in Chloroform über mehrere Wochen bei Raumtemperatur abdampfen ließ. In der Kristallstruktur können drei verschiedene  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive gefunden werden, wovon eines in Abbildung 3.87a gezeigt ist. Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung findet zwischen den PFP-Untereinheiten der Moleküle **235** statt. Dieses Motiv ist auch in dem schwarz gestrichelten Oval in Abbildung 3.87c wiederzufinden. Der kürzeste Abstand in diesem Motiv beträgt 3,35 Å zwischen den C58-Atomen beider Moleküle **235** und liegt damit im Bereich der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Die  $\pi$ -Ebenen sind aufgrund der sterischen Abstoßung der *tert*-Butylsubstituenten zueinander versetzt, sodass keine vollständige Überlappung der  $\pi$ -Flächen zustande kommt. Zwei weitere  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive sind in Abbildung 3.87b zu erkennen. Die QPP Untereinheiten von dem als Kalottenmodell dargestellten Molekül **235** wechselwirken jeweils mit einem weiteren Molekül über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung, wodurch sich ein Trimer ausbildet. Das in Rot, sowie in Orange markierte Molekül **235** wechselwirken ebenfalls über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung (3,76 Å) miteinander. Jedoch ist hierbei der dritte

Triptycenarm mit dem  $\text{CF}_3$ -substituierten Phenylsubstituent beteiligt. Der dritte Arm des Triptycens mit der zweiten QPP-Untereinheit bildet das aus Abbildung 3.87a bekannte Packungsmotiv aus und verbindet somit die einzelnen Trimere miteinander, was dann zu einer Schichtbildung im Kristall führt (Abbildung 3.87c). Die einzelnen Trimere sind zur besseren Übersicht in verschiedenen Farben dargestellt.

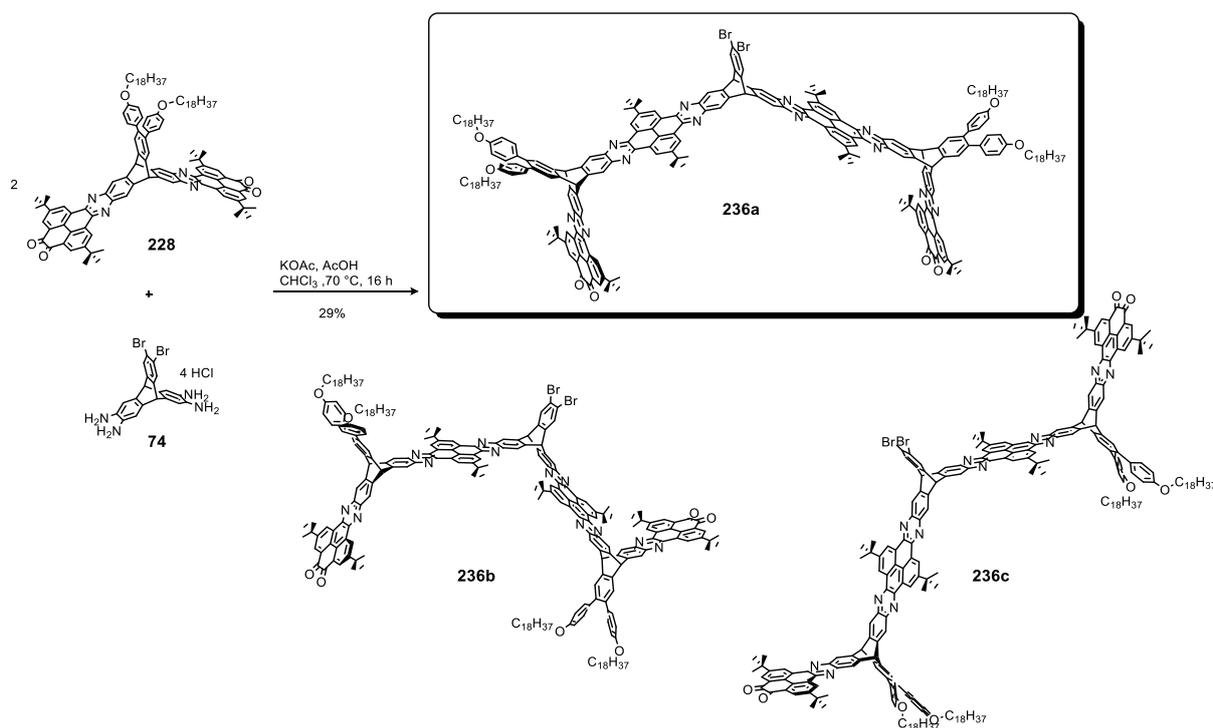


**Abbildung 3.87:** Kristallstruktur des BQPPs **235**. a)  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung zweier BQPP-Moleküle als Stabmodell mit einem kürzesten Abstand von 3.35 Å; b)  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung eines zentralen Moleküls (Kalottenmodell) mit zwei benachbarten Molekülen **235** gezeigt in orange und rot als Stabmodell; c) Packungsmotiv einer Lage als Stabmodell. Die zentralen Moleküle der Trimere sind als Kalottenmodelle in Elementfarben hervorgehoben und die Trimere sind zur besseren Übersicht in wechselnden Farben dargestellt. Das schwarz gestrichelte Oval umrandet das  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv aus Abbildung 3.87 a); d) Connolly-Oberfläche für eine Probe mit 1.2 Å Radius. C: grau; H: weiß; N: blau; F: grün.

Wie in Abbildung 3.87b ist das Molekül **235**, das über seine erweiterten  $\pi$ -Flächen mit den benachbarten Molekülen **235** wechselwirkt, auch in Abbildung 3.87c als Kalottenmodell und in Elementfarben dargestellt. Da die rigide dreidimensionale Form des Triptycens eine kompakte Packung des Kristalls verhindert, bilden sich quervernetzte Poren aus, die in Abbildung 3.87d als Connolly-Oberfläche veranschaulicht sind. Hinsichtlich der geringen Löslichkeit der Modellverbindungen **233-235**, wurde für die Makrozyklensynthese auf das Octadecyloxy-substituierte Chinon **228** zurückgegriffen.

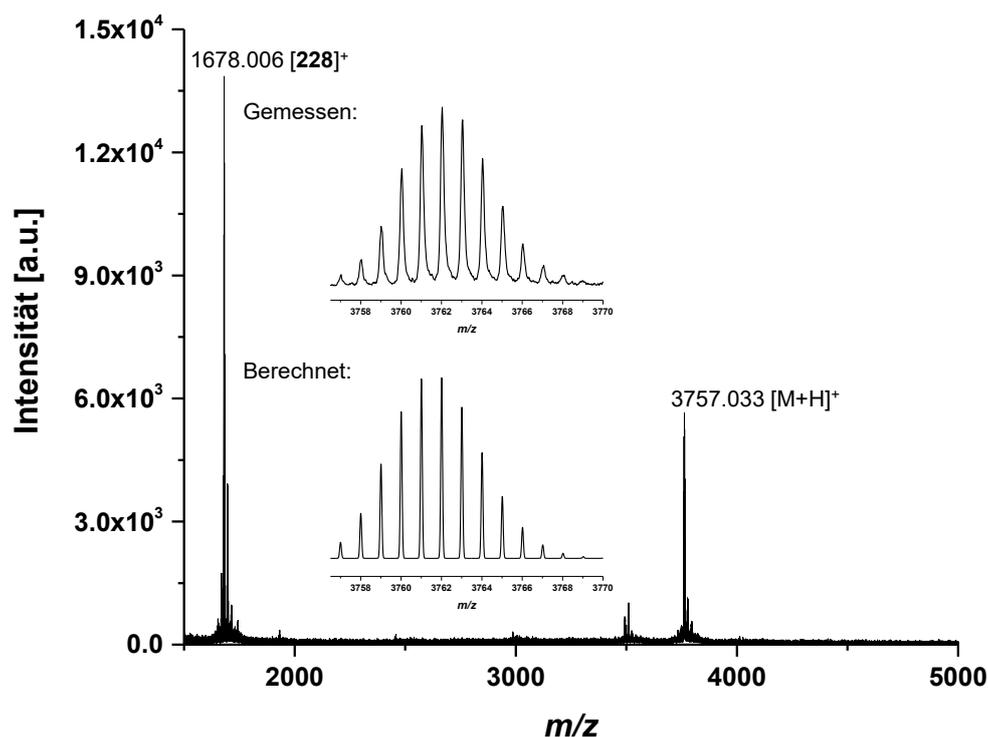
### 3.6.3 Syntheseversuch eines auf PFP-Einheiten basierenden Makrozyklus

Da die Kondensationsreaktionen unter den gewählten Bedingungen irreversibel sind, aufgrund der Ausbildung der Pyrazin-Einheiten, sollte die Synthese schrittweise, analog zu der des Cycloipyrens **216**, erfolgen. Zunächst wurden 10 Äqu. des Chinons **228** mit dem Tetraamin **74** umgesetzt, um die Bildung größerer Oligomere zu unterdrücken (Schema 3.38). Das Brom-substituierte Tetraamin **74** wurde eingesetzt, um im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes die Signale der Protonen der Brückenköpfe voneinander unterscheiden zu können und um über deren Integrale eine zusätzliche Bestätigung der erfolgreichen Produktbildung zu erhalten.



Schema 3.38: Synthese des Halbzyklus **236a** und der Isomeren **236b**, **236c**.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum bestätigt die erfolgreiche Bildung des Isomerengemisches **236** (Abbildung 3.88). Neben dem noch vorhandenen Überschuss an Edukt **228** mit einem  $m/z$ -Verhältnis von  $m/z = 1678.006$  kann das  $m/z$ -Verhältnis des protonierten Isomerengemisches **236** mit  $m/z = 3757.033$  detektiert werden. Die Isotopenverteilung des Produktes stimmt ebenfalls mit der Berechneten überein.



**Abbildung 3.88:** Ausschnitt des MALDI-TOF-Massenspektrums des Isomerengemisches **236**. Vergrößerte Ansicht des MALDI-TOF-Massenspektrums (oben) und die berechnete Isotopenverteilung (unten) für **236**.

Da nur das in Schema 3.38 eingerahmte Isomer **236a** zur Ausbildung des Makrozyklus benötigt wird, wurden zunächst Versuche unternommen, um dessen Abtrennung herbeizuführen. Die Auftrennung der Isomere **236a-c** durch HPLC war aufgrund der geringen Polaritätsunterschiede jedoch nicht möglich. Auch die Separation durch Größenausschlusschromatographie blieb wegen der zu kleinen Größenunterschiede der Isomere **236a** (45 Å), **236b** (44 Å) und **236c** (49 Å) erfolglos. Die Größen wurden anhand eines mm<sup>2</sup>-optimierten Modells ermittelt und geben den größten Abstand des rigiden PFP-Grundgerüsts wider. Angesichts der geringen vorhandenen Mengen und der Vielzahl an Nebenprodukten, die bei einer weiteren Umsetzung des Isomerengemisches **236** entstehen würden, wurde auf weitere Reaktionsschritte verzichtet.

Eventuell lassen sich die Isomere durch die Verwendung einer präparativen Recycling-Gel-Permeations-Chromatographie (Abk.: GPC) auftrennen, wodurch die Synthese des Makrozyklus dann wahrscheinlich doch realisierbar wäre.

### 3.6.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden erste Versuche unternommen, einen auf PFP-Strukturen basierenden gürtelartigen Makrozyklus zu synthetisieren. Durch die Synthese verschiedener Modellverbindungen konnten Erfahrungen über die Eigenschaften der Zwischenprodukte des Makrozyklus, wie Löslichkeiten und Ausbeuten, gesammelt werden. Die schrittweise Synthese führte zu einem Isomerenmisch **236**, das bereits eine Hälfte des Makrozyklus enthält. Bisherige Anstrengungen, das Isomer **236a** abzutrennen, blieben jedoch erfolglos. Sollte jedoch eine Trennung durch noch nicht getestete Methoden, wie z. B. die Anwendung einer Recycling-GPC, gelingen, ist die Synthese des Makrozyklus denkbar.

## 4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung organischer, diskreter Moleküle, die intrinsische, mikroporöse Materialien ausbilden. Diese sogenannten OMIMs wurden durch Pyrazaacen-fusionierte Pyreneinheiten sowie einem Triptycenmolekül durch Kondensationsreaktionen aufgebaut. Durch die Rigidität der aromatischen Einheiten und die dreidimensionale Form des Triptycens bilden die Moleküle eine intrinsische Porosität aus. Das amorphe Material des kleinsten synthetisierten OMIMs **73** (Abbildung 4.1) besitzt jedoch nur eine Oberfläche von  $SO_{\text{BET}} = 28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Resultierend aus der geringen Oberfläche wurde zu ihrer Erhöhung das  $\pi$ -System erweitert und sterisch anspruchsvolle Substituenten, in Form von *tert*-Butyl Gruppen, eingeführt. Ausgehend von dem Hexaketonbaustein **114** wurde eine Serie von sieben neuen OMIMs **122-128** hergestellt. Die unterschiedlichen Substituenten wirken sich auf die Porosität der Materialien aus, sodass diverse spezifische Oberflächen von  $SO_{\text{BET}} = 206 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für das Methoxy-substituierte OMIM **123** bis hin zu  $SO_{\text{BET}} = 754 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für das unsubstituierte OMIM **122** gemessen werden konnten. Trotz der sehr schwachen intermolekularen Wechselwirkungen konnte OMIM **128** kristallisiert und röntgenkristallographisch untersucht werden. Es wurden vier verschiedene Polymorphe erhalten, deren Strukturen nur durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel stabil sind. Eine Aktivierung des Materials zeigte, dass sich seine Porosität reversibel vermindern bzw. erhöhen lässt, wenn die Evakuierung bei Raumtemperatur bzw. unter Wärmezufuhr durchgeführt wird, was trotz Kollaps der Struktur dennoch eine gewisse Ordnung im Material vermuten lässt.

Das Fehlen starker Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zeigte sich positiv durch eine enorme Erhöhung der Löslichkeit des OMIMs **128** ( $183 \text{ mg mL}^{-1}$  in Chloroform). Die Triptycenylen-Endgruppen verhindern dabei eine großflächige Überlappung der  $\pi$ -Flächen, sodass eine Aggregation in Lösung unterdrückt wird. Die hohe Löslichkeit sowie die hohen spezifischen Oberflächen dienten als Anlass zur Synthese eines neuen dendrimerartigen OMIMs **147**, dessen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ebenfalls durch die Einführung von Triptycenylen-Endgruppen unterdrückt werden. Die erfolgreiche Synthese des Dendrimers bestätigte, dass sich das Konzept der lösungsvermittelnden Triptycenylen-Endgruppen auch auf sehr große Systeme übertragen lässt. Zudem zeigten die Stickstoffsorptionsmessung, dass sich auch die Oberfläche weiter erhöhen lässt und mit  $SO_{\text{BET}} = 931 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  schon an die spezifische Oberfläche des Netzwerkes, das aus den gleichen Bausteinen aufgebaut ist, heranreicht. Die hohe Löslichkeit des Dendrimers **147** bietet jedoch zusätzliche Vorteile gegenüber der Netzwerkverbindung. Zum einen ist eine komplette Charakterisierung möglich, wodurch sichergestellt werden kann, dass die Verbindung komplett aufgereinigt wurde. Zusätzlich können weitere optoelektronische Daten durch gewöhnliche UV/Vis-Spektroskopie

bzw. Cyclovoltammetrie gewonnen werden. Zum anderen wird die Prozessierbarkeit erheblich vereinfacht, wodurch ein Einsatz des Dendrimers in Sensorsystemen denkbar ist.

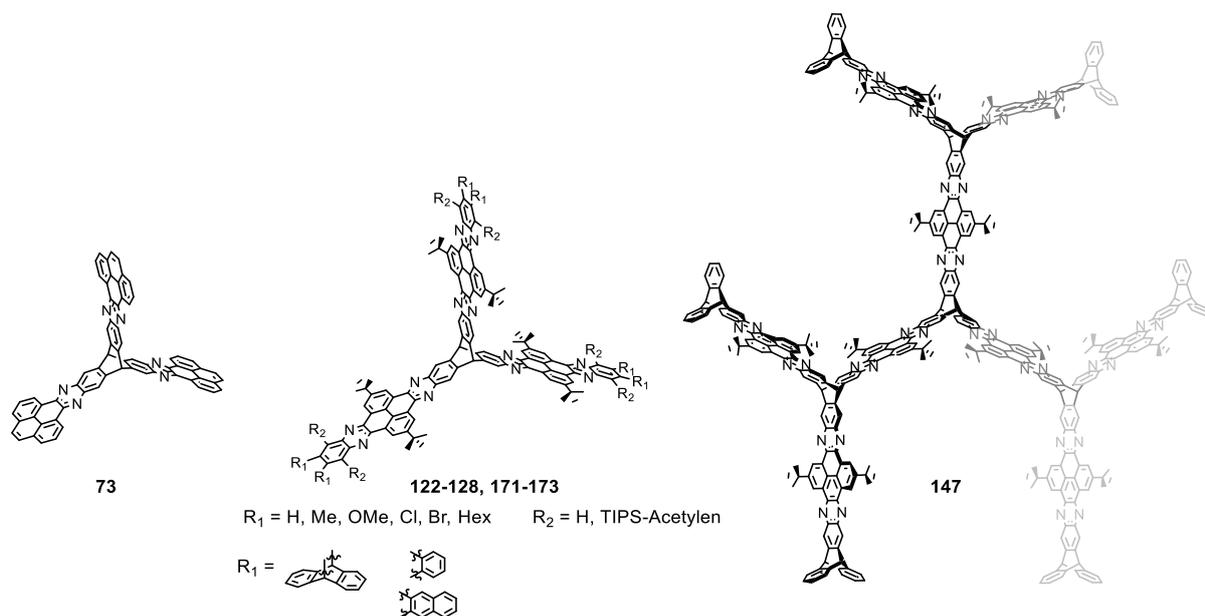
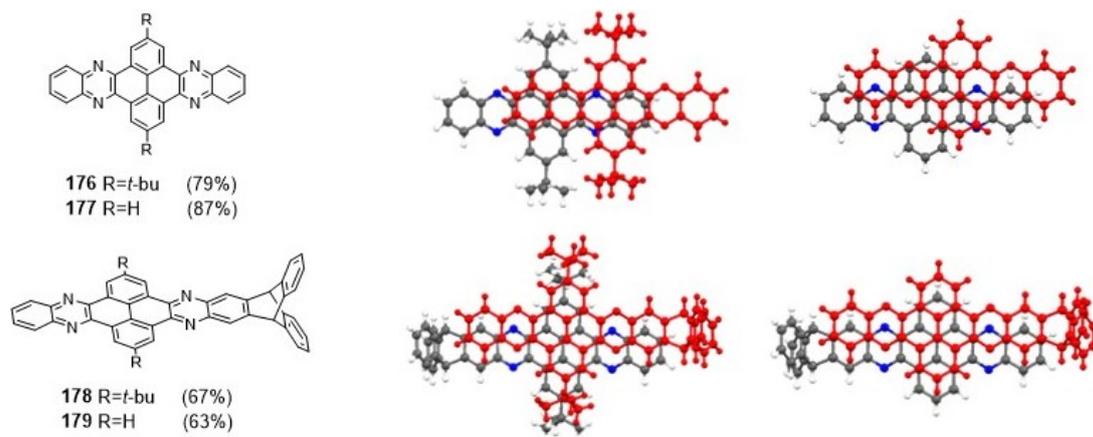


Abbildung 4.1: Molekulare Strukturen der synthetisierten und charakterisierten OMIM-Verbindungen.

Interessanterweise konnte bei der Messung der Fluoreszenzspektren der Dünnschichtfilme von TQPP **122** und **128** die Bildung von Excimeren beobachtet werden. Zur Erhöhung der Fluoreszenzintensität galt es jedoch diese zu unterdrücken, was für OMIM **172** durch eine Erweiterung des  $\pi$ -Systems und die gleichzeitige Einführung von TIPS-Acetylen-Substituenten gelang. Im Hinblick auf die Kombination der Porosität mit den optoelektronischen Eigenschaften wurden erste Versuche zur Fluoreszenzlöschung durchgeführt. Die Kombination beider Eigenschaften könnte die Grundlage eines Fluoreszenzsensors mit erhöhter Sensitivität bilden. Die Analyse von Dünnschichtfilmen des TQPPs **172** zeigte, dass die Grundvoraussetzungen erfüllt sind, da die Fluoreszenzintensität je nach Analyt-Molekül unterschiedlich ab- bzw. zunimmt. Eine mit *o*DCB gesättigte Atmosphäre bewirkte zudem eine Kristallisation des amorphen Dünnschichtfilmes von TQPP **172**, was sich eventuell zur Verbesserung der leitenden Eigenschaften in OFETs auf ähnliche Moleküle übertragen lässt.

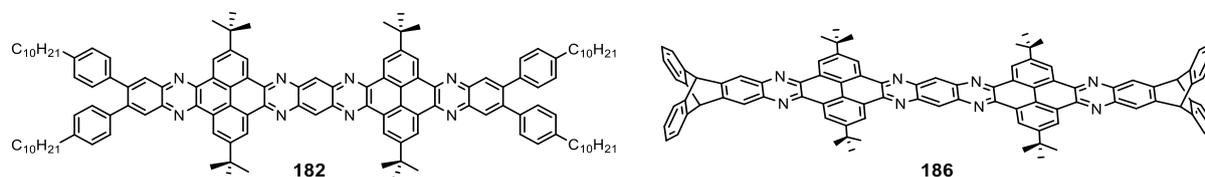
Die Kristallstruktur des unsubstituierten OMIMs **122** offenbarte ein außergewöhnliches  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv. Die  $\pi$ -Systeme benachbarter Moleküle überlagern hierbei so, dass die *tert*-Butylgruppen ekliptisch zueinander angeordnet sind. Durch diese spezielle Anordnung entsteht eine fast komplette Überlappung der  $\pi$ -Systeme. Da dieses Packungsmotiv einen hohen Ladungstransport bei Verwendung in organisch-elektronischen Bausteinen verspricht, sollte überprüft werden, ob es sich auf ähnliche Moleküle übertragen lässt. Tatsächlich konnte durch die Synthese von QPP **178** gezeigt werden, dass auch nur mit einem erweiterten  $\pi$ -System am Triptycen, dieses  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotiv erhalten werden kann (Abbildung 4.2). Die Kristallisation weiterer Modellverbindungen **176**, **177**

und **179** und deren Vergleich bestätigen, dass die Triptycylen-Endgruppe einen entscheidenden Beitrag zu dem gewünschten Packungsmotiv liefert.



**Abbildung 4.2:** Molekulare Strukturen der QPPs **176-179** und ihre  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungsmotive aus den Röntgenkristallstrukturen.

Das Konzept der löslichkeitsvermittelnden Triptycylen-Endgruppen konnte auch erfolgreich auf ein Molekül mit erweitertem  $\pi$ -System angewandt werden. Ein Vergleich der literaturbekannten Alkoxy-substituierten PFP-Struktur<sup>140a</sup> **182** mit dem PFP **186** (Abbildung 4.3) macht klar, dass die Triptycylen-Endgruppen einen deutlich stärkeren löslichkeitsvermittelnden Effekt haben als die Alkoxy-substituenten. Ein weiterer Vorteil der eingeführten Triptycylen-Endgruppen wurde bei der Kristallisation von PFP **186** deutlich, da es eine sehr hohe Tendenz zur Kristallisation aufweist. Es konnten fünf verschiedene Polymorphe aus drei unterschiedlichen Lösungsmitteln kristallisiert werden. Zudem war es mit elf geradlinig anellierten sechsgliedrigen aromatischen Ringen, bis dato das längste linear fusionierte Molekül,<sup>252</sup> das röntgenkristallographisch charakterisiert wurde. Interessanterweise konnte bei dem aus Chloroform erhaltenen Polymorph eine Krümmung der  $\pi$ -Ebene um bis zu  $26.4^\circ$  festgestellt werden, was bisher beispiellos für Moleküle ist, deren Substituenten nicht durch sterische Anforderungen die Krümmung der  $\pi$ -Fläche hervorrufen.



**Abbildung 4.3:** Molekulare Strukturen der literaturbekannten PFP-Verbindung **182** und des neu synthetisierten PFPs **186**.

Abschließend ist festzuhalten, dass diese Arbeit neue Erkenntnisse bezüglich der Erhöhung der Porosität für die Synthese von OMIM-Strukturen auf Triptycylenbasis liefert. Des Weiteren wird durch die Arbeit klar, dass Triptycylen-Endgruppen verschiedene Vorteile mit sich bringen. Neben der Löslichkeitserhöhung, was sich auf viele weitere Systeme übertragen lässt, ist es auch möglich die Überlappung der  $\pi$ -Orbitale im Festkörper zu erhöhen. Die Vielzahl an Kristallstrukturen, die während dieser Arbeit erhalten werden konnten, liefern informative Einblicke in das Packungsverhalten

der Strukturen. Alle diese Eigenschaften sind interessante Komponenten, die zur Optimierung von organischen Halbleiterstrukturen beitragen können. Erste spektroskopische Untersuchungen zeigten zudem, dass die Kombination aus Porosität und optoelektronische Eigenschaften in den OMIMs grundsätzlich zur Detektion von Analyt-Molekülen geeignet ist.

# II Experimenteller Teil/Experimental Section

## tion

### 1 General Remarks

All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in heat-gun dried glassware under a dry and oxygen free nitrogen atmosphere.

**Column Chromatography:** Flash column chromatography was performed on silica gel from Sigma-Aldrich Chemie GmbH (particle size: 0.04-0.063 mm) or Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (particle size: 0.02-0.05 mm). using petroleum ether, dichloromethane, chloroform and/or ethyl acetate.

For thin layer chromatography Silica gel 60 F254 plates from Merck were used and examined under UV-light irradiation ( $\lambda = 254$  nm and 365 nm).

**Ultra-Performance Liquid Chromatography (UPLC):** Ultra-Performance Liquid Chromatography was performed on a Waters UPLC-SQD2 machine connected to a single quadrupole mass spectrometer with an APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) source. A BEH-C8, 2.1/50 mm column with a gradient of 30/70 – 10/90 water/acetonitrile and a flow of 0.6 mL/min was used.

**High-Performance Liquid Chromatography (HPLC):** High-Performance Liquid Chromatography was performed on an Agilent Technologies 1200 machine equipped with a Macherey-Nagel VP 250/21 Nucleodur C8 Gravity, 5  $\mu$ m or a Macherey-Nagel VP 250/21 Nucleosil column.

**Size Exclusion Chromatography (SEC):** Size exclusion chromatography was performed on Bio-Beads S-X1 polystyrene beads (200 – 400 mesh) purchased from Bio-Rad Laboratories, Inc. using chloroform as solvent.

**Melting points (Mp):** Melting points (not corrected) were determined in open glass capillaries with a Büchi Melting Point B-545.

**<sup>1</sup>H NMR Spectroscopy:** NMR spectra were recorded in CDCl<sub>3</sub>, acetone-*d*<sub>6</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub> or tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub> at room temperature unless otherwise noted on a Bruker DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker DRX 400 (400 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker DRX 500 (500 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) or Bruker Avance III 600 (600 MHz) spectrometer. Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million (ppm) and are referenced

internally to traces of chloroform, tetrachloroethane, DMSO and acetone in the corresponding deuterated solvent.  $^1\text{H}$  NMR spectra assignments are reported as follows (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, m = multiplet, br = broad signal; coupling constant(s) in Hz; integration). NMR spectra were integrated and processed using the software MestReNova (v6.0.2-5475).

**$^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy:** NMR spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$ , acetone- $d_6$ , DMSO- $d_6$  or tetrachloroethane- $d_2$  at room temperature unless otherwise noted on a Bruker DRX 300 (75 MHz), Bruker DRX 400 (100 MHz), Bruker Avance III 400 (100 MHz), Bruker DRX 500 (125 MHz), Bruker Avance III 500 (125 MHz) or Bruker Avance III 600 (150 MHz) spectrometer. Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million (ppm) and are referenced internally to the solvent signals. NMR spectra were processed using the software MestReNova (v6.0.2-5475).

**Mass Spectrometry (MS):** High resolution mass spectrometry experiments were carried out on a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR) mass spectrometer solarix (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) equipped with a 7.0 T superconducting magnet and interfaced to an Apollo II Dual ESI/MALDI source. MALDI-TOF MS experiments were carried out on a Bruker Daltonik Reflex III with DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile), CCA ( $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid) or dithranol as matrix. DART experiments were performed on a FT-ICR Apex-Qe mass spectrometer. Electron ionization (EI) mass spectra were recorded on a Varian 3800 or on a JEOL JMS-700. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Finnigan MAT TSQ 700. Chemical ionization (CI) mass spectra were recorded on a MAT SSQ-7000.

Molecule fragments were given as a mass-to-charge proportion ( $m/z$ ), signal intensity relatively to the basis signal (100%) in present.

**Elemental Analysis:** Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg or Ulm using an Elementar Vario EL machine.

**Infrared (IR) Spectroscopy:** IR spectra were recorded as KBr-pellet on a Perkin Elmer Spectrum 2000 FT-IR spectrometer, on a Bruker Lumos spectrometer or on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer on a Ge ATR crystal. The positions of the peaks are reported in wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ).

**UV-VIS and Fluorescence Spectroscopy:** Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-VIS V-660 or on a Perkin Elmer Lambda 19 spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on a Jasco FP-6500 or on a Perkin Elmer LS 55 spectrofluorometer.

**Cyclic Voltammetry (CV):** Electrochemical data were obtained in THF, DCM or *o*DCB containing 1 mM experimental compound and 0.1 M TBAF6 or TBAP, as indicated. 1 mM ferrocene was

used as an internal standard. Cyclic voltammograms were obtained at a scan rate of 0.1 or 0.2 mV/s using a Pt working electrode, a Pt/Ti counter electrode, and a Ag reference electrode.

**Thermal gravimetric analysis (TGA):** Thermal gravimetric analyses were measured on a Mettler Toledo, TGA/SDTA 851 with a heating rate of 10 °C/min and a nitrogen flow of 50 mL/min or were carried out on a Mettler-Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler-Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply. TGA samples were measured in 70 HL Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucibles. All measurements were carried out under a flow of nitrogen (20 mL/min).

**Gassorption experiments:** The surface areas and porosities were characterized by nitrogen adsorption and desorption analysis at 77.35 K with an autosorb computer controlled surface analyzer (AUTOSORB-iQ, Quantachrome). Each sample was degassed at 200 °C (20 h) before analysed. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area was calculated assuming a value of 0.162 nm<sup>2</sup> for the cross sectional area of the nitrogen molecules in the pressure range  $P/P_0 = 0.01-0.25$ . The Quenched solid – density functional theory (QS-DFT model) and isotherm data were used to calculate the pore size distribution (Kernel N<sub>2</sub>-carb.gai).

**X-ray powder diffractometry (XRPD):** Powder diffractometry was performed with a STOE Stadi P [Ge(111)-monochromated copper radiation ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54060 \text{ \AA}$ ). The diffractograms were obtained with a Stoe linear PSD Detector, measured in a glass capillary ( $\varnothing = 0.5 \text{ mm}$ ) as sample container or by gluing the sample between two foils.

**X-ray crystal structure analysis:** Crystal structure analysis was accomplished on Agilent SuperNova Atlas (Dual Source) diffractometer ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$ ), Bruker APEX-II Quazar area detector ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$ ), Agilent SuperNova ES2 ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$ ), Agilent SuperNova-E CCD ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$ ), Stoe Stadivari ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54186 \text{ \AA}$ ), Bruker APEX II ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ) or on a Quazar Bruker APEX I ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ) diffractometer.

Data were corrected for sample illumination, air and detector absorption, Lorentz and polarization effects; absorption by the crystal was treated numerically (Gaussian grid). The structures were solved by intrinsic phasing or by direct methods with dual-space recycling and refined by full-matrix least squares methods based on  $F^2$  against all unique reflections. All non-hydrogen atoms were given anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were input at calculated positions and refined with a riding model. When found necessary, disordered groups and/or solvent molecules were subjected to suitable geometry and adp restraints and/or constraints.

**Fluorescence Quantum Yields:** Photoluminescent quantum yields were determined using an emission spectrometer equipped with an integration sphere (LabSphere®; diameter 6'', coated with

Spectraflex®). The system was calibrated with a primary light source.<sup>4</sup> The procedure from Würth *et. al.*<sup>5</sup>

To determine the quantum yields following formula was used:

$$\phi_F = \frac{N_{Em}}{N_{Abs}} = \frac{\int_{\lambda_{em1}}^{\lambda_{em2}} \lambda_{em} (I_{Sam}(\lambda_{em}) - R * I_{Sol}(\lambda_{em})) d\lambda_{em}}{\int_{\lambda_{ex1}}^{\lambda_{ex2}} \lambda_{ex} (I_{Sol}(\lambda_{ex}) - I_{Sam}(\lambda_{ex})) d\lambda_{ex}}$$
$$R = \frac{I_{Sam; max}(\lambda_{ex})}{I_{Sol; max}(\lambda_{ex})}$$

$I_{sol}$  and  $I_{sam}$  are the intensity, background and real time corrected spectra of solvent and sample; R refers to a light background correction factor and is only used for the emission spectrum of the sample.

The setup and formula have been controlled by multiple measurements of the standard dyes quinine sulfate, fluorescein and rhodamine 6G. The values are in good agreement with literature. All quantum yields were determined at least thrice. If the values were in the same range ( $\pm 3\%$ ), the average was used.

**Calculations:** Spartan '14, Version 1.1.8 by Wavefunction, Inc.

**Software:** Microsoft Word 2013 was used to write this thesis, chemical formulas were drawn using ChemDraw Ultra 13.0 by Cambridgesoft and graphs were processed with OriginPro 2015G by OriginLab Corp. NMR, IR and UPLC-MS spectra were processed using ACD/Spectrus Processor (S40S41) by Advanced Chemistry Development, Inc.

**Thin film preparation:** The glass substrates were cleaned two times in an acetone bath under ultrasound for 10 min and then with isopropanol. Spin-coating was carried out with a solution of toluene/chloroform and *n*-hexane and a velocity was set up at 750/1500 rpm for 20 s followed by 3000/2500 rpm for 20/40 s. A non-coated glass substrate was used as reference. Film thicknesses were determined with a Dektak XT profilometer (Bruker).

## 1.1 Solvents and Reagents

All solvents have been used directly without further purification unless otherwise noted. After drying or purification the solvents have been stored over molecular sieve (4Å).

**Acetic acid (glacial):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 100%.

**Acetic acid anhydride:** Grüssing GmbH, reinst.

**Acetone:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99.5%.

**Acetone-*d*<sub>6</sub>:** Deutero GmbH, 99.0%.

**Acetonitrile:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99.8%.

**Ammoniumhydroxide:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, (28.0-30.0% in water).

**Chloroform:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99%.

**Chloroform-*d*:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99.8%.

***m*-Cresol:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99%.

**1,2-Dichlorobenzene:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99%.

**1,2-Dichloroethane:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, > 99%.

**Dichloromethane:** VWR-Prolabo, > 99%.

**Diethylene glycol diethylether:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 98%.

**Diethylether:** VWR-Prolabo, >99%.

**Diisopropylamine:** VWR-Prolabo, 98.5%.

**Dimethoxyethane:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99%.

**Dimethylformamide:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99.8%.

**Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99.9% D.

**Ethanol:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99.8%.

**Ethylacetate:** VWR-Prolabo, >99%.

***n*-Hexane:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99.9%.

**Hydrochloric acid (conc.):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 36%.

**Mesitylene:** Institute stock.

**Methanol:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99.8%.

**Nitric acid (conc.):** Institute stock.

**Nitric acid (fum.):** Merck KGaA, for analysis.

**Nitrobenzene:** Merck KGaA, for synthesis.

***n*-Pentane:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 98%.

**Petroleum ether 40-65 °C:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

**Pyridine:** Fluka Analytical, >99.8% or Grüssing GmbH, 99%.

**Sulfuric acid (conc.):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 97%.

**1,1,2,2-Tetrachloroethane:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 98%.

**1,1,2,2-Tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub>:** Deutero GmbH, 99.5%.

**Tetrahydrofuran:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99.9%.

**Triethylamine:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, >99.5%.

**Toluene:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 98%.

## 1.2 Chemicals

**Aluminium chloride:** Alfa-Aesar, 99%.

**Ammonium chloride:** Grüssing GmbH, reinst.

**Anthracene:** Merck KGaA, 97%.

**Anthranilic acid:** Alfa-Aesar, 98%.

**Bis(triphenylphosphin)palladium(II) dichloride:** Merck KGaA, for synthesis, contains 15.2% palladium.

**1,4-Benzoquinone:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 98%.

**Bromine:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, for synthesis.

**1-Bromohexane:** Alfa-Aesar, 99%.

***n*-Butyllithium:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, (1.6 M in *n*-Hexane).

**1,4-Chloranil:** Carl Roth GmbH & Co. KG, 99%.

**Celite 545:** Merck KGaA.

**Ceric(IV)ammonium nitrate:** Acros Organics.

**Copper(I)iodide:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99.9%.

**1,2-Diaminobenzene (115):** Institute stock.

**4,5-Dibromo-1,2-phenyldiamine (119):** Alfa Aesar, 98.5%.

**4,5-Dichloro-1,2-phenyldiamine (118):** Alfa Aesar, 98%.

**4,5-Dicyano-1,2-phenyldiamine (129):** Alfa Aesar, 98%.

**1,2-Dihexylbenzene (100):** Institute stock.

**1,2-Dimethoxybenzene:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99%.

**4,5-Dimethoxy-1,2-phenyldiamine dihydrochloride (116):** Alfa Aesar, 98%.

**4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamine monohydrate (117):** Alfa Aesar, 98%.

**Ferrocene:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99.9%.

**Hydraziniumhydroxid:** Merck KGaA, ca. 100% N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, for synthesis.

**Hydrogenbromide solution:** Merck KGaA, reinst, 47% in water.

**Hydrogenperoxide solution:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, for analysis, 34%-36% in water.

**Hydroxylamine hydrochloride:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99%.

**Iodine:** Prolabo, sublimed.

- Iron(III) chloride anhydrous:** Institute stock.
- Iron(III) chloride hexahydrate:** Fluka Analytics, for analysis.
- Iron powder:** Institute stock.
- Isoamyl nitrite:** TCI Deutschland GmbH, 95%.
- Lithium Chloride:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99%.
- Magnesium (chips):** Merck KGaA, > 99%.
- Maleicanhydride:** Merck KGaA, 99%.
- Molecular sieve (4Å):** Carl Roth GmbH & Co. KG.
- 2,3-Naphtalenediamine (131):** Alfa Aesar, 97%.
- Palladium on activated charcoal (5%):** Fluka Analytics.
- Palladium(II) acetate:** Fluka Analytics, contains 47% Pd, reinst.
- Phenylboronic acid (221):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 95%.
- Phthalic anhydride:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99%.
- Potassium acetate:** Merck KGaA, technical.
- Potassium carbonate:** Merck KGaA, for synthesis.
- Potassium nitrate:** Grüssing GmbH, 99%.
- Potassium phthalimide:** Acros Organics, 99%.
- Pyrene (112):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 98% and 95%, respectively.
- Raney-Nickel-Alloy:** Degussa, 50% nickel, 50% aluminium. Activated by common methods.<sup>253</sup>
- Ruthenium(III) chloride hydrate:** abcr GmbH & Co. KG, contains 39-42% Ru, 99.9%.
- Sodium:** Merck KGaA, stored as rods under paraffin oil, for synthesis.
- Sodium borohydride:** Institute stock, for synthesis
- Sodium disulfite:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 98%:
- Sodium carbonate:** Grüssing GmbH, 99%.
- Sodium chloride:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH,  $\geq 99.8\%$
- Sodium hydrogen carbonate:** Grüssing GmbH, technical.
- Sodium hydrogen sulfite:** Grüssing GmbH, 99%, reinst.
- Sodium hydroxide:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH,  $\geq 97\%$ .
- Sodium periodate:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH,  $\geq 99.8\%$ .
- Sodium sulfate:** Acros-Organics, extra pure, water free, 99%.
- Sodium hydrosulfite:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 85%.
- Sodium sulfide:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH,  $\geq 98\%$ .
- Sodium thiosulfate pentahydrate:** Grüssing GmbH, 99%, reinst.
- tert-Butyl chloride:** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99%.
- 1,2,4,5-Tetraammoniumbenzene tetrachloride (184):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, technical.
- 1,2,4,5-Tetrabromobenzene (206):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 97%.

**Tetrabutylammonium hexafluorophosphate:** Fluka Analytics,  $\geq 99.0\%$ .

**Thionylchloride:** Merck KGaA, for synthesis, distilled.

**Tin-powder:** Grüssing GmbH, 95%.

**Tin(II) chloride dihydrate:** Fisher Scientific GmbH, reagent grade.

***p*-Toluenesulfonic acid:** Institute stock.

**Triphenylphosphine:** Fluka Analytics, 98%.

**Tris(dibenzylideneacetone)bispalladium(0):** Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

**Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborate:** Alfa-Aesar, 97%.

**Zinc:** Grüssing GmbH, 95%.

### 1.3 General Procedures

#### General procedure (GP1) for Suzuki-Cross-Coupling with triptycenes:

The triptycene derivative (1 equiv), the corresponding boronic acid or boronic ester (4 equiv), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (10 mol%) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (30 mol%) were packed under argon and a mixture of degassed THF, as well as a degassed potassium carbonate (aq., 1 M) solution was added. The solution was heated under argon for 15 h at 85 °C. After cooling to room temperature, the water phase was extracted with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with water (3 × 20 mL), dried over sodium sulfate and the solvent was removed in vacuum. The residue was purified by flash column chromatography.

#### General procedure (GP2) for reducing the 1,2-amino-nitro-derivatives to its *ortho*-diammonium-salts:

The triptycene derivative (1 equiv) and tin(II) chloride dihydrate (10-30 equiv) were suspended in hydrochloric acid (37%) in a screw capped vial, which was flooded with argon before. The orange suspension was stirred for 15 h at 85 °C. After cooling to room temperature the resulting white precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with hydrochloric acid (37%, 5 × 10 mL). The white powder was dried at reduced pressure ( $10^{-2}$  mbar) at 50 °C.

#### General Procedure (GP3) for the preparation of pyrene-4,5,9,10-tetraones (75, 113):

Pyrene derivative,  $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaIO}_4$  were suspended in dichloromethane, acetonitrile and water. The dark brown suspension was heated at 35 °C for 16 h. The reaction mixture was poured into water (500 mL), and the solid was removed by filtration. The aqueous filtrate was extracted with dichloromethane (3 × 200 mL). The organic phases were combined and washed with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2 ×

200 mL) and water ( $2 \times 200$  mL) to give an orange solution. The solvent was removed under reduced pressure to afford an orange solid that was combined with the dark green precipitate. Column chromatography ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gave pure orange powders.

**General procedure (GP4) for the preparation of insoluble condensation products:** *o*-Quinone derivative and the *o*-phenylenediamine derivative (1.5 eq. per quinone) were dissolved in chloroform and glacial acetic acid in a screw capped vial, which was flooded with argon. The orange solution was refluxed under argon at 70 °C for 15 h to give a yellow suspension. The suspension was cooled to r.t. and the yellow precipitate was collected on a Büchner funnel. The yellow solid was washed with chloroform (15 mL), methanol ( $4 \times 10$  mL) and *n*-pentane ( $2 \times 10$  mL) and dried in vacuum at 100 °C to give a yellow powder.

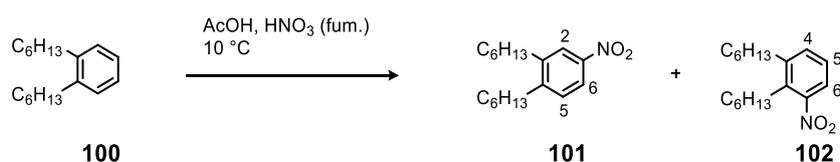
**General procedure (GP5) for the preparation of soluble condensation products:** *o*-Quinone derivative and the *o*-phenylenediamine derivative (1.5 eq. per quinone) were dissolved in chloroform and glacial acetic acid in a screw capped vial, which was flooded with argon. The orange solution was refluxed under argon at 70 °C for 15 h to give a yellow, brownish solution. The solution was cooled to r.t. and poured into cold methanol (20 mL). The precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol ( $5 \times 10$  mL). The crude product was purified either by size exclusion column chromatography ( $\text{CHCl}_3$ ) or flash chromatography on silica.

## 2 Syntheses

### 2.1 Tris(quinoxalinophenanthrophenazine)-Derivatives

#### 2.1.1 Dihexyldiammoniumbenzene

##### 3,4-Dihexylnitrobenzene (101) and 2,3-dihexylnitrobenzene (102)

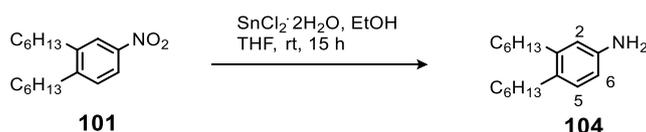


According to the nitration of *o*-diethylbenzene,<sup>155</sup> *o*-dihexylbenzene **100** (4.00 g, 16.2 mmol) was cooled down to 10 °C and under vigorous stirring a mixture of nitric acid (fum.) (6 mL) and glacial acetic acid (3 mL) was added dropwise, that the temperature remained below 10 °C. The reaction mixture was poured into water (100 mL) and extracted with diethyl ether (2 × 60 mL). The combined organic phases were washed with potassium carbonate solution (aq., sat., 2 × 100 mL), sodium chloride solution (aq., sat., 100 mL) and water (100 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, light petroleum ether) and the 1<sup>st</sup> fraction (*R<sub>f</sub>*: 0.17) gave 950 mg (20%) of 2,3-dihexylnitrobenzene **102** as colorless oil with <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.52 ppm (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, 6-*H*), 7.35 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6, <sup>4</sup>*J* = 1.1 Hz, 1H, 4-*H*), 7.21 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 1H, 5-*H*), 2.76 – 2.64 (m, 4H, -ArCH<sub>2</sub>-), 1.63 – 1.50 (m, 5H, alkyl-*H*), 1.50 – 1.20 (m, 13H, alkyl-*H*), 0.96 – 0.80 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.4 ppm (*C*-1), 143.8 (*C*-3), 134.5 (*C*-2), 133.3 (*C*-4), 126.3 (*C*-5), 121.8 (*C*-6), 32.9 (-ArCH<sub>2</sub>-), 31.8 (alkyl-*C*), 31.6 (alkyl-*C*), 31.5 (alkyl-*C*), 30.8 (alkyl-*C*), 29.9 (alkyl-*C*), 29.5 (alkyl-*C*), 28.5 (-ArCH<sub>2</sub>-), 22.7 (alkyl-*C*), 22.7 (alkyl-*C*), 14.2 (-CH<sub>3</sub>), 14.2 (-CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w) cm<sup>-1</sup>, 2957 (s), 2928 (s), 2857 (s), 1709 (w), 1607 (w), 1573 (w), 1529 (s), 1466 (m), 1353 (s), 1201 (w), 1174 (w), 1109 (w), 1047 (w), 971 (w), 907 (w), 835 (w), 805 (m), 742 (m). MS (EI<sup>+</sup>): *m/z* (%): 291.2 [M]<sup>+</sup> (18), 274.2 (100), 204.1 (15). Anal. Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>: C: 74.18, H: 10.03, N: 4.81, found: C: 74.50, H: 9.31, N: 5.14.

2<sup>nd</sup> fraction (*R<sub>f</sub>*: 0.13) gave 2.03 g (43%) of 3,4-dihexylnitrobenzene **101** as a colorless oil with <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01 ppm (d, <sup>4</sup>*J* = 1.9 Hz, 1H, 2-*H*), 7.96 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.4, <sup>4</sup>*J* = 2.1 Hz, 1H, 6-*H*), 7.27 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1H, 5-*H*), 2.67 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, -ArCH<sub>2</sub>-), 1.60 – 1.54 (m, 6H, alkyl-*H*), 1.60 – 1.54 (m, 6H, alkyl-*H*), 1.42 – 1.22 (m, 33H, alkyl-*H*), 0.91 – 0.78 (m, 11H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.8 ppm (*C*-3/4), 146.3 (*C*-1), 142.4 (*C*-3/4), 130.0 (*C*-5), 124.0 (*C*-2), 121.0 (*C*-6), 32.9 (-ArCH<sub>2</sub>-), 32.7 (-ArCH<sub>2</sub>-), 31.8 (alkyl-*C*), 30.9 (alkyl-*C*), 30.9 (alkyl-*C*),

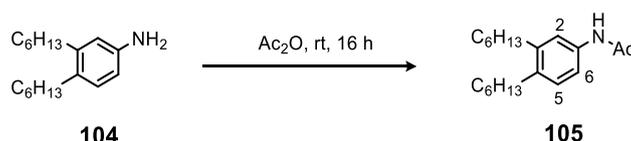
29.5 (alkyl-C), 29.4 (alkyl-C), 29.4 (alkyl-C), 27.1 (alkyl-C), 22.7 (alkyl-C), 22.7 (alkyl-C), 14.2 (-CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2940 (s) cm<sup>-1</sup>, 2913 (s), 2842 (m), 2345 (s), 2320 (s), 1635 (w), 1504 (s), 1466 (m), 1333 (s), 1089 (w), 887 (w), 842 (m), 797 (w), 724 (w). MS (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 291.3 [M]<sup>+</sup> (100), 274.3 (11), 221.2 (15), 151.1 (40), 150.1 (28). Anal. Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>: C: 74.18, H: 10.03, N: 4.81, found: C: 74.46, H: 9.99, N: 5.05.

### 3,4-Dihexylaniline (**104**)



To a solution of 3,4-dihexylnitrobenzene **101** (457 mg, 1.57 mmol) in ethanol (6 mL) and THF (6 mL) tin(II) chloride dihydrate (3.54 g, 15.7 mmol) was added. The colorless solution was stirred at room temperature for 18 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and an aqueous solution of sodium hydroxide (conc., 20 mL) was added. After the reaction mixture was stirred for another two hours, the white suspension was extracted with diethyl ether (2 × 40 mL). The combined organic phase was dried over sodium sulfate, and the solvent removed in vacuum to give 362 mg (88%) of 3,4-dihexylaniline **104** as a colorless oil with <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.92 ppm (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, 5-*H*), 6.54 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1H, 2-*H*), 6.51 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 1H, 6-*H*), 2.54 - 2.46 (m, 4H, -ArCH<sub>2</sub>-), 1.60 - 1.45 (m, 6H, alkyl-*H*), 1.42 - 1.22 (m, 18H, alkyl-*H*), 0.94 - 0.83 (m, 8H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 144.1 ppm, 141.7, 131.1, 130.1, 116.3, 113.1, 32.9, 32.1, 32.0, 31.9, 31.8, 31.4, 29.9, 29.7, 29.6, 22.8, 22.8, 14.3. FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3360 (m) cm<sup>-1</sup>, 3003 (m), 2957 (s), 2928 (s), 2857 (s), 1619 (s), 1505 (s), 1466 (s), 1378 (w), 1309 (w), 1293 (w), 1264 (w), 1205 (w), 1164 (w), 862 (m), 816 (m). MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$ : 261.30 [M]<sup>+</sup> (85), 190.20 (100), 120.11 (80), 106.09 (8). Anal. calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N: C: 82.69, H: 11.95, N: 5.36, found: C: 82.60, H: 11.88, N: 5.50.

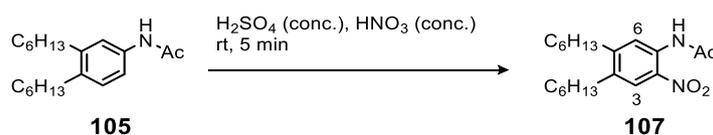
### *N*-(3,4-Dihexylphenyl)acetamide (**105**)



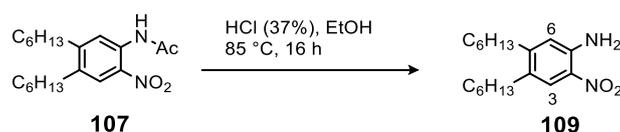
3,4-Dihexylaniline **104** (293 mg, 1.12 mmol) was dissolved in acetic anhydride (10 mL) and stirred for 16 h at room temperature. The solution was poured into a sodium carbonate solution (aq., sat., 150 mL). The suspension was extracted with diethyl ether (2 × 50 mL). The combined organic phases were washed with an aqueous solution of sodium hydroxide solution (2 M, 2 × 100 mL), sodium chloride solution (aq., sat., 100 mL) and water (100 mL). The organic phase was dried over

sodium sulfate and the solvent evaporated to give 301 mg (88%) of *N*-(3,4-dihexylphenyl)acetamide **105** as white solid with m.p. 31 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>): δ = 8.97 ppm (s, 1H, -NHAc), 7.42 – 7.40 (m, 2H, 6-*H*, 2-*H*), 7.05 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1H, 5-*H*), 2.62 – 2.54 (m, 4H, ArCH<sub>2</sub>-), 2.05 (s, 3H, O=C-CH<sub>3</sub>), 1.62 – 1.50 (m, 4H, -ArCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.50 – 1.25 (m, 13H, alkyl-*H*), 0.95 – 0.81 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ = 168.6 ppm (O=C-CH<sub>3</sub>), 141.4 (C-3), 138.3 (C-1), 136.0 (C-4), 130.1 (C-5), 120.6 (C-6), 117.7 (C-2), 33.4 (alkyl-C), 32.8 (O=C-CH<sub>3</sub>), 32.5 (alkyl-C), 32.5 (alkyl-C), 32.3 (alkyl-C), 32.1 (alkyl-C), 30.1 (alkyl-C), 30.0 (alkyl-C), 24.3 (alkyl-C), 23.3 (alkyl-C), 23.3 (alkyl-C), 14.4 (-CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3299 (s) cm<sup>-1</sup>, 3194 (w), 3127 (w), 3074 (w), 2955 (s), 2924 (s), 2856 (s), 1661 (s), 1599 (m), 1551 (m), 1497 (m), 1465 (m), 1411 (m), 1371 (s), 1326 (w), 1299 (w), 1271 (w), 1022 (w), 965 (w), 880 (w), 821 (w), 762 (w), 657 (w). HRMS (EI<sup>+</sup>): *m/z* calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>NO: 303.2562 found: 303.2585 (Δ *m/z* = 7.58 ppm). Anal. calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>NO: C: 79.15, H: 10.96, N: 4.62, found: C: 79.00, H: 10.79, N: 4.70.

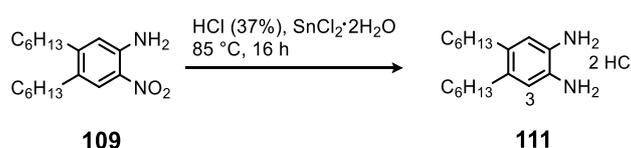
#### *N*-(4,5-Dihexyl-2-nitrophenyl)acetamide (107)



After stirring *N*-(3,4-dihexylphenyl)acetamide **105** (762 mg, 2.51 mmol) in nitric acid (conc., 3 mL) for one min at room temperature, sulphuric acid (conc., 1 mL) was added slowly and stirred for another five min. The red solution was poured into ice water (100 mL) and stirred for further five min. Diethyl ether (80 mL) was added and the organic phase separated, washed with sodium carbonate solution (aq., sat., 2 × 100 mL), sodium chloride solution (aq., sat., 100 mL) and water (100 mL), dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated to give 520 mg (59%) of *N*-(4,5-dihexyl-2-nitrophenyl)acetamide **107** as pale yellow solid with m.p. 45 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.29 ppm (s, 1H, -NHAc), 8.54 (s, 1H, 3-*H*), 7.97 (s, 1H, 6-*H*), 2.65 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2H, -ArCH<sub>2</sub>-), 2.59 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, -ArCH<sub>2</sub>-), 2.27 (s, 3H, O=C-CH<sub>3</sub>), 1.63 – 1.54 (m, 6H, alkyl-*H*), 1.42 – 1.25 (m, 25H, alkyl-*H*), 0.89 – 0.83 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 169.1 ppm (O=C-CH<sub>3</sub>), 151.1 (C-4), 136.7 (C-5), 134.3 (C-1), 132.8 (C-2), 125.7 (C-6), 122.4 (C-3), 33.3 (alkyl-C), 32.1 (alkyl-C), 31.8 (alkyl-C), 31.8 (alkyl-C), 30.8 (alkyl-C), 30.8 (alkyl-C), 29.5 (alkyl-C), 29.3 (alkyl-C), 27.1 (alkyl-C), 25.8 (alkyl-C), 22.9 (alkyl-C), 22.8 (alkyl-C), 22.7 (alkyl-C), 22.7 (alkyl-C), 14.2 (-CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (s) cm<sup>-1</sup>, 2930 (s), 2857 (m), 1711 (m), 1621 (w), 1580 (s), 1503 (s), 1450 (m), 1410 (w), 1368 (w), 1336 (s), 1311 (w), 1225 (w), 997 (w), 906 (w), 761 (w). MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 348.30 [M]<sup>+</sup> (61), 306.27 [M-acetyl]<sup>+</sup> (100), 302.29 (93), 235.18 (61). Anal. calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C: 68.93, H: 9.26, N: 8.04, found: C: 68.74, H: 9.37, N: 7.94.

4,5-Dihexyl-2-nitroaniline (109)

*N*-(4,5-Dihexyl-2-nitrophenyl)acetamide **107** (451 mg, 1.29 mmol) was dissolved in hydrochloric acid (5 mL, 37%) and ethanol (5 mL) and heated for 20 h at 85 °C under argon atmosphere. The yellow solution was extracted with diethyl ether (2 × 30 mL), the combined organic phase was washed with potassium carbonate solution (aq., sat., 100 mL), sodium chloride solution (aq., sat., 100 mL) and water (100 mL), dried over sodium sulfate and the solvent was removed in vacuum to give 326 mg (82%) of 4,5-dihexyl-2-nitroaniline **109** as a yellow solid with m.p. 56 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.88 ppm (s, 1H, 3-*H*), 6.57 (s, 1H, 6-*H*), 5.88 (s, 2H, -NH<sub>2</sub>), 2.53 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2H, -ArCH<sub>2</sub>-), 2.49 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, -ArCH<sub>2</sub>-), 1.57 – 1.51 (m, 12H, alkyl-*H*), 1.40 – 1.20 (m, 25H, alkyl-*H*), 0.91 – 0.78 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 150.8 ppm (C-4), 142.9 (C-1), 130.7 (C-5), 130.7 (C-2), 125.6 (C-3), 118.5 (C-6), 32.9 (alkyl-C), 31.9 (alkyl-C), 31.8 (alkyl-C), 31.7 (alkyl-C), 31.00 (alkyl-C), 30.6 (alkyl-C), 29.9 (alkyl-C), 29.5 (alkyl-C), 29.4 (alkyl-C), 22.8 (alkyl-C), 22.7 (alkyl-C), 14.2 (-CH<sub>3</sub>), 14.2 (-CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3462 (s) cm<sup>-1</sup>, 3332 (s), 3164 (w), 2908 (s), 2836 (s), 1715 (w), 1619 (m), 1580 (m), 1552 (m), 1472 (m), 1448 (m), 1403 (w), 1366 (w), 1291 (m), 1221 (m), 1168 (m), 1125 (w), 1050 (w), 889 (w), 844 (w), 703 (w). HRMS (EI<sup>+</sup>): *m/z* calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 306.2307 found: 306.2310 (Δ *m/z* = 0.98 ppm).

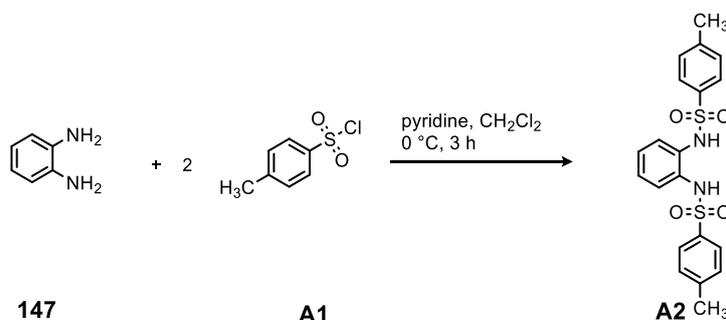
4,5-Dihexyl-*o*-phenylenediammonium dichloride (111)

According to GP2, 4,5-dihexyl-2-nitroaniline **109** (276 mg, 900 μmol) and tin(II) chloride dihydrate (2.06 g, 9.00 mmol) were reacted in hydrochloric acid (37%, 7 mL). After the workup, the white solid was dried in vacuum and gave 307 mg (97%) of 4,5-dihexyl-*o*-phenylenediammonium dichloride **111** with m.p. 148 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 6.78 ppm (s, 2H, Ar-*H*), 2.45 – 2.42 (m, 4H, -ArCH<sub>2</sub>-), 1.48 – 1.40 (m, 4H, alkyl-*H*), 1.35 – 1.22 (m, 13H, alkyl-*H*), 0.86 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 135.5 ppm (C-4), 127.0 (C-1), 121.3 (C-3), 31.3 (alkyl-C), 31.2 (alkyl-C), 30.8 (alkyl-C), 28.6 (alkyl-C), 22.1 (alkyl-C), 14.0 (-CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (s) cm<sup>-1</sup>, 2925 (s), 2856 (s), 2636 (w), 2559 (m), 1620 (w), 1571 (w), 1518

(m), 1487 (s), 1378 (m), 1203 (w), 1099 (s), 906 (w), 725 (w). Anal. Calcd. for  $C_{18}H_{34}N_2Cl_2 \times SnCl_2$ : C: 40.11, H: 6.36, N: 5.20, found: C: 39.75, H: 6.26, N: 4.90.

## 2.1.2 Dinitrodiaminobenzene

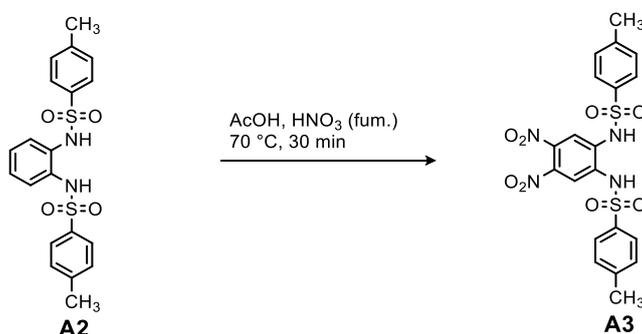
### *N,N'*-(1,2-phenylene)bis(4-methylbenzenesulfonamide) (A2)



*o*-Phenylenediamine **115** (2.0 g, 19 mmol) was dissolved in dichloromethane (50 mL) and cooled down to 0 °C. After pyridine (3.0 mL, 37 mmol) was added, *p*-toluenesulfonyl chloride **A1** (7.0 g, 37 mmol) was added within five min. After the complete addition, the orange solution was warmed to room temperature and stirred for three hours. The solution was poured into water (50 mL) and the light pink precipitate was collected on a Büchner funnel. The solid was recrystallized from ethanol to give 5.2 g (67%) of **A2** as colorless needles with m.p. 200 °C (Lit.<sup>254</sup>: 204–205 °C); <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 8.45 ppm (s, 2H), 7.84 – 7.45 (m, 2H), 7.32 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.38 (s, 6H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>254</sup>

### 4,5-Dinitro-*N,N'*-ditoluene-*p*-sulphonyl-*o*-phenylenediamine (A3)

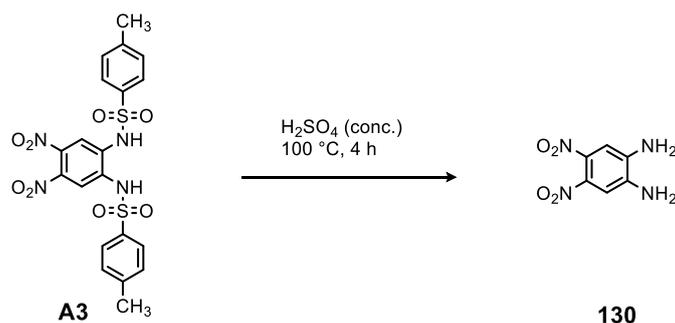


Sulfonamide **A2** (5.2 g, 12 mmol) was suspended in glacial acetic acid (40 mL) at 60 °C. A Mixture of nitric acid (fum., 1.0 mL) and glacial acetic acid (1.3 mL) were added slowly at 60 °C. The yellow suspension was stirred for further 30 min at 70 °C. The reaction mixture was poured into

water (100 mL) and the yellow precipitate was collected on a Büchner funnel. The solid was recrystallized from glacial acetic acid to give 4.5 g (71%) of dinitrosulfonamide **A3** as yellow needles with m.p. 240-244 °C (Lit.<sup>255</sup>: 248-250 °C); <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 9.26 ppm (s, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.79 – 7.73 (m, 4H), 7.43 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 4H), 2.43 (s, 6H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>255</sup>

#### 4,5-Dinitro-*o*-phenylenediamine (**130**)

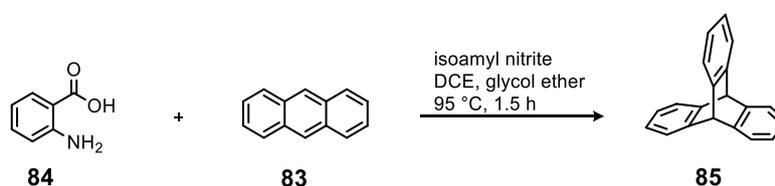


A solution of **A3** (500 mg, 990  $\mu$ mol) in a mixture of concentrated sulfuric acid (5.0 mL) and water (0.5 mL) was stirred at 100 °C for four hours and poured into ice water afterwards. Sodium carbonate was added until no more gas formation occurred. The resulting red precipitate was filtered off and washed with water (50 mL). The filtrate was extracted with ethyl acetate (2  $\times$  100 mL) and the solvent removed in vacuum. The combined solids gave 80 mg (41%) of 4,5-dinitro-*o*-phenylenediamine **130** as dark red solid with m.p. 220 °C (Lit.<sup>255</sup>: 209-214 °C); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 7.07 ppm (s, 2H, -Ar-*H*), 6.11 (s, 4H, -NH<sub>2</sub>).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>255</sup>

### 2.1.3 Diammonium Triptycene Dichloride

#### Triptycene (**85**)

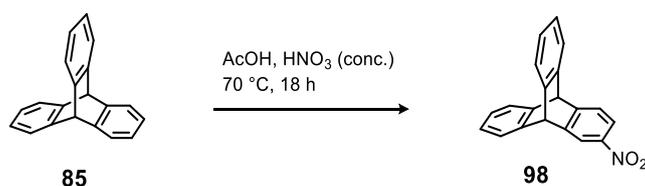


A solution of anthranilic acid **84** (60 g, 0.44 mol) in glycol ether (300 mL) was added over a period of 1.5 h to a refluxing mixture of anthracene **83** (75 g, 0.42 mol) and isoamyl nitrite (68 mL, 0.46 mol) in 1,2-dichloroethane (1.2 L). The 1,2-dichloroethane and other volatile products were removed by distillation up to a temperature of 160 °C. Maleic anhydride (30 g, 0.31 mmol) was added and the glycol ether solution refluxed for 15 min. The solution was cooled down to 0 °C, poured

into cold water (500 mL) and methanol (1 L) and potassium hydroxide (120 g, 2.10 mol) were added. The black suspension was filtered off and the precipitate was washed with water ( $2 \times 100$  mL) and methanol ( $1 \times 100$  mL). The crude product was fractionated recrystallized from acetone to afford 53 g (49%) of triptycene **85** as white solid with m.p. 253 °C, (Lit.<sup>146</sup>: 253-254 °C);  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.40$  ppm (dd,  $^3J = 5.2$ ,  $^4J = 3.3$  Hz, 6H), 7.00 (dd,  $^3J = 5.3$ ,  $^4J = 3.2$  Hz, 6H), 5.45 (s, 2H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>146</sup>

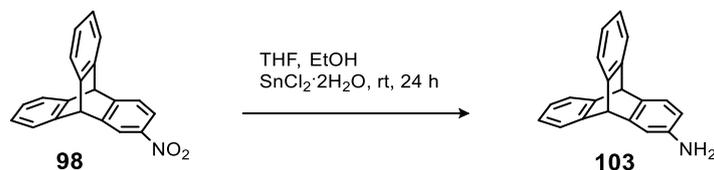
### 2-Nitrotriptycene (98)



Triptycene **85** (8.23 g, 32.0 mmol) was suspended in glacial acetic acid (220 mL) and nitric acid (conc.) (90 mL) was added quickly at 50 °C. The pale, yellow suspension was heated at 70 °C for 18 h. After cooling down to room temperature, the reaction mixture was poured into water (400 mL) and the white precipitate was collected on a Büchner funnel. The white solid was washed with potassium carbonate (aq., sat.) solution ( $2 \times 100$  mL) and water (100 mL). Flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , light petroleum ether/dichloromethane, 3:1) was used to remove the starting material **85** (2.71 g) and gave 5.22 g (54%) of 2-nitrotriptycene **98** as white powder with m.p. 273-277 °C, (Lit.<sup>149</sup>: 274-277 °C);  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.22$  (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H), 7.93 (dd,  $^3J = 8.1$ ,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H), 7.50 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H), 7.47 – 7.38 (m, 4H), 7.11 – 6.97 (m, 4H), 5.54 (s, 2H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>149</sup>

### 2-Aminotriptycene (133)<sup>149,256</sup>

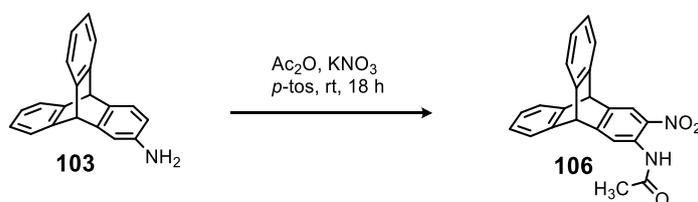


To a solution of 2-nitrotriptycene **98** (2.63 g, 8.78 mmol) in ethanol (80 mL) and THF (80 mL) tin(II)chloride dihydrate (11.9 g, 52.7 mmol) was added slowly in portions. The pale yellow solution was stirred at room temperature for 24 h. The solvent was evaporated in vacuum, and sodium hydroxide (aq., 2 M, 150 mL) was added. The reaction mixture was stirred for another three hours and extracted with diethyl ether ( $2 \times 100$  mL). The combined organic phase was dried over sodium

sulfate, and the solvent removed in vacuum to give 2.24 g (94%) of 2-aminotriptycene **103** as white solid with m.p. 236 °C (decomp.), (Lit.<sup>149</sup>: 246 °C, decomp.); <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.41 – 7.28 ppm (m, 4H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H), 7.04 – 6.91 (m, 4H), 6.79 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H), 6.28 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H), 5.30 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 3.92 (brs, 2H, NH<sub>2</sub>).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>149</sup>

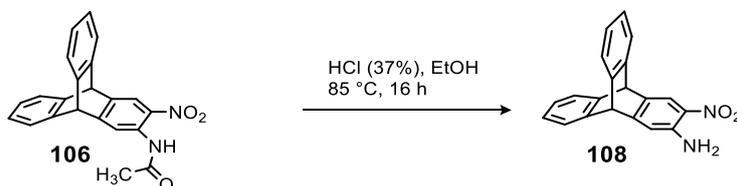
### 2-Acetamido-3-nitrotriptycene (**106**)<sup>149,256c</sup>



2-Aminotriptycene **103** (3.70 g, 13.7 mmol) was dissolved in Ac<sub>2</sub>O (80 mL) and stirred for 70 min at room temperature. After the addition of *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (2.95 g, 15.5 mmol) the solution was cooled to 0 °C and potassium nitrate (1.38 g, 13.7 mmol) was added in portions. The resulting orange suspension was stirred for 16 h at room temperature, then poured into water (500 mL) and stirred for one hour. The orange precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with a solution of potassium carbonate (aq., sat., 2 × 100 mL) and water (100 mL). Flash column chromatography (dichloromethane/light petroleum ether, 2:1) gave 3.01 g (62%) of 2-acetamido-3-nitrotriptycene **106** as yellow solid with m.p. 245 °C, (Lit.<sup>149</sup>: 244-247 °C); <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 10.51 ppm (s, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.46 – 7.35 (m, 4H), 7.11 – 7.00 (m, 4H), 5.53 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 2.25 (s, 3H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>149</sup>

### 2-Amino-3-nitrotriptycene (**108**)

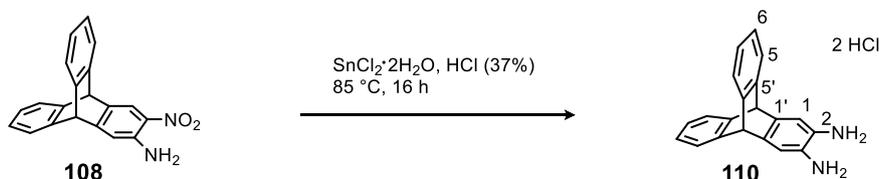


2-Acetamido-3-nitrotriptycene **106** (3.07 g, 8.60 mmol) was suspended in ethanol (21 mL) and hydrochloric acid (37%, 30 mL). The orange suspension was stirred for 20 h at 85 °C. After cooling the reaction to room temperature, the suspension was poured into water (200 mL). The orange precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with water (3 × 40 mL) to give 2.56 g (94%) of 2-amino-3-nitrotriptycene **108** as orange powder with m.p. 310 °C, (Lit.<sup>149</sup>: > 300 °C); <sup>1</sup>H NMR

(301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.05 ppm (s, 1H), 7.45 – 7.31 (m, 4H), 7.11 – 6.98 (m, 4H), 6.82 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 5.31 (s, 1H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>149</sup>

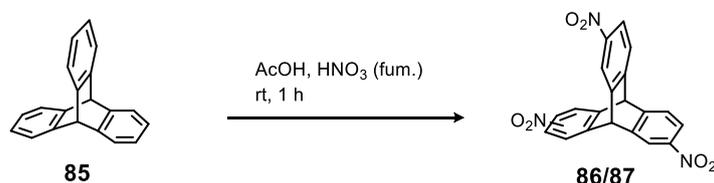
### 2,3-Diammoniumtritypcene dichloride (110)



According to GP2 2-Amino-3-nitrotritypcene **108** (220 mg, 699  $\mu\text{mol}$ ) and SnCl<sub>2</sub> × 2H<sub>2</sub>O (470 mg, 2.10 mmol) were reacted in hydrochloric acid (4 mL, 37%). After the workup with hydrochloric acid (aq., 37%, 2 × 20 mL) the white solid was dried in vacuum and gave 205 mg (62%) of diammonium dichloride **110** with m.p. 280 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.40 ppm (dd, *J* = 5.2, 3.2 Hz, 4H, 6-*H*), 7.06 (s, 2H, 1-*H*), 6.98 (dd, *J* = 5.3, 3.2 Hz, 4H, 5-*H*), 5.50 (s, 2H, bridge-*H*). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 145.1 ppm (5'-*C*), 140.1 (1'-*C*), 124.8 (5-*C*), 123.2 (6-*C*), 115.9 (1-*C*), 51.8 (bridge-*C*). [2-*C* could not be identified] FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3591 (w, br) cm<sup>-1</sup>, 3375 (w), 3199 (m), 3039 (m), 2960 (s), 2923 (s), 2853 (s), 2575 (w, br), 1632 (m), 1608 (m), 1561 (m), 1491 (m), 1469 (s), 1459 (s), 1282 (w), 1264 (w), 1189 (w), 1154 (m), 1021 (w), 940 (w), 915 (w), 886 (w), 804 (w), 768 (m), 740 (s), 700 (w), 627 (w), 613 (m). Anal. calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> × 3HCl: C: 51.48, H: 4.54, N: 6.00, found: C: 51.78, H: 4.59, N: 5.74.

## 2.1.4 Hexaammonium Triptycene Hexachloride

### Trinitrotritypcene (86/87)

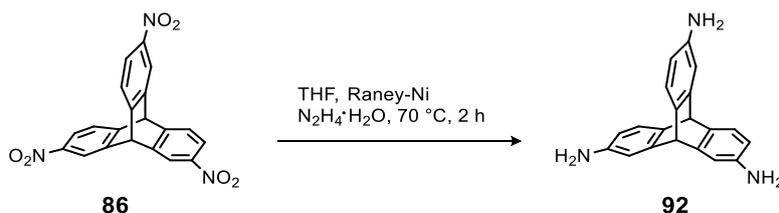


Triptycene **85** (3.00 g, 11.8 mmol) was suspended in glacial acetic acid (17 mL) and fuming nitric acid (15 mL) was added within 30 seconds at 0 °C. The brown solution was cooled to room temperature and stirred for one hour. The solution was poured into water (200 mL) and the white precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with a sodium carbonate solution (aq., sat., 3 × 100 mL) and water (2 × 100 mL). After drying in vacuum one obtained 4.54 g (98%) of the

isomeric mixture of **86/87** with m.p. 322 °C, Lit.<sup>150</sup>: > 300 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.40 – 8.28 ppm (m, 3H), 8.05 (dq,  $J$  = 6.8, 2.2 Hz, 3H), 7.64 (dt,  $J$  = 8.1, 5.6 Hz, 3H), 5.84 (s, 1H), 5.82 (s, 1H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>150</sup>

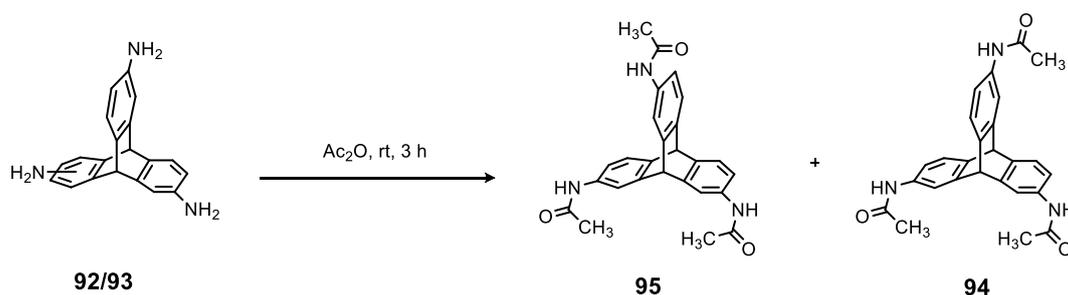
### 2,6,14-Triaminotriptycene (**92**)



2,6,14-Trinitrotriptycene **86** (10.0 g, 25.7 mmol) was suspended in tetrahydrofuran (100 mL) and a fresh prepared Raney Ni (10.0 g) suspension in tetrahydrofuran (200 mL) was added. The suspension was stirred under Ar atmosphere and N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> × H<sub>2</sub>O was added slowly. After the tetrahydrofuran stops refluxing the suspension is heated to 70 °C for two hours. Raney Ni was filtered off and the yellow solution was evaporated in vacuum to give 7.67 g (99%) of 2,6,14-triaminotriptycene **92** as yellow solid with m.p. 272 °C (decomp.), (Lit.<sup>149</sup>: 279–283 °C, decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 6.91 ppm (m, 3H), 6.58 (m, 3H), 6.06 (m, 3H), 4.87 (s, 2H), 4.74 (s, 6H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>149</sup>

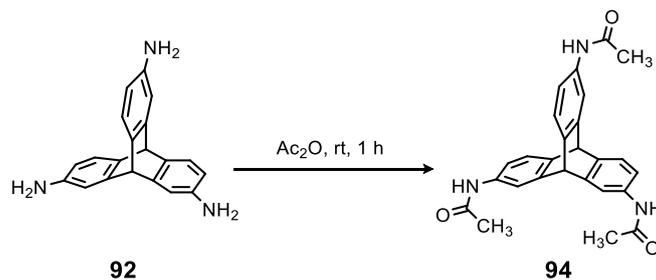
### 2,6,14-Triacetamidotriptycene (**94**) and 2,7,14-triacetamidotriptycene (**95**)



2,6,(7),14-Triaminotriptycene (**92/93**) (18.0 g, 60.1 mmol) was dissolved in acetic anhydride (350 mL) and stirred for three hours at room temperature. Afterwards the white precipitate was filtered, and the residue washed with water (3 × 50 mL). The white powder was dried in vacuum to yield 12.9 g (50%) of 2,6,14-triacetamidotriptycene (**94**) with m.p. 244 °C (Lit.<sup>249</sup>: 250–252 °C); <sup>1</sup>H-NMR (301 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.79 ppm (s, 3H), 7.72 (s, 3H), 7.32–7.26 (m, 3H), 7.06–7.08 (m, 3H), 5.43 (s, 1H), 5.40 (s, 1H), 1.98 (s, 9H).

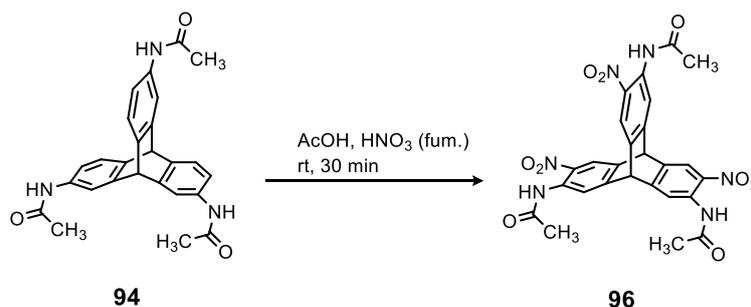
The filtrate was poured into water (750 mL) and stirred for 14 h. The brownish precipitate was collected on a Büchner funnel and was washed with a sodium carbonate solution (aq., sat., 3 × 100 mL) and water (2 × 100 mL). After drying, the resulting isomeric mixture (**95**:**94**;1:0.4) was refluxed in ethyl acetate (600 mL) and filtered to give 2.26 g (9%) of **95** with traces of **94** with m.p. 247 °C (Lit.<sup>249</sup>: 236–238 °C); <sup>1</sup>H-NMR (301 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 9.79 ppm (s, 3H), 7.72 (s, 3H), 7.32-7.26 (m, 3H), 7.06-7.08 (m, 3H), 5.45 (s, 1H), 5.41 (s, 1H), 1.98 (s, 9H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>249</sup>



2,6,14-Triaminotriptycene (**92**) (3.85 g, 12.8 mmol) was dissolved in acetic anhydride (100 mL) and stirred for one hour at room temperature. The white suspension was poured into water (1 L). After two hours, the white precipitate was filtered, and the residue washed with water (3 × 100 mL). The white powder was dried in vacuum to yield 5.33 g (97%) of 2,6,14-triacetamidotriptycene (**94**). The analytical data are in accordance to the data described above.

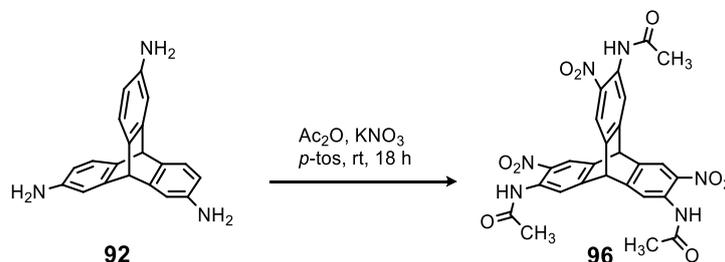
#### 2,6,14-Triacetamido-3,7,15-trinitrotriptycene (**96**)



2,6,14-Triamidotriptycene **94** (3.44 g, 8.09 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (200 mL) by heating the solution. After cooling the solution to 0 °C, nitric acid (fum., 30 mL) was added within half a minute. After ten minutes at room temperature the brown solution was poured into water (400 mL) and stirred for further ten minutes. The yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with sodium carbonate solution (aq., sat., 200 mL) and water (200 mL). Purification by column chromatography (light petroleum ether/ethyl acetate, 1:1) gave 4.08 g (90%) of 2,6,14-triacetamido-3,7,15-trinitrotriptycene **96** as yellow solid with m.p. 241 °C (Lit.:<sup>149</sup> 244-247 °C); <sup>1</sup>H

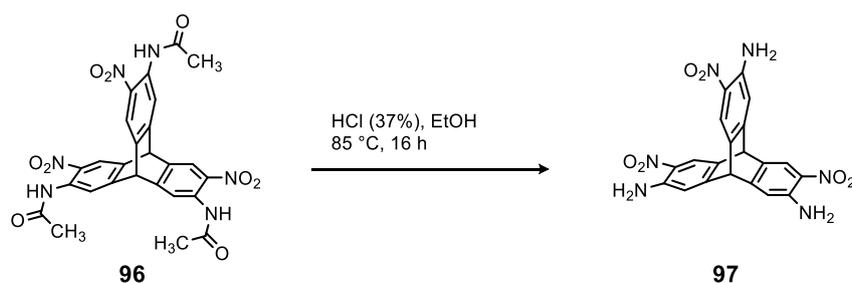
NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 10.50 ppm (s, 1H), 10.47 (s, 2H), 8.96 (s, 2H), 8.95 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.25 (s, 2H), 5.68 (s, 1H), 5.61 (s, 1H), 2.27 (s, 9H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>149</sup>

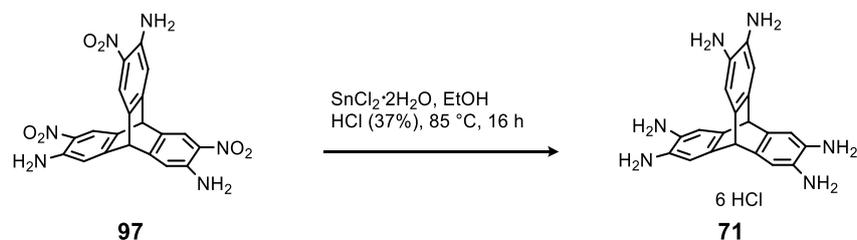


After 2,6,14-triaminotriptycene **92** (7.67 g, 25.6 mmol) was suspended for 30 min at room temperature in acetic anhydride (460 mL), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (15.2 g, 80.0 mmol) was added. The resulting white suspension was cooled down to 0 °C and potassium nitrate (7.77 g, 76.9 mmol) was added in portions. The suspension was warmed up to room temperature and stirred for 18 h. The orange brown suspension was poured into water (1.4 L) and stirred for three hours. The yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with a sodium carbonate solution (aq., sat., 2 × 200 mL) and water (2 × 200 mL). The yellow solid was dried in vacuum to give 5.21 g (36%) of 2,6,14-triacetamido-3,7,15-trinitrotriptycene **96**. The analytical data are in accordance to the data described above.

#### 2,6,14-Triamino-3,7,15-trinitrotriptycene (97)

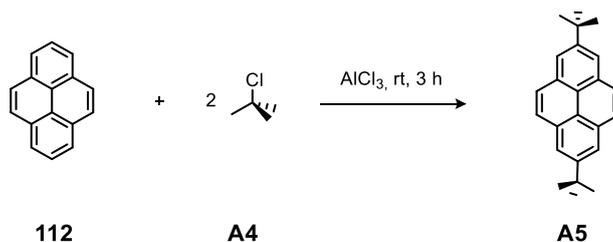


2,6,14-Triacetamido-3,7,15-trinitrotriptycene **96** (500 mg, 892  $\mu\text{mol}$ ) was suspended in a mixture of hydrochloric acid (37%, 5 mL) and ethanol (5 mL) and heated up to 85 °C for 16 h. The orange precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with water (4 × 20 mL) and *n*-pentane (20 mL). The orange solid was dried in vacuum to give 358 mg (92%) of 2,6,14-triamino-3,7,15-trinitrotriptycene **97** with m.p. 364 °C (Lit.<sup>149</sup>: > 300 °C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.07 ppm (s, 3H), 6.83 (s, 3H), 6.18 (s, 6H), 5.15 (s, 1H), 5.12 (s, 1H).

2,3,6,7,14,15-Hexaammoniumtritypcene hexachloride (71)

According to GP2, 2,6,14-triamino-3,7,15-trinitrotritypcene **97** (1.49 g, 3.44 mmol) and tin(II) chloride dihydrate (23.3 g, 103 mmol) was reacted in hydrochloric acid (37%, 60 mL). Work up gave 1.54 g (79%) of hexaammoniumtritypcene hexachloride **71** as white powder with m.p.  $280^\circ\text{C}$  (decomp.), (Lit.<sup>148a</sup>:  $288^\circ\text{C}$ , decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 7.03$  ppm (s, 6H), 5.30 (s, 2H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>148a</sup>

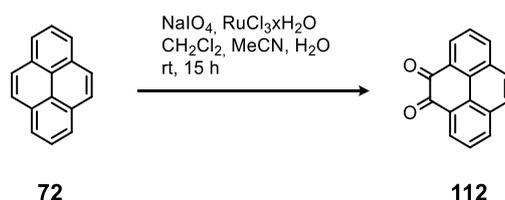
**2.1.5 Pyrene**2,7-Di-*tert*-butyl-pyrene (A5)

Pyrene **112** (8.0 g, 40 mmol) was dissolved in *tert*-butyl chloride **A4** (200 mL) and cooled to  $0^\circ\text{C}$ . Pestled anhydrous aluminum chloride (8.0 g, 60 mmol) was added in small portions to the cooled solution. The dark red suspension was warmed up to room temperature and stirred for three hours. The reaction mixture was poured into hydrochloric acid (aq., 1 M, 500 mL) and the aqueous phase extracted with dichloromethane ( $3 \times 100$  mL). The combined organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent removed in vacuum. Flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , light petroleum ether) gave 11.3 g (89%) of 2,7-di-*tert*-butylpyrene **A5** with m.p.  $214^\circ\text{C}$ , (Lit.<sup>257</sup>:  $209\text{--}211^\circ\text{C}$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.23$  ppm (s, 4H), 8.06 (s, 4H), 1.63 (s, 18H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>257</sup>

## 2.1.6 Pyrene ketones

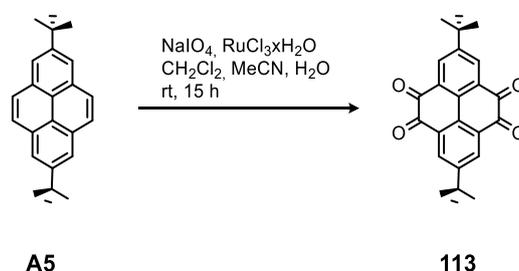
### Pyrene-4,5-dione (72)



Pyrene **112** (2.02 g, 10.0 mmol), ruthenium(III) chloride hydrate (250 mg, 1.20 mmol) and sodium periodate (10.0 g, 46.8 mmol) were dissolved in dichloromethane (40 mL), acetonitrile (40 mL) and water (50 mL). The dark brown suspension was stirred unlike the GP3 at room temperature for 16 h. The reaction mixture was poured into water (200 mL), and the solid was removed by filtration. After the dark green product was washed with water (500 mL), the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted with dichloromethane ( $3 \times 50$  mL). The organic phase was combined and washed with sodium thiosulfate ( $2 \times 200$  mL), water ( $2 \times 200$  mL) and dried over sodium sulfate to give an orange solution. The solvent was removed under reduced pressure to afford an orange solid that was combined with the dark green precipitate. Column chromatography (dichloromethane) gave 621 mg (26%) of pyrene-4,5-dione **72** as bright orange powder with m.p. 288 °C, (Lit.<sup>156</sup>: 299-302 °C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.48 ppm (dd, <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H), 8.17 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.75 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>156</sup>

### 2,7-Di-*tert*-butyl-pyrene-4,5,9,10-tetraone (113)



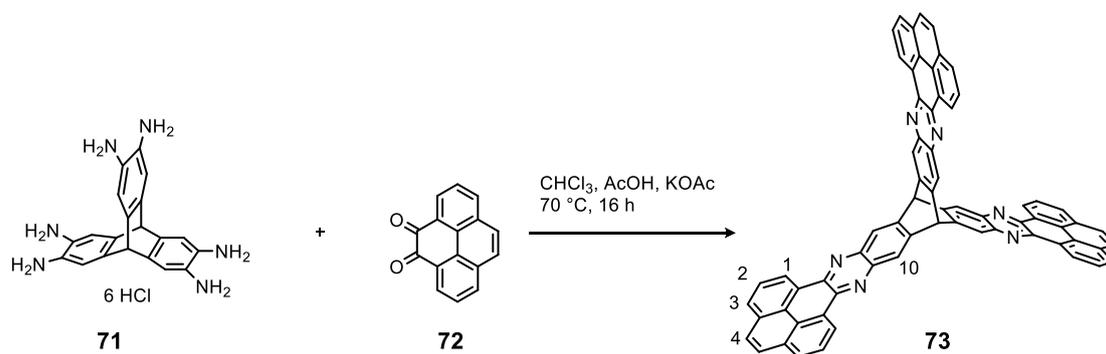
According to GP3, pyrene derivative **A5** (5.50 g, 17.5 mmol), ruthenium(III) chloride hydrate (435 mg, 2.10 mmol) and sodium periodate (30.6 g, 143 mmol) were reacted in dichloromethane (60

mL), acetonitrile (60 mL) and water (85 mL). Workup, column chromatography and drying in vacuum gave 1.99 g (30%) of 2,7-di-*tert*-butyl-pyrene-4,5,9,10-tetraone **113** as orange powder with m.p. 337 °C, (Lit.<sup>156</sup>: 339-342 °C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.47 ppm (s, 4H), 1.42 (s, 18H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>156</sup>

## 2.1.7 Tris(phenanthrophenazine)

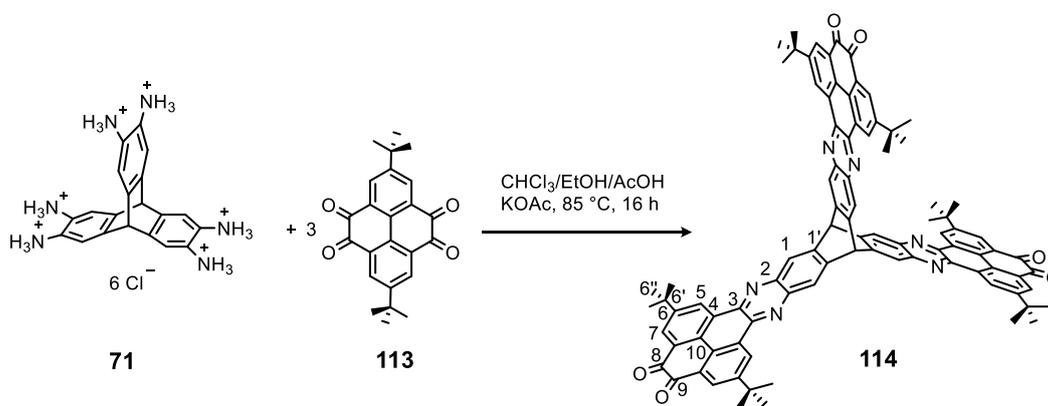
11,24-Dihydro-11,24[2',3'](phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)diphenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c']benzo[1,2-i:4,5-i']diphenazine (73)



Hexaammoniumtriptycene **71** (985 mg, 1.75 mmol), diketopyrene **72** (1.50 g, 6.47 mmol) and potassium acetate (1.71 g, 17.5 mmol) were heated in chloroform (20 mL) and glacial acetic acid (2 mL) at 70 °C for 16 h. The orange suspension was cooled to room temperature poured into methanol (50 mL) and filtered off. The precipitate was washed with methanol (3 × 20 mL) and chloroform (3 × 20 mL). Diketopyrene **72** was removed by Soxhlet filtration with methanol (14 h) and dichloromethane (8 cycles). The residue was afterwards filtered quickly (decomposition on silica gel) through a small pad of silica (DCM). Recrystallization from hot tetrachloroethane and drying in vacuum resulted in 755 mg (46%) of **73** as red crystals with m.p. > 410 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ = 9.61 ppm (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 6H, 1-*H*), 8.65 (s, 6H, 10-*H*) 8.31 (d, <sup>3</sup>J = 7.7, 6H, 3-*H*), 8.13 (t, *J* = 7.8, 6H, 2-*H*), 8.06 (s, 6H, 4-*H*), 6.43 (s, 2H, bridge-*H*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3047 (w, br) cm<sup>-1</sup>, 2961 (w), 1942 (w), 1826 (w), 1714 (w), 1625 (w), 1606 (w), 1556 (s), 1522 (m), 1455 (s), 1416 (m), 1352 (m), 1312 (m), 1294 (w), 1229 (m), 1193 (m), 1166 (w), 1114 (m), 1094 (m), 1079 (w), 1061 (w), 972 (w), 918 (m), 889 (m), 830 (s), 803 (w), 783 (m), 765 (w), 749 (m), 717 (s), 632 (w), 611 (m). HRMS (LDI): *m/z* = 931.26074 [M-H]<sup>-</sup>. (calc. for C<sub>68</sub>H<sub>31</sub>N<sub>6</sub>: 931.26102). Anal. calcd. for C<sub>110</sub>H<sub>86</sub>N<sub>12</sub> × 11/5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C: 75.29, H: 3.28, N: 7.50, found: C: 75.45, H: 3.96, N: 6.83.

## 2.1.8 Tris(quinone)-Derivative

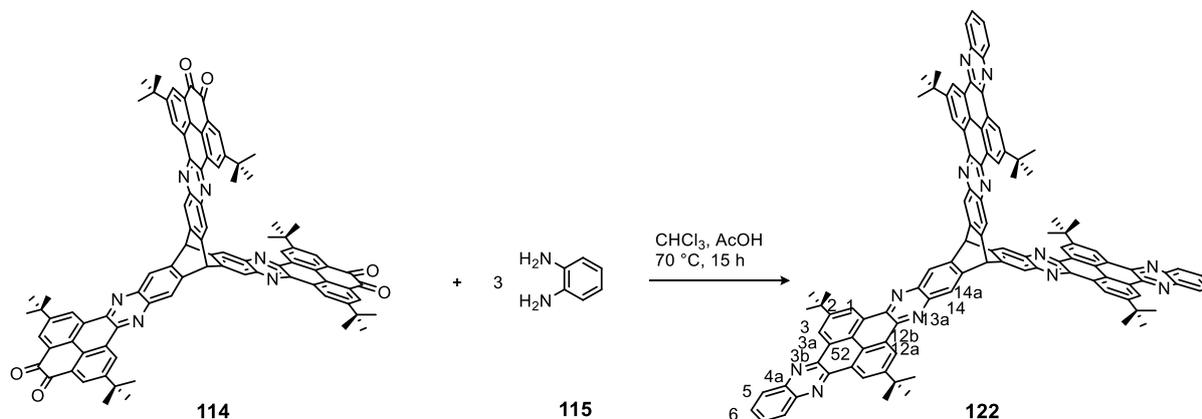
2,7,15,20,31,36-Hexa-*tert*-butyl-11,24-dihydro-11,24-[2',3'](phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)diphenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine-4,5,17,18,33,34-hexone (114)



2,3,6,7,14,15-Hexaammoniumtritycene hexachloride **71** (180 mg, 0.32 mmol), 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (2.15 g, 5.75 mmol) and potassium acetate (251 mg, 2.56 mmol) were dissolved in chloroform (60 mL), ethanol (40 mL) and glacial acetic acid (4 mL). The red solution was stirred at  $85^\circ\text{C}$  under argon atmosphere for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was washed with sodium hydrogen carbonate solution (aq., sat.,  $2 \times 100$  mL) and brine ( $2 \times 100$  mL). The organic layer was dried over sodium sulfate, and the solvent removed in vacuum. After removing the excess of **113** by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , dichloromethane), chloroform (stabilized with ethanol) was used to collect **114**. Dissolving the product in chloroform (100 mL) and precipitating with methanol (100 mL) gave 399 mg (87%) of hexone **114** as an orange solid with m.p.  $> 410^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.67$  ppm (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 6H, 5-*H*), 8.63 (s, 6H, 1-*H*), 8.60 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 6H, 7-*H*), 6.41 (s, 2H, bridge-*H*), 1.58 (s, 54H, 6''-*H*).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 180.3$  ppm (9-*C*), 152.7 (6-*C*), 144.0 (1'-*C*), 141.9 (23-*C*), 141.5 (23-*C*), 130.5 (8-*C*), 130.3 (4-*C*), 130.1 (7-*C*), 129.9 (5-*C*), 128.5 (10-*C*), 124.6 (1-*C*), 53.6 (bridge-*C*), 35.8 (6'-*C*), 31.4 (6''-*C*). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3436$  (br, m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2963 (s), 2871 (w), 1682 (s), 1603 (m), 1499 (w), 1477 (w), 1446 (m), 1429 (w), 1366 (m), 1338 (w), 1288 (w), 1267 (w), 1267 (w), 1234 (w), 1118 (w), 908 (w), 855 (w), 727 (w), 460 (w). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 408 nm (5.20), 386 (4.94), 314 (5.19). MS (MALDI-TOF, DCTB):  $m/z = 1360$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{92}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_6 \times 1/2\text{CHCl}_3$ : C: 78.28, H: 5.29, N: 5.92, found: C: 78.66, H: 5.27, N: 6.10.

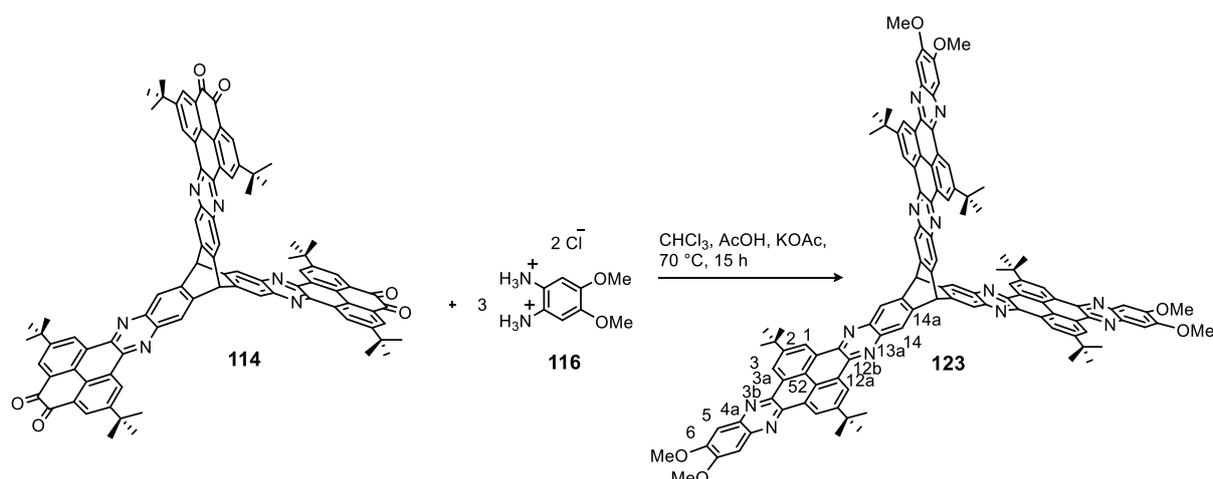
## 2.1.9 Tris(quinoxalinophenanthrophenazine)-Derivatives

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3''':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (122)



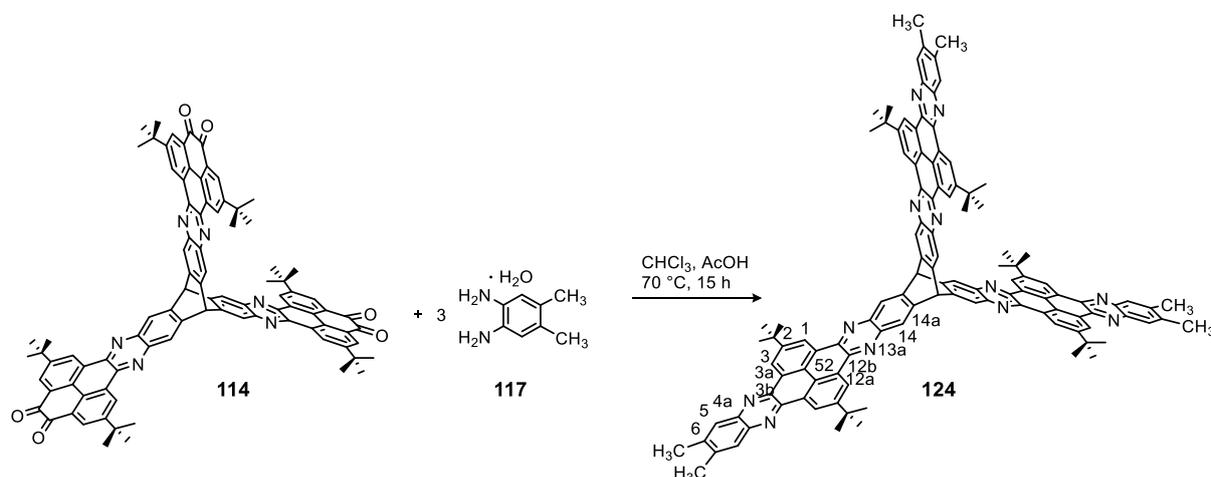
According to GP4 triptycene **114** (98 mg, 0.072 mmol) and *o*-phenylenediamine **115** (36 mg, 0.331 mmol) was heated in chloroform (12 mL) and glacial acetic acid (0.5 mL). Work up and drying in vacuum gave 62 mg (52%) of **122** as a yellow powder with m.p. > 410 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.80 ppm (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 6H, 1-*H*), 9.79 ppm (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 6H, 3-*H*), 8.70 (s, 6H, 14-*H*), 8.42 (dd, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, <sup>4</sup>J = 3.4 Hz, 6H, 5-*H*), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J = 3.6 Hz, 6H, 6-*H*), 6.45 (s, 2H, 15'-*H*), 1.77 (s, 54H, *t*-bu). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.2 ppm (2-*C*), 143.2 (14a-*C*), 143.1 (4a-*C*), 143.1 (12b-*C*), 142.5 (3b-*C*), 142.0 (13a-*C*), 129.7 (5-*C*), 129.6 (6-*C*), 129.6 (3a/12a-*C*), 129.5 (3a/12a-*C*) 125.8 (52-*C*), 124.8 (1/3-*C*), 124.8 (1/3-*C*), 124.4 (2-*C*), 120.5 (14-*C*), 54.0 (bridge-*C*), 35.9 (2'-*C*), 31.9 (2''-*C*). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436 (br, m) cm<sup>-1</sup>, 3061 (m), 2962 (s), 2904 (m), 2870 (m), 1609 (m), 1533 (w), 1471 (s), 1447 (s), 1422 (m), 1395 (w), 1366 (s), 1325 (s), 1276 (m), 1250 (m), 1230 (w), 1161 (w), 1121 (s), 903 (m), 890 (w), 759 (m), 734 (m), 584 (m), 470 (m). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 430 nm (5.32), 406 (5.08), 334 (5.38), 318 (5.17). Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>em</sub> (λ<sub>ex</sub>) = 438 nm (344). HRMS (MALDI, CCA): *m/z* = 1577.73566 [M+3H]<sup>+</sup>. Anal. calcd. for C<sub>110</sub>H<sub>86</sub>N<sub>12</sub>×2/3CHCl<sub>3</sub>: C: 80.29, H: 5.28, N: 10.15, found: C: 80.06, H: 5.22, N: 10.14.

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-6,7,23,24,43,44-hexamethoxy-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3''':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c''']phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3''':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (123)



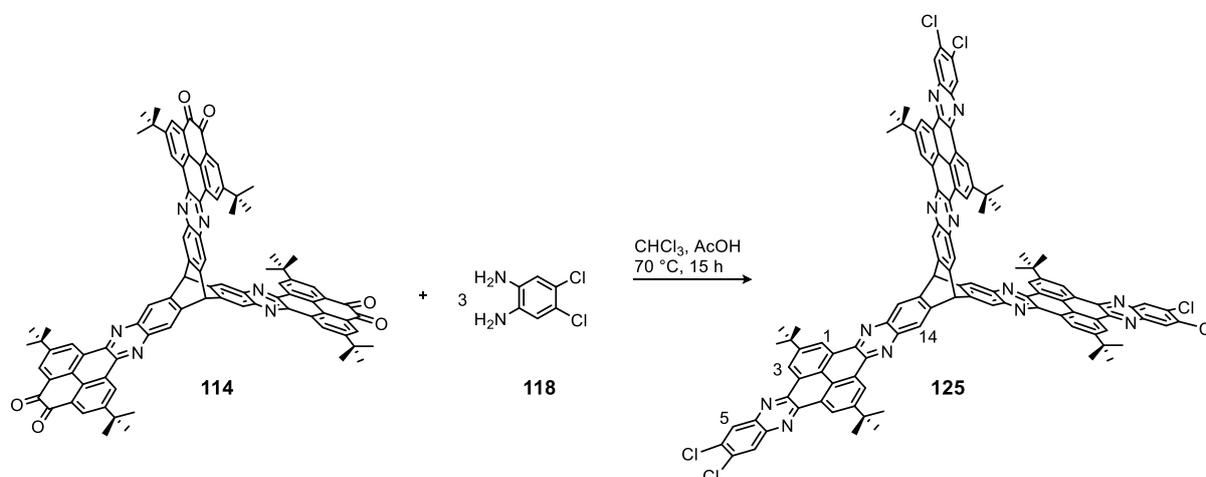
According to GP5 triptycene **114** (46 mg, 0.034 mmol), 4,5-dimethoxy-*o*-phenylenediammonium dichloride **116** (37 mg, 0.152 mmol) and potassium acetate (45 mg, 0.456 mmol) were reacted in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). After workup and size exclusion chromatography (CHCl<sub>3</sub>), 48 mg (78%) of **123** as a yellow solid was obtained. M.p. > 410 °C; <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.78 ppm (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 6H, 1-*H*), 9.71 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 6H, 3-*H*), 8.70 (s, 6H, 14-*H*), 7.57 (s, 6H, 5-*H*), 6.46 (s, 2H, bridge-*H*), 4.15 (s, 18H, -OCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 58H, *t*-bu). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 153.4 ppm (6-*C*), 150.7 (2-*C*), 143.8 (14a-*C*), 143.2 (12b-*C*), 141.8 (13a-*C*), 140.7 (3b-*C*), 140.0 (4a-*C*), 129.6 (3a/12a-*C*), 129.4 (3a/12a-*C*), 125.3 (52-*C*), 124.4 (14-*C*), 123.9 (1/3-*C*), 106.5 (5-*C*), 56.6 (-OCH<sub>3</sub>), 53.7 (bridge-*C*), 36.1 (2'-*C*), 32.1 (2''-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (s) cm<sup>-1</sup>, 2869 (m), 1623 (w), 1492 (s), 1456 (m), 1419 (m), 1364 (m), 1325 (m), 1280 (s), 1217 (s), 1160 (w), 1136 (w), 1011 (w), 911 (m), 871 (w), 842 (m), 752 (w), 736 (m), 650 (w), 620 (w). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 434 nm (5.08), 425 (5.09), 339 (5.13). Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>em</sub> (λ<sub>ex</sub>) = 456 nm (349). HRMS (MALDI, dithranol): *m/z* = 1756.78413 [M]<sup>+</sup> (calc. for C<sub>116</sub>H<sub>98</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: 1756.77994). Anal. calcd. for C<sub>116</sub>H<sub>98</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>×2H<sub>2</sub>O: C: 77.74, H: 5.74, N: 9.38, found: C: 77.79, H: 5.73, N: 9.16.

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-6,7,23,24,43,44-hexamethyl-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*']phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9'',10'']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (**124**)



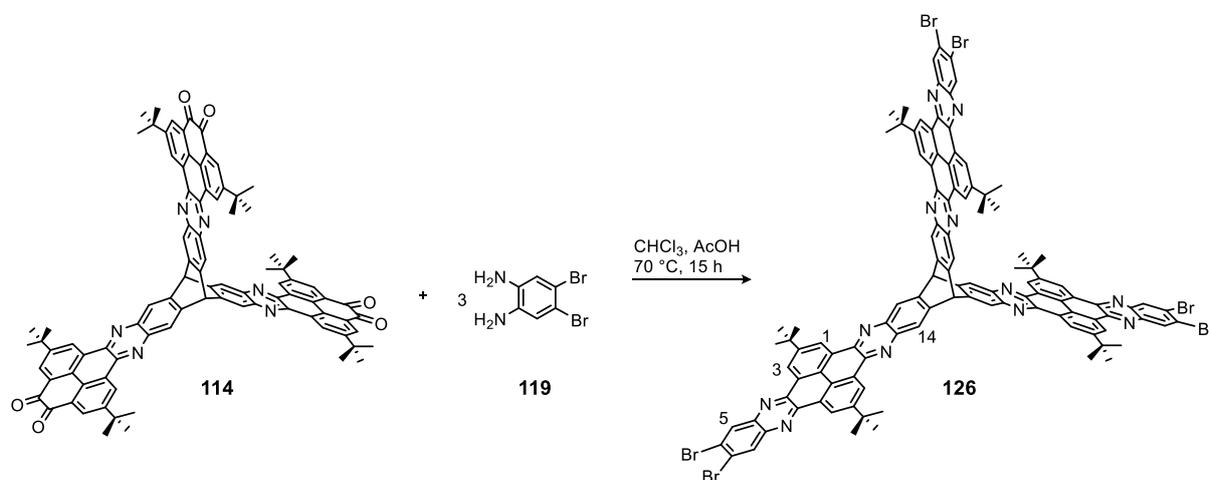
According to GP4, triptycene **114** (220 mg, 0.161 mmol) and 4,5-dimethyl-*o*-phenylenediamine-monohydrate **117** (112 mg, 0.728 mmol) were reacted in chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (2 mL). After workup, the precipitate was dried in vacuum to give 203 mg (66%) of **124** as a yellow powder with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.79 ppm (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 6H, 1-*H*), 9.77 (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 6H, 3-*H*), 8.68 (s, 6H, 14-*H*), 8.17 (s, 6H, 5-*H*), 6.43 (s, 2H, bridge-*H*), 2.59 (s, 18H, - $\text{CH}_3$ ), 1.76 (s, 54H, *t*-bu).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.9 ppm (2-*C*), 143.8 (14a-*C*), 143.1 (3b-*C*), 142.2 (12b-*C*), 141.8 (13a-*C*), 141.4 (4a-*C*), 141.0 (6-*C*), 129.6 (3a/12a-*C*), 129.4 (3a/12a-*C*), 128.4 (5-*C*), 125.6 (52-*C*), 124.5 (1/3-*C*), 124.4 (14-*C*), 124.4 (1/3-*C*), 53.7 (bridge-*C*), 36.1 (2'-*C*), 32.0 (2''-*C*), 20.7 (- $\text{CH}_3$ ). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3437 (br, m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2963 (s), 2907 (w), 2870 (w), 1609 (w), 1477 (s), 1448 (s), 1417 (m), 1394 (w), 1366 (s), 1325 (s), 1278 (m), 1249 (m), 1230 (m), 1158 (w), 1130 (s), 869 (m), 735 (m), 556 (m), 470 (m). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 433 nm (5.22), 420 (5.08), 410 (5.05), 336 (5.31), 320 (5.14). Fluorescence ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 443 nm (346). MS (MALDI-TOF, dithranol):  $m/z$  = 1660 [ $\text{M}$ ] $^+$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{116}\text{H}_{98}\text{N}_{12} \times 2\text{CHCl}_3$ : C: 74.64, H: 5.31, N: 8.85, found: C: 74.74, H: 5.44, N: 9.04.

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-6,7,23,24,43,44-hexachloro-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (125)



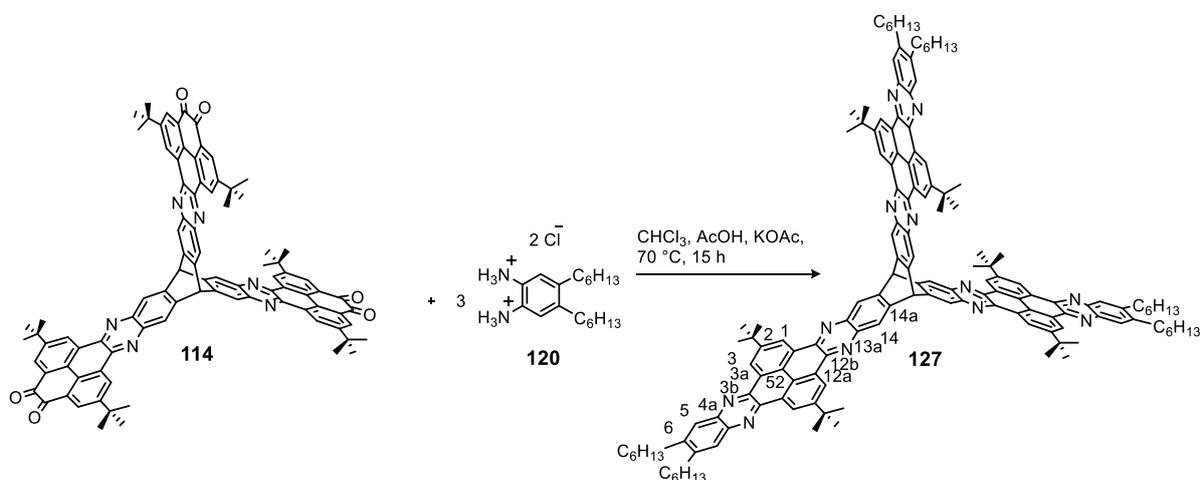
According to GP4, triptycene **114** (129 mg, 0.095 mmol) and 4,5-dichloro-*o*-phenylenediamine **118** (76 mg, 0.427 mmol) were reacted in chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL). After workup, the yellow solid was dried in vacuum to give 110 mg (62%) of **125** with m.p.  $> 410\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta = 9.89$  ppm (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 6H, 3-*H*), 9.77 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 6H, 1-*H*), 8.75 (s, 6H, 5-*H*), 8.61 (s, 6H, 14-*H*), 6.48 (s, 2H, bridge-*H*), 1.82 (s, 54H, *t*-bu). Insufficient solubility for  $^{13}\text{C}$  NMR. FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (br, m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2963 (s), 2906 (w), 2871 (w), 1610 (w), 1477 (m), 1452 (s), 1415 (m), 1395 (w), 1366 (m), 1324 (s), 1276 (m), 1244 (m), 1211 (w), 1159 (w), 1132 (s), 902 (s), 735 (m), 540 (m), 469 (m). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 432 nm (5.35), 407 (5.10), 338 (5.33). Fluorescence ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 449 nm (348). MS (MALDI-TOF, dithranol):  $m/z = 1782.5$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{110}\text{H}_{80}\text{Cl}_6\text{N}_{12} \times 4\text{H}_2\text{O}$ : C: 71.24, H: 4.78, N: 9.06, found: C: 71.27, H: 4.48, N: 8.96.

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-6,7,23,24,43,44-hexabromo-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9'',10'']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (126)



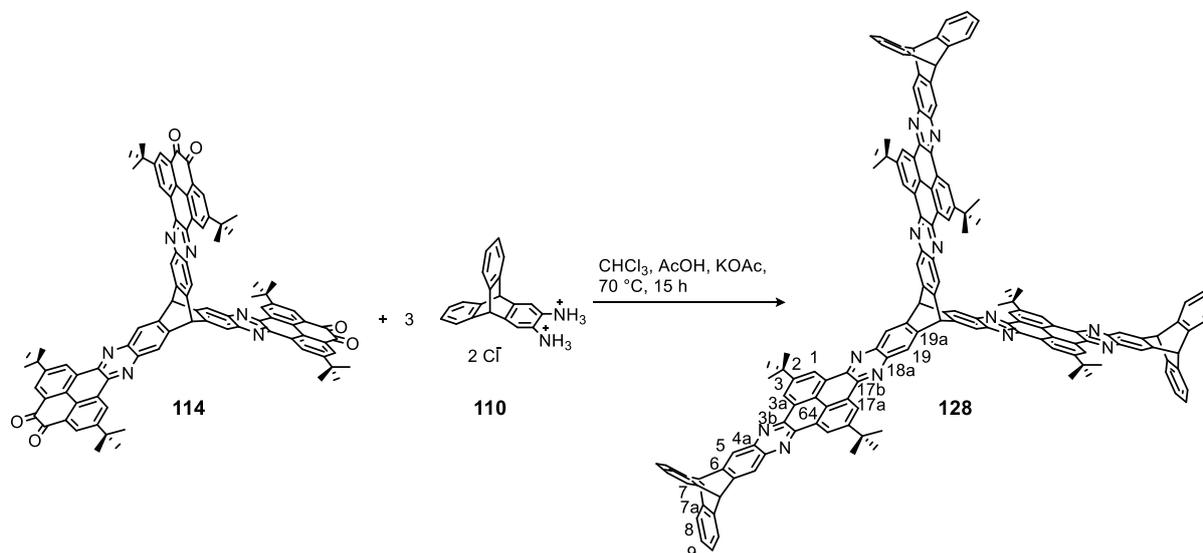
According to GP4, triptycene **114** (310 mg, 228  $\mu\text{mol}$ ) and *o*-phenylenediamine **119** (364 mg, 1.37 mmol) were reacted in chloroform (25 mL) and glacial acetic acid (5 mL). Workup and Soxhlet extraction over night with dichloromethane gave 376 mg (80%) of **126** as a yellow powder with m.p. > 410  $^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 100  $^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 9.89 ppm (s, 6H, 1-*H*), 9.76 (s, 6H, 3-*H*), 8.79 (s, 6H, 14-*H*), 8.75 (s, 6H, 5-*H*), 6.48 (s, 2H, 15'-*H*), 1.82 (s, 54H, *t*-bu). Insufficient solubility for  $^{13}\text{C}$  NMR. FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (m, br)  $\text{cm}^{-1}$ , 2905 (w), 2869 (w), 1827 (w), 1696 (w), 1609 (w), 1526 (w), 1475 (w), 1450 (vs), 1395 (w), 1365 (m), 1323 (s), 1277 (m), 1243 (m), 1212 (w), 1197 (w), 1130 (vs), 1095 (w), 1079 (m), 1024 (w), 946 (w), 899 (vs), 876 (s), 865 (s), 830 (w), 799 (w), 774 (w), 751 (w), 734 (m), 648 (w), 617 (w). MS (MALDI-TOF, DCM, DCTB):  $m/z$  = 2049.181  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{110}\text{H}_{80}\text{Br}_6\text{N}_{12}\times 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C: 57.31, H: 3.71, N: 7.04, found: C: 57.18, H: 4.03, N: 7.00.

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-6,7,23,24,43,44-hexahexyl-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (127)



According to GP5, triptycene **114** (43 mg, 0.032 mmol), 4,5-dihexyl-*o*-phenylenediammonium dichloride **120** (40 mg, 0.144 mmol) and potassium acetate (57 mg, 0.576 mmol) were reacted in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.4 mL). Purification by SEC (CHCl<sub>3</sub>) gave 37 mg (55%) of **127** as a yellow solid with m.p. > 410 °C; <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.76 ppm (d, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 6H, 1-*H*), 9.71 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 6H, 3-*H*), 8.69 (s, 6H, 14-*H*), 8.05 (s, 6H, 5-*H*), 6.46 (s, 2H, bridge-*H*), 2.79 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 12H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.78 (s, 54H, *t*-bu), 1.65 - 1.22 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>), 0.93 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 18H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.7 ppm (2-*C*), 144.8 (14a-*C*), 143.8 (3b-*C*), 143.1 (12b-*C*), 142.3 (13a-*C*), 141.8 (4a-*C*), 141.2 (6-*C*), 129.7 (3a/12a-*C*), 129.3 (3a/12a -*C*), 127.7 (5-*C*), 125.6 (52-*C*), 124.4 (1/3-*C*), 124.4 (1/3-*C*), 124.3 (14-*C*), 53.8 (bridge-*C*), 36.0 (2'-*C*), 33.1 (-CH<sub>2</sub>), 32.1 (-CH<sub>2</sub>), 32.0 (2''-*C*), 30.6 (-CH<sub>2</sub>), 29.7 (-CH<sub>2</sub>), 22.8 (-CH<sub>2</sub>), 14.3 (-CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (s) cm<sup>-1</sup>, 2928 (s), 2859 (m), 1609 (w), 1529 (w), 1454 (s), 1419 (m), 1364 (s), 1325 (m), 1278 (m), 1248 (m), 1240 (w), 1158 (w), 1132 (s), 1093 (w), 1024 (w), 901 (s), 871 (m), 793 (w), 750 (w), 734 (m), 650 (w), 604 (w). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 336 nm, 432. HRMS (MALDI, CCA): *m/z* = 2081.33342 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. C<sub>146</sub>H<sub>158</sub>N<sub>12</sub> · 2/3CHCl<sub>3</sub>: C: 81.54, H: 7.40, N: 7.78, found: C: 81.09, H: 7.10, N: 7.59.

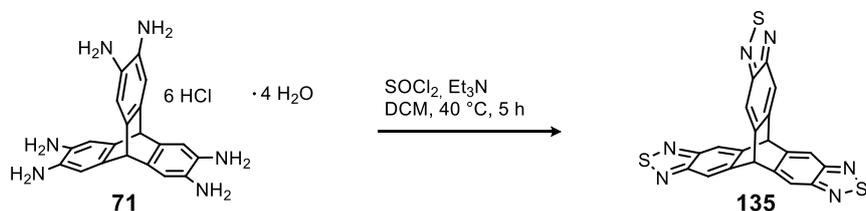
2,15,23,36,47,60-Hexa-tert-butyl-6,11,19,27,32,40,51,56-octahydro-6,11[1',2']:27,32[1'',2'']:51,56[1''',2''']-tribenzo-19,40[2',3'](naphtho[2'',3'':6',7']-quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)bis(naphtho[2'',3'':6',7';2''',3''':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c'])benzo[1,2-i:4,5-i]diphenazine (128)



According to GP5, triptycene derivative **114** (30 mg, 0.022 mmol), 2,3-diammoniumtriptycene dichloride **110** (36 mg, 0.099 mmol) and potassium acetate (29 mg, 0.297 mmol) were reacted in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). Purification by SEC ( $\text{CHCl}_3$ ) gave 38 mg (79%) of **128** as a yellow powder with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.75 ppm (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 6H, 1-*H*), 9.71 ppm (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 6H, 3-*H*), 8.65 (s, 6H, 19-*H*), 8.33 (s, 6H, 5-*H*), 7.51 (dd,  $^3J$  = 5.2 Hz,  $^4J$  = 3.0 Hz, 12H, 8-*H*), 7.09 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 2.9 Hz, 12H, 9-*H*), 6.40 (s, 2H, 20-*H*), 5.73 (s, 6H, 7-*H*), 1.74 (s, 54H, *t*-bu).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.8 ppm (2-*C*), 146.4 (6-*C*), 143.9 (7a-*C*), 143.8 (19a-*C*), 143.1 (17b-*C*), 142.3 (3b-*C*), 141.8 (18a-*C*), 141.5 (4a-*C*), 129.6 (3a/17a-*C*), 129.3 (3a/17a-*C*), 126.2 (9-*C*), 125.5 (64-*C*), 124.4 (19-*C*), 124.4 (3-*C*), 124.3 (1-*C*), 124.2 (8-*C*), 123.0 (5-*C*), 53.9 (7-*C*), 53.7 (20-*C*), 36.0 (2'-*C*), 32.0 (2''-*C*). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (br, m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2963 (s), 2906 (w), 2871 (w), 1610 (w), 1477 (m), 1452 (s), 1415 (m), 1395 (w), 1366 (m), 1324 (s), 1276 (m), 1244 (m), 1211 (w), 1159 (w), 1132 (s), 902 (s), 735 (m), 540 (m), 469 (m). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 433 nm (5.21), 410 (5.04), 339 (5.24), 322 (5.07). Fluorescence ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 445 nm (349). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 2105 [ $\text{M}^+$ ]. Anal. calcd. for  $\text{C}_{152}\text{H}_{110}\text{N}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : C: 83.87, H: 5.46, N: 7.72, found: C: 83.95, H: 5.13, N: 7.49.

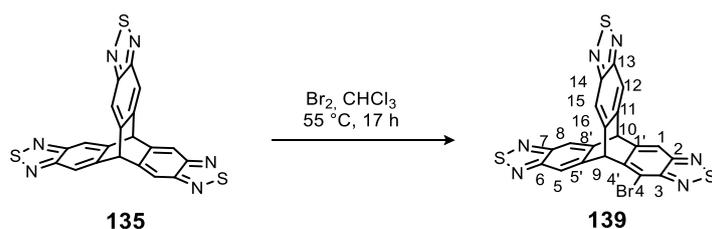
## 2.1.10 Bromination of Tristriadiazol

### 5,11[5',6']-endo-[2,1,3]Benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**135**)



2,3,6,7,14,15-Hexammoniumtriptycene hexachloride tetrahydrate **71** (500 mg, 0.790 mmol) was suspended in dichloromethane (abs.) (20 mL) under argon atmosphere and treated with  $\text{SOCl}_2$  (0.4 mL, 5.5 mmol).  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.0 mL, 22 mmol) was added slowly within 45 min at 0 °C. The suspension was further stirred for 5.5 h at 40 °C. After cooling to room temperature, the suspension was poured into water (200 mL) and extracted with dichloromethane ( $2 \times 100$  mL). The organic phase was washed with conc.  $\text{HCl}$  (aq., 50 mL), dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petroleum ether:ethyl acetate = 9:1,  $R_f$  = 0.21) to give 280 mg (83%) of triptycene tristriadiazole **135** as pale yellow solid with a high degree of purity. By sublimation (300 °C, 1.2 mbar) of **135** (170 mg) 110 mg of crystalline material was obtained with m.p. 363 °C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.09 ppm (s, 6H, Ar-*H*), 5.85 (s, 2H, bridge-*H*).

### 4-Bromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**139**)

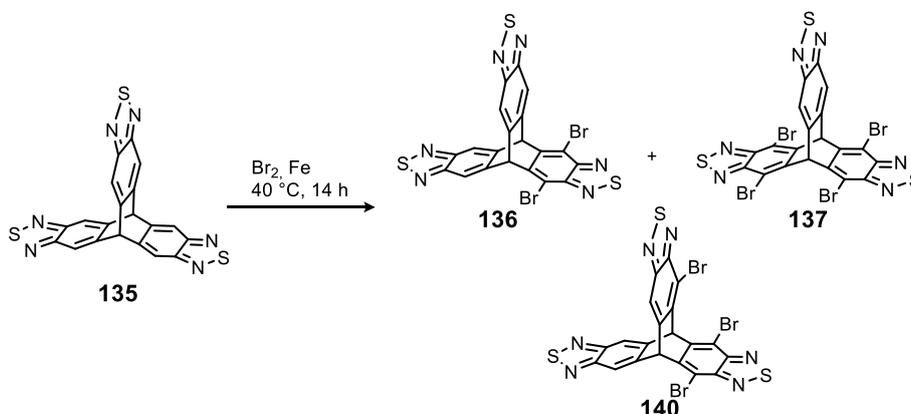


Neat bromine (0.06 mL, 1.2 mmol) was added to a solution of triptycenetristhiadiazole **135** (50 mg, 0.12 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (0.2 mL) and heated in a screw capped vial for 17 h at 55 °C. After cooling down to room temperature dichloromethane (20 mL) was added to the reaction mixture and washed with sat.  $\text{NaHSO}_3$  (aq.) solution ( $2 \times 20$  mL) and water (20 mL). The organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvent evaporated. Purification by column chromatography (petroleum ether:dichloromethane = 1:1,  $R_f$  = 0.1) gave 44 mg (75%) of **139** as colorless powder with m.p. 195 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.16 ppm (s, 2H, 5-*H*), 8.10 (s, 2H, 8-*H*), 8.03 (s, 1H, 1-*H*), 6.34 (s, 1H, bridge-*H*), 5.85 (s, 1H, bridge-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 154.3 ppm (7-*C*), 154.2 (6-*C*), 153.6 (2-*C*), 152.9 (3-*C*), 144.3 (1'-*C*), 142.7 (8'-*C*), 142.0 (4'-*C*), 141.7 (5'-*C*), 117.1 (5-*C*),

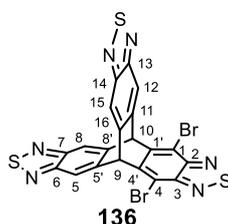
116.6 (8-C), 115.5 (1-C), 111.0 (4-C), 53.7 (10-C), 52.5 (9-C). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 2245 (w), 1727 (w), 1523 (m), 1509 (m), 1477 (w), 1436 (w), 1338 (w), 1264 (s), 1230 (w), 1192 (m), 1102 (w), 931 (w), 870 (m), 848 (s), 825 (s), 802 (m), 779 (m), 766 (m), 727 (m), 708 (m), 663 (w), 647 (w), 628 (w). MS (APCI):  $m/z$  = 506.17  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{BrN}_6\text{S}_3 \times 1/4\text{CHCl}_3$ : C: 45.27, H: 1.36, N: 15.64, found: C: 45.04, H: 1.68, N: 15.30.

### Bromination of **2** with 150 equivalents of Fe-powder:

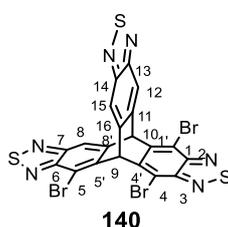
4,12-Dibromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**136**), 4,6,10-tribromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**140**), 4,6,10,12-tetrabromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**137**)



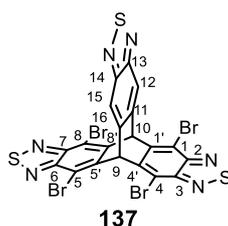
A suspension of triptycenetrithiadiazole **135** (50 mg, 0.12 mmol) and Fe powder (78 mg, 1.4 mmol) in bromine (0.9 mL, 18 mmol) was heated for 14 h at 40 °C. DCM (100 mL) was added to the reaction mixture and washed with sat.  $\text{NaHSO}_3$  (aq.) solution ( $2 \times 100$  mL). The organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvent evaporated. A first separation by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , petroleum ether:ethyl acetate = 16:1, (**137**, petroleum ether:DCM = 1:1,  $R_f$  = 0.12), (**136**, petroleum ether:DCM = 1:1,  $R_f$  = 0.08) was followed by reversed phase HPLC with a gradient of MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$  from 75/25 (v/v) to 100/0 (v/v) in 30 min. Traces of hexabromotriptycenetrithiadiazole **138**, pentabromotriptycenetrithiadiazole **141** and monobromo-triptycenetrithiadiazole have not been isolated. Tetrabromotriptycenetrithiadiazole **137** (14 mg, 0.018 mmol, 15%), tribromotriptycenetrithiadiazole **140** (0.3 mg, 0.4  $\mu\text{mol}$ , 0.3%), dibromotriptycenetrithiadiazole **136** (22 mg, 0.037 mmol, 31%) and starting material **135** (17 mg, 0.039 mmol, 34%) were obtained as white solids.



The 5<sup>th</sup> HPLC fraction gave **136** with m.p. 250 °C; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.16 ppm (s, 4H, Ar-*H*), 6.38 (s, 2H, bridge-*H*). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154.2 ppm (C-6,7,13,14), 152.1 (C-2,3), 143.1 (C-1',4'), 141.5 (C-5',8',11,16), 117.2 (Ar-C-H), 110.3 (Ar-C-Br), 52.8 (C-9,10). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3063 (w) cm<sup>-1</sup>, 2923 (w), 2851 (w), 2247 (w), 1736 (w), 1613 (w), 1525 (m), 1493 (m), 1477 (m), 1437 (m), 1265 (s), 1231 (m), 1190 (m), 1101 (w), 906 (m), 853 (s), 827 (s), 805 (m), 778 (m), 729 (s), 665 (w), 648 (w), 630 (w), 615 (w). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 334 nm. Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 415 nm (324). CV (THF, NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>):  $E_{1/2}^{\text{red1}}$  = -1.67 V (Fc). MS (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 585.82 (100) [M]<sup>+</sup>, 586.82 (26) [M+H]<sup>+</sup>. Anal. calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub>×5/6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C: 37.00, H: 1.23, N: 12.21, found: C: 37.01, H: 1.28, N: 12.07.



The 4<sup>th</sup> HPLC fraction gave **140** with <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.26 ppm (s, 1H, Ar-*H*), 8.20 (s, 1H, Ar-*H*), 8.12 (s, 1H, Ar-*H*), 6.96 (s, 1H, bridge-*H*), 6.39 (s, 1H, bridge-*H*). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 154.3 (C-13) ppm, 154.3 (C-14), 153.6 (C-7), 153.0 (C-6), 152.2 (C-2), 152.2 (C-3), 143.0 (C-4'), 142.9 (C-1'), 142.5 (C-5'), 141.3 (C-8'), 141.2 (C-16), 140.4 (C-11), 117.8 (C-12), 117.3 (C-15), 116.2 (C-8), 111.7 (C-4), 110.9 (C-1), 110.3 (C-5), 53.2 (C-10), 52.2 (C-9). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 834.95925 [M+DCTB]<sup>+</sup>, 665.72701 [M]<sup>+</sup>, 583.80255 [M-Br]<sup>+</sup>, 499.28792 [M-2Br]<sup>+</sup>. (calc. for C<sub>20</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub>: 665.72470).

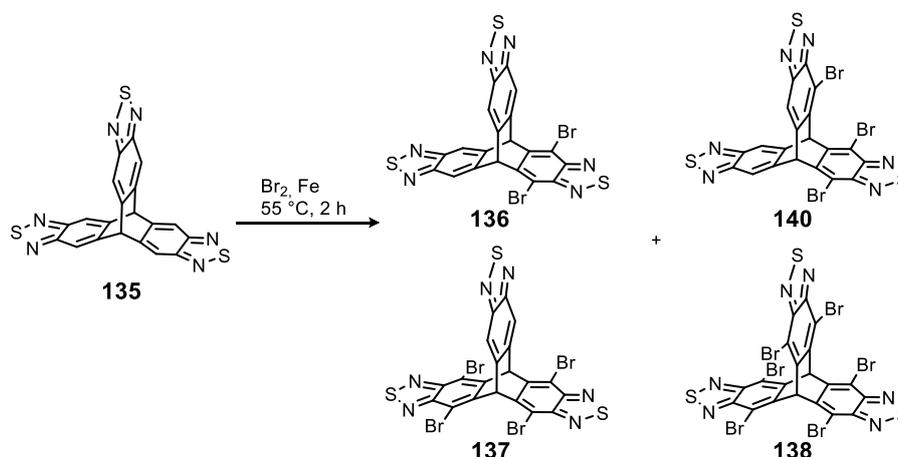


The 3<sup>rd</sup> HPLC fraction gave **137** with m.p. 284 °C; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.27 ppm (s, 2H, Ar-*H*), 6.99 (s, 2H, bridge-*H*). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154.2 ppm (C-13,14), 152.2 (C-2,3,6,7), 142.2 (C-1',4',5',8'), 140.1 (C-11,16), 117.8 (Ar-C-H), 110.8 (Ar-C-Br), 52.5 (C-9,10). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2920 (m) cm<sup>-1</sup>, 2850 (w), 2247 (w), 1736 (w), 1609 (w), 1528 (w), 1493 (m), 1372 (m), 1299 (w), 1267 (s), 1233 (m), 1190 (w), 1104 (w), 935 (m), 907 (m), 862 (s), 837 (m), 787 (w), 723 (s), 665 (w), 648 (w), 622 (w), 610 (w). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 333 nm. Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 412 nm (323). CV (THF, NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>):  $E_{1/2}^{\text{red1}}$  = -1.61 V (Fc). MS (MALDI):  $m/z$  = 738.41 (100), 743.64 (96) [M]<sup>+</sup>, 745.63 (65) [M]<sup>+</sup>, 741.64 (60) [M]<sup>+</sup>, 663.71 (60)

[M-Br], 552.28 (58), 661.71 (58) [M-Br], 739.42 (52), 488.27 (49), 365.13 (35), 665.71 (20). Anal. calcd. for  $C_{20}H_4Br_4N_6S_3 \times 1/3 MeCN$ : C: 32.76, H: 0.67, N: 11.71, found: C: 33.25, H: 0.97, N: 11.30.

### Bromination of **2** with 150 equivalents of Fe-powder:

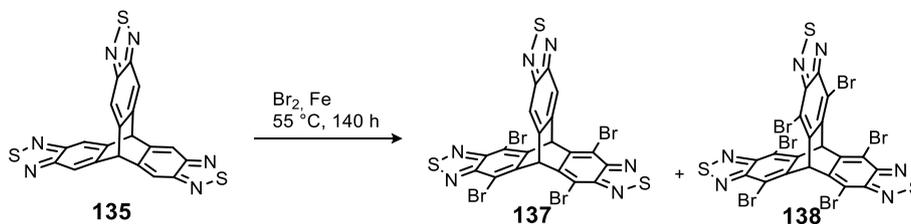
4,12-Dibromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**136**), 4,6,10-tribromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**140**), 4,6,10,12-tetrabromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**137**), 4,6,10,12,14,18-hexabromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**138**)



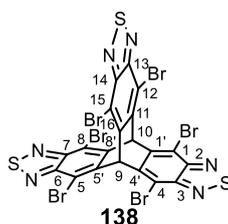
Into a screw capped vial Fe powder (320 mg, 5.6 mmol) and  $Br_2$  (1.6 mL, 32 mmol) were added and stirred for 30 min at room temperature. Triptycenetrithiadiazole **135** (400 mg, 0.94 mmol) was added in one portion and the brown suspension was heated to  $55^\circ C$ . After 2 h the reaction was cooled to room temperature and poured into sat.  $NaHSO_3$  (aq.) solution (200 mL). The aqueous phase was extracted with DCM (2 x 150 mL). The combined organic phase was dried over  $Na_2SO_4$  and the solvent evaporated. Separation by column chromatography ( $SiO_2$ , petroleum ether:ethyl acetate = 25:1, (**137**, petroleum ether:DCM = 1:1,  $R_f = 0.12$ ), (**136**, petroleum ether:DCM = 1:1,  $R_f = 0.08$ ) was followed by normal phase HPLC ( $CHCl_3/n$ -hexane 40/60 (v/v) for the dibromotriptycenetrithiadiazole **136** and  $CHCl_3/n$ -hexane 20/80 (v/v) for the tetrabromotriptycenetrithiadiazole **137**. Traces of pentabromotriptycene-trithiadiazole **141** and monobromotriptycenetrithiadiazole have not been isolated. Hexabromo-triptycenetrithiadiazole **138** (52 mg, 0.058 mmol, 6%), tetrabromotriptycenetrithiadiazole **137** (130 mg, 0.175 mmol, 18%), tribromotriptycenetrithiadiazole **140** (18 mg, 0.027 mmol, 2%), dibromotriptycenetrithiadiazole **136** (181 mg, 0.309 mmol, 32%) and starting material **135** (75 mg, 0.175 mmol, 18%) were obtained as white solids. The analytical data are in accordance to the data described above.

**Bromination of 2 with 600 equivalents of Br<sub>2</sub> and 12 equivalents of Fe-powder:**

4,6,10,12-tetrabromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**137**) and 4,6,10,12,14,18-hexabromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (**138**)



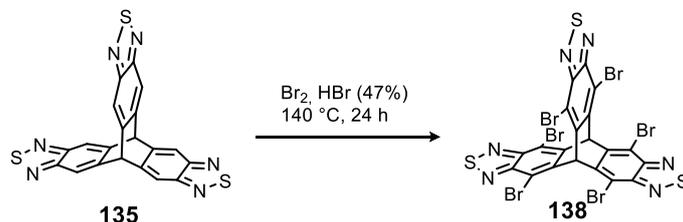
A suspension of triptycenetrithiadiazole **135** (100 mg, 0.233 mmol) and Fe powder (160 mg, 2.80 mmol, 12 eq.) in Br<sub>2</sub> (7.0 mL, 140 mmol, 600 eq.) was heated at 55 °C for 140 h. After cooling down to room temperature, dichloromethane (200 mL) was added and the reaction mixture washed with sat. NaHSO<sub>3</sub> (aq.) solution (5 × 200 mL). The organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, 1<sup>st</sup> petroleum ether:ethyl acetate = 16:1, 2<sup>nd</sup> petroleum ether:DCM = 1:1, 3<sup>rd</sup> petroleum ether:DCM = 1:1) to give 140 mg (67%) of hexabromotriptycenetrithiadiazole (**138**, petroleum ether:DCM = 1:1, R<sub>f</sub> = 0.20) and 15 mg (9%) of tetrabromotriptycenetrithiadiazole (**137**, petroleum ether:DCM = 1:1, R<sub>f</sub> = 0.12) as white solid. Traces of tribromotriptycenetrithiadiazole **140** and dibromotriptycenetrithiadiazole **136** have not been isolated.



M.p. 298 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.65 ppm (s, 2H, bridge-*H*). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 152.4 ppm (Ar-C-Br), 141.8 (Ar-C=N), 111.4 (Ar-C), 52.5 (C-9, 10). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3017 cm<sup>-1</sup> (w), 2921 (m), 2851 (w), 2247 (w), 1725 (w), 1616 (w), 1495 (m), 1376 (w), 1299 (w), 1271 (s), 1191 (m), 1108 (m), 974 (m), 946 (m), 946 (m), 946 (m), 906 (m), 867 (s), 839 (m), 725 (m), 648 (w), 628 (w). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 332 nm. Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>em</sub> (λ<sub>ex</sub>) = 419 nm (322). CV (THF, NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>): E<sub>1/2</sub><sup>red1</sup> = -1.58 V (Fc). MS (MALDI): *m/z* (%) = 901.45 (100) [M]<sup>+</sup>, 903.45 (78) [M]<sup>+</sup>, 899.46 (69), 905.45 (32), 897.46 (24). Anal. calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>: C: 26.63, H: 0.22, N: 9.32, found: C: 26.61, H: 0.50, N: 9.12.

**Bromination of 2 with 50 equivalents of Br<sub>2</sub> and HBr:**

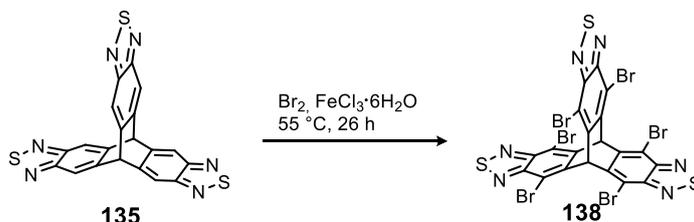
4,6,10,12,14,18-Hexabromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (138)



In a screw capped vial triptycenetrithiadiazole **135** (20 mg, 0.047 mmol) was suspended in HBr (47%, 0.12 mL) and Br<sub>2</sub> (0.12 mL, 4.7 mmol, 50 eq.) was added. The brown suspension was heated at 140 °C for 24 h. After cooling down to room temperature, dichloromethane (30 mL) was added and the reaction mixture washed with sat. NaHSO<sub>3</sub> (aq.) solution (2 × 100 mL). The combined organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. The crude product was filtered with dichloromethane through a small silica pad to give 40 mg (94%) of hexabromotriptycenetrithiadiazole **138**. The analytical data are in accordance to the data described above.

**Bromination of 2 with 50 equivalents of Br<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O:**

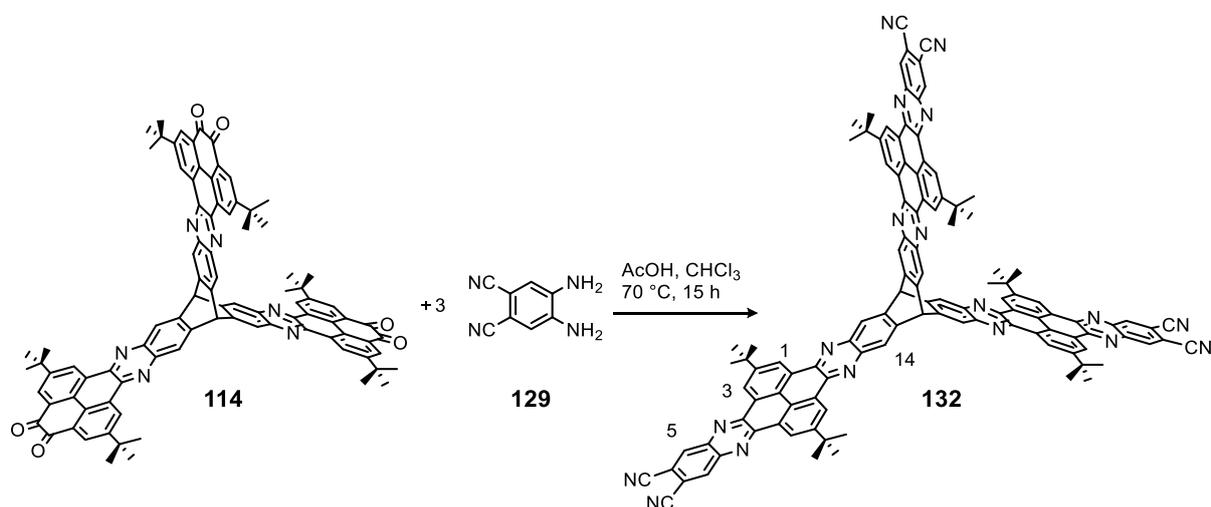
4,6,10,12,14,18-Hexabromo-5,11[5',6']-endo-[2,1,3]benzothiadiazolo-5*H*,11*H*-anthra[2,3-*c*:6,7-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (138)



A suspension of triptycenetrithiadiazole **135** (300 mg, 0.70 mmol) and FeCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O powder (1.13 g, 4.20 mmol, 6 eq.) in bromine (1.8 mL, 35 mmol, 50 eq.) was heated in a screw capped vial at 55 °C for 26 h. After cooling down to room temperature, the brown solution was poured into sat. NaHSO<sub>3</sub> (aq.) solution (200 mL) and extracted with dichloromethane (2 × 100 mL). The organic phase was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent evaporated. The crude product was filtered with dichloromethane through a small silica pad to give 615 mg (97%) of hexabromotriptycenetrithiadiazole **138** as white powder. The analytical data are in accordance to the data described above.

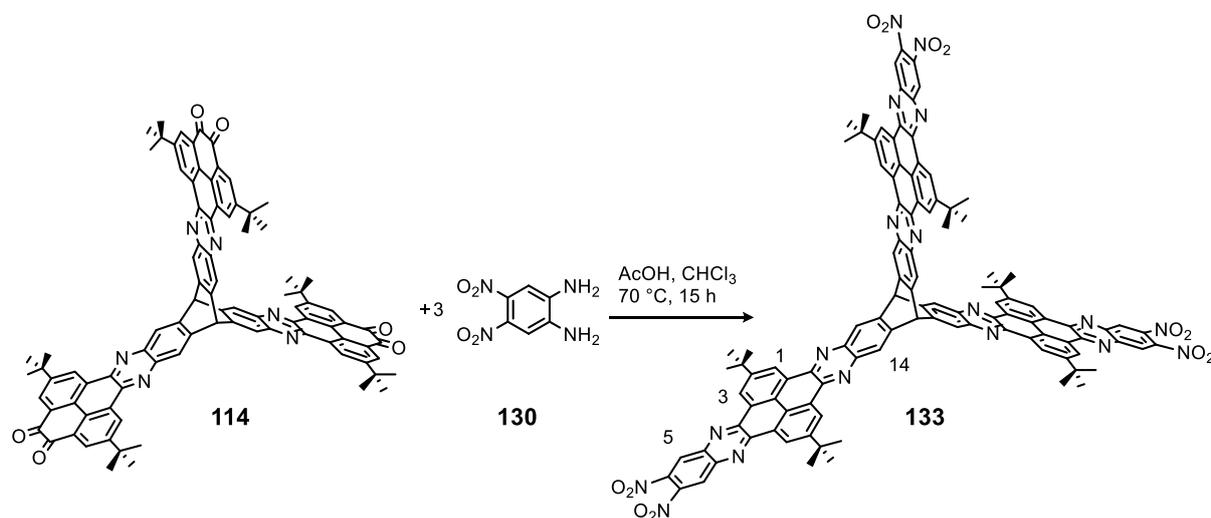
### 2.1.11 Incomplete Reactions

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-6,7,23,24,43,44-hexacyano-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (132)



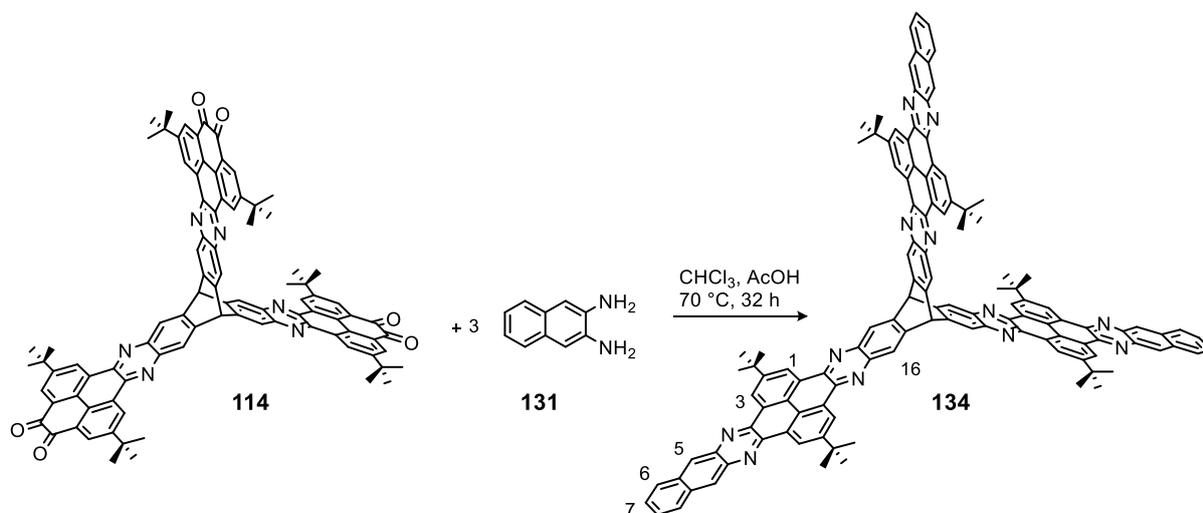
According to GP4 triptycene derivative **114** (30 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ) and *o*-phenylenediamine **129** (14 mg, 99  $\mu\text{mol}$ ) was heated in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). Work up and drying in vacuum gave 17 mg (49%) of **132** with impurities as a yellow powder with  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 9.95 ppm (s, 6H, 3-*H*), 9.76 (s, 6H, 1-*H*), 8.92 (s, 6H, 5-*H*), 8.77 (s, 6H, 14-*H*), 6.51 (s, 2H, bridge-*H*), 1.82 (s, 54H, *t*-bu). MS (MALDI-TOF, dithranol):  $m/z$  = 1725.392  $[\text{M}]^+$ .

2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-6,7,23,24,43,44-hexanitro-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (133)



According to GP4, triptycene **114** (30 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ) and *o*-phenylenediamine **130** (20 mg, 99  $\mu\text{mol}$ ) were heated in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). Work up and drying in vacuum gave 15 mg (36%) of **133** with impurities as a yellow powder with  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.81 ppm (s, 6H, 1-*H*), 9.64 (s, 6H, 3-*H*), 8.94 (s, 6H, 14-*H*), 8.72 (s, 6H, 5-*H*), 6.51 (s, 2H, bridge-*H*), 1.75 (s, 54H, *t*-bu).

2,13,21,32,42,53-Hexa-*tert*-butyl-17,36-dihydro-17,36[2',3'](benzeno[1'',2'':6'',7'']quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(benzeno[1',2':6',7';1'',2'':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9'',10'']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (**134**)

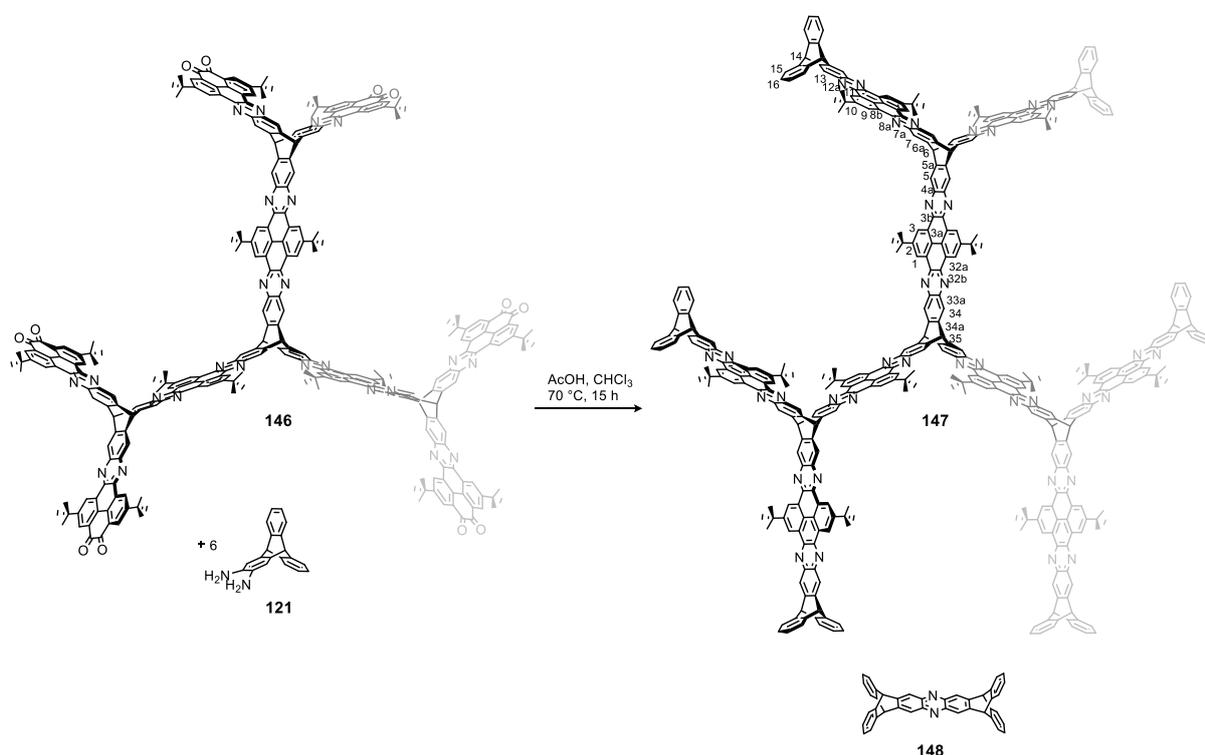


According to GP4, triptycene **114** (30 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ) and 2,3-naphthalenediamine **131** (16 mg, 99  $\mu\text{mol}$ ) were heated in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.3 mL). Workup and drying in vacuum gave 10 mg (26%) of **134** with impurities as a yellow powder with  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 360 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 9.88 ppm (s, 12H, 1/3-*H*), 9.07 (s, 6H, 6-*H*), 8.76 (s, 6H, 5-*H*), 8.24 (s, 6H, 16-*H*), 7.63 (s, 6H, 7-*H*), 6.49 (s, 2H, bridge-*H*), 1.76 (s, 54H, *t*-bu). MS (MALDI-TOF, dithranol):  $m/z$  = 1727.5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



(3a/8a/11a/24a-C), 130.1 (3a/8a/11a/24a-C), 129.9 (3a/8a/11a/24a-C), 129.4 (3a/8a/11a/24a-C), 129.4 (3a/8a/11a/24a-C), 129.3 (3a/8a/11a/24a-C), 128.4 (3a/8a/11a/24a-C), 125.7 (-C), 124.6 (-C), 124.5 (-C), 53.6 (C-6/27), 36.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (m) cm<sup>-1</sup>, 2871 (w), 1737 (m), 1714 (m), 1682 (s), 1605 (w), 1499 (m), 1447 (s), 1420 (m), 1365 (s), 1337 (m), 1286 (m), 1267 (m), 1231 (s), 1159 (w), 1120 (m), 903 (s), 857 (m), 810 (w), 749 (m), 727 (m), 644 (w). MS (MALDI-TOF, DCTB):  $m/z$  = 4311.810 [M<sup>+</sup>]. Anal. calcd. for C<sub>296</sub>H<sub>230</sub>N<sub>24</sub>O<sub>12</sub>×3/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C: 79.19, H: 5.23, N: 7.42, found: C: 79.14, H: 5.74, N: 6.98.

### Dendrimer **147**

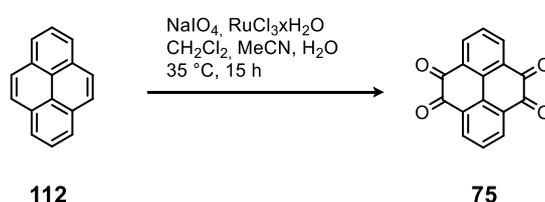


Dodecaketone derivative **146** (35 mg, 0.008 mmol) and an excess of *o*-diaminotriptycene **121** (329 mg, 1.157 mmol) were dissolved in chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL) and heated under argon atmosphere at 70 °C for 15 h. The brownish solution was cooled down to room temperature and poured into methanol (30 mL). The yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol (3 × 20 mL). Size exclusion chromatography (CHCl<sub>3</sub>) and drying in vacuum gave 78 mg of **148** as byproduct and 36 mg (77%) of **147** as a yellow powder with m.p. > 410 °C; <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.96 – 9.63 ppm (m, 36H, *H*-1/3/9/11), 8.62 (s, 24H, *H*-5/7/34), 8.32 (s, 12H, *H*-13), 7.49 (s, 24H, *H*-15), 7.08 (s, 24H, *H*-16), 6.37 (s, 8H, *H*-6/35), 5.71 (s, 12H, *H*-14), 1.74 (s, 54H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.71 (s, 108H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 150.9 ppm, 150.7, 146.3, 143.9, 143.8, 143.7, 143.0, 142.3, 141.8, 141.4, 129.5, 129.4, 129.3, 126.1, 125.7, 125.5, 124.4, 124.2, 123.0, 53.9 (6/14/35-C), 36.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (m) cm<sup>-1</sup>, 2907 (w), 2870 (w), 1739 (m), 1714 (m), 1608 (w),

1531 (w), 1457 (s), 1419 (m), 1365 (s), 1325 (s), 1278 (w), 1247 (m), 1217 (m), 1156 (m), 1126 (w), 1024 (w), 900 (s), 867 (m), 830 (w), 798 (w), 766 (w), 737 (s), 648 (w), 629 (m). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 435 nm (4.84), 411 (4.66), 339 (4.26), 282 (4.78). Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 446, 463 nm (411). CV (THF, TBAPF):  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.8$  V;  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -2.1$  V (Fc). MS (MALDI-TOF, DCTB):  $m/z = 5801.390$  [M+H]<sup>+</sup>. Anal. calcd. for C<sub>416</sub>H<sub>302</sub>N<sub>36</sub>×11CHCl<sub>3</sub>: C: 72.05, H: 4.43, N: 7.08, found: C: 71.61, H: 4.58, N: 6.77.

## 2.2.2 PFP-Networks

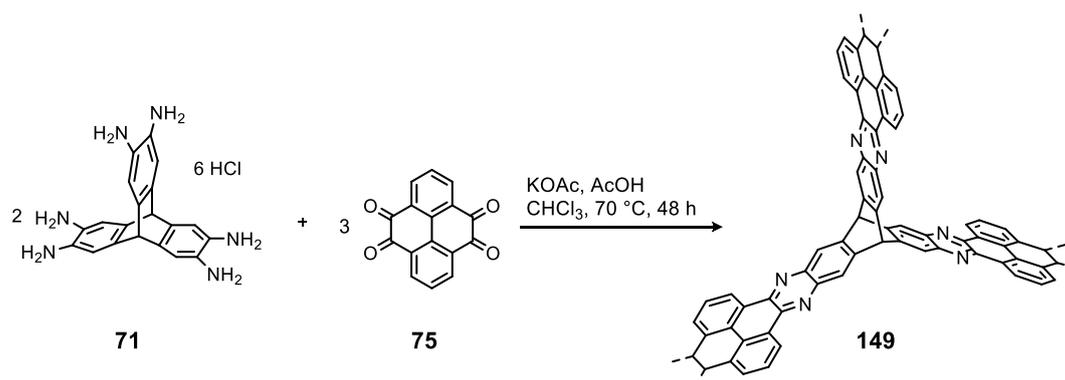
### Pyrene-4,5,9,10-tetraone (75)



According to GP3, pyrene **112** (2.02 g, 10.0 mmol), ruthenium(III) chloride hydrate (250 mg, 1.20 mmol) and sodium periodate (17.5 g, 81.8 mmol) were reacted in dichloromethane (40 mL), acetonitrile (40 mL) and water (50 mL). Work up, column chromatography and drying in vacuum gave 450 mg (17%) of **75** as orange powder with m.p. > 410 °C, (Lit.:<sup>156</sup> > 350 °C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 8.32$  ppm (d, 4H), 7.71 (t, 2H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>156</sup>

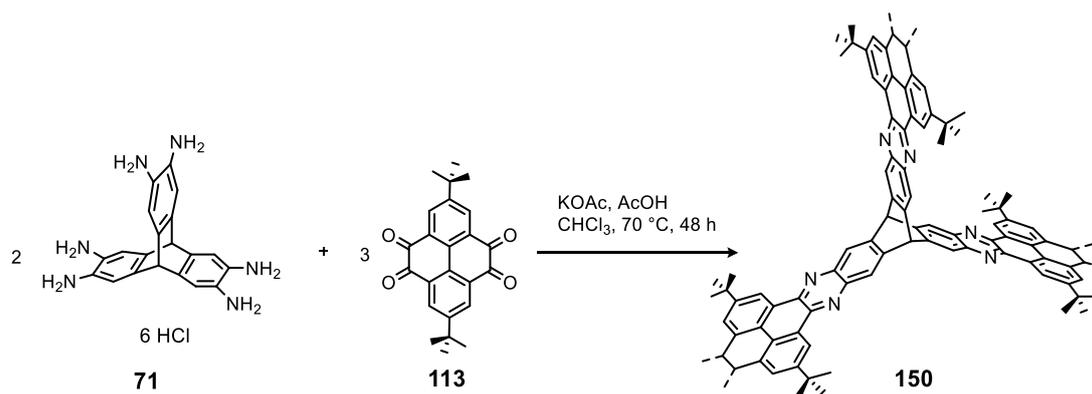
### Unsubstituted triptycene based PFP-network (149)



Hexaammoniumtriptycene hexachloride **71** (80 mg, 0.142 mmol) potassium acetate (139 mg, 1.420 mmol) and pyrene-4,5,9,10-tetraone **75** (56 mg, 0.213 mmol) were dissolved in chloroform (2 mL) and glacial acetic acid (2 mL) and heated under argon atmosphere at 70 °C for 48 h. The brown suspension was cooled down to room temperature and the solid collected on a Büchner funnel. The residue was subsequently extracted via Soxhlet extraction with dichloromethane, ethyl acetate and

methanol until the filtrate was colorless. Drying in vacuum gave 100 mg of **149** (56%) as a brown powder with m.p. > 410 °C; FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ , 2962 (s), 2929 (m), 2871 (w), 1683 (m), 1608 (m), 1478 (m), 1456 (s), 1366 (s), 1325 (s), 1278 (w), 1248 (m), 1233 (m), 1160 (w), 1122 (m), 903 (m), 749 (w), 647 (w), 537 (m). Anal. calcd. for  $\text{C}_{88}\text{H}_{34}\text{N}_{12}$ : C: 83.93, H: 2.72, N: 13.35, found: C: 37.91, H: 1.79, N: 6.06.

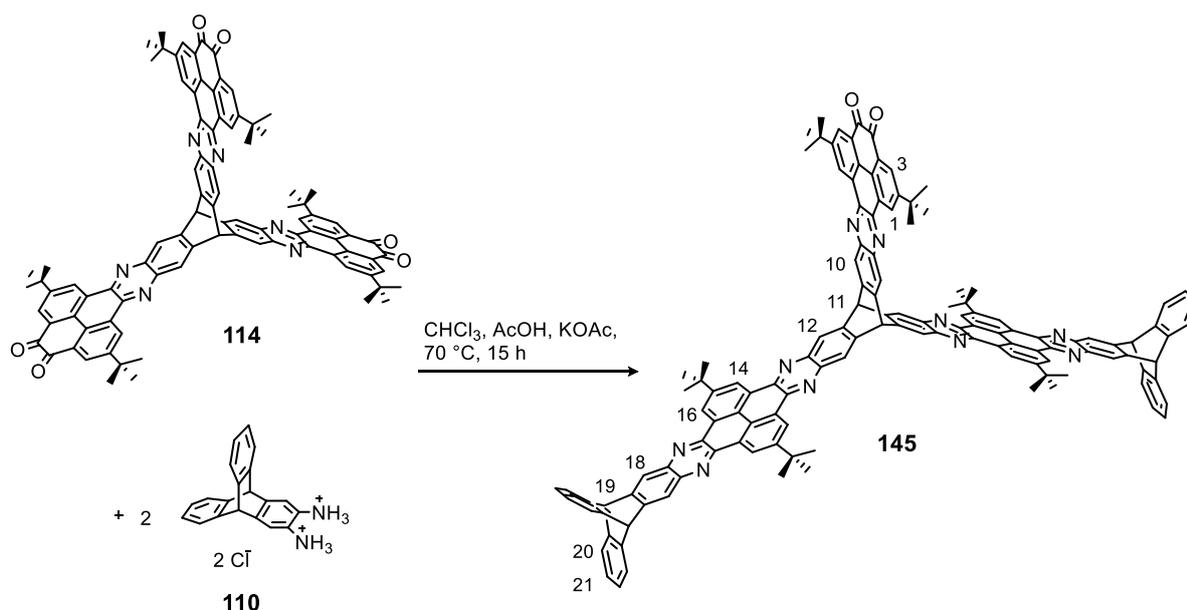
*tert*-Butyl substituted triptycene based PFP-network (**150**)



Hexaammoniumtriptycene hexachloride **71** (100 mg, 0.178 mmol) potassium acetate (175 mg, 1.780 mmol) and 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (100 mg, 0.266 mmol) were dissolved in ethanol (2 mL) and glacial acetic acid (2 mL) and heated under argon atmosphere at 90 °C for 48 h. The yellow suspension was cooled down to room temperature and the solid collected on a Büchner funnel. The residue was subsequently extracted via Soxhlet extraction with dichloromethane, ethyl acetate and methanol until the filtrate was colorless. Drying in vacuum gave 126 mg of **150** (44%) as a yellow powder with m.p. > 410 °C; FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2907 (w), 2870 (w), 1710 (w), 1683 (w), 1607 (w), 1533 (w), 1456 (s), 1419 (m), 1366 (s), 1325 (s), 1277 (m), 1248 (m), 1228 (m), 1155 (m), 1124 (s), 1025 (w), 902 (s), 867 (m), 831 (w), 794 (m), 749 (m), 735 (m), 649 (w), 619 (w). Anal. calcd. for  $\text{C}_{112}\text{H}_{82}\text{N}_{12}$ : C: 84.29, H: 5.18, N: 10.53, found: C: 70.99, H: 5.08, N: 7.97.

### 2.2.3 Incomplete Reaction

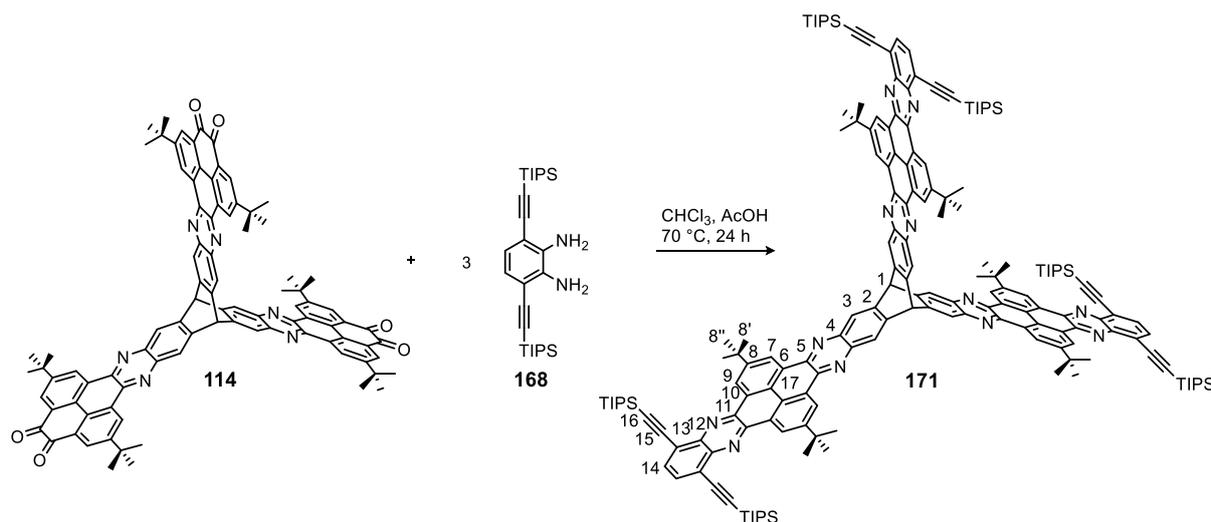
2,7,15,28,36,49-Hexa-*tert*-butyl-11,19,24,32,40,45-hexahydro-19,24[1',2']:40,45[1'',2'']-dibenzeno-11,32[2',3'](phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(naphtho[2'',3'':6',7';2''',3''':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine-4,5-dione (145)



According to GP5, triptycene **114** (51 mg, 37  $\mu\text{mol}$ ), 2,3-diammoniumtriptycene dichloride **110** (27 mg, 74  $\mu\text{mol}$ ) and potassium acetate (22 mg, 225  $\mu\text{mol}$ ) were reacted in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). After work up the crude product was purified by HPLC (*n*-hexane $\rightarrow$  $\text{CHCl}_3$ ; solvent gradient 80 min.; 3 mg of crude product). Drying in vacuum gave 5 mg (7%) of **145** as a yellow powder with  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.75 ppm (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 4H, 14-*H*), 9.72 (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 4H, 16-*H*), 9.68 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, 1-*H*), 8.64 (s, 4H, 12-*H*), 8.62 (s, 2H, 10-*H*), 8.62 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, 3-*H*), 8.33 (s, 4H, 18-*H*), 7.50 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 8H, 20-*H*), 7.09 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 8H, 21-*H*), 6.40 (s, 2H, 11-*H*), 5.73 (s, 4H, 19-*H*), 1.74 (s, 36H, 15''-*H*), 1.58 (s, 18H, 2''-*H*). HRMS (MALDI, CCA):  $m/z$  = 1855.79876 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ , (calc. for  $\text{C}_{132}\text{H}_{99}\text{N}_{10}\text{O}_2$ : 1855.79525).

## 2.3 Tris(quinoxalinophenanthrophenazine)-Derivatives with extended $\pi$ -Systems

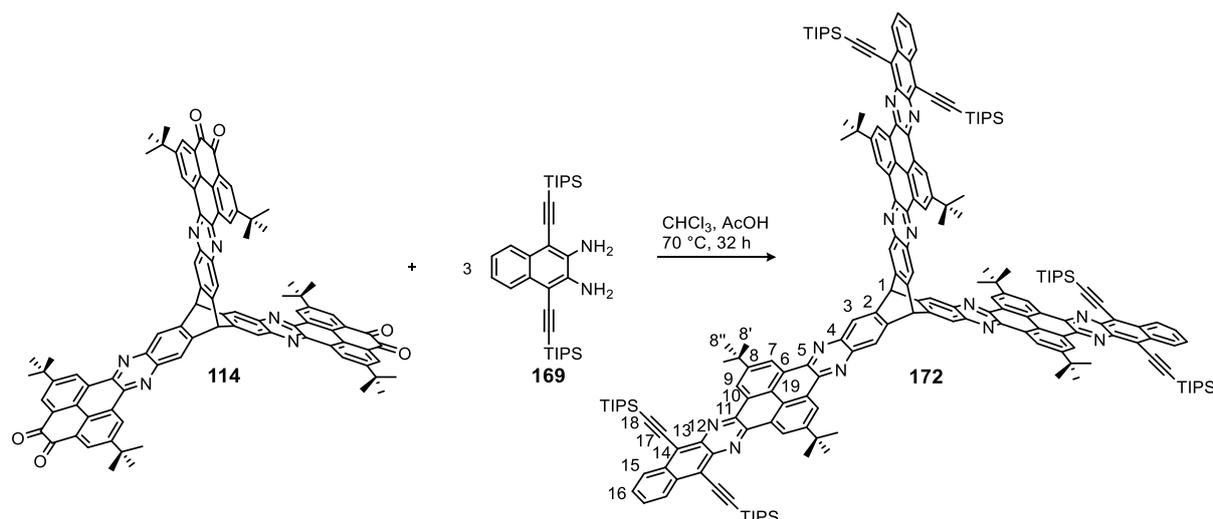
2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-5,8,22,25,42,45-(hexakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-15,32-dihydro-15,32[2',3'])(quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*']phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*']benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*']diphenazine (171)



Hexaketone derivative **114** (63 mg, 0.046 mmol) and 3,6-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzene-1,2-diamine **168** (98 mg, 0.209 mmol) were dissolved in chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL) and heated at 70 °C for 24 h. The yellow solution was cooled down to room temperature and poured into methanol (80 mL). The yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol (3 x 20 mL). Purification by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, petroleum ether:dichloromethane = 3:1 ( $R_f$  = 0.1) to 1:1) and drying in vacuum gave 81 mg (66%) of **171** as a yellow powder with m.p. 360-370 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.88 ppm (d, <sup>4</sup> $J$  = 2.0 Hz, 6H, *H*-9), 9.82 (d, <sup>4</sup> $J$  = 2.0 Hz, 6H, *H*-7), 8.69 (s, 6H, *H*-3), 8.01 (s, 6H, *H*-14), 6.44 (s, 2H, *H*-1), 1.74 (s, 54H, *H*-8''), 1.29-1.27 (m, 126H, *CH*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 151.0 (*C*-8) ppm, 143.8 (*C*-2), 143.5 (*C*-11), 143.0 (*C*-5), 142.0 (*C*-12), 141.9 (*C*-4), 135.1 (*C*-14), 129.4 (*C*-6), 129.4 (*C*-10), 126.1 (*C*-17), 125.7 (*C*-9), 124.9 (*C*-7), 124.4 (*C*-3), 124.3 (*C*-13), 104.5 (*C*-15), 99.9 (*C*-16), 53.7 (*C*-1), 36.0 (*C*-8'), 32.0 (*C*-8''), 19.1 (*CH*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.7 (*CH*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2943 (s), 2864 (s), 2865 (s), 2150 (m), 1609 (w), 1458 (vs), 1423 (m), 1395 (w), 1383 (m), 1366 (s), 1325 (m), 1307 (m), 1276 (m), 1240 (s), 1138 (s), 1075 (w), 1060 (m), 1048 (m), 1015 (m), 995 (m), 985 (m), 903 (m), 883 (s), 861 (w), 844 (m), 801 (vs), 736 (m), 722 (w), 677 (s), 665 (s), 655 (s). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 433 nm (5.28), 409 (5.10), 339 (5.35). Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 460 nm (423).  $\Phi$ (428 nm, 1  $\mu$ M, *n*-hexane) = 0.05. HRMS

(MALDI, DCTB):  $m/z = 2656.51018$   $[M+H^+]$ . Calc. for  $(C_{176}H_{207}N_{12}Si_6)$ : 2656.51768. Anal. calcd. for  $C_{176}H_{206}N_{12}Si_6 \times 5/2CHCl_3$ : C: 72.51, H: 7.11, N: 5.69, found: C: 72.54, H: 7.57, N: 5.50.

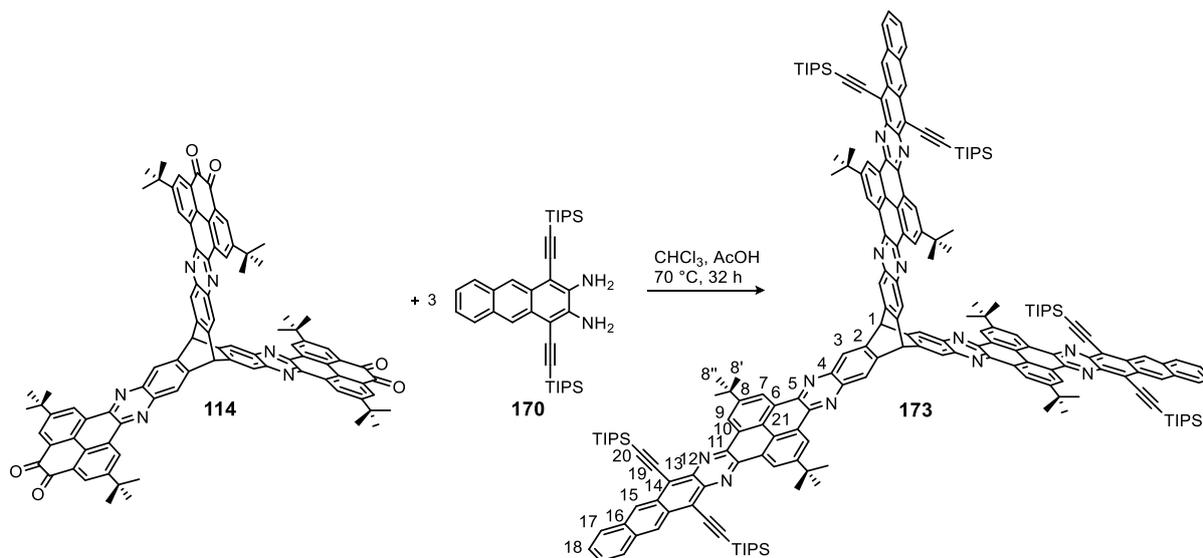
2,13,21,32,42,53-Hexa-tert-butyl-5,10,24,29,45,50-(hexakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-17,36-dihydro-17,36[2',3'](benzeno[1'',2'':6'',7'']quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)bis(benzeno[1',2':6',7';1'',2'':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c'])benzo[1,2-i:4,5-i']diphenazine (172)



Hexaketone derivative **114** (56 mg, 0.042 mmol) and 1,4-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)naphthalene-2,3-diamine **169** (97 mg, 0.187 mmol) were dissolved in chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL) and heated at 70 °C for 32 h. The bright orange solution was cooled down to room temperature and poured into methanol (100 mL). The orange precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol (3 x 20 mL). Purification by flash column chromatography ( $SiO_2$ , petroleum ether:dichloromethane = 3:1 ( $R_f = 0.14$ ) to 1:1) and drying in vacuum gave 73 mg (61%) of **172** as a bright orange powder with m.p. 380-385 °C (decomp.);  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 9.91$  ppm (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 6H,  $H-9$ ), 9.81 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 6H,  $H-7$ ), 8.90 (dd,  $^3J = 6.7$  Hz,  $^4J = 3.2$  Hz, 6H,  $H-15$ ), 8.70 (s, 6H,  $H-3$ ), 7.72 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^4J = 2.8$  Hz, 6H,  $H-16$ ), 6.46 (s, 2H,  $H-1$ ), 1.76 (s, 54H,  $H-8''$ ), 1.52 – 1.40 (m, 18H,  $CH-(CH_3)_2$ ), 1.36-1.34 (m, 108H,  $CH-(CH_3)_2$ ).  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 151.1$  (C-8) ppm, 144.6 (C-11), 143.9 (C-2), 142.9 (C-5), 141.9 (C-4), 140.0 (C-12), 135.5 (C-14), 129.7 (C-6), 129.5 (C-10), 127.9 (C-16), 127.9 (C-15), 126.4 (C-19), 126.2 (C-9), 125.2 (C-7), 124.5 (C-3), 120.8 (C-13), 107.3 (C-17), 103.2 (C-18), 53.7 (C-1), 36.0 (C-8'), 32.0 (C-8''), 19.2 ( $CH-(CH_3)_2$ ), 11.9 ( $CH-(CH_3)_2$ ). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2943$  (s), 2865 (s), 2130 (w), 1456 (s), 1385 (m), 1366 (m), 1325 (m), 1276 (m), 1244 (m), 1140 (s), 1050 (m), 997 (w), 901 (m), 883 (s), 763 (m), 675 (vs). UV/Vis ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 540 nm (4.49), 473 (4.99), 428 (5.21), 405 (4.98), 348 (5.47). Fluorescence ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{em}$  ( $\lambda_{ex}$ ) = 564 nm, 600 (530).  $\Phi(498$  nm, 1  $\mu M$ ,  $n$ -hexane) = 0.36. HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 2806.55461$   $[M+H^+]$ . Calc. for  $(C_{188}H_{213}N_{12}Si_6)$ :

2806.56518. Anal. calcd. for  $C_{188}H_{212}N_{12}Si_6 \times 3H_2O$ : C: 78.89, H: 7.68, N: 5.87, found: C: 78.89, H: 8.02, N: 5.40.

2,15,23,36,46,59-Hexa-tert-butyl-5,12,26,33,49,56-(hexakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-19,40-dihydro-19,40[2',3'](naphtho[2'',3'':6'',7'']quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)bis(naphtho[2',3':6',7';1'',2'':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c'])benzo[1,2-i:4,5-i']diphenazine (173)



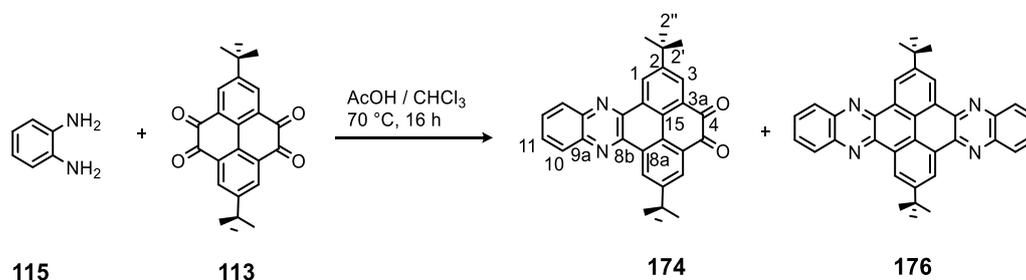
Hexaketone derivative **114** (28 mg, 0.020 mmol) and 1,4-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)anthracene-2,3-diamine **170** (52 mg, 0.091 mmol) were dissolved in chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL) and heated at 70 °C for 32 h. The dark green solution was cooled down to room temperature and poured into methanol (70 mL). The green precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol (3 x 20 mL). Purification by flash column chromatography ( $SiO_2$ , petroleum ether:dichloromethane = 3:1 ( $R_f$  = 0.11) to 1:1) and drying in vacuum gave 36 mg (60%) of **173** as a dark green powder with m.p. 380-390 °C (decomp.);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 9.90 ppm (d,  $^4J$  = 1.8 Hz, 6H, *H*-9), 9.80 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 6H, *H*-7), 9.59 (s, 6H, *H*-15), 8.70 (s, 6H, *H*-3), 8.07 (dd,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $^4J$  = 3.0 Hz, 6H, *H*-17), 7.54 (dd,  $^3J$  = 6.9,  $^4J$  = 2.4 Hz, 6H, *H*-18), 6.46 (s, 2H, *H*-1), 1.77 (s, 54H, *H*-8''), 1.58 – 1.46 (m, 18H, *CH*-( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 1.42 - 1.41 (m, 108H, *CH*-( $CH_3$ )<sub>2</sub>).  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 151.2 (*C*-8) ppm, 145.0 (*C*-11), 143.9 (*C*-2), 142.8 (*C*-5), 141.9 (*C*-4), 139.7 (*C*-12), 132.9 (*C*-16), 132.7 (*C*-14), 129.8 (*C*-6), 129.6 (*C*-10), 128.7 (*C*-17), 127.1 (*C*-15), 126.8 (*C*-18), 126.5 (*C*-21), 126.3 (*C*-9), 125.4 (*C*-7), 124.5 (*C*-3), 120.7 (*C*-13), 108.4 (*C*-19), 104.0 (*C*-20), 53.7 (*C*-1), 36.0 (*C*-8'), 31.9 (*C*-8''), 19.3 (*CH*-( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 11.9 (*CH*-( $CH_3$ )<sub>2</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2944 (m), 2865 (m), 2139 (w), 1454 (s), 1366 (s), 1325 (m), 1281 (w), 1244 (m), 1140 (s), 989 (w), 903 (w), 881 (vs), 767 (m), 736 (m), 677 (s). UV/Vis ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 651 nm (4.36), 598 (4.34), 495 (4.78), 425 (5.19), 363 (5.33), 314 (5.40). Fluorescence ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{em}$  ( $\lambda_{ex}$ )

= 674 nm, 731 (641).  $\Phi(591 \text{ nm}, 1 \mu\text{M}, n\text{-hexane}) = 0.32$ . HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 2956.61477$   $[\text{M}+\text{H}^+]$ . Calc. for  $(\text{C}_{200}\text{H}_{219}\text{N}_{12}\text{Si}_6)$ : 2956.61213.

## 2.4 Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives

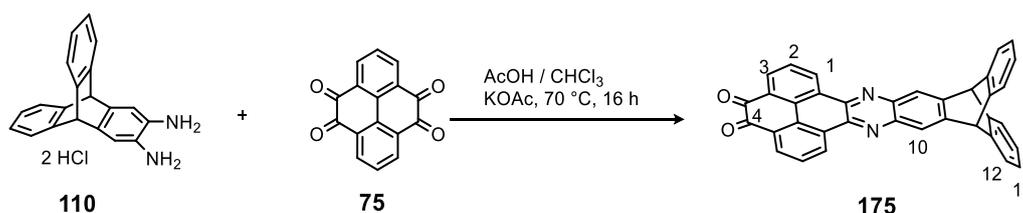
### 2.4.1 Quinone-Precursors

#### 2,7-Di-*tert*-butylphenanthro[4,5-*abc*]phenazine-4,5-dione (174)

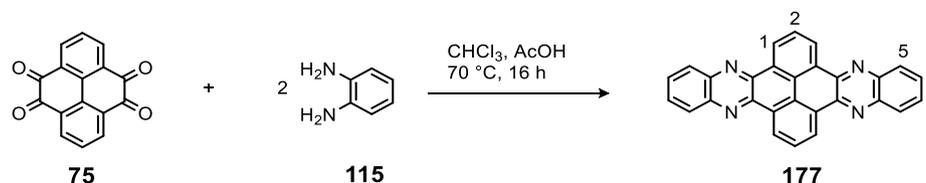


2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (150 mg, 401  $\mu\text{mol}$ ) and *o*-phenylenediamine **115** (32.0 mg, 350  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (1 mL). The orange solution was refluxed under argon at 70 °C for 16 h to give a yellow suspension. The suspension was cooled to room temperature and the yellow precipitate was collected on a Büchner funnel. The yellow solid was washed with chloroform (15 mL), methanol ( $4 \times 10$  mL) and *n*-pentane ( $2 \times 10$  mL). Purification by column chromatography (dichloromethane/light petroleum ether, 1:3;  $R_f = 0.08$ ) gave as 1<sup>st</sup> fraction 56 mg (30%) of **176** and as 2<sup>nd</sup> fraction 88 mg (56%) of **174** as orange powder with m.p. 380 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.65$  ppm (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 1-*H*), 8.62 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 3-*H*), 8.37 (dd,  $^3J = 6.5$  Hz,  $^4J = 3.4$  Hz, 2H, 10-*H*), 7.92 (dd,  $^3J = 6.6$  Hz,  $^4J = 3.4$  Hz, 2H, 11-*H*) 1.59 (s, 18H, 2''-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 180.5$  ppm (C-4), 152.9 (C-2), 142.6 (C-10), 141.7 (C-8b), 130.7 (C-11), 130.6 (C-3a), 130.5 (C-8a), 130.3 (C-3), 130.0 (C-1), 129.9 (C-10), 128.7 (C-15), 35.8 (C-2'), 31.5 (C-2''). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2957$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2906 (w), 1678 (s), 1602 (m), 1458 (m), 1427 (m), 1364 (m), 1262 (s), 1229 (s), 1111 (m), 1095 (w), 1075 (w), 907 (w), 842 (m), 758 (s), 724 (m), 634 (w). MS (DART, DCM):  $m/z = 895.42$   $[2\text{M}+2\text{H}]^+$ , 447.20  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ : C: 80.69, H: 5.87, N: 6.27, found: C: 80.44, H: 6.14, N: 6.20.

Characterization of QPP **176** is shown below.

11,16-Dihydro-11,16-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-4,5-dione (**175**)

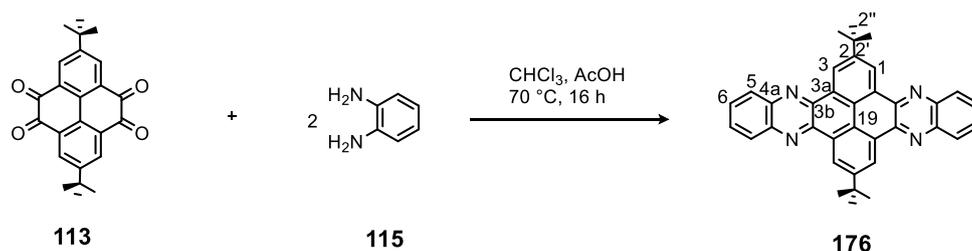
Pyrene-4,5,9,10-tetraone **75** (179 mg, 683  $\mu\text{mol}$ ), 1,2-diammoniumtriptycene dichloride **110** (81.0 mg, 230  $\mu\text{mol}$ ) and potassium acetate (67.0 mg, 680  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL). The orange solution was refluxed under argon at 70 °C for 16 h. The dark red solution was cooled down to room temperature, poured into methanol (50 mL) and the precipitate collected on a Büchner funnel. The residue was filtered through a small pad of silica (dichloromethane) and the solvent removed in vacuum to get a yellow solid. Starting material **75** (71 g, 273  $\mu\text{mol}$ ) was recovered by refluxing the yellow powder in acetone (20 mL) to dissolve remaining **75**. By filtration of the hot solution and subsequent drying in vacuum 145 mg (42%) of **175** were collected as orange solid with m.p. 400 °C (decomp.);  $^1\text{H NMR}$  (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.51 ppm (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz, 2H, 3-*H*), 8.45 (dd,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz, 2H, 1-*H*), 8.19 (s, 2H, 8-*H*), 7.77 (t,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2H, 2-*H*), 7.55 (dd,  $^3J$  = 5.4 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H, 11-*H*), 7.13 (dd,  $^3J$  = 5.4 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H, 12-*H*), 5.75 (s, 2H, bridge-*H*). Insufficient solubility for  $^{13}\text{C NMR}$ . FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (s), 1672 (s), 1592 (m), 1486 (m), 1441 (m), 1409 (m), 1342 (s), 1281 (s), 1158 (m), 1095 (m), 1079 (m), 936 (m), 828 (w), 812 (m), 738 (s), 716 (s), 628 (s), 604 (s). HRMS (DART, 350 °C):  $m/z$  = 1021.29648  $[\text{2M}+\text{H}]^+$ , 528.17338  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ , 511.14649  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ : C: 81.81, H: 3.81, N: 5.30, found: C: 81.87, H: 4.11, N: 4.99.

**2.4.2 Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives**Quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (**177**)

Pyrene-4,5,9,10-tetraone **75** (51 mg, 0.19 mmol) and *o*-phenylenediamine **115** (42 mg, 0.39 mmol) were suspended in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (1 mL). The suspension was heated at 70 °C under argon for 16 h. After cooling to room temperature, the yellow suspension was filtered and the precipitate was washed with methanol (20 mL) and hot chloroform (20 mL). The bright

yellow solid was dried in vacuum to give 69 mg (87%) of compound **177** with m.p. > 410 °C, (Lit.<sup>221</sup>: > 420 °C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)  $\delta$  = 9.86 ppm (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H, 1-*H*), 8.49 (dd, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J = 3.4 Hz, 4H, 5-*H*), 8.28 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, 2-*H*), 7.96 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J = 3.5 Hz, 4H, 6-*H*). The solubility of compound **117** was insufficient for recording a <sup>13</sup>C NMR spectrum. FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3072 (w) cm<sup>-1</sup>, 3047 (w), 3027 (w), 1965 (w), 1937 (w), 1918 (w), 1865 (w), 1830 (w), 1747 (w), 1717 (w), 1614 (m), 1543 (w), 1477 (m), 1405 (m), 1356 (s), 1345 (s), 1333 (m), 1293 (m), 1229 (w), 1162 (m), 1131 (s), 1099 (s), 1010 (w), 975 (m), 962 (m), 932 (w), 870 (s), 812 (s), 756 (s), 720 (s), 669 (w), 615 (m). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 414 nm (3.95), 393 (3.93), 374 (3.81), 322 (4.16), 305 (4.13), 274 (4.34). Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 427 nm (322). HRMS (EI): *m/z* (%) = 407.1284 [M+H]<sup>+</sup> (35), 406.1218 (100) [M]<sup>+</sup>, 368.98 (8), 266.99 (6), 211.99 (6), 203.56 [M+2H]<sup>2+</sup> (6), 203.06 (16) [M]<sup>2+</sup>, 163.00 (7), 161.99 (12), 151.00 (11), 149.99 (5), 113.00 (9). Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>×1/5CHCl<sub>3</sub>: C 78.71, H 3.33, N 13.02, found: C 78.38, H 3.39, N 13.42.

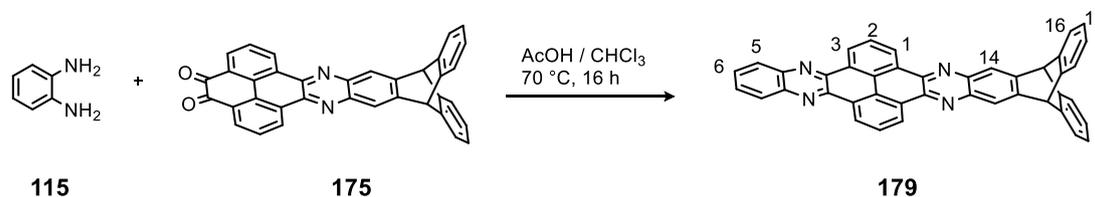
### 2,11-Di-*tert*-butylquinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (176)



2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (100 mg, 267  $\mu$ mol) and *o*-phenylenediamine **115** (72.0 mg, 667  $\mu$ mol) were stirred in a mixture of chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). The screw capped vial was flooded with argon and heated to 70 °C for 16 h. The yellow suspension was cooled to room temperature and poured into methanol (20 mL). The precipitate was collected on a Büchner funnel, sonicated in chloroform (15 mL) and filtered off again. The yellow solid was dried in vacuum to give 110 mg (79%) of compound **176** as bright yellow powder with m.p. > 410 °C<sup>222</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, TCE-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  = 9.90 ppm (s, 4H, 1-*H*), 8.51 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J = 3.4 Hz, 4H, 5-*H*), 7.94 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J = 3.4 Hz, 4H, 6-*H*), 1.83 (s, 18H, *t*-bu). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, TCE-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  = 151.4 ppm (2-*C*), 143.4 (3b-*C*), 142.7 (3a-*C*), 129.9 (5-*C*), 129.9 (6-*C*), 129.8 (4a-*C*), 126.1 (19-*C*), 125.0 (1-*C*), 36.0 (2''-*C*), 32.0 (2'-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (m) cm<sup>-1</sup>, 2862 (w), 1737 (w), 1613 (m), 1535 (w), 1476 (m), 1433 (m), 1391 (w), 1360 (m), 1327 (m), 1274 (m), 1225 (m), 1201 (w), 1115 (m), 950 (w), 909 (w), 897 (m), 879 (m), 760 (s), 728 (s), 648 (w), 616 (w). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 416 nm (4.46), 392 (4.38), 373 (4.20), 328 (4.84), 314 (4.62), 259 (4.83). Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 436 nm (314). HRMS (MALDI, DCTB): *m/z* =

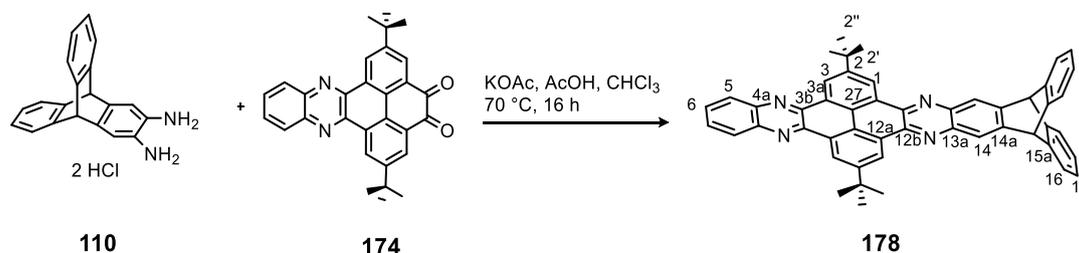
519.25291  $[M+H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{36}H_{30}N_4 \times 1/5CH_2Cl_2$ : C 81.17, H 5.72, N 10.46, found: C 81.33, H 5.60, N 10.41.

15,20-Dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (179)



A suspension of compound **175** (18 mg, 35  $\mu$ mol) and *o*-phenylenediamine **115** (8 mg, 70  $\mu$ mol) in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL) was set under argon and heated in a screw capped vial up to 70 °C. After 16 hours, the yellow suspension was cooled down to room temperature and the solvent removed by filtration. The yellow precipitate was washed with methanol (20 mL) and dichloromethane (10 mL) and dried in vacuum to give 13 mg (63%) of **179** as bright yellow solid with m.p. > 410 °C;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ )  $\delta$  = 9.70 ppm (d,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H, 1/3-*H*), 8.37 – 8.35 (m, 2H, 5-*H*), 8.32 (s, 2H, 14-*H*), 8.20 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2H, 2-*H*), 7.85 – 7.79 (m, 2H, 6-*H*), 7.62 – 7.54 (m, 4H, 16-*H*), 7.20 – 7.16 (m, 4H, 17-*H*), 5.79 (s, 2H, bridge-*H*). The solubility of **179** was insufficient to record a  $^{13}C$  NMR spectrum. FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2969 (m)  $cm^{-1}$ , 2359 (m), 1737 (w), 1470 (m), 1441 (m), 1409 (w), 1352 (s), 1333 (m), 1228 (m), 1303 (w), 1156 (m), 1103 (s), 973 (w), 883 (m), 807 (m), 761 (s), 738 (s), 718 (s), 662 (w), 630 (m). UV/Vis ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 419 nm (4.82), 396 (4.63), 376 (4.35), 329 (4.77), 307 (4.78), 277 (4.93). Fluorescence ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{em}$  ( $\lambda_{ex}$ ) = 431 nm (317). HRMS (DART, DCM):  $m/z$  = 583.19334  $[M+H]^+$ . Anal. Calcd. for  $C_{42}H_{22}N_4 \times 2/3H_2O$ : C 84.83, H 3.96, N 9.42, found: C 84.54, H 4.08, N 9.26.

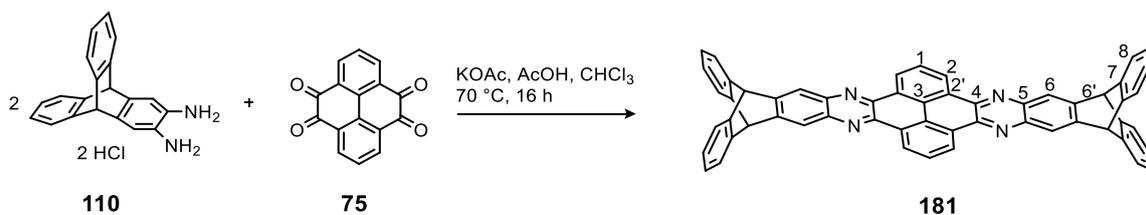
2,11-Di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (178)



Compound **174** (124 mg, 280  $\mu$ mol), 2,3-diammoniumtritycene dichloride **110** (149 mg, 420  $\mu$ mol) and potassium acetate (122 mg, 1.25 mmol) were suspended in a mixture of chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL). The screw capped vial was flooded with argon and heated up

to 70 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the yellow solution was poured into methanol (50 mL) and the yellow precipitate collected on a Büchner funnel. The crude product was recrystallized from toluene, the solvent removed by filtration and the crystalline material redissolved in dichloromethane and solvents removed in vacuum to remove enclathrated toluene, giving 129 mg (67%) of compound **178** with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H NMR}$  (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.77 ppm (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, 3-*H*), 9.75 (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, 1-*H*), 8.42 (dd,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $^4J$  = 3.4 Hz, 2H, 5-*H*), 8.36 (s, 2H, 14-*H*), 7.88 (dd,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $^4J$  = 3.4 Hz, 2H, 6-*H*), 7.53 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H, 16-*H*), 7.11 (dd,  $^3J$  = 5.4 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H, 17-*H*), 5.76 (s, 2H, bridge-*H*), 1.74 (s, 18H, *t*-bu).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 150.9 ppm (2-*C*), 146.5 (14a-*C*), 144.0 (15a-*C*), 143.3 (16-*C*), 142.4 (4a-*C*), 142.4 (12b-*C*), 141.5 (13a-*C*), 129.9 (6-*C*), 129.7 (12a/3a-*C*), 129.7 (5-*C*), 129.5 (12a/3a-*C*), 126.2 (17-*C*), 125.7 (27-*C*), 124.5 (1/3-*C*), 124.4 (1/3-*C*), 124.2 (16-*C*), 123.1 (14-*C*), 54.0 (bridge-*C*), 36.0 (2'-*C*), 32.0 (2''-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2905 (w), 2869 (w), 1714 (w), 1610 (w), 1536 (w), 1460 (m), 1447 (m), 1422 (m), 1365 (m), 1325 (m), 1276 (m), 1251 (m), 1226 (m), 1202 (m), 1159 (m), 1122 (s), 1085 (m), 919 (w), 901 (m), 888 (s), 862 (m), 798 (m), 759 (s), 734 (s), 648 (m), 629 (m). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 420 nm (4.66), 396 (4.52), 377 (4.28), 334 (4.84), 319 (4.65), 276 (4.80), 258 (4.84). Fluorescence ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 440 nm (387). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 695.31679  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$ : C: 85.32, H: 5.58, N: 7.96, found: C: 85.33, H: 5.80, N: 7.96.

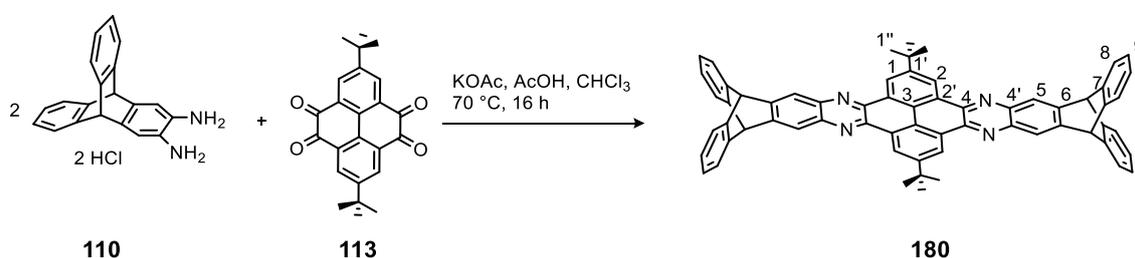
6,11,19,24-Tetrahydro-6,11,19,24-[1,2;1',2']bis(benzenonaphtho[2,3-*i*;2'',3'':6',7'])quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (**181**)



Tetraone **75** (100 mg, 381  $\mu\text{mol}$ ), 2,3-diammoniumtriptycene dichloride **110** (408 mg, 1.14 mmol) and potassium acetate (336 mg, 3.43 mmol) were placed in a screw capped vial and a mixture of chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL) was added. After bubbling argon through the reaction mixture for one minute the brownish solution was heated to 70 °C for 16 h. The green suspension was poured into methanol (70 mL) and the precipitate collected on a Büchner funnel. After purification by flash column chromatography (light petroleum ether/dichloromethane, 1:1,  $R_f$  = 0.22) the yellow solid was sonicated with dichloromethane (10 mL), filtered off and the residue washed with dichloromethane (15 mL). The precipitate was dried in vacuum to give 175 mg (60%) of compound **181** as yellow powder with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H NMR}$  (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.61 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 4H, 2-*H*), 8.27 (s, 4H, 6-*H*), 8.10 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2H, 1-*H*), 7.62 – 7.47 (m, 8H, 8-*H*),

7.16 – 7.05 (m, 8H, 9-*H*), 5.75 (s, 4H, bridge-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 146.8 ppm (6'-*C*), 144.0 (7-*C*), 142.1 (4-*C*), 141.9 (5-*C*), 130.2 (2'-*C*), 127.8 (1-*C*), 127.5 (3-*C*), 127.1 (2-*C*), 126.3 (9-*C*), 124.3 (8-*C*), 123.0 (6-*C*), 54.2 (bridge-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3069  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3042 (w), 3020 (w), 2956 (w), 1587 (w), 1549 (w), 1461 (m), 1448 (m), 1401 (w), 1350 (s), 1315 (w), 1227 (w), 1202 (w), 1180 (m), 1156 (m), 1147 (m), 1104 (m), 1024 (w), 967 (w), 936 (w), 890 (m), 808 (m), 759 (m), 737 (m), 721 (m), 647 (m), 627 (m). HRMS (DART, DCM):  $m/z$  = 759.25556  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (calc. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{31}\text{N}_4$ : 759.25487). Anal. calcd. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{30}\text{N}_4$ : C: 88.63, H: 3.98, N: 7.38, found: C: 89.10, H: 4.57, N: 7.37.

2,15-Di-*tert*-butyl-6,11,19,24-tetrahydro-6,11,19,24-[1,2;1',2']bis(benzenonaphtho[2,3-*i*;2'',3'':6',7''])quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (180)

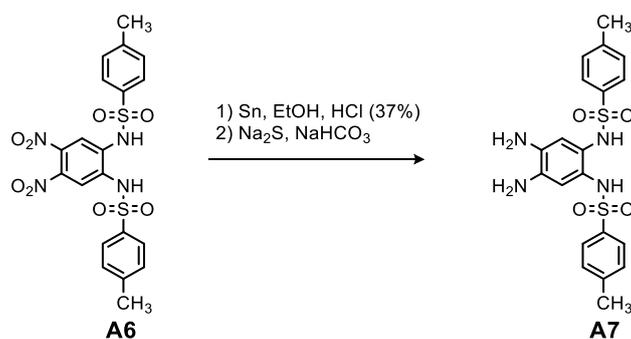


Tetraone **113** (69 mg, 0.18 mmol), 2,3-diammoniumtriptycene dichloride **110** (145 mg, 400  $\mu\text{mol}$ ) and potassium acetate (118 mg, 1.21 mmol) were dissolved in chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.5 mL). The screw capped vial was purged with argon and the orange solution stirred for 16 h at 70 °C. After cooling to room temperature, the solution was poured into methanol (30 mL). The yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol (4  $\times$  10 mL). The crude product was recrystallized from toluene and dried in vacuum to give 150 mg (93%) of compound **180** with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.70 ppm (s, 4H, 2-*H*), 8.34 (s, 4H, 5-*H*), 7.51 (dd,  $^4J$  = 5.3 Hz,  $^3J$  = 3.2 Hz, 8H, 8-*H*), 7.10 (dd,  $^4J$  = 5.5 Hz,  $^3J$  = 3.1 Hz, 8H, 9-*H*), 5.74 (s, 4H, bridge-*H*), 1.72 (s, 18H, *t*-bu).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 150.7 (1-*C*) ppm, 146.3 (6-*C*), 144.0 (7-*C*), 142.5 (4-*C*), 141.5 (4'-*C*), 129.5 (2'-*C*), 126.2 (9-*C*), 125.4 (3-*C*), 124.2 (8-*C*), 124.1 (2-*C*), 123.0 (5-*C*), 53.9 (bridge-*C*), 36.0 (1'-*C*), 32.0 (1''-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3073 (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 3022 (w), 2952 (m), 2901 (w), 2867 (w), 1739 (w), 1607 (w), 1458 (s), 1418 (w), 1363 (m), 1327 (m), 1277 (w), 1248 (m), 1229 (w), 1202 (w), 1159 (w), 1129 (m), 1088 (m), 1023 (w), 899 (s), 881 (m), 868 (w), 829 (w), 798 (m), 764 (s), 742(s), 734 (s), 726 (s), 692 (m), 647 (w), 628 (s). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 1742.77097  $[2\text{M}+\text{H}]^+$ , 871.37903  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . (calc. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{47}\text{N}_4$ : 871.37952). Anal. calcd. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{N}_4 \times \text{CHCl}_3$ : C: 78.82, H: 4.78, N: 5.66, found: C: 78.42, H: 5.18, N: 5.38.

## 2.5 Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives with extended $\pi$ -Systems

### 2.5.1 *N,N'*-Ditoluene-*p*-sulphonyl-phenylene-4,5-diamine

#### *N,N'*-Ditoluene-*p*-sulphonyl-phenylene-4,5-diamine (A7)

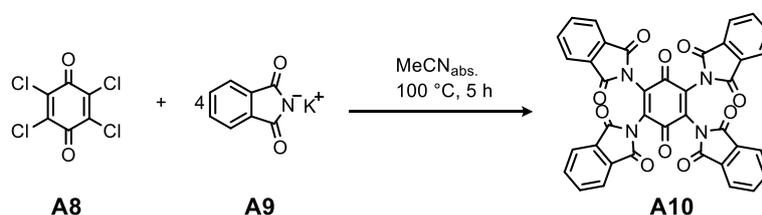


To a suspension of 4,5-dinitro-4,5-bis(*p*-toluenesulfonamido)benzene **A6** (1.12 g, 2.20 mmol) in ethanol (10 mL) and hydrochloric acid (2 mL, 36%) tin powder (1.18 g, 10.0 mmol, 100 mesh) was added. The mixture was stirred for three hours and the internal temperature was kept below 50 °C. The resulting golden solution was poured into ethyl acetate (150 mL), and sodium hydrogen carbonate solution (aq., sat., 20 mL) was carefully added followed by sodium sulfide solution (0.5 M, 20 mL). The mixture was stirred for 20 min and then filtered. The filtrate was separated and the organic layer was washed with sodium sulfide solution (aq., 2 × 15 mL), sodium hydrogen carbonate solution (aq., sat., 10 mL), brine and dried over sodium sulfate. Filtration and removal of the solvent in vacuum followed by washing with ethyl acetate (15 mL) and diethyl ether (15 mL) gave compound **A7** (738 mg, 75%) as a yellow solid with m.p. 205 °C (decomp.) (Lit.<sup>258</sup>: 210 °C, decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 7.92 ppm (s, 2H), 7.54 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 4H), 7.28 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 4H), 6.32 (s, 2H), 4.16 (s, 4H), 2.36 (s, 6H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>258</sup>

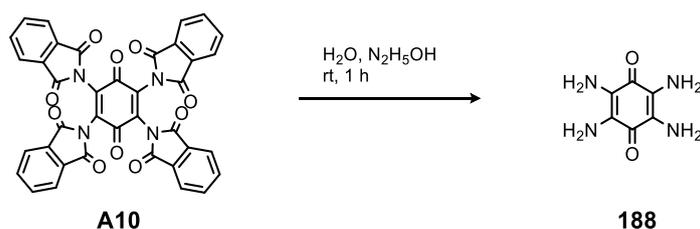
## 2.5.2 Tetraamino-*p*-benzoquinone

### Tetra-phthalimido-*p*-benzoquinone (A10)



Acetonitrile (abs., 70 mL) was added to a mixture of chloranil **A8** (3.00 g, 12.2 mmol) and potassium phthalimid **A9** (10.2 g, 54.9 mmol). The dark green suspension was heated to 100 °C for five hours under argon atmosphere. The warm reaction mixture was poured into water (100 mL) and filtered. The residue was suspended in warm water (100 mL) and filtered again. The solid was refluxed with ethanol (100 mL) and collected on a Büchner funnel. Afterwards the procedure was repeated six times with dimethylformamide (100 mL) at 160 °C to give 3.84 g (45%) of **A10** after drying in vacuum as pale yellow solid with m.p. > 410 °C; HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 689.11093$   $[M+H]^+$ , 711.09368  $[M+Na]^+$ , 727.06855  $[M+K]^+$ . FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 1788$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 1735 (s), 1725 (s), 1686 (m), 1625 (w), 1607 (w), 1468 (w), 1374 (m), 1356 (s), 1348 (s), 1242 (s), 1177 (w), 1152 (w), 1099 (w), 1081 (m), 962 (m), 875 (m), 791 (w), 777 (w), 740 (w), 708 (s), 665 (m). Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>259</sup>

### Tetraamino-*p*-benzoquinone (188)

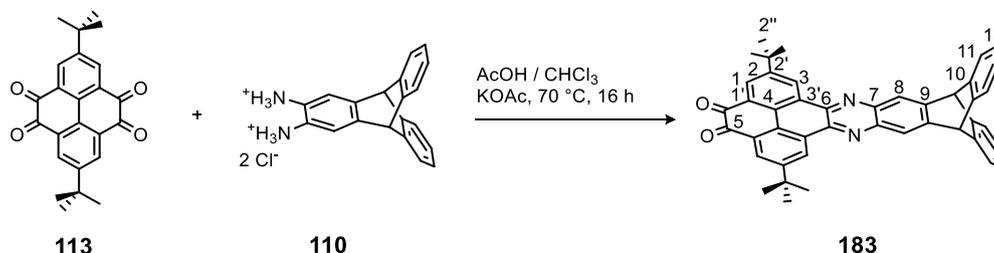


A mixture of water (10 mL) and  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$  (13 mL, 100%) was added to tetra-phthalimido-*p*-benzoquinone **A10** (2.00 g, 2.91 mmol). The yellow suspension became black and was stirred for 90 min at room temperature. The black precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with water ( $3 \times 100$  mL) and ethanol ( $3 \times 30$  mL) until the filtrate was colorless. Drying in vacuum gave 431 mg (88%) of compound **188** as black solid with m.p. 250-260 °C (decomp.), (Lit.<sup>259</sup>: 260 °C, decomp.); MS (APCI):  $m/z = 169.13$   $[M+H]^+$ .

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>259</sup>

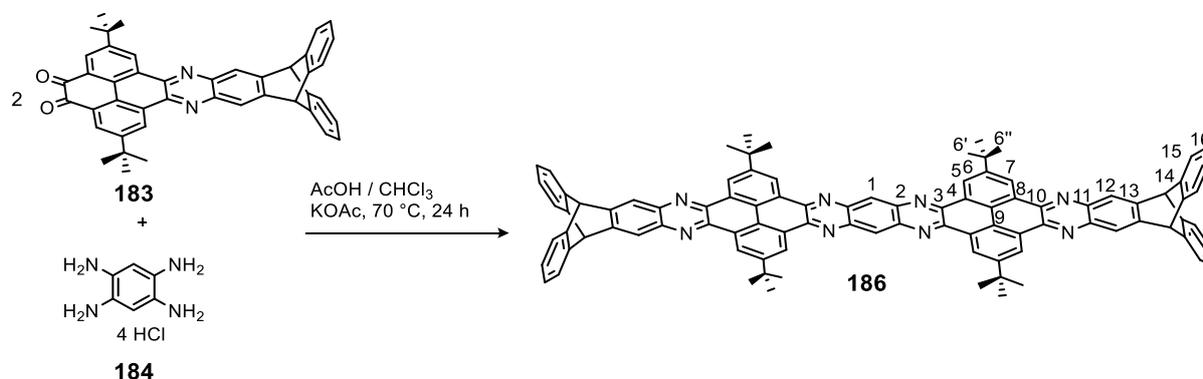
### 2.5.3 Quinoxalinophenanthrophenazine-Derivatives with extended $\pi$ -Systems

#### 2,7-Di-*tert*-butyl-11,16-dihydro-11,16-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-4,5-dione (183)



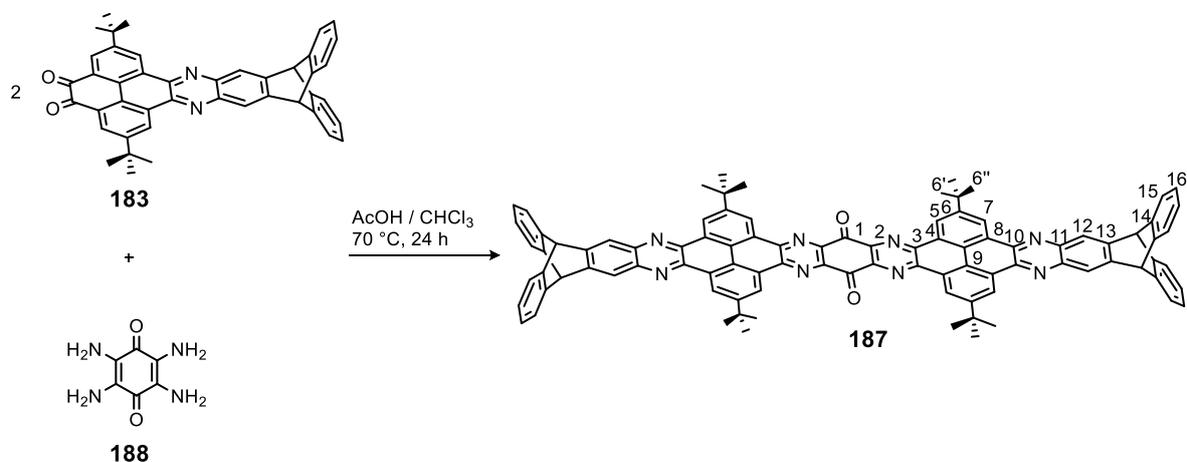
2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (1.33 g, 3.55 mmol), 2,3-diammoniumtriptycene dichloride **110** (856 mg, 2.40 mmol) and potassium acetate (704 mg, 7.19 mmol) were dissolved in chloroform (20 mL) and glacial acetic acid (2 mL). The orange solution was refluxed under argon at 70 °C for 15 h. After cooling to room temperature, the solvent was evaporated and the crude product was filtered through a small pad of silica (dichloromethane). Methanol (400 mL) was added to the orange solid and refluxed for ten minutes. The hot suspension was filtered and the precipitate dried in vacuum to give 1.14 g (76%) of compound **183** as orange powder with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.62 ppm (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, *H*-3), 8.60 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, *H*-1), 8.32 (s, 2H, *H*-8), 7.52 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H, *H*-11), 7.11 (dd,  $^3J$  = 5.5 Hz,  $^4J$  = 3.1 Hz, 4H, *H*-12), 5.74 (s, 2H, bridge-*H*), 1.56 (s, 18H, *t*-bu-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 180.5 (*C*-5) ppm, 152.4 (*C*-2), 147.2 (*C*-9), 143.7 (*C*-10), 141.6 (*C*-7), 140.8 (*C*-6), 130.6 (*C*-1'), 130.1 (*C*-1), 130.0 (*C*-3'), 129.7 (*C*-3), 128.2 (*C*-4), 126.3 (*C*-12), 124.3 (*C*-11), 123.0 (*C*-8), 53.9 (*C*-bridge), 35.7 (*C*-2'), 31.3 (*C*-2''). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2870 (w), 1738 (w), 1680 (s), 1603 (m), 1476 (w), 1460 (m), 1445 (m), 1418 (w), 1365 (m), 1336 (m), 1287 (w), 1267 (w), 1226 (w), 1203 (w), 1155 (m), 1121 (m), 1103 (w), 1024 (w), 907 (m), 887 (w), 858 (m), 766 (w), 739 (s), 726 (m), 628 (m), 605 (w). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 1246.57606 [ $2\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ , 624.28496 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2 \times 4/5\text{CHCl}_3$ : C: 74.92, H: 4.88, N: 3.90, found: C: 74.76, H: 5.11, N: 3.51.

2,15,21,34-Tetra-*tert*-butyl-6,11,25,30-tetrahydro-6,11:25,30-[1,2;1',2']dibenzeno-naphtho[2,3-*i*]naphtho[1'''';2'''';6''',7'''']quinoxalino[2''',3''':9'',10''']phenanthro[4''',5''':5'',6'',7'',8''']quinoxalino[2'',3'':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (186)

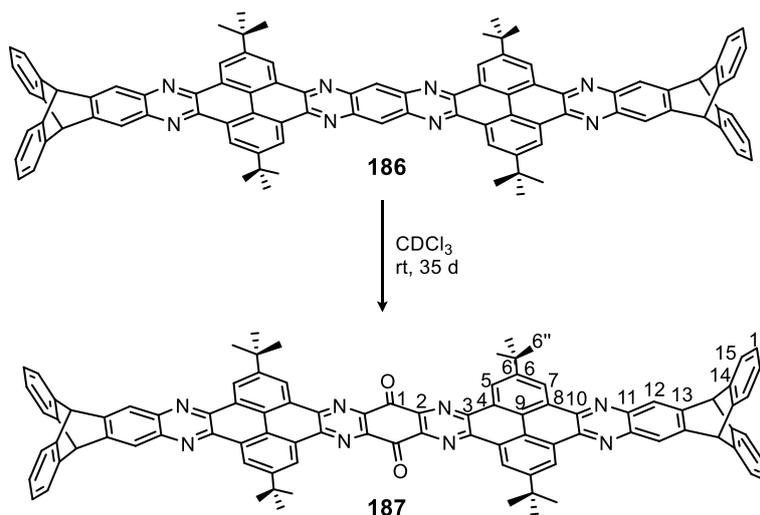


Diketone **183** (1.33 g, 0.90 mmol), 1,2,4,5-tetraammonium benzene tetrachloride **184** (102 mg, 0.36 mmol) and potassium acetate (177 mg, 1.81 mmol) were dissolved in chloroform (25 mL) and glacial acetic acid (3 mL). The red solution was refluxed under argon at 70 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the dark red solution was poured into methanol (50 mL) and the precipitate was collected on a Büchner funnel. The red solid was filtered through a small pad of silica (DCM) and remaining starting material was removed by size exclusion chromatography (CHCl<sub>3</sub>). Drying in vacuum at room temperature gave 105 mg (22%) of **186** as bright orange powder with m.p. > 410 °C; <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.76 ppm (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 4H, *H*-5), 9.67 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 4H, *H*-7), 9.42 (s, 2H, *H*-1), 8.28 (s, 4H, *H*-12), 7.54 (dd, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J = 3.2 Hz, 8H, *H*-15), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J = 3.1 Hz, 8H, *H*-16), 5.75 (s, 4H, *H*-bridge), 1.80 (s, 36H, *H*-*t*-bu). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.1 (*C*-6) ppm, 146.5 (*C*-13), 145.2 (*C*-3), 144.0 (*C*-14), 142.1 (*C*-10), 141.5 (*C*-11), 141.1 (*C*-2), 129.8 (*C*-4/8), 129.3 (*C*-1), 128.7 (*C*-8/4), 126.2 (*C*-16), 126.0 (*C*-9), 125.4 (*C*-7), 125.3 (*C*-5), 124.3 (*C*-15), 123.0 (*C*-12), 54.0 (*C*-bridge), 36.0 (*C*-6'), 32.0 (*C*-6''). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (m) cm<sup>-1</sup>, 1609 (w) 1458 (m), 1448 (m), 1421 (w), 1364 (m), 1309 (s), 1285 (w), 1242 (w), 1154 (m), 1121 (m), 1075 (w), 1024 (w), 913 (m), 901 (m), 875 (m), 763 (w), 738 (s), 628 (m). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 522 nm (4.84), 489 (4.66), 461 (4.26), 416 (4.78), 394 (4.65), 351 (5.16). Fluorescence (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>em</sub> (λ<sub>ex</sub>) = 540, 576 nm (361). CV (*o*DCB, TBAP):  $E_{1/2}^{red1}$  = -1.38 V (Fc),  $E_{1/2}^{red2}$  = -1.79 V (Fc),  $E_{1/2}^{red3}$  = -2.32 V (Fc). HRMS (MALDI, DCTB): *m/z* = 1311.60249 [M+H]<sup>+</sup>. (calc. for C<sub>94</sub>H<sub>70</sub>N<sub>8</sub>+H<sup>+</sup>: 1311.57962). Anal. Calcd. for C<sub>94</sub>H<sub>70</sub>N<sub>8</sub>×3H<sub>2</sub>O: C: 82.67, H: 5.61, N: 8.21, found: C: 82.77, H: 5.42, N: 8.11.

2,15,21,34-Tetra-*tert*-butyl-6,11,25,30-tetrahydro-6,11:25,30-[1,2;1',2']dibenzeno-naphtho[2,3-*i*]naphtho[1'''';2'''';6''',7''']quinoxalino[2''',3''':9'',10''']phenanthro[4''',5''':5'',6'',7'',8''']quinoxalino[2'',3'':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-18,37-dione (187).



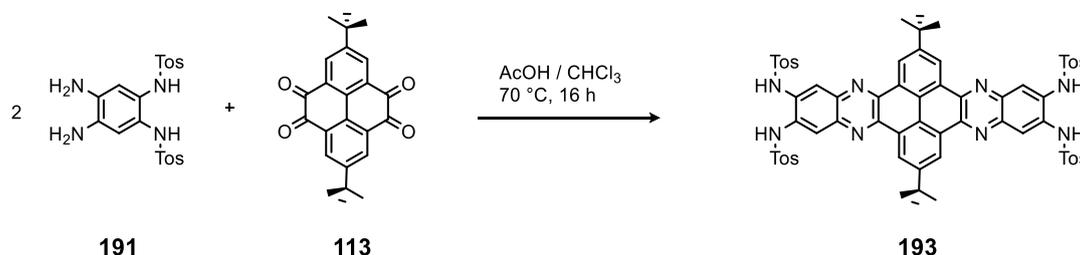
Diketone **183** (91 mg, 0.15 mmol) and tetraamino *p*-benzoquinone **188** (8 mg, 0.05 mmol) were dissolved in  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) and glacial acetic acid (1 mL). The dark brown solution was refluxed under argon at 70 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the solution was poured into methanol (40 mL) and the precipitate was collected on a Büchner funnel. The brown solid was filtered through a small pad of size exclusion chromatography (SEC) material ( $\text{CHCl}_3$ ) and remaining starting material was removed by SEC ( $\text{CHCl}_3$ ). Drying in vacuum at room temperature gave 2 mg (3%) of **187** as yellow solid with  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.89 (d,  $^4J$  = 1.8 Hz, 4H, *H*-5), 9.86 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 4H, *H*-7), 8.35 (s, 4H, *H*-12), 7.53 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 8H, *H*-15), 7.10 (dd,  $^3J$  = 5.4 Hz,  $^4J$  = 3.1 Hz, 8H, *H*-16), 5.76 (s, 4H, *H*-bridge), 1.78 (s, 36H, *H*-*t*-bu).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 179.6 (*C*-1) ppm, 151.8 (*C*-6), 146.8 (*C*-13), 145.8 (*C*-3), 143.8 (*C*-14), 143.7 (*C*-2), 141.9 (*C*-10), 141.6 (*C*-11), 129.8 (*C*-4/8), 128.1 (*C*-4/8), 126.5 (*C*-7), 126.4 (*C*-9), 126.2 (*C*-16), 125.9 (*C*-5), 124.2 (*C*-15), 123.0 (*C*-12), 53.9 (*C*-bridge), 36.2 (*C*-6'), 31.9 (*C*-6''); FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2954 (m), 2915 (w), 2861 (w), 1705 (m), 1609 (w), 1459 (m), 1444 (m), 1411 (w), 1366 (m), 1327 (m), 1281 (s), 1154 (s), 1106 (w), 1024 (s), 900 (m), 883 (w), 796 (m), 738 (s), 629 (s), 604 (m), 539 (s), 472 (s); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 473 nm, 415, 395, 334; HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 1341.55314 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . (calc. for  $\text{C}_{94}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_2+\text{H}^+$ : 1341.55380).



Compound **186** was dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and stored for 35 days at room temperature exposed to light. After removal of the solvent the sample was purified by normal phase HPLC ( $\text{CHCl}_3$ ). The analytical data is in agreement with the data recorded for *p*-quinone **187** above.

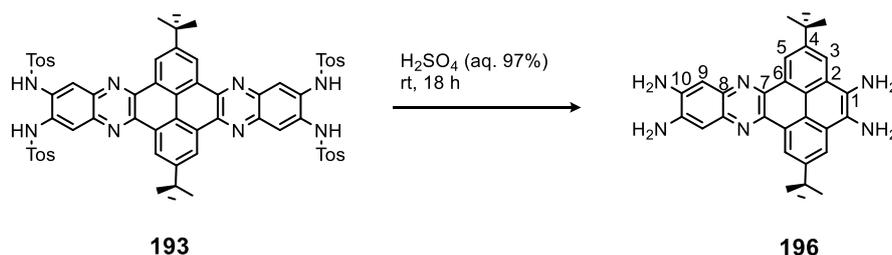
## 2.5.4 Phenanthrophenazine Tetraamine

*N,N,N',N''*-(2,11-Di-*tert*-butylquinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-6,7,15,16-tetrayl)tetrakis(4-methylbenzenesulfonamide) (**193**)

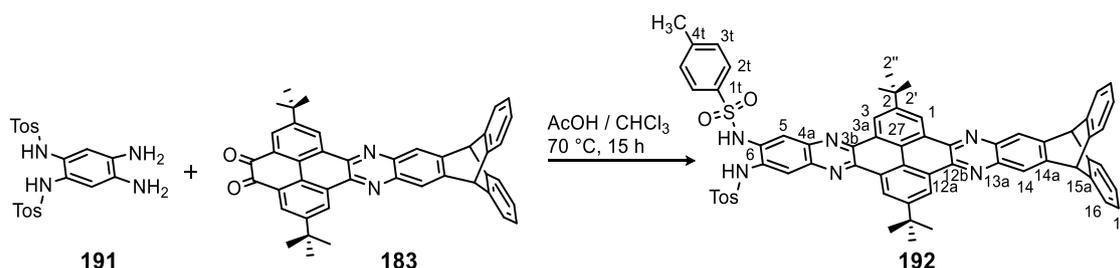


2,7-Di-*tert*-butyltetraketopyrene **113** (200 mg, 0.53 mmol) and 1,2-bis(*p*-methylphenylsulfonamido)-4,5-diaminobenzene **191** (500 mg, 1.34 mmol) were refluxed in a mixture of chloroform (100 mL) and glacial acetic acid (1 mL) under argon for 16 h. The yellow solution was cooled down to room temperature and poured into methanol (50 mL). The yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol ( $3 \times 20$  mL). Purification via Soxhlet extraction gave 282 mg of **193** (282 mg, 44%) with m.p.  $> 410$  °C, (Lit.<sup>242</sup>:  $> 300$  °C),  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 9.48$  ppm (s, 4H), 7.22 (s, 4H), 6.12 (s, br, 8H,  $\text{NH}_2$ ), 1.65 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>242</sup>

2,7-Di-*tert*-butylphenanthro[4,5-*abc*]phenazine-4,5,11,12-tetraamine (196)

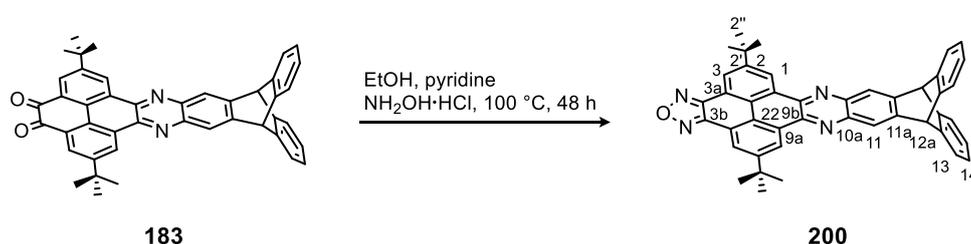
Sulfuric acid (100 mL, 97%) and water (0.2 mL) were added at room temperature to quinoxalino-phenanthrophenazine **193** (282 mg, 236  $\mu\text{mol}$ ). After stirring the violet solution for 18 h at room temperature, it was poured into ice water (200 mL). The dark violet precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with a sodium hydroxide solution (aq., 0.5 M, 20 mL), water (50 mL) and dichloromethane (20 mL). The dark purple solid was dried in vacuum to give 100 mg (88%) of compound **196** as dark violet powder with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 9.38 ppm (s, 2H, 5-*H*), 8.36 (s, 2H, 3-*H*), 7.13 (s, 2H, 9-*H*), 1.52 (s, 18H, *t*-bu). HSQC/HMBC NMR ( $^{13}\text{C}$ , 400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 151.1 ppm (4-*C*), 127.6 (5-*C*), 126.8 (3-*C*), 103.7 (9-*C*), 35.5 (*t*-bu), 31.3 (*t*-bu). [1/2/6/7/8/10-*C* could not be identified] FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3398 (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ , 3330 (w), 3234 (m), 2957 (w), 2911 (w), 2871 (w), 1698 (w), 1658 (s), 1599 (m), 1519 (m), 1501 (s), 1433 (w), 1365 (w), 1314 (m), 1279 (m), 1206 (m), 1155 (s), 1125 (m), 1038 (s), 942 (w), 905 (w), 855 (m), 754 (w), 727 (w), 694 (w), 636 (w), 610 (w). MS (APCI):  $m/z$  = 477.24  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_6 \times 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C: 59.45, H: 5.61, N: 13.00, found: C: 58.98, H: 5.97, N: 8.60.

*N,N'*-((15r,20r)-2,11-Di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-6,7-diyl)bis(4-methylbenzenesulfonamide) (192)

According to GP5, triptycene derivative **183** (623 mg, 1.00 mmol) and *o*-phenylenediamine **191** (525 mg, 1.18 mmol) were reacted in chloroform (20 mL) and glacial acetic acid (5 mL). After work up 911 mg (88%) of **192** as a yellow solid were obtained with m.p. 290 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.57 ppm (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, *H*-1), 9.45 (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, *H*-3), 8.30 (s, 2H, *H*-14), 8.01 (s, 2H, *H*-5), 7.75 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4H, *H*-2t), 7.56 (dd,  $^3J$  = 5.4,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H, *H*-16), 7.39 (s, 2H, *NH*), 7.26 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 4H, *H*-3t), 7.14 (dd,  $^3J$  = 5.5 Hz,  $^4J$  = 3.1 Hz, 4H, *H*-17), 5.78 (s, 2H, *H*-bridge), 2.37 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (s, 18H, *t*-bu).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  =

150.8 (C-2) ppm, 146.5 (C-14a), 144.8 (C-4t), 144.0 (C-15a), 143.6 (C-3b), 142.0 (C-12b), 141.5 (C-13a), 140.5 (C-4a), 135.3 (C-1t), 132.5 (C-6), 130.1 (C-3t), 129.5 (C-3a/12), 128.7 (C-3a/12), 127.9 (C-2t), 126.2 (C-17), 125.5 (C-27), 124.8 (C-1), 124.5 (C-3), 124.3 (C-3), 124.2 (C-16), 123.1 (C-14), 54.1 (C-bridge), 36.0 (C-2'), 31.9 (C-2''), 21.7 (CH<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (w) cm<sup>-1</sup>, 2245 (w), 1727 (w), 1523 (w), 1509 (m), 1477 (w), 1436 (w), 1338 (w), 1264 (s), 1230 (w), 1192 (m), 1102 (w), 931 (w), 870 (m), 848 (s), 825 (s), 802 (m), 779 (m), 766 (m), 727 (m), 708 (m), 663 (w), 647 (w), 628 (w). MS (MALDI-TOF, DCTB):  $m/z$  = 1033.359 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>64</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O: C: 73.12, H: 5.18, N: 7.99, found: C: 73.34, H: 5.25, N: 7.83.

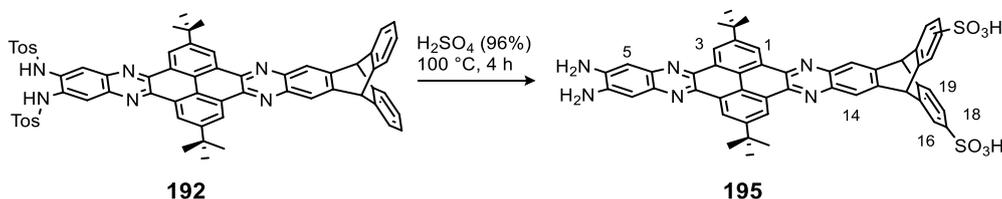
(12r,17r)-2,8-Di-tert-butyl-12,17-dihydro-12,17-[1,2]benzeno[1,2,5]oxadiazolo[3',4':9,10]phenanthro[4,5-abc]naphtho[2,3-i]phenazine (200)



To quinone **183** (1.17 g, 1.88 mmol) and hydroxylamine hydrochloride (9.37 g, 135 mmol) a mixture of pyridine (10 mL) and ethanol (100 mL) was added and the orange suspension was heated to 100 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the suspension was poured into water (500 mL) and the orange solid collected on a Büchner funnel. The solid was suspended in HCl (aq., 0.2 M, 600 mL) for ten minutes. After filtration the product **200** was filtered through a pad of silica (DCM) and precipitated with methanol to give after drying in vacuum 1.08 g (90%) as yellow powder with m.p. > 410 °C; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.68 ppm (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-1), 8.89 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-3), 8.34 (s, 2H, H-11), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J = 3.2 Hz, 4H, H-13), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J = 3.1 Hz, 4H, H-14), 5.76 (s, 2H, H-bridge), 1.64 (s, 18H, t-bu). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 151.8 ppm (C-2), 148.8 (C-3b), 146.9 (C-11a), 143.8 (C-12a), 141.7 (C-10a), 141.6 (C-9b), 130.5 (C-9a), 126.3 (C-14), 125.5 (C-22), 125.2 (C-1), 124.6 (C-3), 124.3 (C-13), 123.0 (C-11), 119.5 (C-3a), 53.9 (C-bridge), 35.8 (C-2'), 31.7 (C-2''). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (m) cm<sup>-1</sup>, 2906 (w), 2869 (w), 1613 (w), 1459 (m), 1445 (m), 1421 (m), 1366 (m), 1335 (m), 1250 (m), 1226 (w), 1202 (w), 1172 (m), 1157 (m), 1115 (w), 1010 (m), 931 (w), 899 (m), 886 (m), 863 (m), 800 (m), 767 (m), 735 (s), 649 (w), 628 (m), 606 (m). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 635.28539 [M+H]<sup>+</sup>, (calc. for C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O+H<sup>+</sup>: 635.28109). Anal. Calcd. for C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O×1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C: 78.92, H: 5.21, N: 8.27, found: C: 78.28, H: 5.21, N: 8.05.

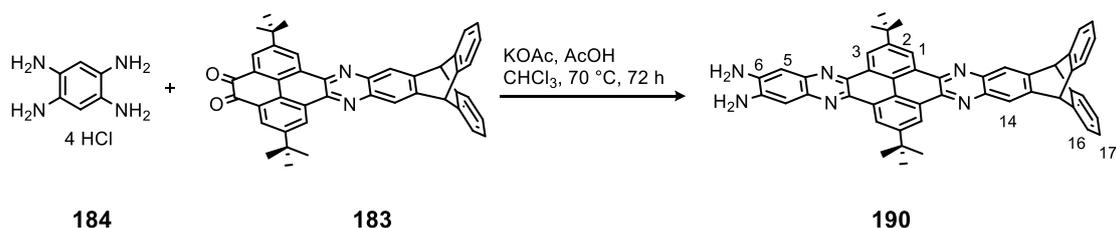
## 2.5.5 Incomplete Reactions

(15*S*,20*S*)-6,7-Diamino-2,11-di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-17,26-disulfonic acid (**195**)



Sulfuric acid (aq., 96%, 7 mL) was added to the tosyl protected diamine **192** (517 mg, 0.5 mmol) and the violet solution was heated to 100 °C for four hours. After cooling the solution to room temperature, it was poured into ice (200 mL) and the red precipitate was collected on a Büchner funnel. The solid was washed with sodium carbonate solution (aq., sat., 2 × 50 mL) and water (2 × 50 mL). Drying in vacuum gave 378 mg (85%) of an isomeric mixture of the sulfonated diamine **195** as violet powder with <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 9.57 ppm (s, 4H, 1/3-*H*), 8.44 (s, 2H, 14-*H*), 7.83 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.6 Hz, 2H, 19-*H*), 7.53 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 2H, 16-*H*), 7.37 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2H, 18-*H*), 7.23 (s, 2H, 5-*H*), 6.18 (s, 4H, NH<sub>2</sub>, *H*-bridge), 6.11 (s, 2H, *H*-bridge), 6.07 (s, 1H, *H*-bridge), 1.67 (s, 18H, *t*-bu). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ = 149.7 ppm, 146.8, 146.7, 146.6, 146.3, 146.2, 144.0, 143.8, 143.3, 143.3, 143.1, 141.7, 140.7, 140.6, 139.9, 136.8, 129.9, 128.6, 123.4, 123.2, 123.2, 122.6, 122.1, 121.7, 121.3, 104.2, 52.0, 51.9, 51.7, 35.4, 31.6. MS (APCI): *m/z* = 885.109 [M+H]<sup>+</sup>.

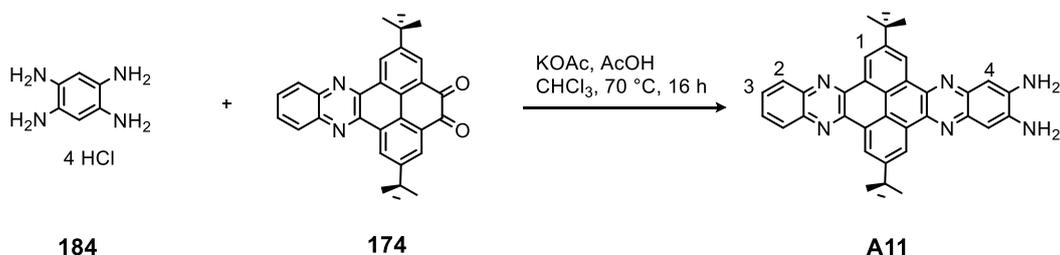
6,7-Diamino-2,11-di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (**190**)



Quinone **183** (45 mg, 0.07 mmol), potassium acetate (352 mg, 3.59 mmol) and tetraammonium benzene tetrachloride **184** (205 mg, 0.72 mmol) were suspended in a screw capped vial with a mixture of chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (2 mL). The suspension was bubbled with argon and heated to 70 °C for 72 h. After cooling to room temperature, the violet solution was poured into water (200 mL) and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted with toluene (2 × 150 mL). The combined organic phases were washed with water until the aqueous phase was colorless (~8 × 300 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent removed

in vacuum to give 39 mg (76%) of **190** with little not identified impurities as red solid with  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 9.59$  ppm (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 4H, 1/3-*H*), 8.46 (s, 2H, 14-*H*), 7.62 (dd,  $^3J = 5.3$  Hz,  $^4J = 3.2$  Hz, 4H, 16-*H*), 7.25 (s, 2H, 5-*H*), 7.15 (dd,  $^3J = 5.3$  Hz,  $^4J = 3.2$  Hz, 4H, 17-*H*), 6.19 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 6.08 (s, 2H, bridge-*H*), 1.68 (s, 18H, *t*-bu). MS (APCI):  $m/z = 725.427$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

2,11-Di-*tert*-butylquinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-6,7-diamine (A6)

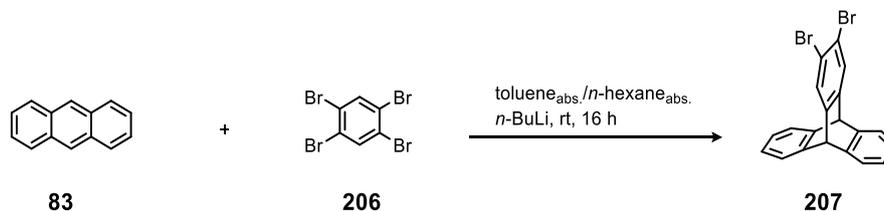


2,7-Di-*tert*-butylphenanthro[4,5-*abc*]phenazine-4,5-dione **174** (60 mg, 0.13 mmol), potassium acetate (656 mg, 6.70 mmol) and tetraammonium benzene tetrachloride **184** (382 mg, 1.34 mmol) were suspended in a screw capped vial with a mixture of chloroform (25 mL) and glacial acetic acid (5 mL). The suspension was bubbled with Ar and heated to 70 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the suspension was poured into water (100 mL) and extracted with toluene ( $3 \times 100$  mL). The combined organic phases were washed with water until the aqueous phase was colorless. The organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent removed in vacuum to give 2 mg (2%) of **A11** as red solid with  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 9.62$  ppm (s, 4H, 1-*H*), 8.46 (dd,  $^3J = 6.5$  Hz,  $^4J = 3.4$  Hz, 2H, 2-*H*), 8.04 (dd,  $^3J = 6.4$  Hz,  $^4J = 3.4$  Hz, 2H, 3-*H*), 7.25 (s, 2H, 4-*H*), 6.19 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 1.68 (s, 18H, *t*-bu). MS (APCI):  $m/z = 549.32$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

## 2.6 PFP-Macrocycle

### 2.6.1 Tetraammonium Triptycene Tetrachloride

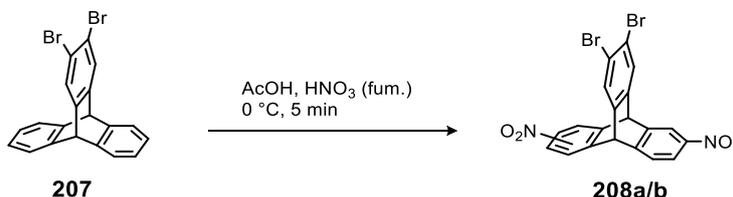
#### 2,3-Dibromotriptycene (**207**)



Anthracene **83** (5.88 g, 33.0 mmol) and 1,2,4,5-tetrabromobenzene **206** (5.90 g, 15.0 mmol) were dissolved in toluene (abs., 520 mL) under argon atmosphere. *n*-Hexane (abs., 260 mL) was placed in a dropping funnel and *n*-BuLi (10.4 mL, 16.5 mmol) was added. The mixture was dropped to the pale, yellow solution within four hours at room temperature. Afterwards the solution was stirred for further 16 h at room temperature and water (2 mL) was added. The pale orange solution was dried over sodium sulfate and the solvent removed in vacuum. The light brown residue was recrystallized from acetone (60 mL), whereas the excess of anthracene **83** crystallized and could be removed by filtration. After removal of the solvent and purification by flash column chromatography (light petroleum ether;  $R_f$ : 0.07) 2.46 g (39%) of 2,3-dibromotriptycene **207** as white crystalline powder were obtained with m.p. 185 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.62 ppm (s, 2H), 7.37 (dd,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H), 7.02 (dd,  $^3J$  = 5.4 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 4H), 5.35 (s, 2H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>248,256d</sup>

#### 2,3-Dibromo-6,14-dinitrotriptycene (**208a**) and 2,3-dibromo-6,15-dinitrotriptycene (**208b**)



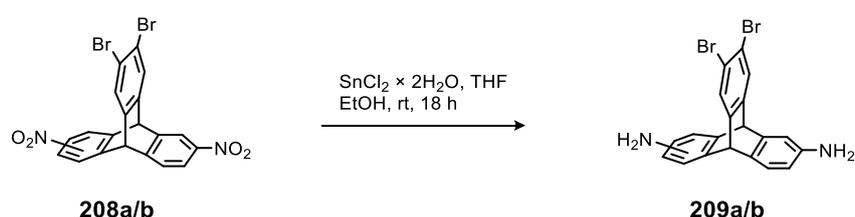
2,3-Dibromotriptycene **207** (500 mg, 1.21 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (33 mL) by heating up. The colorless solution was cooled to 0 °C and fuming nitric acid (20 mL) was added within one minute. After complete addition, the brown solution was poured into ice water (100 mL) and stirred for another five minutes. The resulting white precipitate was collected on a Buchner funnel and washed with water ( $4 \times 100$  mL). Separation by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , light petroleum ether/ethyl acetate, 6:1) gave 268 mg (44%) of 2,3-dibromo-6,14-dinitrotriptycene (**208a**) as the 1<sup>st</sup> fraction ( $R_f$  = 0.35) as a white solid with m.p. 332 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 8.27$  ppm (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 5/13-*H*), 8.03 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 7/15-*H*), 7.73 (s, 2H, 1/4-*H*), 7.58 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, 8/16-*H*), 5.63 (s, 2H, bridge-*H*).

The 2<sup>nd</sup> fraction ( $R_f = 0.2$ ) gave 270 mg (44%) of 2,3-dibromo-6,15-dinitrotriptycene (**208b**) as a white solid with m.p. 160 °C (decomp.);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.28$  ppm (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 5/16-*H*), 8.02 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 7/14-*H*), 7.74 (s, 1H, 4-*H*), 7.72 (s, 1H, 1-*H*), 7.57 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, 8/13-*H*), 5.64 (s, 1H, 10-*H*), 5.62 (s, 1H, 9-*H*).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>138</sup>

### 2,6-Diamino-14,15-dibromotriptycene (**209a**) and 2,7-diamino-14,15-dibromotriptycene (**209b**)



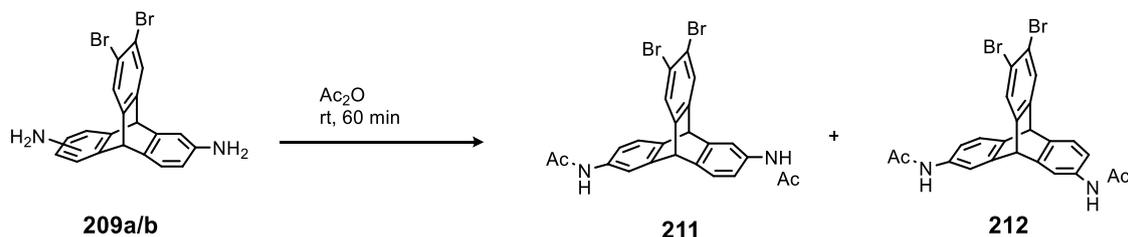
To a solution of 2,3-dibromo-6,14-dinitrotriptycene **208a** and 2,3-dibromo-6,15-dinitrotriptycene **208b** (268 mg, 534  $\mu\text{mol}$ ) in ethanol (5 mL) and THF (5 mL) tin(II) chloride dihydrate (1.01 g, 5.34 mmol) was added slowly in portions. The pale, yellow solution was stirred at room temperature for 18 h. The solvent was evaporated in vacuum, and a sodium hydroxide solution (aq., 2 M, 20 mL) was added. After the reaction mixture was stirred for another two hours, the mixture was extracted with diethyl ether (3  $\times$  30 mL). The combined organic phase was dried over sodium sulfate, and the solvent removed in vacuum to give 220 mg (93%) of 2,6-diamino-14,15-dibromotriptycene **209a** and 2,7-diamino-14,15-dibromotriptycene **209b** as a white solid with m.p. 160 °C (decomp.);

**209a:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.54$  ppm (s, 2H, 13/16-*H*), 7.09 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, 4/8-*H*), 6.73 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 1/5-*H*), 6.28 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, 3/7-*H*), 5.09 (s, 2H, 9/10-*H*), 3.55 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ ).

**209b:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.55$  ppm (s, 1H, 16-*H*), 7.54 ppm (s, 1H, 13-*H*), 7.09 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, 4/5-*H*), 6.74 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, 1/8-*H*), 6.29 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, 3/6-*H*), 5.12 (s, 1H, 10-*H*), 5.07 (s, 1H, 9-*H*), 3.54 (s, 4H,  $-\text{NH}_2$ ).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>138</sup>

2,6-Diacetamido-14,15-dibromotriptycene (**210a**) and 2,7-diacetamido-14,15-dibromotriptycene (**211b**)

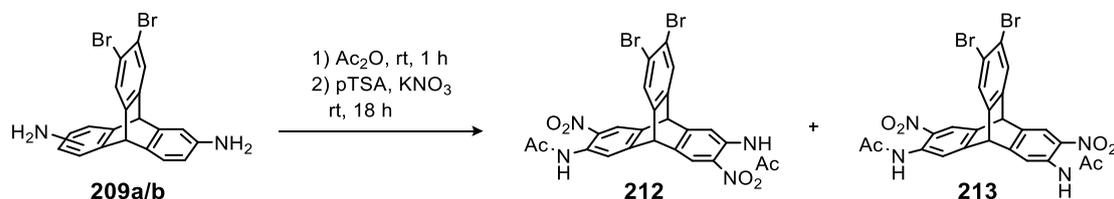


The isomeric mixture of 2,6-diamino-14,15-dibromotriptycene **209a** and 2,7-diamino-14,15-dibromotriptycene **209b** (870 mg, 1.97 mmol) was dissolved in acetic anhydride (25 mL) and stirred for 60 min at room temperature. The resulting white precipitate was filtered and the residue washed with water ( $3 \times 20$  mL) to give 385 mg (36%) of 2,6-diacetamido-14,15-dibromotriptycene **211** as white solid with m.p. 252 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 9.88$  ppm (s, 2H, NH), 7.83 (s, 2H, 13/16-*H*), 7.79 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, 2H, 1/5-*H*), 7.33 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, 4/8-*H*), 7.08 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 2H, 3/7-*H*), 5.59 (s, 2H, 9/10-*H*), 1.99 (s, 6H, - $\text{CH}_3$ ).

After the isolation of compound **211**, the filtrate was poured into ice water (200 mL) and stirred for two hours at room temperature. The resulting white precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with sodium hydrogen carbonate solution (aq., sat.,  $5 \times 20$  mL) and water ( $2 \times 20$  mL) to give 442 mg (42%) of 2,7-diacetamido-14,15-dibromotriptycene **210** with traces of **211** as white solid with m.p. 210 °C (decomp.);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 9.89$  ppm (s, 2H, NH), 7.85 (s, 1H, 13/16-*H*), 7.79 (s, 3H, 1/5-*H*), 7.30 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, 4/8-*H*), 7.10 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, 3/7-*H*), 5.63 (s, 1H, bridge-*H*), 5.55 (s, 1H, bridge-*H*), 1.99 (s, 6H, - $\text{CH}_3$ ).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>138</sup>

2,6-Diacetamido-14,15-dibromo-3,7-dinitrotriptycene (**213**) and 2,7-diacetamido-14,15-dibromo-3,6-dinitrotriptycene (**212**)



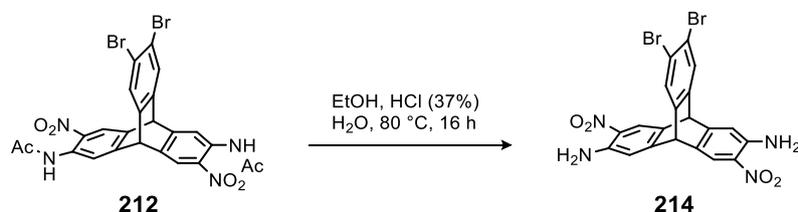
After dissolving a mixture of **209a/b** (2.90 g, 6.61 mmol) in acetic anhydride (140 mL) and stirring at room temperature for one hour, *p*-toluenesulfonic acid (2.72 g, 14.4 mmol) was added and cooled to 0 °C. After five min, potassium nitrate (1.66 g, 15.0 mmol) was added and the ice cooling was removed. The mixture was stirred for 18 h at room temperature and poured into water (500 mL).

After stirring for three hours the yellow suspension was neutralized with a sodium hydroxide solution (aq., sat.) and the precipitate collected on a Büchner funnel and washed with water (4 × 50 mL). The crude product was dried in vacuum and purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, light petroleum ether/ethyl acetate, 3:1) and gave 802 mg (18%) of **212** as the 1<sup>st</sup> fraction ( $R_f = 0.23$ ) as yellow solid with m.p. > 300 °C; <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 10.49$  ppm (s, 2H, -NH), 8.95 (s, 2H, 4/6-H), 8.23 (s, 2H, 3/5-H), 7.69 (s, 2H, 1/2-H), 5.50 (s, 2H, 7/8-H), 2.27 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

The 2<sup>nd</sup> fraction ( $R_f = 0.16$ ) gave 712 mg (17%) of **213** as yellow solid with m.p. 272 °C; <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 10.47$  ppm (s, 2H, -NH), 8.95 (s, 2H, 3/6-H), 8.21 (s, 2H, 4/5-H), 7.71 (s, 1H, 2-H), 7.67 (s, 1H, 1-H), 5.57 (s, 1H, 7-H), 5.43 (s, 1H, 8-H), 2.27 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>138</sup>

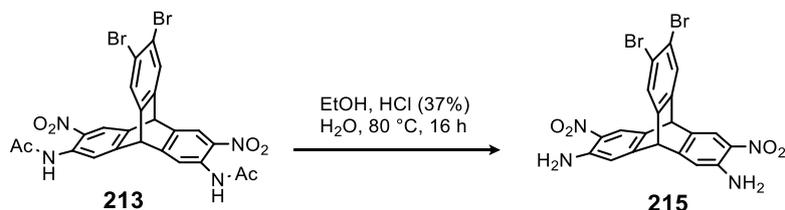
### 2,6-Diamino-14,15-dibromo-3,7-dinitrotriptycene (214)



2,6-Diacetamido-14,15-dibromo-3,7-dinitrotriptycene **212** (0.10 g, 0.16 mmol) was suspended in ethanol (2 mL) and hydrochloric acid (6 M, 4 mL). The orange suspension was stirred for 19 h at 80 °C. The precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with water (3 × 20 mL) to give 83 mg (96%) of 2,6-diamino-14,15-dibromo-3,7-dinitrotriptycene **214** as a yellow-orange solid with m.p. 371 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 7.98$  ppm (s, 2H, 4/5-H), 7.84 (s, 2H, 13/16-H), 7.63 (br s, 4H, -NH<sub>2</sub>), 7.05 (s, 2H, 4/5-H), 5.59 (s, 2H, 9/10-H).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>138</sup>

### 2,7-Diamino-14,15-dibromo-3,6-dinitrotriptycene (215)

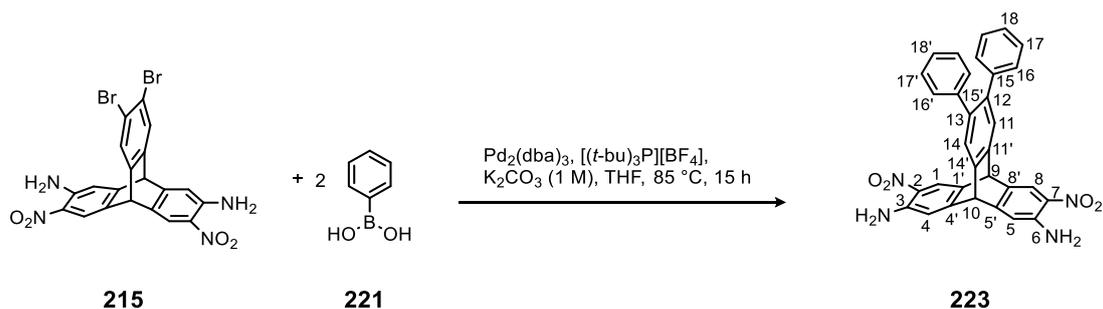


A suspension of 2,7-diacetamido-14,15-dibromo-3,6-dinitrotriptycene **213** (50 mg, 81  $\mu$ mol) in hydrochloric acid (6 M, 4 mL) and ethanol (1 mL) was stirred for 19 h at 80 °C. The mixture was cooled to room temperature and the precipitate was collected on a Büchner funnel. The orange solid

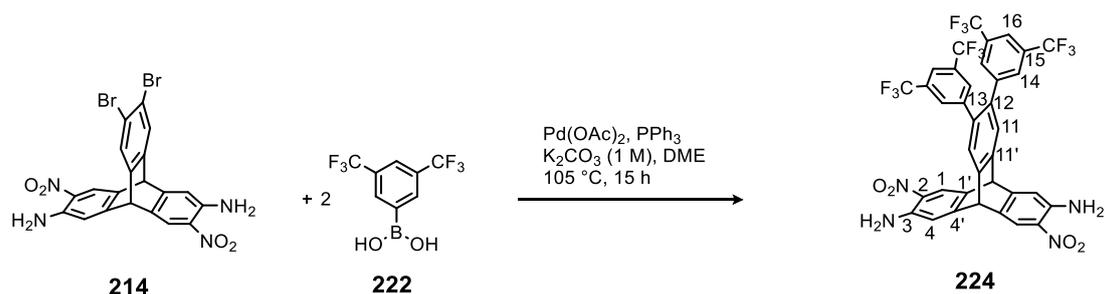
was washed with water ( $3 \times 20$  mL) and air dried to give 36 mg (83%) of 2,7-diamino-14,15-dibromo-3,6-dinitrotritycene **215** as a yellow-orange solid with m.p. 245 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7.93$  ppm (s, 2H, 4/5-*H*), 7.89 (s, 1H, 16-*H*), 7.79 (s, 1H, 13-*H*), 7.61 (s, 4H, - $\text{NH}_2$ ), 7.09 (s, 2H, 4/5-*H*), 5.61 (s, 1H, 10-*H*), 5.58 (s, 1H, 9-*H*).

Analytical data is in agreement with the literature procedure.<sup>138</sup>

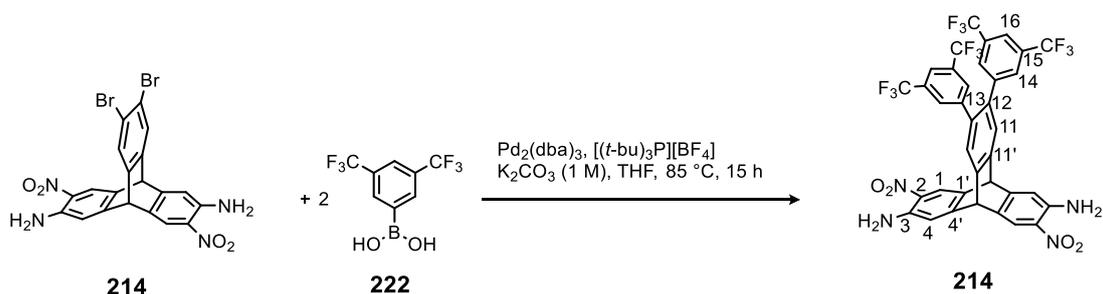
### 2,7-Diamino-3,6-dinitro-12,13-bis(phenyl)-tritycene (**223**)



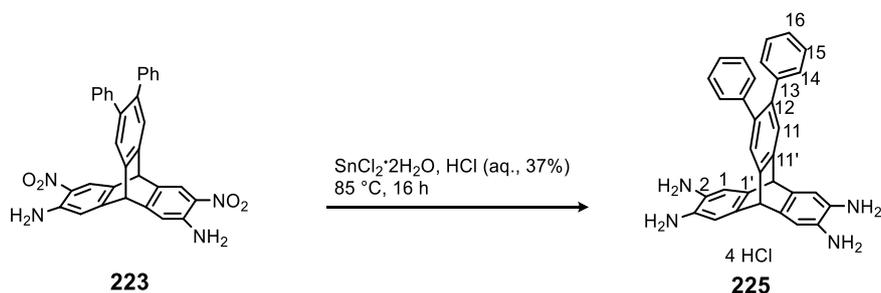
According to GP1, 2,7-diamino-14,15-dibromo-3,6-dinitrotritycene **215** (55 mg, 0.10 mmol) and benzenboronic acid **221** (49 mg, 0.40 mmol) were reacted in a mixture of THF (2 mL) and potassium carbonate solution (aq., 1 M, 2 mL). Flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, light petroleum ether/ethyl acetate 1:1) ( $R_f = 0.19$ ) gave 35 mg (64%) of 2,7-diamino-3,6-dinitro-12,13-bis-(phenyl)-tritycene **223** as yellow solid with m.p. 250 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.09$  ppm (s, 2H, 1/8-*H*), 7.45 (s, 1H, 11-*H*), 7.42 (s, 1H, 14-*H*), 7.18 – 7.15 (m, 6H, 17/18-*H*), 7.06 – 7.03 (m, 4H, 16-*H*), 6.87 (s, 2H, 4/5-*H*), 6.14 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 5.33 (s, 1H, 9-*H*), 5.27 (s, 1H, 10-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 150.5$  ppm (4'/5'-*C*), 144.0 (3/6-*C*), 143.0 (11'-*C*), 141.2 (15-*C*), 141.0 (15'-*C*), 139.9 (14'-*C*), 139.4 (13'-*C*), 138.7 (13-*C*), 133.0 (1'/8'-*C*), 130.0 (16/16'-*C*), 129.3 (2/7-*C*), 128.1 (17-*C*), 128.1 (17'-*C*), 126.8 (18/18'-*C*), 126.7 (12-*C*), 126.5 (14-*C*), 126.0 (11-*C*), 120.4 (1/8-*C*), 114.3 (4/5-*C*), 53.1 (10-*C*), 50.4 (9-*C*). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3437$  cm<sup>-1</sup> (br, s), 2925 (m), 1638 (s), 1501 (s), 1459 (m), 1426 (m), 1392 (m), 1319 (s), 1253 (s), 1188 (m), 1141 (m), 902 (w), 846 (w), 765 (m), 701 (m), 583 (w), 526 (w), 457 (w), 395 (w), 375 (w). MS (APCI):  $m/z = 527.17$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> × C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: C: 70.35, H: 4.92, N: 9.12, found: C: 69.88, H: 4.73, N: 8.88.

2,6-Diamino-3,7-dinitro-14,15-bis-(3',5'-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-triptycene (**224**)

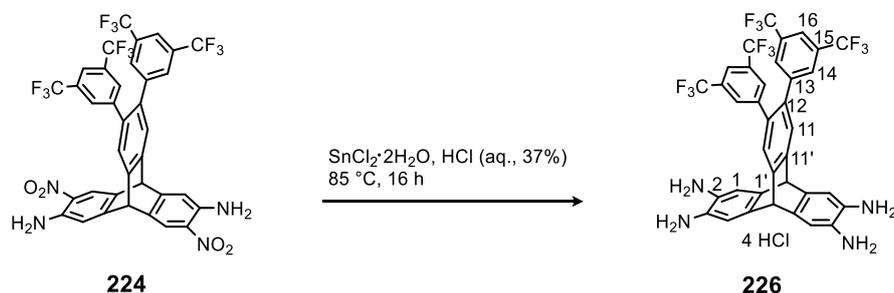
To 2,6-diamino-14,15-dibromo-3,7-dinitrotriptycene **214** (296 mg, 0.560 mmol) and (3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)boronic acid **222** (430 mg, 1.671 mmol) in a screw capped vial a mixture of degassed DME (1 mL) and a potassium carbonate solution (aq., 1 M, 1 mL) was added. Afterwards palladium acetate (5.00 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ ) and triphenylphosphane (11.0 mg, 40.0  $\mu\text{mol}$ ) were added and the yellow suspension was degassed with argon for 30 sec. The suspension was heated to 105 °C for 15 h and after cooling to room temperature the brown suspension was poured into a solution of ammonium chloride (aq., 2 M, 10 mL) and the water phase was extracted with ethyl acetate (2  $\times$  20 mL). The combined organic phases were washed with brine (40 mL), water (40 mL) and were dried over sodium sulfate. After removal of the solvent the residue was purified by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , light petroleum ether/ethyl acetate, 3:1) ( $R_f = 0.19$ ) to give 286 mg (64%) of 2,6-diamino-3,7-dinitro-14,15-bis-(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-triptycene **224** as yellow solid with m.p. 210 °C;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.15$  (s, 2H, 1-*H*), 7.73 (s, 2H, 16-*H*), 7.54 (s, 2H, 11-*H*), 7.43 (s, 4H, 14-*H*), 6.91 (s, 2H, 4-*H*), 6.23 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 5.38 (s, 2H, bridge-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 150.8$  (4'-*C*) ppm, 144.5 (3-*C*), 143.9 (11'-*C*), 141.9 (13-*C*), 136.2 (12-*C*), 132.0 (q,  $^1J = 33.6$  Hz, - $\text{CF}_3$ ), 130.5 (1'-*C*), 130.1 (d,  $^3J = 2.6$  Hz, 14-*C*), 129.1 (2-*C*), 125.9 (11-*C*), 123.0 (q,  $^2J = 272.9$  Hz, 15-*C*), 121.1 (m, 16-*C*), 114.2 (4-*C*), 51.5 (bridge-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3487$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 3376 (w), 1646 (m), 1589 (w), 1501 (m), 1458 (w), 1418 (w), 1383 (m), 1360 (w), 1316 (m), 1276 (s), 1250 (s), 1172 (s), 1126 (s), 1068 (m), 898 (m), 846 (m), 767 (w), 711 (w), 700 (w), 682 (m), 624 (w). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 799.13213$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ : C: 54.15, H: 2.27, N: 7.02, found: C: 54.32, H: 2.46, N: 6.77.

2,6-Diamino-3,7-dinitro-14,15-bis-(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-tritycene (224)

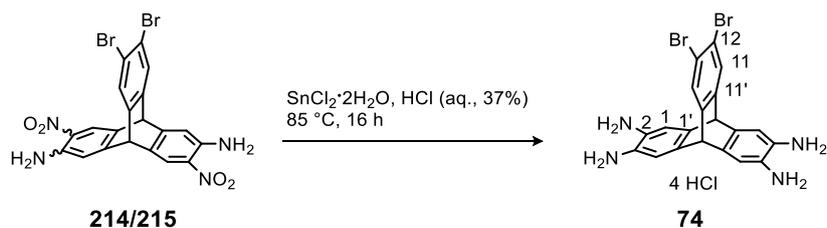
Following the GP1, 2,6-diamino-14,15-dibromo-3,7-dinitrotritycene **214** (72.0 mg, 0.135 mmol) and 3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl-boronic acid **222** (139 mg, 0.540 mmol) were reacted in THF (3 mL) and a potassium carbonate solution (aq., 1 M, 3 mL). Purification by flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, light petroleum ether/ethyl acetate, 3:1) (*R*<sub>f</sub> = 0.19) gave 62.0 mg (57%) of 2,6-diamino-3,7-dinitro-14,15-bis-(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-tritycene **224** as yellow solid. The analytical data are in accordance to the data described above.

2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-diphenyl-tritycene tetrachloride (225)

According to the GP2, 2,7-diamino-3,6-dinitro-14,15-diphenyl-tritycene **223** (50.0 mg, 950 μmol) and tin(II) chloride dihydrate (214 mg, 950 μmol) were reacted with hydrochloric acid (37%, 4 mL). After the workup, 54.0 mg (92%) of 2,3,6,7-tetraammonium-14,15-diphenyl-tritycene tetrachloride **225** as white powder were obtained with m.p. 206 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.72 ppm (s, br, 5H, NH), 7.39 (s, 2H, 11-*H*), 7.18 - 7.16 (m, 6H, 15/16-*H*), 7.04 - 7.03 (m, 4H, 14-*H*), 7.01 (s, 4H, 1-*H*), 5.43 (s, 2H, bridge-*H*). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 145.1 ppm (11'-*C*), 141.2 (13-*C*), 137.2 (1'-*C*), 136.5 (12-*C*), 129.6 (14-*C*), 127.9 (15-*C*), 126.4 (16-*C*), 125.1 (11-*C*), 115.0 (1-*C*), 50.6 (bridge-*C*). [2-*C* could not be identified] FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3366 cm<sup>-1</sup> (br, s), 3226 (m), 3024 (m), 2923 (s), 2853 (s), 2584 (m), 1638 (m), 1493 (m), 1474 (s), 1443 (m) 1400 (w), 1346 (m), 1289 (w), 1182 (m), 1176 (m), 1156 (m), 766 (m), 701 (m), 576 (w), 527 (w), 455 (w). MS (APCI): *m/z* = 467.22 [M-4HCl+H]<sup>+</sup>.

2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-bis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl)-tritycene tetrachloride**(226)**

According to the GP2, 2,6-diamino-3,7-dinitro-14,15-bis-(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-tritycene **224** (160 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ) and tin(II) chloride dihydrate (1.36 g, 6.01 mmol) were reacted in hydrochloric acid (37%, 10 mL). After workup, 176 mg (99%) of 2,3,6,7-tetraammonium-14,15-bis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl)-tritycene tetrachloride **226** were obtained as white powder with m.p. 214°C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 7.93$  ppm (s, 2H, 16-*H*), 7.70 (s, 4H, 14-*H*), 7.69 (s, 2H, 11-*H*), 7.06 (s, 4H, 1-*H*), 5.53 (s, 2H, bridge-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 146.4$  ppm (11'-*C*), 142.6 (13-*C*), 134.3 (12-*C*), 130.8 (- $\text{CF}_3$ ), 130.0 (q,  $J = 32.9$  Hz, 15-*C*), 125.8 (*C*), 125.0 (11-*C*), 124.0 (14-*C*), 122.1 (*C*), 120.3 (m, 16-*C*), 115.6 (1-*C*), 50.5 (bridge-*C*). [1'-*C* and 2-*C* could not be identified] FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3046$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2835 (w), 2564 (w), 1619 (w), 1478 (m), 1459 (w), 1388 (m), 1361 (w), 1278 (s), 1170 (m), 1123 (s), 1069 (m), 896 (m), 845 (w), 707 (w), 682 (m), 621 (w). MS (APCI):  $m/z = 738.11$  [ $\text{M-4HCl}$ ] $^+$ , 778.17 [ $\text{M-3HCl}$ ] $^+$ .

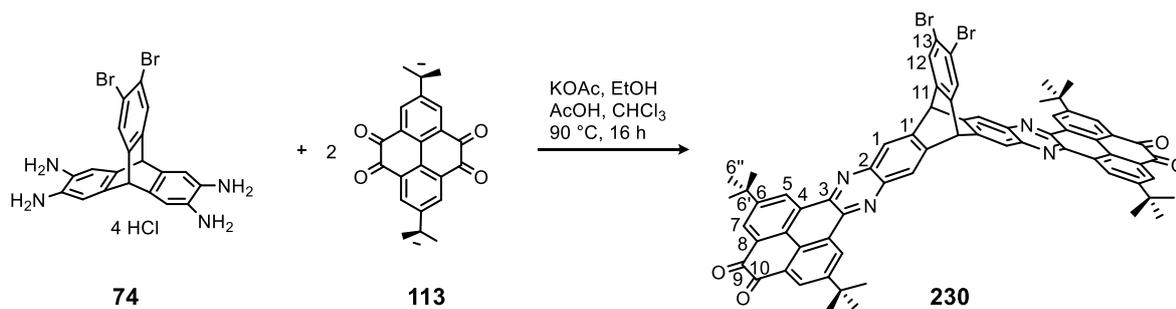
2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-dibromo-tritycene tetrachloride (214)

According to the GP2, an isomeric mixture of 2,6-diamino-14,15-dibromo-3,7-dinitrotritycene **214** and 2,7-diamino-14,15-dibromo-3,6-dinitrotritycene **215** (109 mg, 205  $\mu\text{mol}$ ) and tin(II) chloride dihydrate (1.38 g, 6.15 mmol) were reacted in hydrochloric acid (37%, 4 mL). After the work up 110 mg (86%) of 2,3,6,7-tetraammonium-14,15-dibromo-tritycene tetrachloride **74** as white powder were obtained with m.p. 229 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 7.73$  ppm (s, 2H, 11-*H*), 7.20 (s, br, 5H, *NH*), 6.91 (s, 4H, 1-*H*), 5.31 (s, 2H, bridge-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 147.7$  (11'-*C*), 137.7 (1'-*C*), 128.0 (11-*C*), 119.2 (12-*C*), 114.7 (1-*C*), 49.9 (bridge-*C*). [2-*C* could not be identified] FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$   $\text{cm}^{-1}$  (br, s), 2924 (m), 1634 (m), 1475 (m),

1445 (m), 1365 (w), 1287 (w), 1098 (w), 925 (w), 894 (w), 612 (w), 531 (w), 457 (w). Anal. Calcd. for  $C_{20}H_{20}Br_2Cl_4N_4 \times 6HCl$ : C: 28.71, H: 3.13, N: 6.70, found: C: 28.21, H: 3.02, N: 6.25.

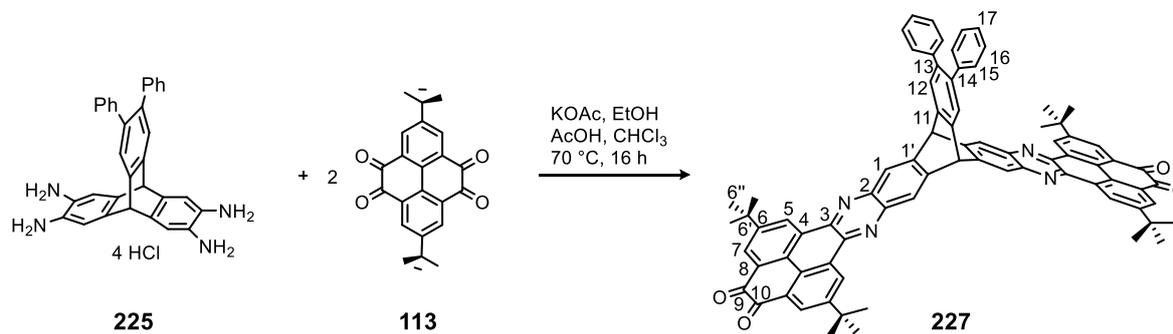
## 2.6.2 Bis(quinone)-Precursors

2,7,15,20-Tetra-*tert*-butyl-30,31-dibromo-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzenobenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(phenanthro[4,5-*abc*:4',5'-*a'b'c'*]phenazine-4,5,17,18-tetraone (230)



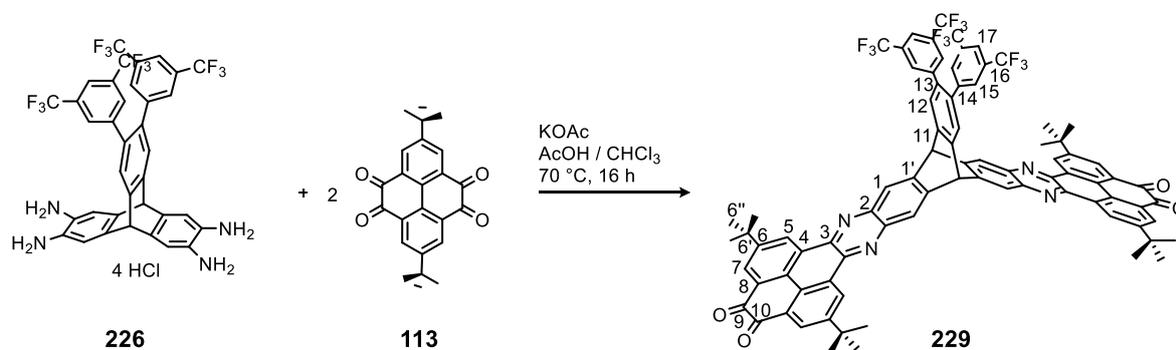
2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-dibromotriptycene tetrachloride **74** (100 mg, 226  $\mu$ mol), 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone<sup>3</sup> **113** (1.63 g, 4.35 mmol) and potassium acetate (95.0 mg, 970  $\mu$ mol) were dissolved in chloroform (74 mL), ethanol (40 mL) and glacial acetic acid (10 mL). The red solution was stirred at 90 °C under argon atmosphere for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was washed with sat. sodium hydrogen carbonate solution (aq., sat.,  $2 \times 100$  mL), brine (100 mL) and water (100 mL). The organic layer was dried over sodium sulfate, and the solvent removed in vacuum. The excess of compound **113** was removed by filtrating through a pad of silica (dichloromethane). Precipitating the product with methanol from a sat. solution in dichloromethane gave 145 mg (77%) of compound **230** as an orange solid with m.p. > 390 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.64 ppm (d, <sup>4</sup>*J* = 2.2 Hz, 4H, 5-*H*), 8.62 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.2 Hz, 4H, 7-*H*), 8.49 (s, 4H, 1-*H*), 7.90 (s, 2H, 12-*H*), 6.01 (s, 2H, bridge-*H*), 1.58 (s, 36H, 6''-*H*). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 180.4 (9-*C*) ppm, 152.7 (6-*C*), 144.1 (1'-*C*), 143.3 (11-*C*), 141.6 (2-*C*), 141.5 (3-*C*), 130.5 (7-*C*), 130.3 (8-*C*), 130.1 (4-*C*), 129.9 (5-*C*), 129.7 (12-*C*), 128.5 (10-*C*), 124.3 (1-*C*), 122.8 (13-*C*), 52.7 (bridge-*C*), 35.8 (6'-*C*), 31.4 (6''-*C*). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436 (vs, br) cm<sup>-1</sup>, 2963 (m), 1682 (vs), 1604 (m), 1499 (w), 1445 (m), 1366 (m), 1338 (w), 1288 (w), 1267 (w), 1234 (w), 1119 (m), 1103 (m), 908 (w), 853 (w), 749 (w), 727 (w), 538 (w), 460 (w). MS (MALDI-TOF, dithranol): *m/z* = 1148.5 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>68</sub>H<sub>52</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C: 71.08, H: 4.56, N: 4.88, found: C: 70.93, H: 4.78, N: 4.84.

2,7,15,20-Tetra-tert-butyl-30,31-diphenyl-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzenobenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(phenanthro[4,5-*abc*:4',5'-*a'b'c'*]phenazine-4,5,17,18-tetraone (227)



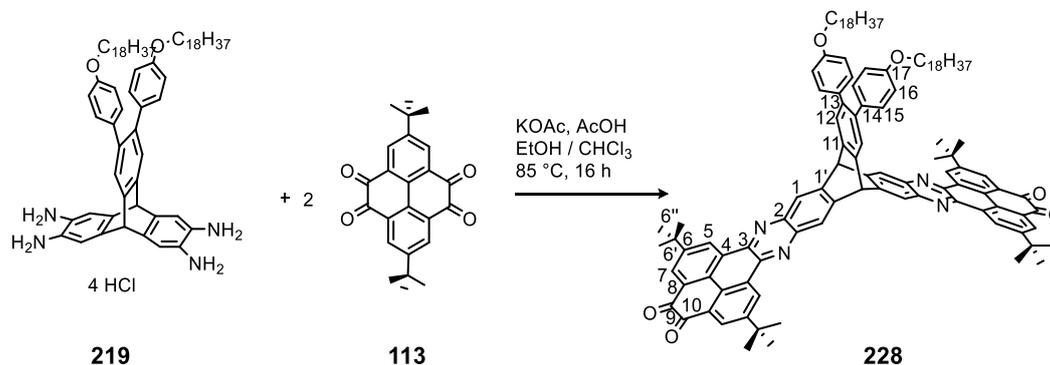
2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-diphenyl-triptycene tetrachloride **225** (50 mg, 82  $\mu\text{mol}$ ), 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (0.92 g, 2.5 mmol) and potassium acetate (48 mg, 0.49 mmol) were dissolved in chloroform (30 mL), ethanol (20 mL) and glacial acetic acid (7 mL). The orange solution was stirred in a screw capped vial at 90 °C under argon atmosphere for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was poured into water (80 mL) and washed with sodium hydrogen carbonate solution (aq., sat., 2  $\times$  100 mL), brine (100 mL) and water (100 mL). The aqueous phases were extracted with chloroform (40 mL) and the combined organic phases were dried over sodium sulfate, and the solvent removed in vacuum. The excess of compound **113** was removed by filtrating through a pad of silica (dichloromethane). Precipitating the product with methanol from a sat. solution in dichloromethane gave 82 mg (87%) of compound **227** as an orange solid with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.60 ppm (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 4H, 5-*H*), 8.54 (s, 4H, 1-*H*), 8.54 (d,  $^4J$  = 2.3 Hz, 4H, 7-*H*), 7.74 (s, 2H, 12-*H*), 7.22 – 7.14 (m, 6H, 16/17-*H*), 7.13 – 7.04 (m, 4H, 15-*H*), 6.19 (s, 1H, bridge-*H*), 1.56 (s, 36H, 6''-*H*).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 180.2 ppm (9-*C*), 152.5 (6-*C*), 145.3 (1'-*C*), 141.8 (2-*C*), 141.5 (11-*C*), 141.1 (3-*C*), 141.1 (14-*C*), 139.6 (13-*C*), 130.3 (8-*C*), 130.2 (7-*C*), 130.0 (4-*C*), 130.0 (15-*C*), 129.7 (5-*C*), 128.3 (10-*C*), 128.1 (16-*C*), 126.8 (17-*C*), 126.8 (12-*C*), 124.0 (1-*C*), 53.4 (bridge-*C*), 35.7 (6'-*C*), 31.3 (6''-*C*). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436  $\text{cm}^{-1}$  (vs, br), 2963 (s), 1681 (s), 1631 (s), 1446 (m), 1366 (m), 1338 (m), 1289 (w), 1233 (m), 1119 (m), 908 (w), 855 (w), 766 (w), 749 (w), 727 (w), 701 (w). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1143.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{80}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_4 \times 11/3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C: 69.08, H: 4.80, N: 3.85, found: C: 69.00, H: 4.94, N: 3.68.

2,7,15,20-Tetra-*tert*-butyl-30,31-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzenobenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(phenanthro[4,5-*abc*:4',5'-*a'b'c'*]phenazine-4,5,17,18-tetraone  
**(229)**



2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-bis-(3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl)-tritycene tetrachloride **236** (159 mg, 180  $\mu\text{mol}$ ), 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (404 mg, 1.08 mmol) and potassium acetate (106 mg, 1.08 mmol) were dissolved in a mixture of chloroform (10 mL) and glacial acetic acid (1 mL). The orange solution was stirred in a screw capped vial at 70 °C under argon atmosphere for 16 h. After cooling to room temperature, the solution poured into methanol (50 mL) and the precipitate collected on a Büchner funnel and washed with methanol (20 mL). Purification by flash column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , dichloromethane,  $R_f = 0.28$ ) and dissolving the product in dichloromethane (10 mL) and precipitating with methanol (20 mL) gave 102 mg (40%) of **229** as an orange solid with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.65$  ppm (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 4H, 5-*H*), 8.62 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 4H, 7-*H*), 8.56 (s, 4H, 1-*H*), 7.81 (s, 1H, 5-*H*), 7.75 (s, 1H, 5-*H*), 7.48 (s, 1H, 15-*H*), 6.22 (s, 1H, bridge-*H*), 1.58 (s, 36H, 6'-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 180.4$  ppm (9-*C*), 152.7 (6-*C*), 144.3 (1'-*C*), 144.1 (11-*C*), 141.9 (14-*C*), 141.8 (2-*C*), 141.5 (3-*C*), 136.7 (13-*C*), 132.0 (q,  $J = 33.5$  Hz, C-16), 130.5 (7-*C*), 130.4 (8-*C*), 130.2 (4-*C*), 130.1 (m, 15-*C*), 129.8 (5-*C*), 128.5 (10-*C*), 126.5 (12-*C*), 124.4 (1-*C*), 123.0 (q,  $J = 272.9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 121.2 (m, 17-*C*), 53.3 (bridge-*C*), 35.8 (6'-*C*), 31.4 (6''-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2965$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2909 (w), 2873 (w), 1681 (s), 1604 (w), 1446 (w), 1384 (m), 1365 (m), 1338 (w), 1277 (vs), 1234 (w), 1178 (s), 1132 (vs), 1069 (m), 899 (m), 856 (w), 810 (w), 749 (w), 715 (w), 682 (m), 645 (w). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 1415.43703$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ , 1665.58253 [ $\text{M}+\text{DCTB}+\text{H}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{84}\text{H}_{58}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ : C: 70.39, H: 4.22, N: 3.91, found: C: 69.98, H: 4.29, N: 3.54.

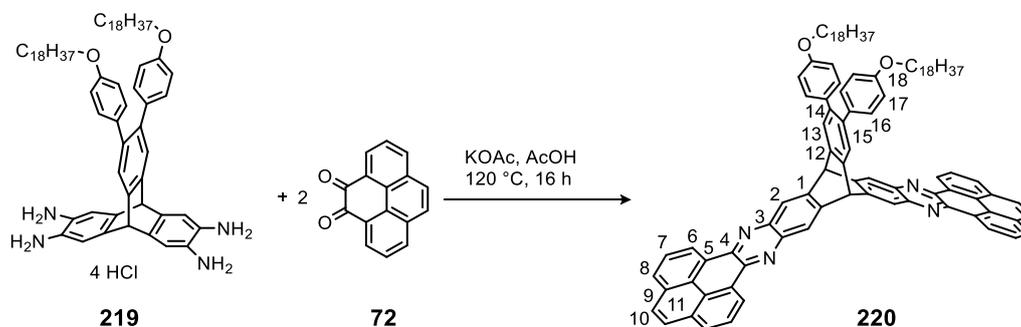
2,7,15,20-Tetra-tert-butyl-30,31-bis(*p*-octadecyloxy-phenyl)-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzeno-benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(phenanthro[4,5-*abc*:4',5'-*a'b'c'*]phenazine-4,5,17,18-tetraone (**228**)



2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-bis(-4-(octadecyloxy)-phenyl)tritycene tetrachloride **219** (500 mg, 435  $\mu\text{mol}$ ), 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone **113** (1.95 g, 5.22 mmol) and potassium acetate (213 mg, 2.17 mmol) were dissolved in a mixture of chloroform (85 mL), ethanol (35 mL) and glacial acetic acid (5 mL). The red solution was stirred in a screw capped vial at 90 °C under argon atmosphere for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was washed with sodium hydrogen carbonate solution (aq., sat., 2  $\times$  100 mL), brine (100 mL) and water (100 mL). The organic layer was dried over sodium sulfate, and the solvent removed in vacuum. The excess of **113** was removed by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , dichloromethane/light petroleum ether, 1:1,  $R_f = 0.18$ ). Dissolving the product in chloroform (10 mL) and precipitating with methanol (20 mL) gave 188 mg (25%) of **228** as an orange solid with m.p. 212 °C;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.66$  ppm (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 4H, 5-*H*), 8.62 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 4H, 7-*H*), 8.52 (s, 4H, 1-*H*), 7.64 (s, 2H, 12-*H*), 6.99 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 4H, 15-*H*), 6.73 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 4H, 16-*H*), 6.11 (s, 2H, bridge-*H*), 3.89 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.82 – 1.66 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.58 (s, 36H, 6''-*H*), 1.50 – 1.40 (m, 6H, alkyl), 1.25 (s, 76H, alkyl), 0.87 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 8H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 180.5$  ppm (9-*C*), 158.1 (17-*C*), 152.6 (6-*C*), 145.5 (1'-*C*), 141.8 (2-*C*), 141.2 (3-*C*), 140.9 (11-*C*), 139.1 (13-*C*), 133.4 (14-*C*), 131.0 (15-*C*), 130.5 (8-*C*), 130.4 (7-*C*), 130.1 (4-*C*), 129.9 (5-*C*), 128.4 (10-*C*), 126.8 (12-*C*), 123.9 (1-*C*), 114.1 (16-*C*), 68.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 53.4 (bridge-*C*), 35.8 (6'-*C*), 32.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.4 (6''-*C*), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2923$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ , 2852 (m), 1740 (w), 1681 (s), 1606 (s) 1513 (s), 1447 (m), 1395 (m), 1365 (m), 1337 (m), 1288 (m), 1265 (m), 1245 (s), 1234 (s), 1175 (m), 1152 (w), 1119 (w), 1105 (m), 1073 (m), 1023 (m), 926 (m), 906 (m), 855 (w), 830 (w), 808 (w), 749 (m), 726 (m), 690 (w), 658 (w), 644 (m), 606 (w). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 1681.04$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ , 1680.04 [ $\text{M}$ ] $^+$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{116}\text{H}_{134}\text{N}_4\text{O}_6$ : C: 82.91, H: 8.04, N: 3.33, found: C: 82.21, H: 7.99, N: 2.93.

### 2.6.3 Bis(phenanthrophenazine)

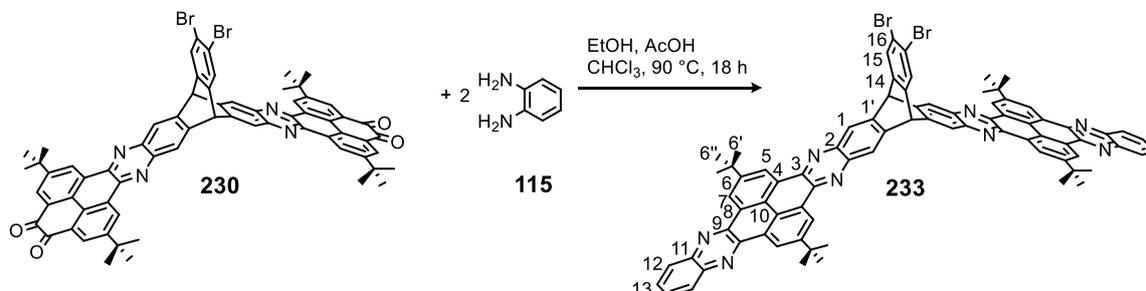
30,31-Bis((*p*-octadecyloxy-)phenyl)-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzenobenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(phenanthro[4,5-*abc*:4',5'-*a'b'c'*]phenazine) (220)



2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-bis-(4-(octadecyloxy)-)phenyl)-tritycene tetrachloride **219** (0.10 g, 88  $\mu\text{mol}$ ), pyrene-4,5-dione **72** (42 mg, 0.18 mmol) and potassium acetate (51 mg, 0.53 mmol) were dissolved in glacial acetic acid (4 mL) and heated to 120 °C for 16 h. After cooling to room temperature the solution was poured into water (20 mL) and the precipitate collected on a Büchner funnel. The solid was dissolved in dichloromethane, filtered through a pad of silica (dichloromethane) and dried in vacuum to yield 50 mg (40%) of **220** as yellow powder with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.52 ppm (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 4H, 6-*H*), 8.43 (s, 4H, 2-*H*), 8.21 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 4H, 8-*H*), 8.05 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 4H, 7-*H*), 7.96 (s, 4H, 10-*H*), 7.68 (s, 2H, 13-*H*), 7.03 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 4H, 16-*H*), 6.74 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 4H, 17-*H*), 6.09 (s, 2H, bridge-*H*), 3.90 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H, O-*CH*<sub>2</sub>), 1.88 – 1.68 (m, 4H, O-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>), 1.43 (dd,  $J$  = 11.9 Hz,  $J$  = 6.9 Hz, 4H, alkyl-*H*), 1.25 (s, 65H, alkyl-*H*), 0.87 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 6H, *CH*<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.1 ppm (18-*C*), 144.3 (1-*C*), 142.2 (4-*C*), 141.7 (3-*C*), 141.1 (12-*C*), 138.8 (14-*C*), 133.8 (15-*C*), 131.2 (16-*C*), 130.9 (5-*C*), 129.0 (9-*C*), 128.5 (8-*C*), 126.8 (13-*C*), 126.4 (10-*C*), 125.3 (7-*C*), 123.5 (2-*C*), 123.5 (11-*C*), 123.4 (6-*C*), 114.2 (17-*C*), 68.1 (O-*CH*<sub>2</sub>), 53.2 (bridge-*C*), 32.1 (O-*CH*<sub>2</sub>*CH*<sub>2</sub>), 29.8 (alkyl-*C*), 29.8 (alkyl-*C*), 29.8 (alkyl-*C*), 29.8 (alkyl-*C*), 29.6 (alkyl-*C*), 29.5 (alkyl-*C*), 26.3 (alkyl-*C*), 22.8 (alkyl-*C*), 14.3 (-*CH*<sub>3</sub>). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (m)  $\text{cm}^{-1}$ , 2361 (w), 2341 (w), 1460 (m), 1448 (m), 1429 (w), 1401 (w), 1350 (s), 1228 (w), 1203 (w), 1181 (w), 1156 (m), 1148 (w), 1103 (m), 1085 (w), 1024 (w), 967 (w), 936 (w), 889 (m), 810 (m), 759 (m), 738 (s), 720 (m), 628 (m). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 2791.71538 [ $2\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>, 1395.84245 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>. (calc. for  $\text{C}_{100}\text{H}_{107}\text{N}_4\text{O}_2$ : 1395.83886). Anal. calcd. for  $\text{C}_{100}\text{H}_{106}\text{N}_4\text{O}_2 \times 5/2\text{H}_2\text{O}$ : C: 83.35, H: 7.76, N: 3.89, found: C: 83.29, H: 7.90, N: 3.11.

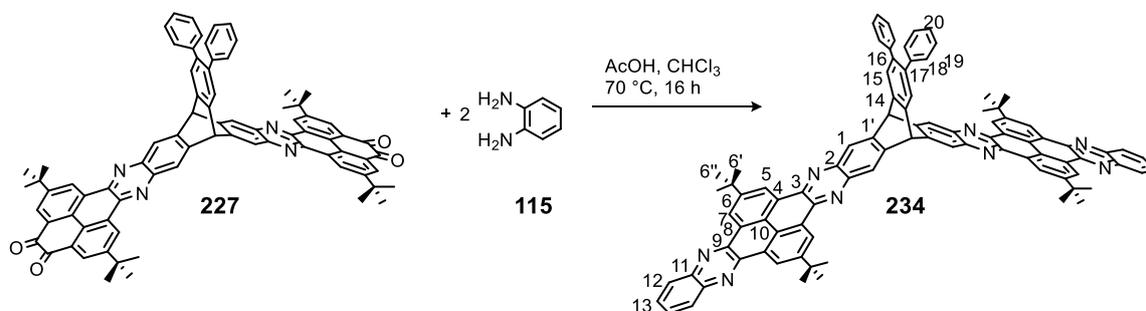
## 2.6.4 Bis(quinoxalinophenanthrophenazines)

38,39-Dibromo-2,11,19,28-tetra-*tert*-butyl-15,32-dihydro-15,32-[1,2]benzenobenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*]phenazine) (233)



Bisquinone **230** (30 mg, 26  $\mu\text{mol}$ ) and *o*-phenylenediamine **115** (8 mg, 74  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in a mixture of chloroform (3 mL), glacial acetic acid (0.5 mL) and ethanol (1 mL) and heated to 90 °C for 18 h. The yellow suspension was filtered and the precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with dichloromethane (5 mL) and methanol (10 mL). The yellow powder was dried in vacuum to yield 16 mg (47%) of **233** as yellow solid with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, TCE- $d_2$ )  $\delta$  = 9.77 ppm (d,  $^4J$  = 2.6 Hz, 8H, 5/7-*H*), 8.61 (s, 4H, 1-*H*), 8.43 (dd,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $^4J$  = 3.3 Hz, 4H, 12-*H*), 7.94 (s, 2H, 15-*H*), 7.89 (dd,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $^4J$  = 3.1 Hz, 4H, 13-*H*), 6.07 (s, 2H, bridge-*H*), 1.77 (s, 36H, *t*-bu).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, TCE- $d_2$ )  $\delta$  = 151.3 ppm (6-*C*), 144.1 (14-*C*), 143.8 (1'-*C*), 143.4 (9/3-*C*), 143.3 (9/3-*C*), 142.7 (11-*C*), 141.9 (2-*C*), 129.9 (13-*C*), 129.9 (4/8-*C*), 129.8 (4/8-*C*), 129.7 (12-*C*), 129.7 (15-*C*), 126.0 (10-*C*), 124.9 (5/7-*C*), 124.9 (5/7-*C*) 124.4 (1-*C*), 122.7 (16-*C*), 53.3 (bridge-*C*), 36.0 (6'-*C*), 32.1 (6''-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961  $\text{cm}^{-1}$  (w), 1796 (w), 1679 (w), 1650 (w), 1612 (w), 1536 (w), 1469 (m), 1445 (m), 1365 (m), 1326 (m), 1251 (m), 1098 (vs), 901 (s), 795 (m), 758 (s), 733 (m), 627 (w). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1291.52 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

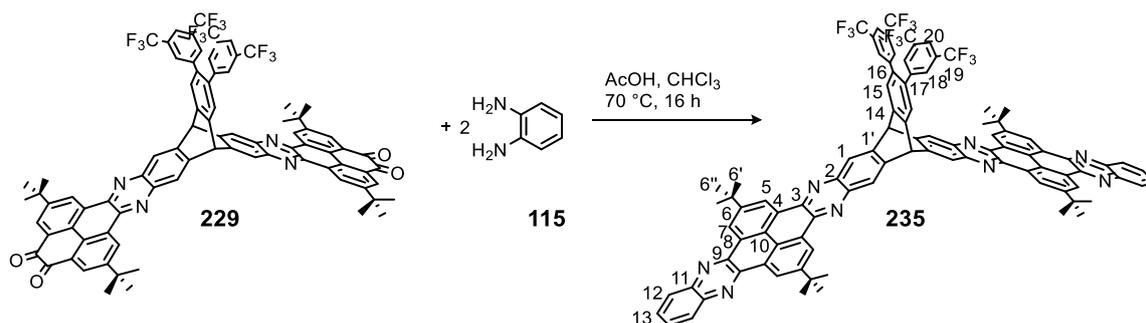
38,39-Diphenyl-2,11,19,28-tetra-*tert*-butyl-15,32-dihydro-15,32-[1,2]benzenobenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*]phenazine) (234)



According to GP5, bisquinone **227** (55 mg, 48  $\mu\text{mol}$ ) and *o*-phenylenediamine **115** (16 mg, 0.14 mmol) were reacted in a mixture of chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). After work

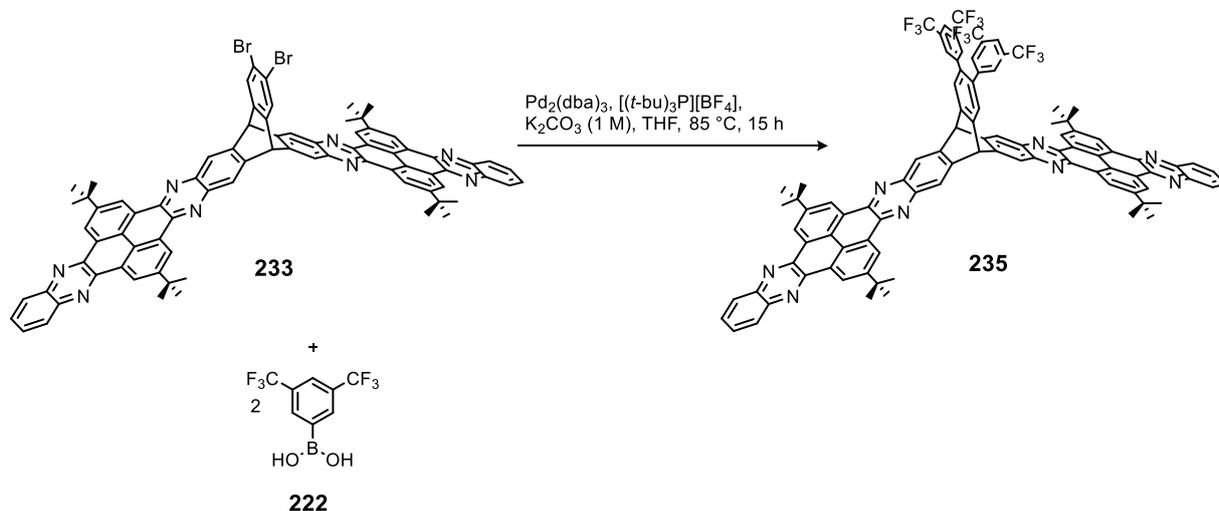
up the yellow powder was dried in vacuum to yield 35 mg (56%) of **234** as yellow solid with m.p. > 410 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.78 ppm (s, 8H, 5/7-*H*), 8.57 (s, 4H, 1-*H*), 8.42 (dd,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $^4J$  = 3.4 Hz, 4H, 12-*H*), 7.89 (dd,  $^3J$  = 6.6 Hz,  $^4J$  = 3.3 Hz, 4H, 13-*H*), 7.72 (s, 2H, 15-*H*), 7.22 – 7.15 (m, 6H, 19/20-*H*), 7.11 (m, 4H, 18-*H*), 6.17 (s, 2H, bridge-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.1 ppm (6-*C*), 145.0 (1'-*C*), 143.2 (14-*C*), 142.8 (9-*C*), 142.4 (11-*C*), 142.0 (2-*C*), 141.7 (3-*C*), 141.4 (17-*C*), 139.5 (16-*C*), 130.1 (18-*C*), 130.0 (13-*C*), 129.7 (12-*C*), 129.5 (4/8-*C*), 128.1 (19/20-*C*), 126.8 (19/20-*C*), 126.8 (15-*C*), 125.8 (10-*C*), 124.8 (5/7-*C*), 124.8 (5/7-*C*), 123.9 (1-*C*), 53.6 (bridge-*C*), 36.1 (6'-*C*), 32.0 (6''-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2962  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2905 (w), 2867 (w), 1609 (w), 1535 (w), 1472 (m), 1448 (m), 1422 (w), 1365 (m), 1325 (m), 1276 (w), 1252 (m), 1159 (w), 1122 (m), 1020 (w), 902 (s), 860 (m), 820 (w), 760 (s), 732 (s), 700 (s), 648 (w). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 1287.589  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

38,39-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,11,19,28-tetra-*tert*-butyl-15,32-dihydro-15,32-[1,2]benzenobenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*:4',5'-*a'b'c'*]phenazine) (235)



According to GP5, bisquinone **229** (65 mg, 46  $\mu\text{mol}$ ) and *o*-phenylenediamine **115** (20 mg, 0.18 mmol) were reacted in a mixture of chloroform (4 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL). After work up unlike in the GP5, a filtration through a pad of silica was performed (DCM) and the product **235** was redissolved in dichloromethane (5 mL) and precipitated with methanol (20 mL). The yellow powder was dried in vacuum to yield 55 mg (76%) of **235** as yellow solid with m.p. = 385 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.81 ppm (s, 8H, 5/7-*H*), 8.65 (s, 4H, 1-*H*), 8.44 (dd,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $^4J$  = 3.4 Hz, 4H, 12-*H*), 7.89 (dd,  $^3J$  = 6.6 Hz,  $^4J$  = 3.4 Hz, 4H, 13-*H*), 7.84 (s, 2H, 15-*H*), 7.75 (s, 2H, 20-*H*), 7.51 (s, 4H, 18-*H*), 6.26 (s, 2H, bridge-*H*), 1.77 (s, 36H, *t*-bu).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.0 ppm (6-*C*), 144.6 (14-*C*), 143.9 (1'-*C*), 143.1 (9-*C*), 143.1 (11-*C*), 142.4 (17-*C*), 142.1 (2-*C*), 141.7 (3-*C*), 136.5 (16-*C*), 132.0 (q,  $J$  = 33.5 Hz, 19-*C*), 130.2 (m, 18-*C*), 130.0 (13-*C*), 129.7 (12-*C*), 129.5 (4/8-*C*), 129.4 (4/8-*C*), 126.4 (15-*C*), 125.8 (10-*C*), 124.8 (5/7-*C*), 124.7 (5/7-*C*), 124.3 (1-*C*), 123.0 (q,  $J$  = 272.7 Hz,  $\text{CF}_3$ ), 121.1 (m, 20-*C*), 53.4 (bridge-*C*), 36.1 (6'-*C*), 32.0 (6''-*C*). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2962  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2908 (w), 2870 (w), 1611 (w), 1535 (w), 1471 (m), 1448 (m), 1422 (w), 1383 (m), 1364 (m), 1325 (m), 1277 (s), 1229 (m), 1179 (s),

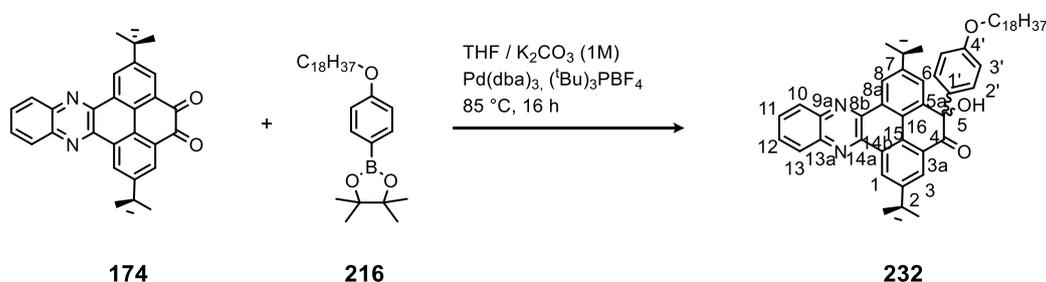
1134 (s), 1068 (m), 1003 (w), 900 (m), 861 (w), 847 (w), 822 (w), 799 (w), 759 (m), 734 (m), 715 (w), 699 (m), 683 (w), 648 (w), 619 (w). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 1809.67133$   $[M+DCTB]^+$ ,  $1559.52905$   $[M+H]^+$ . Anal. calcd. for  $C_{96}H_{66}F_{12}N_8$ : C: 73.93, H: 4.27, N: 7.18, found: C: 73.51, H: 4.63, N: 6.73.



Following GP1, triptycene derivative **233** (72 mg, 0.135 mmol) and 3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl-boronic acid **222** (139 mg, 0.54 mmol) were reacted in tetrahydrofurane (3 mL) and a potassium carbonate solution (aq., 1 M, 3 mL). Purification by flash column chromatography ( $SiO_2$ , light petroleum ether/ethylacetate = 3:1) ( $R_f = 0.19$ ) gave 62 mg (57%) of 2,6-diamino-3,7-dinitro-14,15-bis-(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-triptycene **235** as yellow solid. The analytical data are in accordance to the data described above.

## 2.6.5 Macrocycle

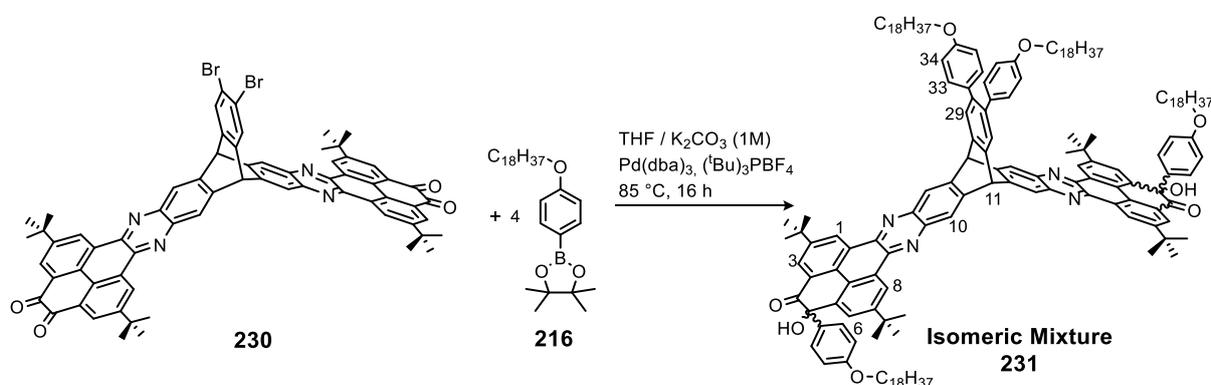
### Rac-2,7-di-tert-butyl-5-hydroxy-5-(4-(octadecyloxy)phenyl)phenanthro[4,5-abc]phenazine-4(5H)-one (232)



After degassing THF (2 mL) and potassium carbonate (1M, 2 mL) for five minutes, the solution was added to a mixture of quinone **174** (32 mg, 0.091 mmol), boronic ester **216** (144 mg, 0.315 mmol),  $Pd(dba)_3$  (7 mg, 0.007 mmol) and  $(tBu)_3PBF_4$  (7 mg, 0.022 mmol). The reaction mixture was degassed again for one minute and the yellow suspension heated up to 85 °C. After 16 h the

brown suspension was cooled to room temperature and the organic phase separated. The water phase was extracted with dichloromethane ( $2 \times 10$  mL). The combined organic phases were dried over sodium sulfate and the solvent removed in vacuum. Purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , dichloromethane/petroleum ether 1/1) and precipitating the main fraction with methanol from a solution in chloroform gave 35 mg (61%) of a mixture of **232** as an orange solid. M.p. = 182 °C;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.60 (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 1H, 1-*H*), 9.41 (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 1H, 8-*H*), 8.49 – 8.34 (m, 2H, 10/13-*H*), 8.31 (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 1H, 3-*H*), 8.16 (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 1H, 6-*H*), 7.97 – 7.84 (m, 2H, 11/12-*H*), 7.01 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 2H, 2'-*H*), 6.64 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 2H, 3'-*H*), 5.03 (s, 1H, OH), 3.79 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.72 – 1.61 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56 (s, 9H, *t*-bu), 1.53 (s, 9H, *t*-bu), 1.37 – 1.12 (m, 35H, alkyl), 0.87 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 201.1 ppm (4-*C*), 159.2 (4'-*C*), 152.8 (2-*C*), 151.6 (7-*C*), 142.8 (8b-*C*), 142.4 (9a/13a-*C*), 142.2 (14a-*C*), 142.1 (9a/13a-*C*), 139.7 (8a-*C*), 133.7 (1'-*C*), 130.3 (15-*C*), 130.2 (11/12-*C*), 130.2 (11/12-*C*), 129.7 (10/13-*C*), 129.7 (10/13-*C*), 129.6 (5a-*C*), 129.4 (3a-*C*), 129.2 (1-*C*), 127.7 (2'-*C*), 127.6 (3-*C*), 127.3 (14b-*C*), 127.2 (6-*C*), 123.8 (16-*C*), 122.0 (8-*C*), 114.5 (3'-*C*), 80.7 (5-*C*), 68.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 35.8 ( $\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.6 ( $\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.5 ( $\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ). FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3501 (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 3068 (w), 2920 (vs), 2851 (s), 1684 (m), 1606 (m), 1581 (w), 1504 (s), 1472 (m), 1434 (w), 1394 (w), 1364 (m), 1339 (w), 1301 (w), 1242 (vs), 1180 (m), 1111 (m), 1042 (m), 1023 (w), 917 (w), 902 (w), 888 (w), 864 (w), 828 (m), 761 (s), 753 (s), 719 (m), 637 (w), 620 (w). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 793.52725 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ , (calc. for  $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_3$ : 793.53082). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_3 \times 1/2\text{CHCl}_3$ : C: 76.76, H: 8.10, N: 3.28, found: C: 76.37, H: 7.13, N: 3.32.

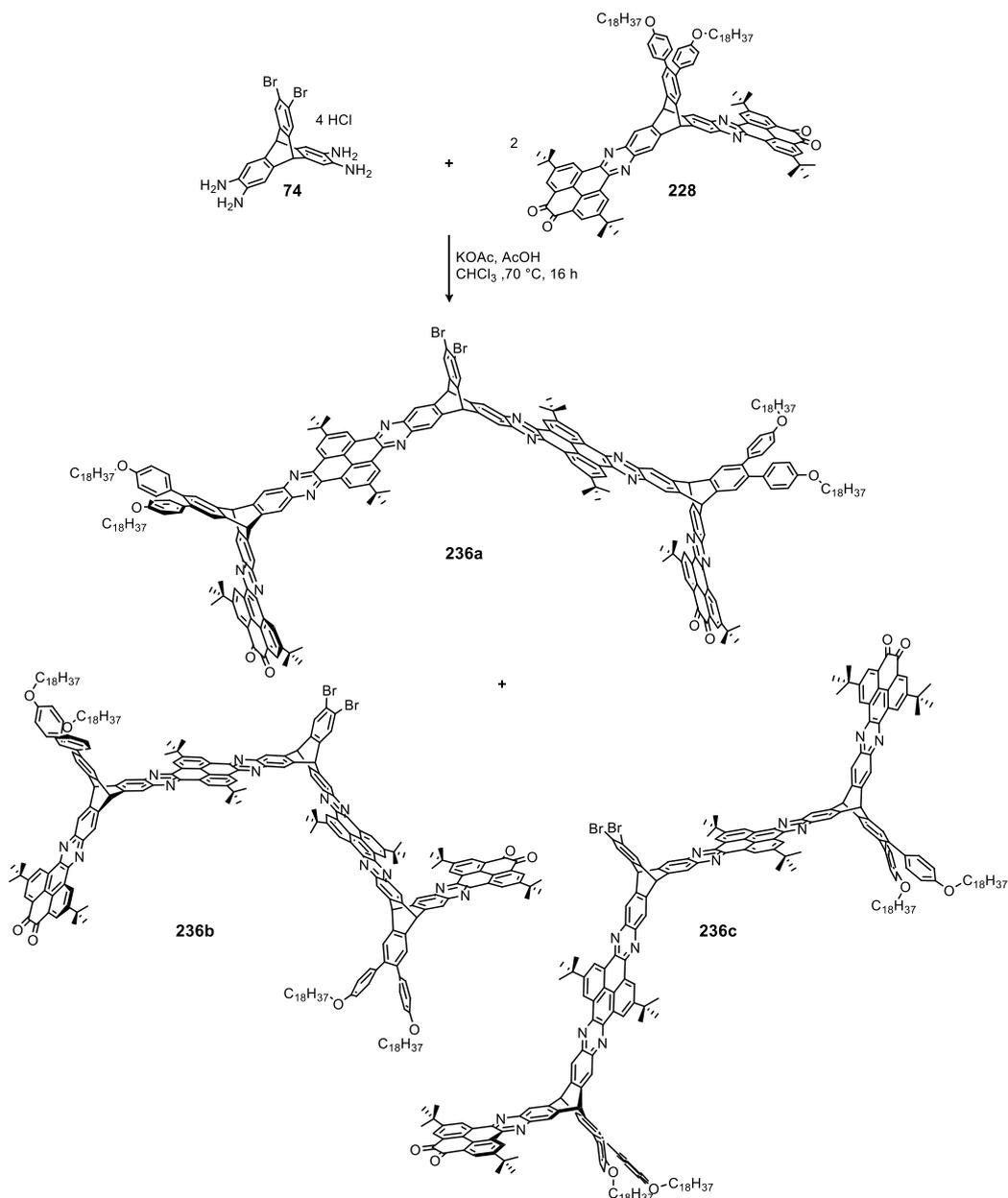
*Rac*-2,7,15,20-tetra-*tert*-butyl-5,17-dihydroxy-5,17,30,31-tetra(*p*-octadecyloxy-phenyl)-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzenebenzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]bis(phenanthro[4,5-*abc*:4',5'-*a'b'c'*]phenazine)-4(5*H*),18(17*H*)-dione (**231**)



After degassing THF (2 mL) and an aqueous potassium carbonate solution (1 M, 2 mL) for five minutes, the solution was added to a screw capped vial containing a mixture of quinone **230** (105

mg, 91.0  $\mu\text{mol}$ ), boronic ester **216** (186 mg, 407  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Pd}(\text{dba})_3$  (8 mg, 9  $\mu\text{mol}$ ) and  $(^t\text{bu})_3\text{PBF}_4$  (8 mg, 0.03 mmol). The reaction mixture was degassed again for one minute and the yellow suspension heated up to 85 °C. After 16 h the brown suspension was cooled to room temperature and the organic phase was separated. The water phase was extracted with dichloromethane ( $1 \times 10$  mL). After combining the organic phases, they were dried over sodium sulfate and the solvent removed in vacuum. After purification by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , dichloromethane/petroleum ether 1/1,  $R_f = 0.3$ ) the main fraction was precipitated from a saturated dichloromethane solution with methanol. The solid was collected on a Büchner funnel and dried in vacuum to yield 122 mg (56%) of the isomeric mixture **231** as an orange solid with m.p. 110 °C;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.59 - 9.57$  ppm (m, 2H, 1-*H*), 9.39 – 9.37 (m, 2H, 8-*H*), 8.53 – 8.47 (m, 4H, 10-*H*), 8.30 – 8.28 (m, 2H, 3-*H*), 8.15 – 8.12 (m, 2H, 6-*H*), 7.68 – 7.60 (m, 2H, 29-*H*), 7.05 – 6.95 (m, 8H, 33-*H*), 6.77 – 6.57 (m, 8H, 34-*H*), 6.11 – 6.07 (m, 2H, 11-*H*), 4.99 – 4.96 (m, 2H, *OH*), 3.94 – 3.85 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.82 – 3.72 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.79 – 1.47 (m, 62H, alkyl-*H*), 1.35 – 1.18 (s, 137H, alkyl-*H*), 0.89 – 0.83 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 201.1$  ppm, 159.2, 159.2, 158.1, 158.0, 152.7, 151.5, 145.2, 145.1, 145.1, 145.0, 142.4, 141.8, 141.8, 141.7, 141.5, 141.5, 141.3, 141.3, 139.6, 138.9, 138.9, 133.8, 133.7, 133.7, 133.5, 131.0, 130.0, 129.6, 129.4, 129.0, 127.7, 127.3, 127.0, 123.8, 123.6, 121.8, 114.6, 114.5, 114.1, 80.6, 68.1, 68.0, 68.0, 53.4, 35.8, 35.6, 32.1, 32.1, 31.6, 31.5, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.3, 26.2, 26.1, 26.1, 22.8, 22.8, 14.3. FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2922$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ , 2852 (s), 1687 (m), 1607 (m), 1506 (m), 1464 (m), 1366 (w), 1336 (w), 1294 (w), 1244 (s), 1175 (m), 1117 (w), 1043 (m), 1024 (w), 902 (w), 829 (m), 804 (w), 757 (w), 721 (w), 669 (w), 641 (w), 621 (w). HRMS (MALDI, DCTB):  $m/z = 2373.68522$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , (calc. for  $\text{C}_{164}\text{H}_{219}\text{N}_4\text{O}_8$ : 2373.68865). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{164}\text{H}_{218}\text{N}_4\text{O}_8$ : C: 82.99, H: 9.26, N: 2.36, found: C: 82.17, H: 9.15, N: 1.99.

68,69-Dibromo-2,7,15,23,31,36,44,52-octa-*tert*-butyl-62,63,74,75-tetra(*p*-octadecyloxy-)phenyl)-11,19,27,40,48,56-hexahydro-11,56:19,48:27,40-[1,2:1':2':1'',2'']tribenzo-phenanthro[4,5-*abc*]phenanthro[4''''''',5''''''':5''''''',6''''''',7''''''',8''''''']quinoxalino[2''''''',3''''''':6''''''',7''''''']naphtho[2''''''',3''''''':6''''''',7''''''']quinoxalino[2''''''',3''''''':9''''''',10''''''']phenanthro[4''''',5''''':5''''',6''''',7''''',8''''']quinoxalino[2''''''',3''''''':6''''',7''''']naphtho[2''''',3''''':6''''',7''''']quinoxalino[2''''',3''''':9''''',10''''']phenanthro[4''',5''':5'',6'',7'',8'']quinoxalino[2'',3'':6'',7'']naphtho[2,3-*i*]phenazine-4,5,33,34-tetraone (**236a/b/c**)



2,3,6,7-Tetraammonium-14,15-dibromotryptycene tetrachloride **74** (6 mg, 0.011 mmol), **228** (179 mg, 0.106 mmol) and potassium acetate (5 mg, 0.055 mmol) were dissolved in chloroform (5 mL) and glacial acetic acid (1 mL). The orange solution was stirred at 70 °C under argon atmosphere for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was poured into methanol (20 mL). The

yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with methanol ( $2 \times 10$  mL). The excess of **228** was removed by repeated size exclusion chromatography ( $\text{CHCl}_3$ ). After drying in vacuum 12 mg (29%) of **236a/b/c** could be obtained as orange powder with m.p.  $280^\circ\text{C}$  (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.74$  ppm (s, 6H, 14/16-*H*), 9.66 (s, 6H, 14/16-*H*), 8.61 (s, 4H, 3-*H*), 8.50 (s, 12H, 12-*H*), 7.89 (s, 2H, 67-*H*), 7.64 (s, 4H, 61-*H*), 6.98 (s, 8H, 2'-*H*), 6.71 (s, 8H, 3'-*H*), 6.10 (s, 4H, 11-*H*), 6.00 (s, 2H, 19-*H*), 3.88 (s, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.29 – 0.53 (m, 220H, alkyl-*H*).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 180.7$  ppm, 180.6, 158.2, 152.7, 151.1, 146.0, 145.8, 145.6, 144.9, 144.8, 143.8, 143.8, 143.2, 143.0, 142.0, 141.9, 141.7, 141.4, 141.4, 141.3, 141.3, 141.1, 139.3, 139.3, 139.1, 133.7, 133.6, 131.3, 131.2, 130.7, 130.5, 130.3, 130.0, 129.5, 128.6, 126.9, 125.8, 124.7, 124.1, 122.7, 114.3, 68.2, 53.6, 53.6, 53.0, 36.2, 35.9, 32.2, 32.2, 31.5, 30.0, 29.9, 29.7, 29.7, 29.6, 26.4, 23.0, 14.4. FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2925$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ , 2853 (m), 1681 (m), 1607 (w), 1513 (m), 1456 (s), 1365 (m), 1325 (m), 1288 (m), 1246 (s), 1175 (m), 1121 (m), 1074 (w), 1024 (w), 927 (w), 902 (w), 857 (m), 831 (w), 795 (m), 749 (w), 726 (w), 646 (w), 613 (w). MS (MALDI-TOF, DCTB):  $m/z = 3762.037$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{252}\text{H}_{276}\text{Br}_2\text{N}_{12}\text{O}_8$ : C: 80.50 H: 7.37, N: 4.47, found: C: 72.99, H: 7.96, N: 2.72.

### 3 Literaturverzeichnis

- [1] J. Rouquèrol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- [2] A. Draenert, K. Marquardt, I. Inci, A. Soltermann, W. Weder, W. Jungraithmayr, *Int. J. Exp. Pathol.* **2011**, *92*, 18-25.
- [3] W. A. Phillip, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7763-7770.
- [4] a) S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman, R. Perry, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1994**, *59*, 121-126; b) *Laundry Detergents. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (Eds.: E. Smulders, W. von Rybinski, E. Sung, W. R  hse, J. Steber, F. Wiebel, A. Nordskog) Wiley-VCH, New York, **2007**; c) *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, Applications*, 2<sup>nd</sup> ed. (Eds.: F. Rouquèrol, J. Rouquèrol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin) Elsevier, Amsterdam (Niederlande) **2014**.
- [5] S.-Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548-568.
- [6] a) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouqu  rol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619; b) J. Haber, *Pure & Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1227-1246.
- [7] a) M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813-821; b) P. H. M. Feron, C. A. Hendriks, *Oil Gas Sci. Technol.* **2005**, *60*, 451-459; c) R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966-4981; d) C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, F. Su, M. J. Rosseinsky, D. Bradshaw, Y. Sun, L. Zhou, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1916-1921; e) C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235-238; f) M. G. Schwab, A. Lennert, J. Pahnke, G. Jonschker, M. Koch, I. Senkovska, M. Rehahn, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2131-2135.
- [8] a) A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1-45; b) M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577-4593; c) A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391-1412; d) J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459; e) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248-1256; f) I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc, N. R. Cameron, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2350-2354.

- [9] a) S. Wan, F. Gandara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094-4097; b) K. V. Rao, S. Mohapatra, T. K. Maji, S. J. George, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4505-4509; c) S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2017-2021; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2071-2075.
- [10] N. Giri, M. G. Del Pópolo, G. Melaugh, R. L. Greenaway, K. Rätzke, T. Koschine, L. Pison, M. F. Costa Gomes, A. I. Cooper, S. L. James, *Nature* **2015**, *527*, 216-220.
- [11] *Handbook of Porous Solids*, (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp) Wiley-VCH, New York, **2002**.
- [12] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- [13] Datenbank für Zeolithstrukturen: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [14] Y. Li, J. Yu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7268-7316.
- [15] a) B. Wang, H. Z. Ma, Q. Z. Shi, *Chin. Chem. Lett.* **2002**, *13*, 385-391; b) H. Wang, B. A. Holmberg, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9928-9929; c) M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13880-13889; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14124-14134.
- [16] J. Li, J. Yu, R. Xu, *Proc. R. Soc. A* **2012**, *468*, 1955-1967.
- [17] a) *Microporous Framework Solids*, (Ed.: P. A. Wright) RSC, Cambridge, **2007**; b) *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 3rd ed. (Eds.: H. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth) Elsevier, Amsterdam (Niederlande) **2007**.
- [18] H. Effenberger, G. Giester, W. Krause, H. J. Bernhardt, *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 607.
- [19] a) A. Moffat, *Science* **1990**, *247*, 1413; b) D. G. Howard, R. W. Tscherich, J. V. Smith, G. L. Kline, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1200-1204; c) J. J. Pluth, J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 501.
- [20] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* **2010**, *330*, 1219-1222.
- [21] a) D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036; b) D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F.

- Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548-552; c) D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, J. M. Kim, Y. J. Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2668-2672.
- [22] M. Antonietti, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 279.
- [23] a) N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 401-404; b) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804; c) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780-4795.
- [24] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018-1023.
- [25] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydın, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016-15021.
- [26] a) O. K. Farha, A. Ö. Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944-948; b) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydın, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424-428.
- [27] a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455-2463; b) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952; c) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711; d) J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.
- [28] P. J. Waller, F. Gándara, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053-3063.
- [29] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- [30] a) B. Lukose, A. Kuc, J. Frenzel, T. Heine, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2010**, *1*, 60-70; b) B. Lukose, A. Kuc, T. Heine, *Chemistry Eur. J.* **2011**, *17*, 2388-2392.
- [31] a) E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672-677; b) E. L. Spitler, M. R. Giovino, S. L. White, W. R. Dichtel, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1588-1593.
- [32] X. Feng, X. Dinga, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010-6022.

- [33] L. M. Lanni, R. W. Tilford, M. Bharathy, J. J. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13975-13983.
- [34] J. R. Hunt, C. J. Doonan, J. D. LeVangie, A. P. Côté, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11872-11873.
- [35] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012-1016.
- [36] a) P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450-3453; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499-3502; b) M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202-2205.
- [37] a) F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571; b) S. Wan, F. Gandara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. F. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094-4097; c) M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, Z. Kahveci, T. E. Reich, R. Ding, H. M. El-Kaderi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3324-3328; d) B. J. Smith, A. C. Overholts, N. Hwang, W. R. Dichtel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3690-3693; e) Z.-J. Li, S.-Y. Ding, H.-D. Xue, W. Cao, W. Wang, *Chem Commun.* **2016**, *52*, 7217-7220.
- [38] a) S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310-17313; b) Z. Li, X. Feng, Y. Zou, Y. Zhang, H. Xia, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13825-13828; c) Z. Li, Y. Zhi, X. Feng, X. Ding, Y. Zou, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12079-12084; d) V. S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8508.
- [39] a) F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478-11481; b) L. Stegbauer, K. Schwinghammer, B. V. Lotsch, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2789-2793.
- [40] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272.
- [41] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176-182.

- [42] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333-13337.
- [43] E. L. Spitler, B. T. Koo, J. L. Novotney, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, G. D. Gutierrez, P. Clancy, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19416-19421.
- [44] a) R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H. C. zur Loye, J. J. Lavigne, *J. Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296-5301; b) P. A. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914-12915; c) A. Nagai, Z. Guo, X. Feng, S. Jin, X. Chen, X. Ding, D. Jiang, *Nature Commun.* **2011**, *2*, 536; d) M. Dogru, A. Sonnauer, A. Gavryushin, P. Knochel, T. Bein, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1707-1709; e) H. Xu, J. Gao, D. Jiang, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 905-912.
- [45] H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875-8883.
- [46] J. L. Mendoza-Cortes, W. A. Goddard, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2671-2675.
- [47] a) E. Klontzas, E. Tylianakis, G. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21253-21257; b) P. Srepusharawoot, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung, U. Pinsook, R. Ahuja, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14276-14280.
- [48] *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry – Vol. II – Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. (Eds.: E. Farnetti, R. Di Monte, J. Kašpar) UNESCO and Encyclopedia of Life Support Systems, Florenz.
- [49] P. Pachfule, S. Kandambeth, D. Díaz Díaz, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3169-3172.
- [50] S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822.
- [51] Q. Fang, S. Gu, J. Zheng, Z. Zhuang, S. Qiu, Y. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2878-2882; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2922-2926.
- [52] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964-5972.

- [53] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457-9460; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621-9624.
- [54] T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621-638.
- [55] Y. Yang, Q. Zhang, J. Zheng, S. Zhang, *Polymer* **2013**, *54*, 3254-3260.
- [56] H. J. Jeon, J. H. Choi, Y. Lee, K. M. Choi, J. H. Park, J. K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 225-228.
- [57] K. V. Rao, R. Haldar, C. Kulkarni, T. K. Maji, S. J. George, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 969-971.
- [58] G. W. Peterson, O. K. Farha, B. Schindler, P. Jones, J. Mahle, J. T. Hupp, *J. Porous Mater.* **2012**, *19*, 261-266.
- [59] a) T. Ben, C. Pei, D. Zhang, J. Xu, F. Deng, X. Jing, S. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3991-3999; b) D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723-3725; c) C. Pei, T. Ben, Y. Cui, S. Qiu, *Adsorption* **2012**, *18*, 375-380; d) S. J. Garibay, M. H. Weston, J. E. Mondloch, Y. J. Colon, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1515-1519; e) S. Sung, M. P. Suh, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13245-13249.
- [60] a) E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, M. Iglesias, F. Sanchez, A. Corma, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 981-988; b) Y. Zhang, B. Li, S. Ma, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8507-8510; c) S. Xu, S. Roy, T. Ben, C. Pei, S. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2628-2633.
- [61] a) K. V. Rao, S. Mohapatra, T. K. Maji, S. J. George, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4505-4509; b) C. Song, G.-Y. Wang, H.-Z. Wang, Y.-J. Wang, D. M. Kong, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 1549-1556.
- [62] H. Ren, T. Ben, F. Sun, M. Guo, X. Jing, H. Ma, K. Cai, S. Qiu, G. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10348-10353.
- [63] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8012-8031.
- [64] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [65] J. X. Jiang, F. B. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. J. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574-8578; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8728-8732.

- [66] a) E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 832-837; b) Y. H. Jin, Y. L. Zhu, W. Zhang, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1484-1499.
- [67] a) V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 232-247; b) S. Kotha, E. Brahmachary, K. Lahiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4741-4767.
- [68] a) M. Hayashi, S. Z. Nakayama, H. Kawabata, *Chem. Commun.* **2000**, 1329-1330; b) J. A. McCubbin, O. V. Krokhnin, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2447-2449.
- [69] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710-7720.
- [70] J.-X. Jiang, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1777-1781.
- [71] K. Wu, J. Guo, C. Wang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6241-6250.
- [72] R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8524-8530.
- [73] A. C. Uptmoor, J. Freudenberg, S. T. Schwäbel, F. Paulus, F. Rominger, F. Hinkel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14673-14676; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14885-14888.
- [74] M. Trunk, A. Herrmann, H. Bildirir, A. Yassin, J. Schmidt, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7179-7183.
- [75] R. Dawson, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1173-1177.
- [76] a) S. Ren, R. Dawson, A. Laybourn, J. X. Jiang, Y. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 928-934; b) X. Liu, H. Li, Y. Zhang, B. Xu, A. Sigen, H. Xia, Y. Mu, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2445-2448; c) Y. Chen, H. Sun, R. Yang, T. Wang, C. Pei, Z. Xiang, Z. Zhu, W. Liang, A. Li, W. Deng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *3*, 87-91; d) P. Lindemann, M. Tsotsalas, S. Shishatskiy, V. Abetz, P. Krolla-Sidenstein, C. Azucena, L. Monnereau, A. Beyer, A. Gölzhäuser, V. Mugnaini, H. Gliemann, S. Bräse, C. Wöll, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 7189-7193; e) M. Yu, X. Wang, X. Yang, Y. Zhao, J. X. Jiang, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3217-3223.
- [77] A. Li, H. X. Sun, D. Z. Tan, W. J. Fan, S. H. Wen, X. J. Qing, G. X. Li, S. Y. Li, W. Q. Deng, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2062-2065.

- 
- [78] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 8809-8816.
- [79] K. V. Rao, S. Mohapatra, T. K. Maji, S. J. George, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4505-4509.
- [80] a) X. Liu, Y. Xu, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8738-8741; b) Z. Xiang, D. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1184-1190; c) X. Ding, B. H. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6536-6539; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6636-6639.
- [81] a) J.-X. Jiang, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1777-1781; b) Y. Xu, L. Chen, Z. Guo, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17622-17625.
- [82] a) L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742-6748; b) C. Gu, Y. Chen, Z. Zhang, S. Xue, S. Sun, K. Zhang, C. Zhong, H. Zhang, Y. Pan, Y. Lv, Y. Yang, F. Li, S. Zhang, F. Huang, Y. Ma, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3443-3448.
- [83] G. Cheng, T. Hasell, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12727-12731; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12899-12903.
- [84] B. Huang, P. Zhao, Y. Dai, S. Deng, A. Hu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2285-2290.
- [85] a) N. B. McKeown, S. Makhseed, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2780-2781; b) N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2782-2783.
- [86] N. B. McKeown, *ISRN Mater. Sci.* **2012**, *2012*, 1-16.
- [87] a) O. M. Ilinitch, V. B. Fenelonov, A. A. Lapkin, L. G. Okkel, V. V. Terskikh, K. I. Zamaraev, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *31*, 97-110; b) N. B. McKeown, P. M. Budd, "Polymers of Intrinsic Microporosity," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, **2009**.
- [88] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230-231.
- [89] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675-683.
- [90] a) N. Du, G. P. Robertson, I. Pinnau, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8580-8587; b) B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2010**, *43*,
-

- 5287-5294; c) N. Du, H. B. Park, G. P. Robertson, M. M. Dal-Cin, T. Visser, L. Scoles, M. D. Guiver, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 372-375.
- [91] a) O. K. Farha, A. M. Spokoyny, B. G. Hauser, Y. S. Bae, S. E. Brown, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3033-3035; b) Z. Wang, B. Zhang, H. Yu, L. Sun, C. Jiao, W. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7730-7732; c) A. Trewin, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2315; d) Y. Luo, B. Li, L. Liang, B. Tan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7704-7706; d) N. Ritter, I. Senkowska, S. Kaskel, J. Weber, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 438-443.
- [92] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880-2885.
- [93] a) B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Fritsch, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2766-2771; b) M. Carta, K. J. Msayib, P. M. Budd, N. B. McKeown, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2641-2643; c) B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, N. M. Al-Harbi, D. Fritsch, K. Heinrich, L. Starannikova, A. Tokarev, Y. Yampolskii, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7881-7888.
- [94] J. Weber, O. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871-1876.
- [95] a) N. Ritter, M. Antonietti, A. Thomas, I. Senkowska, S. Kaskel, J. Weber, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8017-8020; b) N. Du, G. P. Robertson, I. Pinnau, S. Thomas, M. D. Guiver, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 584-588.
- [96] M. Carta, K. J. Msayib, N. B. McKeown, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5954-5957.
- [97] B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Fritsch, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1640-1646.
- [98] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959-4015.
- [99] a) N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804-1807; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1836-1839; b) N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 995-1002.
- [100] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390-400.
- [101] a) C. G. Bezzu, M. Carta, A. Tonkins, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5930-5933; b) I. Rose, M. Carta, R. Malpass-Evans, M.-

- C. Ferrari, P. Bernardo, G. Clarizia, J. C. Jansen, N. B. McKeown, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 912-915.
- [102] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456-459.
- [103] N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2610-2620.
- [104] a) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588-10597; b) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915-920; c) M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10082-10091.
- [105] P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. W. Logan, A. Pines, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2695-2699; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807-2810.
- [106] G. Couderc, T. Hertzsch, N.-R. Behrnd, K. Krämer, J. Hulliger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170-175.
- [107] C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, *327*, 1627-1630.
- [108] K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3273-3277; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3323-3327.
- [109] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252-5255; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5345-5348.
- [110] a) F. H. Herbstein, M. Kapon, *Z. Kristallogr.* **1985**, *173*, 249-256; b) K. E. Schwiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018-4029.
- [111] Y. He, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573.
- [112] a) T.-H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, Y.-C. Chuang, Y.-S. Chen, O. Daugulis, A. J. Jacobson, O. S. Miljanić, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5131; b) H. Wang, B. Li, H. Wu, T.-L. Hu, Z. Yao, W. Zhou, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9963-9970; c) D.-D. Zhou, Y.-T. Xu, R.-B. Lin, Z.-W. Mo, W.-X. Zhang, J.-P. Zhang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4991-4994; d) S. Nandi, D. Chakrabortya, R. Vaidhyanathan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7249-7252.

- [113] T. M. Long, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 601-604.
- [114] a) T. Hasell, J. L. Culshaw, S. Y. Chong, M. Schmidtman, M. A. Little, K. E. Jelfs, E. O. Pyzer-Knapp, H. Shepherd, D. J. Adams, G. M. Day, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1438-1448; b) L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 954-960; c) M. Xiong, H. Ding, B. Li, T. Zhou, C. Wang, *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 1965-1972; d) C. Zhang, Z. Wang, L. Tan, T.-L. Zhai, S. Wang, B. Tan, Y.-S. Zheng, X.-L. Yang, H.-B. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9244-9248; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9376-9380.
- [115] a) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Science* **2002**, *296*, 2367-2369; b) S. J. Dalgarno, P. K. Thallapally, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 236-245.
- [116] J. Tian, S. Ma, P. K. Thallapally, D. Fowler, B. P. McGrail, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7626-7628.
- [117] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176.
- [118] A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 996-998; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1028-1030.
- [119] a) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918; b) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728-1754.
- [120] a) W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 714-715; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 712-713; b) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009-1020; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041-1052; c) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, G. S. D'Alcontres, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1258-1260; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1269-1271; d) C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int.* **1992**, *31*, 528-549; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 542-563; e) P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5422-5429.
- [121] M. L. C. Quan, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2754-2755.

- [122] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516-1520; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1542-1546.
- [123] a) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5492-5495; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5600-5603; b) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973-978.
- [124] M. W. Schneider, I. M. Oppel, A. Griffin, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3611-3615; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3699-3704.
- [125] a) T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 276-281; b) L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 954-960.
- [126] a) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049-6052; b) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8398-8400.
- [127] a) Y. Jiao, F. Stillinger, S. Torquato, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 245504; b) Y. Jiao, F. Stillinger, S. Torquato, *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 041309.
- [128] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824-11828.
- [129] a) J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3301-3315; b) L. Zhao, Z. Li, T. Wirth, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 658-668.
- [130] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670-4679; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748-4757.
- [131] R. G. D. Taylor, M. Carta, C. G. Bezzu, J. Walker, K. J. Msayib, B. M. Kariuki, N. B. McKeown, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1848-1851.
- [132] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612-8628.

- [133] a) X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. Dong, A. Nagai, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2618-2622; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2672-2676; b) M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2920-2924; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2992-2996.
- [134] a) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322; b) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873; c) E. E. Nesterov, Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10083-10088; d) D. Zhao, T. M. Swager, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377-9384; e) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181-1189.
- [135] T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5250-5273.
- [136] K. Lou, A. M. Prior, B. Wiredu, J. Desper, D. H. Hua, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17635-17641.
- [137] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8683-8690.
- [138] B. Kohl, *Gezielte Synthese eines C<sub>2v</sub>-Tetraaminotriptycenderivats als molekularer Baustein für Schiff-Base-Kondensationsreaktionen*. Diplomarbeit, Universität Ulm, **2012**.
- [139] A. Mateo-Alonso, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6311-6324.
- [140] a) B. Gao, M. Wang, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8297-8306; b) S. More, R. Bhosale, S. Choudhary, A. Mateo-Alonso, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4170-4173; c) J. D. Ji, L. Zhu, C. L. Klug, M. D. Smith, S. Miao, *Synthesis* **2015**, *47*, 871-874.
- [141] a) S. More, R. Bhosale, A. Mateo-Alonso, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10626-10631; b) R. García, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8037-8040.
- [142] A. B. Marco, D. Cortizo-Lacalle, C. Gozalvez, M. Olano, A. Atxabal, X. Sun, M. Melle-Franco, L. E. Hueso, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10754-10757.
- [143] B. R. Kaafarani, L. A. Lucas, B. Wex, G. E. Jabbour, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5995-5998.
- [144] J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2736.

- [145] V. K. Shalaev, E. V. Getmanova, V. R. Skvarchenko, *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 191-197; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1976**, *12*, 185-191.
- [146] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549-1549.
- [147] J. H. Chong, *Supramolecular Chemistry with Triptycene-based Building Blocks: Access to New Porous Materials*. Doktorarbeit, University of British Columbia, **2009**.
- [148] a) M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389-6393; b) M. G. Rabbani, T. E. Reich, R. M. Kassab, K. T. Jackson, H. M. El-Kaderi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1141-1143; c) N. G. White, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8390-8397.
- [149] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1442-1444.
- [150] C. Zhang, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629.
- [151] M. W. Schneider, *Modulare Synthese von diskreten porösen organischen Käfigverbindungen*. Doktorarbeit, Universität Ulm, **2015**.
- [152] T. Lohr, *Synthese von Thia- und Selenadiazolderivaten auf Triptycenbasis*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- [153] a) H. Tanida, R. Muneyuki, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *38*, 2787-2790; b) H. Tanida, R. Muneyuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4794-4804.
- [154] C. J. Paget, A. Burger, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1129-1131.
- [155] J. P. Lambooy, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3756-3757.
- [156] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707-708.
- [157] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194-201; b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [158] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534; b) C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.
- [159] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, CrystalExplorer 2.2, University of Western Australia, Perth, **2010**, <http://hirshfeldsurface.net>.

- [160] M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804-1813.
- [161] a) T. Koga, S. Watanabe, K. Kanayama, R. Yasuda, A. J. Thakkar, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3000-3005; b) T. Koga, K. Kanayama, T. Watanabe, T. Imai, A. J. Thakkar, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 411-413.
- [162] a) K. Yamamura, K. Nakasuji, I. Murata, S. Inagaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 396-397; b) N. Harada, H. Uda, K. Nakasuji, I. Murata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1989**, 1449-1453; c) S. Norvez, J. Simon, J.-J. André, A. Bieber, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11909-11915; d) K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11908-11911.
- [163] a) N. Harada, Y. Tamai, Y. Takuma, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 501-506; b) N. Harada, Y. Tamai, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 506-511; c) R. Qian, H. Tong, C. Huang, J. Li, Y. Tang, R. Wang, K. Lou, W. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5007-5011.
- [164] H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 283-314.
- [165] a) T. Nakazawa, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1996-1997; b) H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 720-721.
- [166] P. K. Sahoo, C. Giri, T. S. Haldar, R. Puttreddy, K. Rissanen, P. Mal, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1283-1291.
- [167] *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. (Eds.: N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano) University Science Books, Sausalito (Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika), **2010**.
- [168] X. Feng, F. Iwanaga, J.-Y. Hu, H. Tomiyasu, M. Nakano, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, T. Yamato, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3594-3597.
- [169] *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*. (Ed.: U. Müller), Science Publications, Oxford, **2013**.
- [170] *Adsorbents—Fundamentals and Applications*. (Ed.: R. T. Yang), Wiley, Hoboken, **2003**.

- [171] *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Volume 8: Physical Methods in Supramolecular Chemistry*. (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. A. Ripmeester, H. Lao, C. Detellier), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [172] *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. (Eds.: S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **2004**.
- [173] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1403.
- [174] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [175] a) T. Keii, T. Tagaki, S. Kanataka, *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 1965; b) F. Rouquèrol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquèrol, *Techniques de l'ingénieur* **2003**, *2*, 1050.
- [176] J. Rouquèrol, P. Llewellyn, F. Rouquèrol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49-56.
- [177] G. Horváth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jap.* **1983**, *16*, 470-475.
- [178] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, *J. Phys: Condens Matter* **2003**, *15*, 347-365.
- [179] K. E. Gubbins, Y. C. Liu, J. D. Moore, J. C. Palmer, *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13*, 58-85.
- [180] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, *47*, 1617-1628.
- [181] G. Y. Gor, M. Thommes, K. A. Cychoz, A. V. Neimark, *Carbon* **2012**, *50*, 1583-1590.
- [182] L. J. Abbott, N. B. McKeown, C. M. Colina, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11950-11960.
- [183] a) M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768-779; b) L. J. Abbott, C. M. Colina, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4511-4519.
- [184] M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, *Science* **2013**, *339*, 303-307.
- [185] a) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046-1051; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078-1083; b) M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156-4160.
- [186] a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá,

- A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973-978; b) M. J. Bojdys, M. E. Briggs, J. T. A. Jones, D. J. Adams, S. Y. Chong, M. Schmidtman, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16566-16571; c) M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836-847.
- [187] a) L. J. Abbott, A. G. McDermott, A. Del Regno, R. G. D. Taylor, C. G. Bezzu, K. J. Msayib, N. B. McKeown, F. R. Siperstein, J. Runt, C. M. Colina, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 355-364; b) A. Del Regno, F. R. Siperstein, R. G. D. Taylor, N. B. McKeown, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *176*, 55-63.
- [188] G. Cheng, T. Hasell, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12727-12731; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12899-12903.
- [189] a) T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qui, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457-9460; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621-9624; b) J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531-8538; c) D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723-3725; d) P. Pandey, O. K. Farha, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1700-1703.
- [190] a) P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3415-3422; b) R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Slater, *J. Polym. Sci.* **1958**, *27*, 177-197; c) Y. Tsujita, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1377-1401.
- [191] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, *437*, 3-32.
- [192] S. More, S. Choudhary, A. Higelin, I. Krossing, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1976-1979.
- [193] E. H. Menke, V. Lami, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1048-1051.
- [194] a) G. E. Johnson, *Macromolecules* **1980**, *13*, 839-844; b) F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587-614; c) P. Somerharju, *Chem. Phys. Lipids* **2002**, *116*, 57-74; d) Q.-Y. Yang, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4572-4577; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4660-4665.
- [195] a) R. M. Moustafa, J. A. Degheili, D. Patra, B. R. Kaafarani, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1235-1243; b) J. A. Degheili, R. M. Moustafa, D. Patra, B. R. Kaafarani, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1244-1249.

- [196] a) C. F. Goodeve, A. W. C. Taylor, *Proc. R. Soc.* **1935**, A152, 221-230; b) D. Marić, J. P. Burrows, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8645-8659.
- [197] a) T. Förster, K. Kasper, *Elektrochem.* **1955**, *59*, 977-980; b) J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903-974.
- [198] X. Gu, Y.-H. Lai, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5200-5203.
- [199] S. Miao, S. M. Brombosz, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339-7344.
- [200] Lena Charlotte Over, *Synthese und elektronische Eigenschaften von Thia- und Selenadiazolderivaten des Triptycens*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**.
- [201] a) K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, *J. Het. Chem.* **1970**, *7*, 629-633; b) B. Kohl, L. C. Over, T. Lohr, M. Vasylyeva, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5596-5599.
- [202] a) H. Wang, P. Cheng, Y. Liu, J. Chen, X. Zhan, W. Hu, Z. Shuai, Y. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3432-3493; b) Y. Lin, H. Wang, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14627-14632; c) S. Xue, S. Liu, F. He, L. Yao, C. Gu, H. Xu, Z. Xie, H. Wu Y. Ma, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5730-5732.
- [203] a) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilali, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114-6127; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206-6220; b) T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838-3841; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3896-3899.
- [204] a) A. L. Appleton, S. Miao, S. M. Brombosz, N. J. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, B. M. Lawrence, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5222-5225; b) S. Scheiner, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 280-288.
- [205] D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719-2728.
- [206] a) R. G. D. Taylor, M. Carta, C. G. Bezzu, J. Walker, K. J. Msayib, B. M. Kariuki, N. B. McKeown, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1848-1851; b) R. G. D. Taylor, C. G. Bezzu, M. Carta, K. J. Msayib, J. Walker, R. Short, B. M. Kariuki, N. B. McKeown, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2466-2472.
- [207] S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16707-16720.

- [208] M. W. Schneider, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861-9863.
- [209] a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304-1315; b) B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6411-6423; c) B. Zheng, J. Bai, J. Duan, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 748-751.
- [210] S. Sircar, R. Mohr, C. Ristic, M. B. Rao, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6539-6546.
- [211] a) A. Malek, S. Farooq, *AIChE J.* **1996**, *42*, 3191-3201; b) W. Yang, A. Greenaway, X. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14457-14469.
- [212] a) J. Tóth, *Adv. Colloid Interface* **1995**, *55*, 1-239; b) *Modelling and Analysis*. (Ed.: J. Tóth), Dekker, New York, **2002**; c) E. Neofotistou, C. D. Malliakas, P. N. Trikalitis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4523-4527.
- [213] a) *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*. (Eds.: J. P. Desvergne, A. W. Czarnik), Kluwer Academic Publishers, Boston, **1997**; b) *Chemosensors: principles, strategies, and applications*. (Eds.: B. Wang, E. V. Anslyn), Wiley, New York, **2011**.
- [214] a) S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1469-1482; b) F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587-614; c) M. A. Fox, H. H. Fox, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4570-4576.
- [215] a) C. Gu, N. Huang, J. Gao, F. Xu, Y. Xu, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4850-4855; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4950-4955; b) C. Gu, N. Huang, Y. Wu, H. Xu, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11540-11544; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11702-11706.
- [216] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Science* **1994**, *265*, 765-776.
- [217] B. D. Lindner, Y. Zhang, S. Hofle, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz, M. Hamburger, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5718-5724.
- [218] J. Liu, B.-W. Li, Y.-Z. Tan, A. Giannakopoulos, C. Sanchez-Sanchez, D. Beljonne, P. Ruffieux, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097-6103.

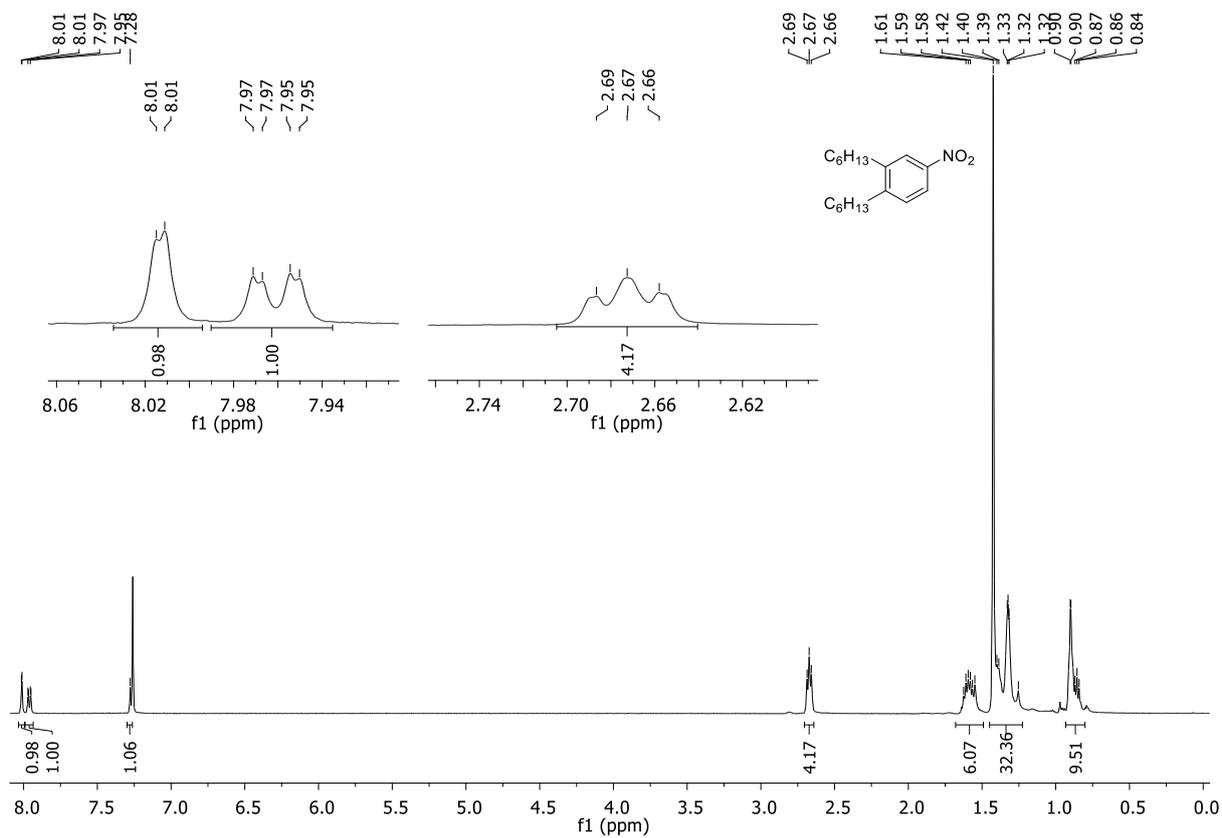
- [219] a) J.-L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5804-5809; b) S. Salman, M. C. R. Delgado, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3593-3601.
- [220] a) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. C. Kuo, T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4986-4987; b) Y. Qiao, Z. Wei, C. Risko, H. Li, J.-L. Brédas, W. Xu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1313-1325; c) Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005; d) Y. Diao, K. M. Lenn, W.-Y. Lee, M. A. Blood-Forsythe, J. Xu, Y. Mao, Y. Kim, J. Reinspach, S. Park, A. Aspuru-Guzik, G. Xue, P. Clancy, Z. Bao, S. C. B. Mannsfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17046-17057; e) F. Paulus, B. D. Lindner, H. Reiss, F. Rominger, A. Leineweber, Y. Vaynzof, H. Sirringhaus, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1604-1609.
- [221] a) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Liebigs Ann. Chem.*, **1937**, *531*, 1-159; b) J. K. Stille, E. L. Mainen, *Macromolecules* **1968**, *1*, 36-42.
- [222] T. Yamato, M. Fujimoto, A. Miyazawa, K. Matsuo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1201-1207.
- [223] B. Wex, A. O. El-Ballouli, A. Vanvooren, U. Zschieschang, H. Klauk, J. A. Krause, J. Cornil, B. R. Kaafarani, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1093*, 144-149.
- [224] a) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309-314; b) A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4831-4837.
- [225] B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557.
- [226] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887-1930.
- [227] a) H. L. Williams, C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 646-659; b) K. U. Lao, J. M. Herbert, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3241-3248; c) L. D. Jacobson, R. M. Richard, K. U. Lao, J. M. Herbert, *Annu. Rep. Comput. Chem.* **2013**, *9*, 25-56; d) K. U. Lao, J. M. Herbert, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 235-252.
- [228] a) A. J. Misquitta, K. Szalewicz, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 301-306; b) K. U. Lao, J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 044108.
- [229] P. Biegger, S. Stolz, S. N. Intorp, Y. Zhang, J. U. Engelhart, F. Rominger, K. I. Hardcastle, U. Lemmer, X. Qian, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 582-589.

- [230] a) W. E. Ford, *J. Photochem.* **1987**, *37*, 189-204; b) W. Wang, J. J. Han, L.-Q. Wang, L.-S. Li, W. J. Shaw, A. D. Q. Li, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 455–458; c) A. D. Q. Li, W. Wang, L.-Q. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4594-4601.
- [231] a) *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Ed. J. R. Lakowicz), Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [232] T. Makowski, R. M. Moustafa, P. Uznanski, W. Zajaczkowski, W. Pisula, A. Tracz, B. R. Kaafarani, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18736-18745.
- [233] J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311-11321.
- [234] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267.
- [235] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260-7314.
- [236] M. Mamada, C. Pérez-Bolívar, D. Kumaki, N. A. Esipenko, S. Tokito, P. Anzenbacher, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11835-11846.
- [237] S. H. Chan, H. K. Lee, Y. M. Wang, N. Y. Fu, X. M. Chen, Z. W. Caid, H. N. C. Wong, *Chem. Commun.* **2005**, 66-68.
- [238] B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A. F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013-7017; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7151-7155.
- [239] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- [240] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181.
- [241] a) Y.-Z. Tan, B. Yang, K. Parvez, A. Narita, S. Osella, D. Beljonne, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2646; b) Q. Zhang, H. Peng, G. Zhang, Q. Lu, J. Chang, Y. Dong, X. Shi, J. Wie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5057-5064.
- [242] F. S. Raad, A. O. El-Ballouli, R. M. Moustafa, M. H. Al-Sayah, B. R. Kaafarani, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2944-2952.
- [243] D. P. Kudav, S. P. Samant, B. D. Hosangadi, *Syn. Commun.* **1987**, *17*, 1185-1187.
- [244] V. A. Samsonov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 2510-2512.

- [245] B. D. Steinberg, L. T. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5400-5402; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5504-5507.
- [246] A. Mateo-Alonso, C. Ehli, K. H. Chen, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12669-12673.
- [247] a) J. Lauer, *Gezielte Synthese eines Iptycenderivats als molekularer Baustein für Schiff'sche Base Kondensationsreaktionen*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**; b) J. Lauer, *Synthesis of Iptycene Precursors – Leading to a Cycloiptycene*. Forschungsbericht, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- [248] H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641-1654.
- [249] P.-F. Li, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9250-9259.
- [250] D. Reinhard, L. Schöttner, V. Brosius, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *15*, 3274-3285.
- [251] T.-S. Zhu, J.-P. Chen, M.-H. Xu, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 865-869.
- [252] A. Endres, M. Schaffroth, F. Paulus, H. Reiss, H. Wadepohl, F. Rominger, R. Krämer, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1792-1795.
- [253] *Organikum*, 22 ed. (Ed.: K. Schwetlick), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [254] N. Proust, J. C. Gallucci, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2897-2900.
- [255] G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1170-1176.
- [256] a) V. R. Skvarchenko, V. K. Shalaev, E. V. Getmanova, *Zh. Org. Khim.* **1975**, *11*, 1938-1941; b) C. E. L. Petersen, A. Berg, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 375-377; c) V. K. Shalaev, E. V. Getmanova, V. R. Skvarchenko, *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 191-197; d) V. R. Skvarchenko, V. K. Shalaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Engl. Trans.)* **1974**, *216*, 307.
- [257] T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2505-2511.
- [258] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J. M. Guerrero, K. F. Kelly, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4854-4864.
- [259] K. Wallenfels, W. Draber, *Liebigs Ann.* **1963**, *667*, 55-71.

## III Anhang

### 1 NMR-Spektren der neuen Verbindungen



**Figure 1.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **101**.

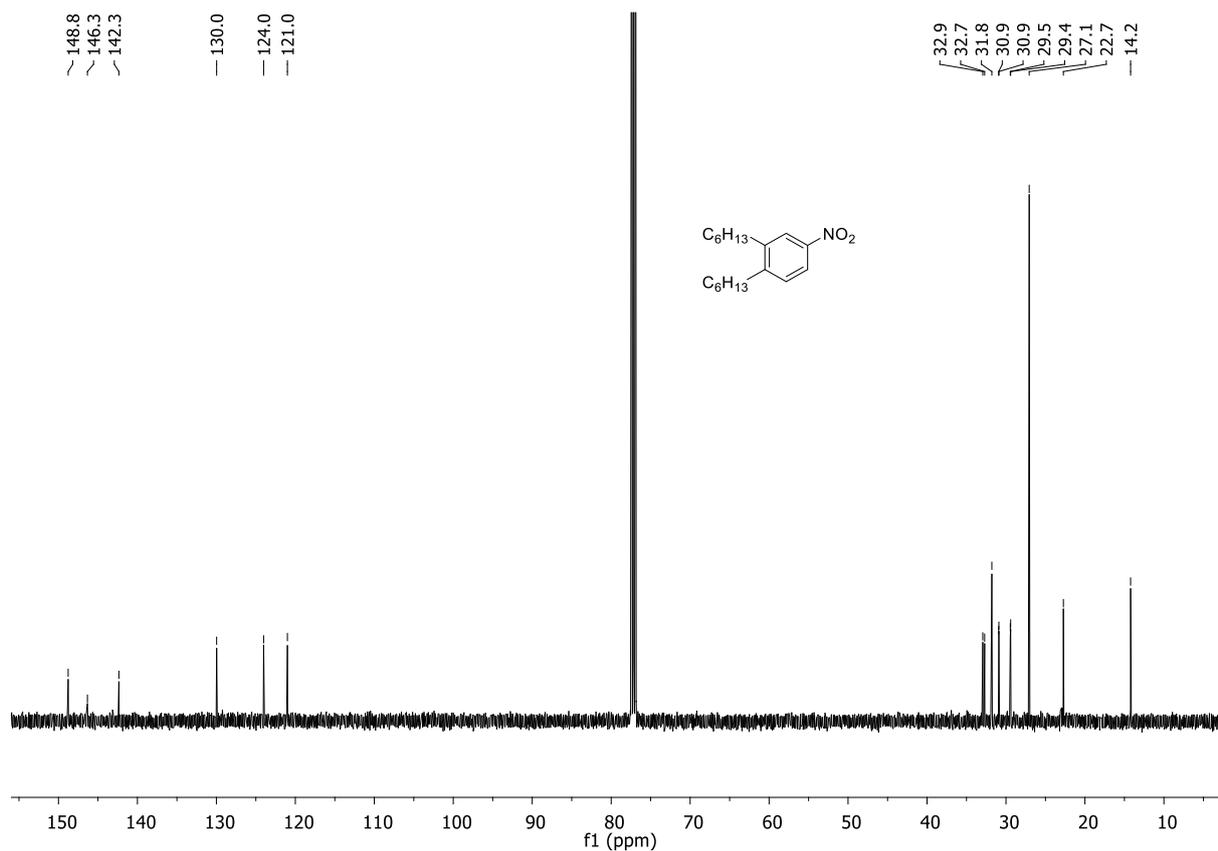


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 101.

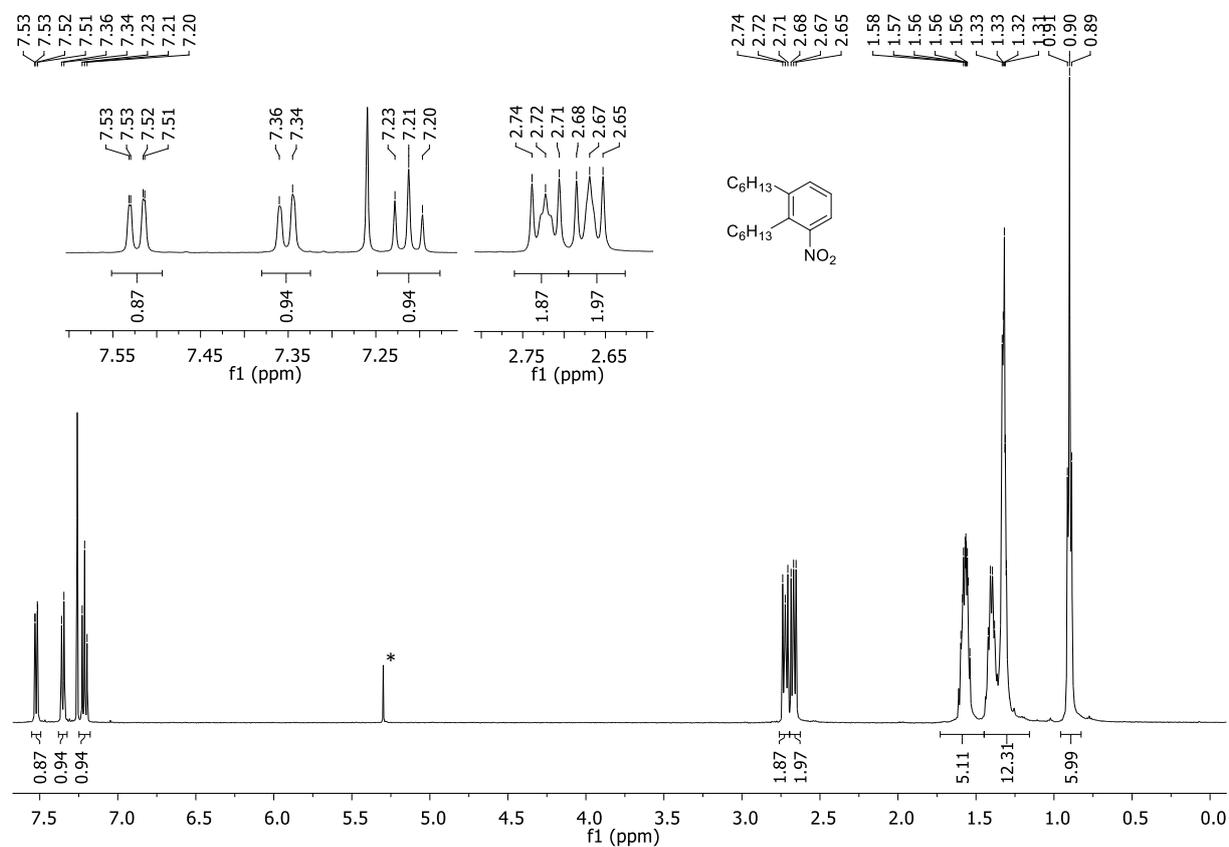


Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 102.

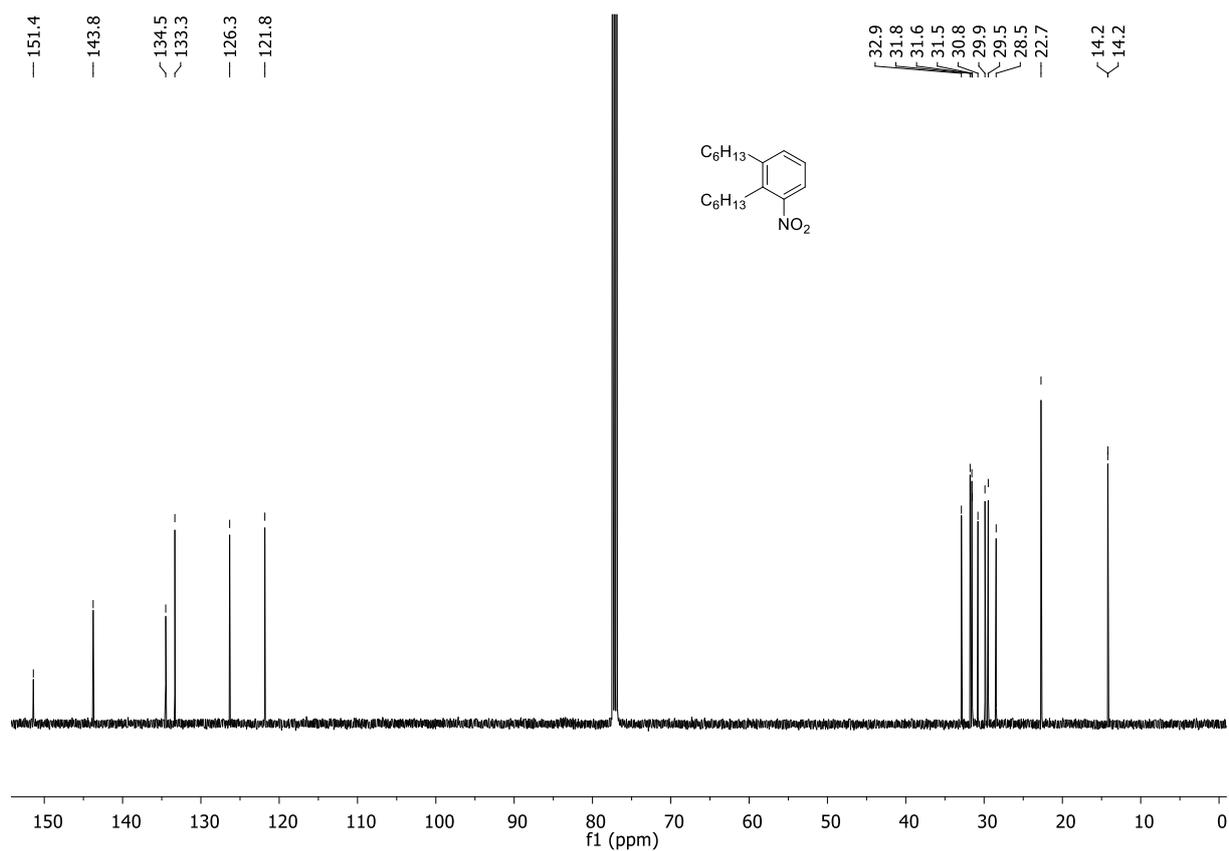


Figure 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **102**.

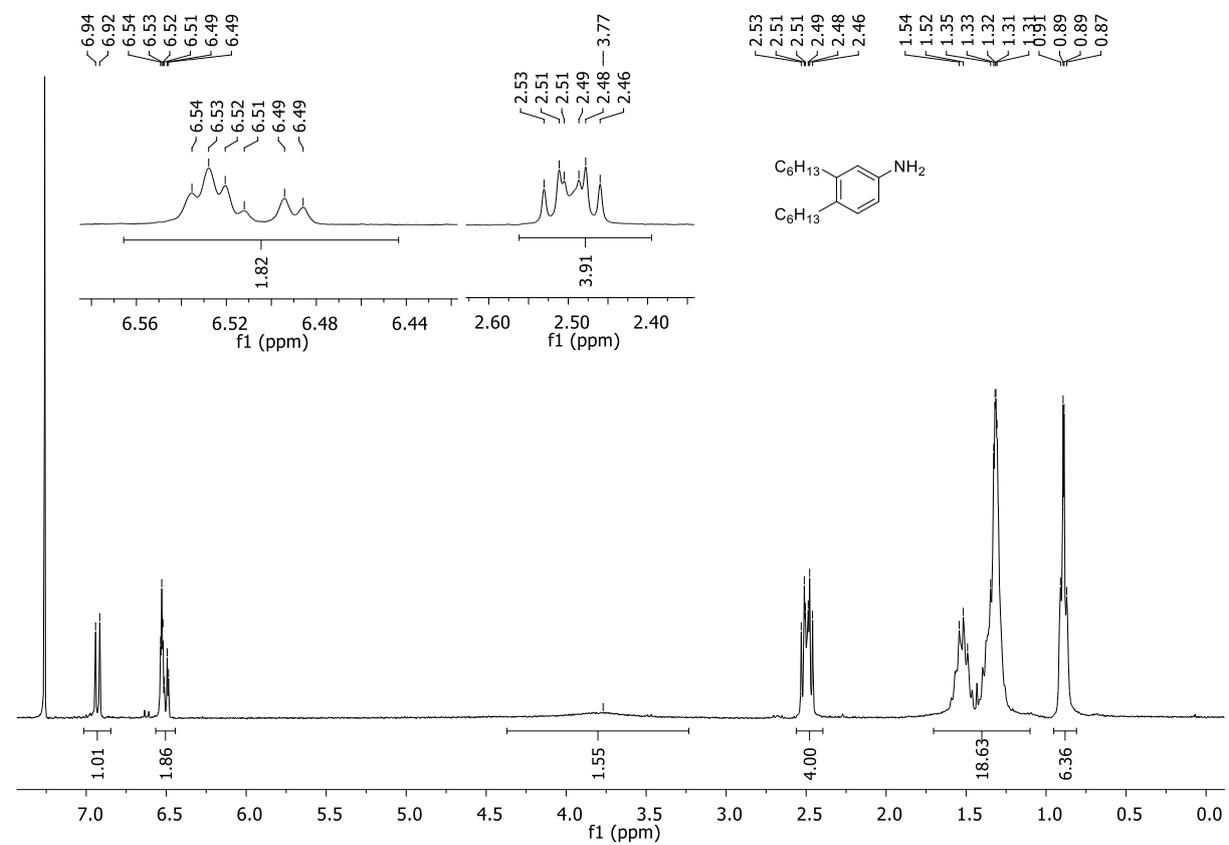
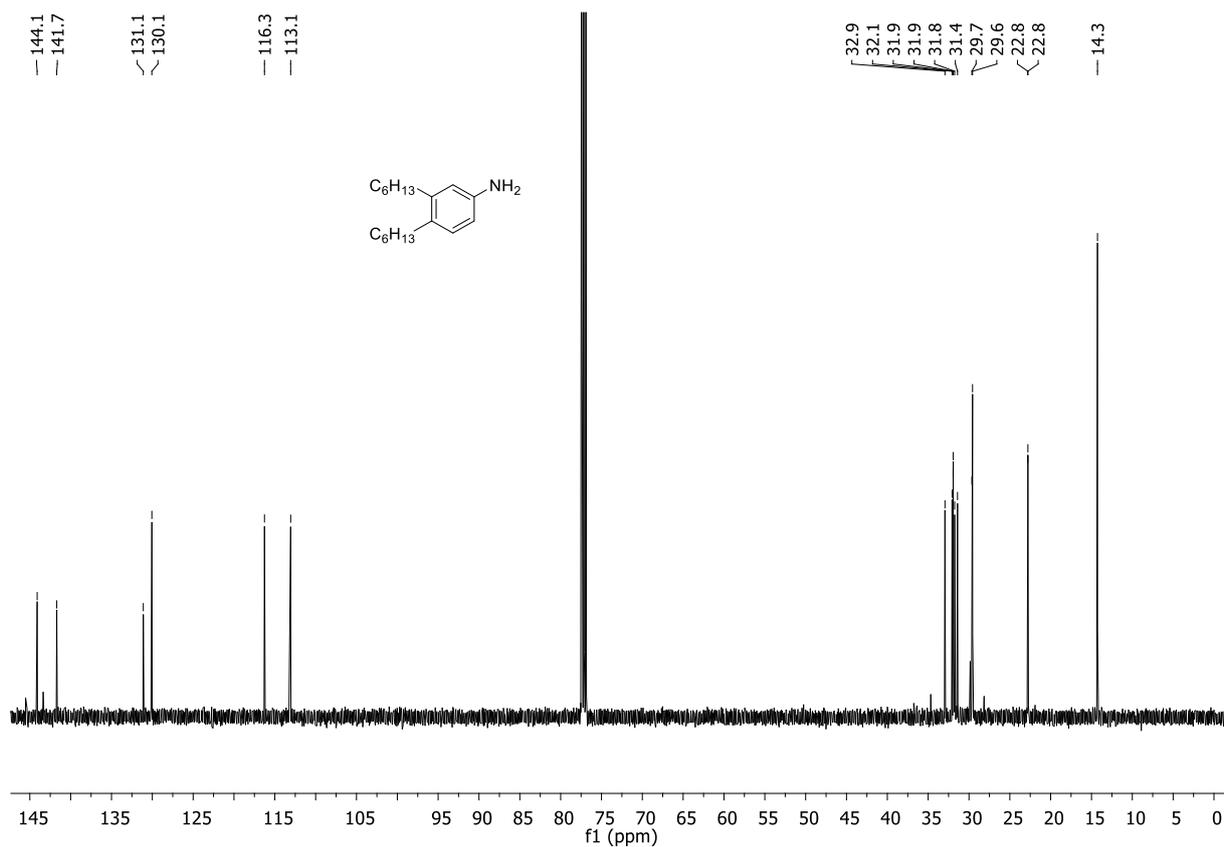
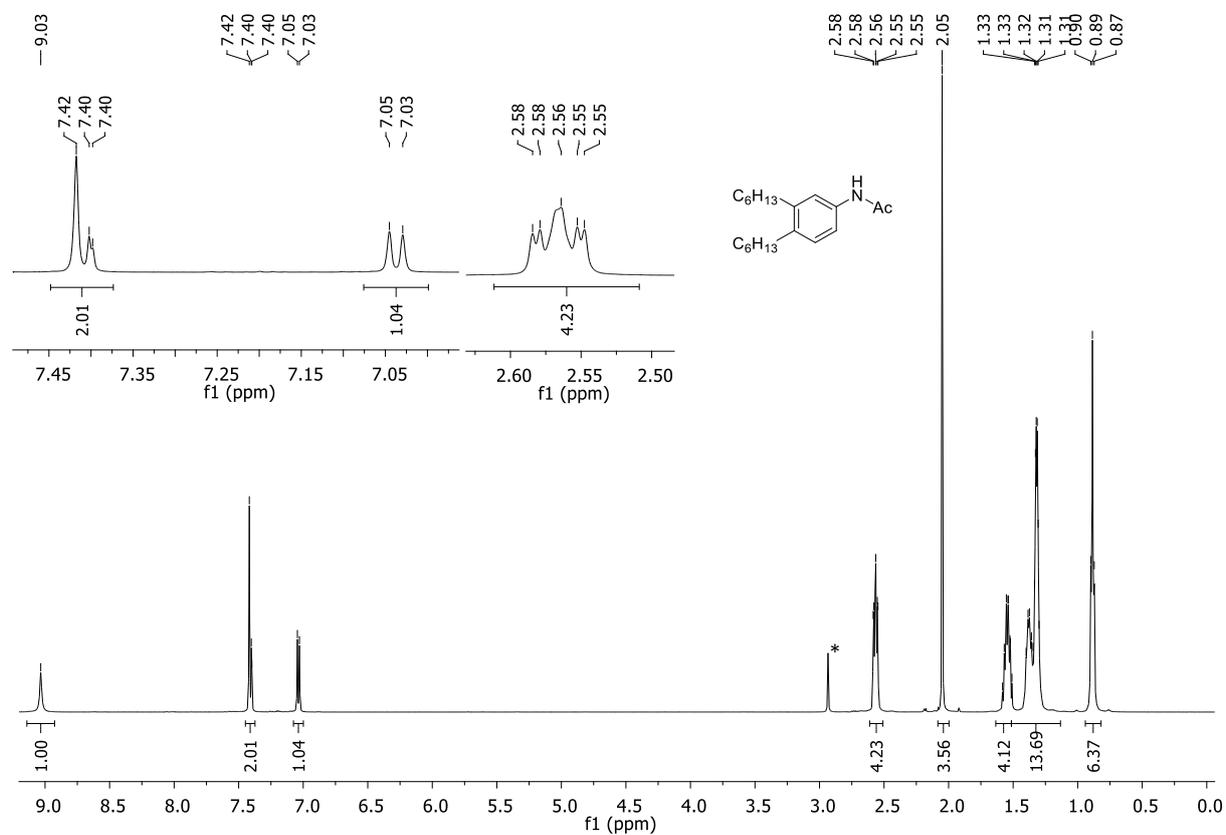


Figure 5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **103**.



**Figure 6.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **103**.



**Figure 7.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz, acetone- $d_6$ ) of **105**.

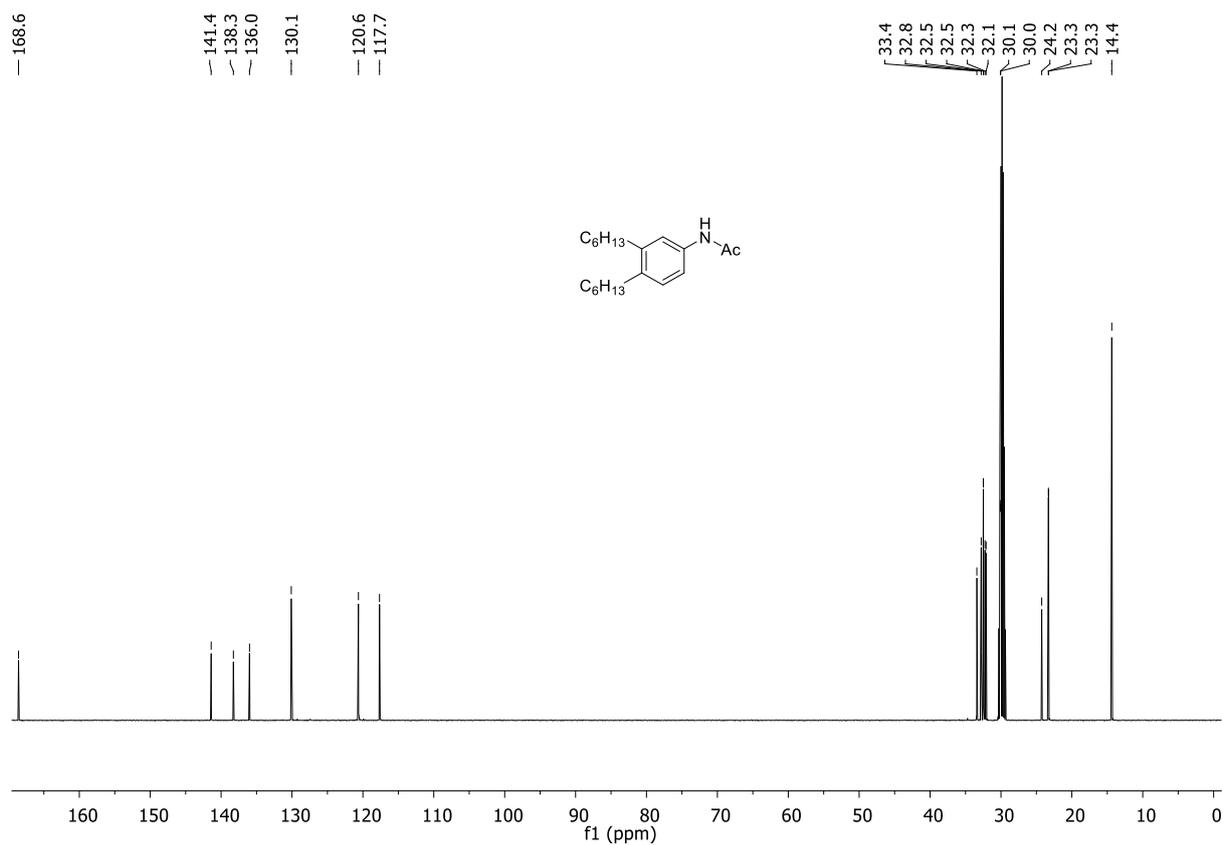


Figure 8.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz, acetone- $d_6$ ) of **105**.

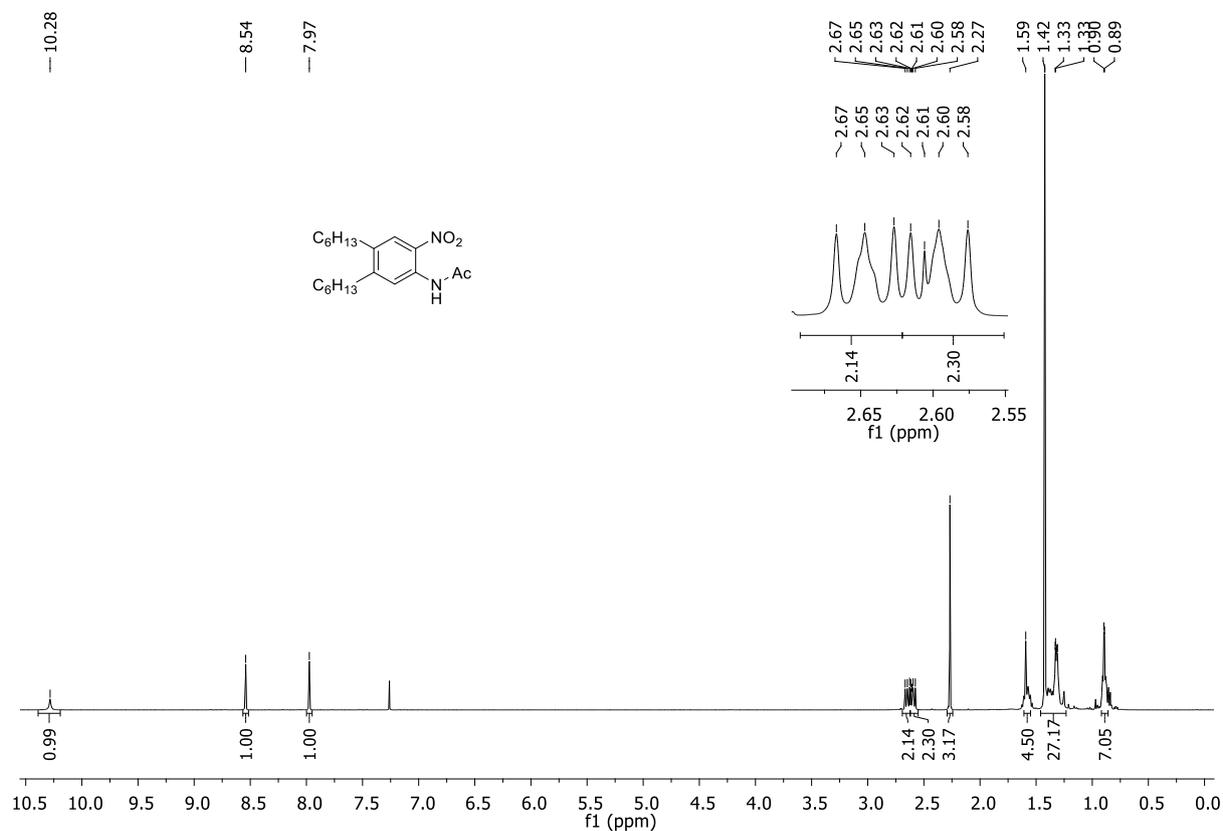


Figure 9.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **107**.

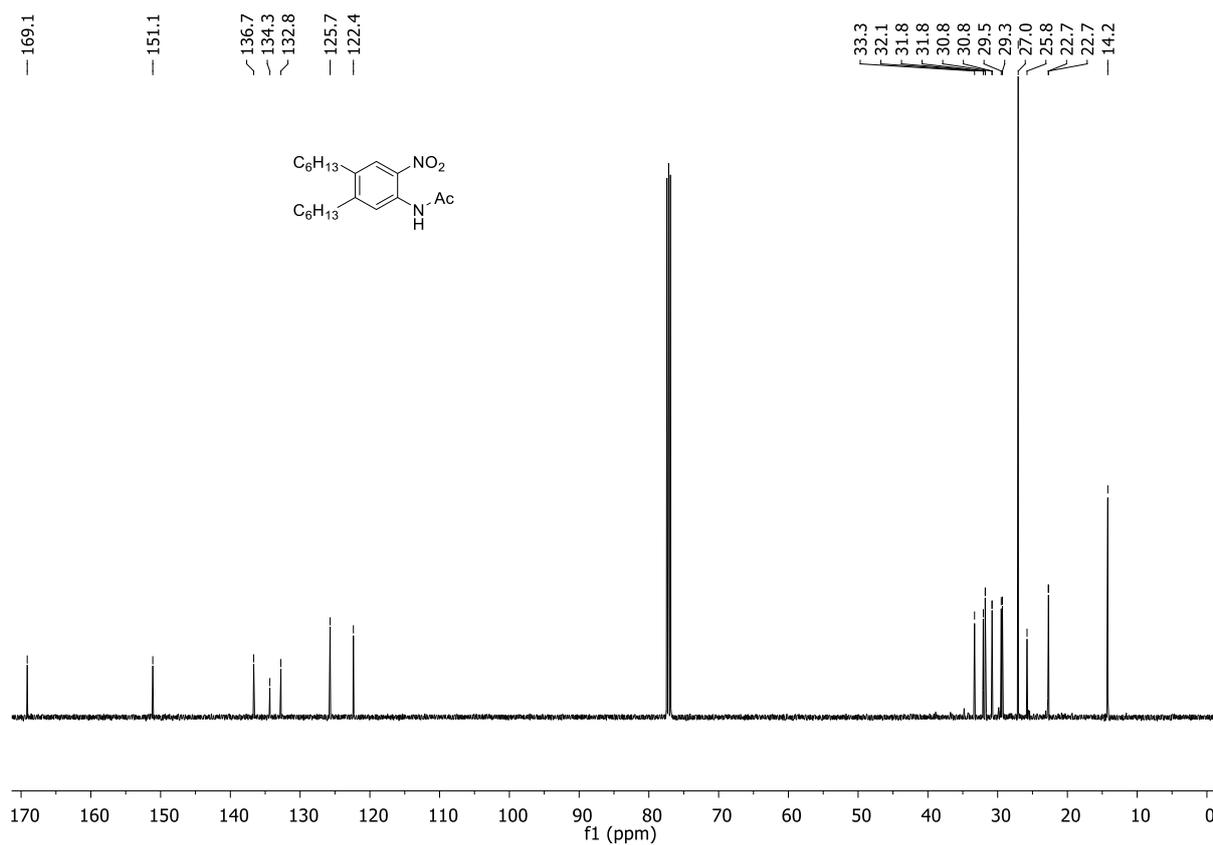


Figure 10.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **107**.

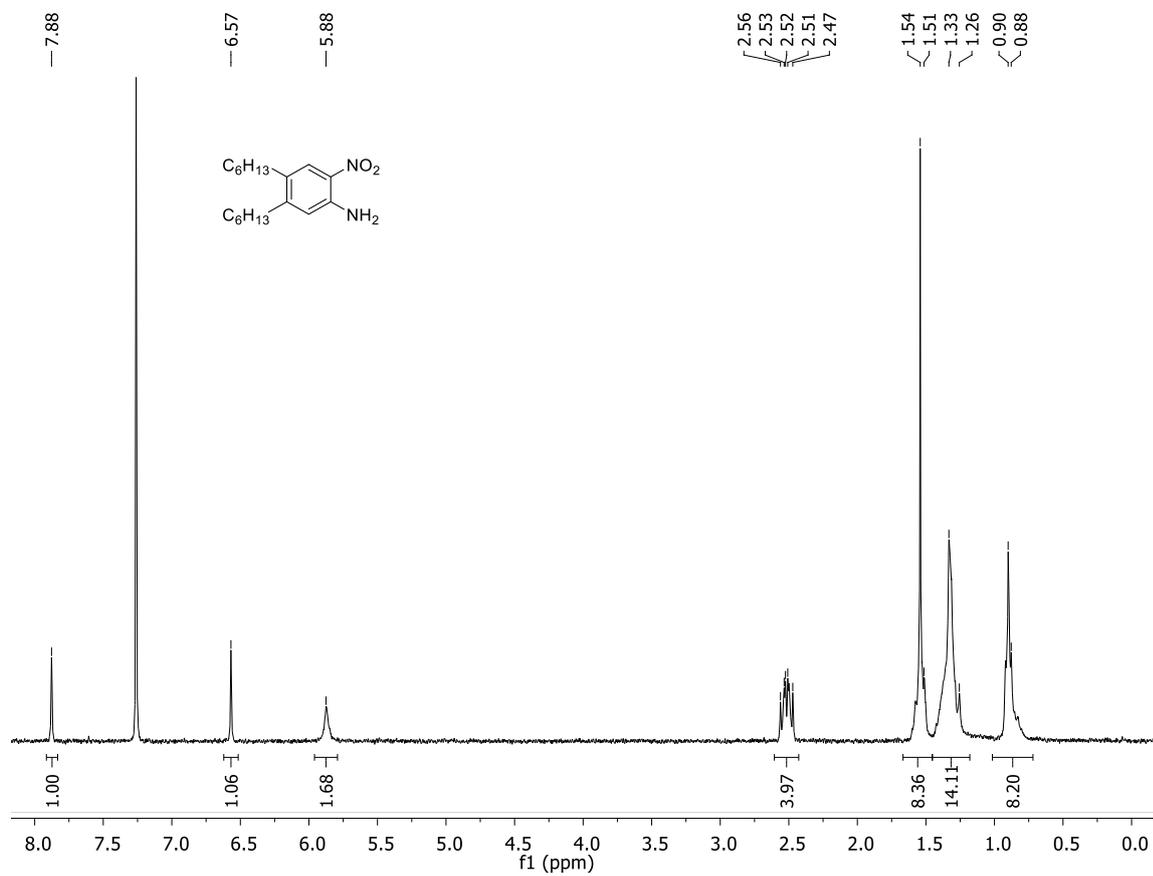


Figure 11.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **109**.

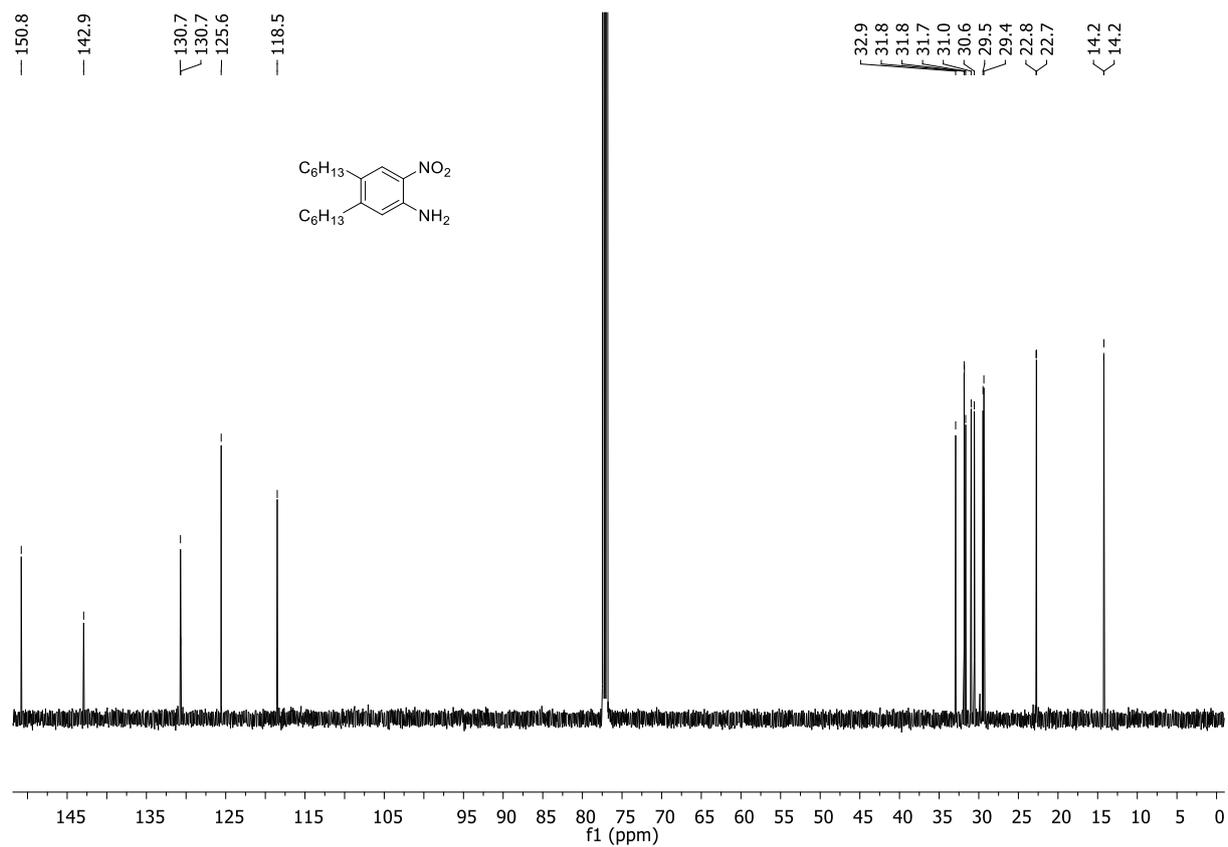


Figure 12.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 109.

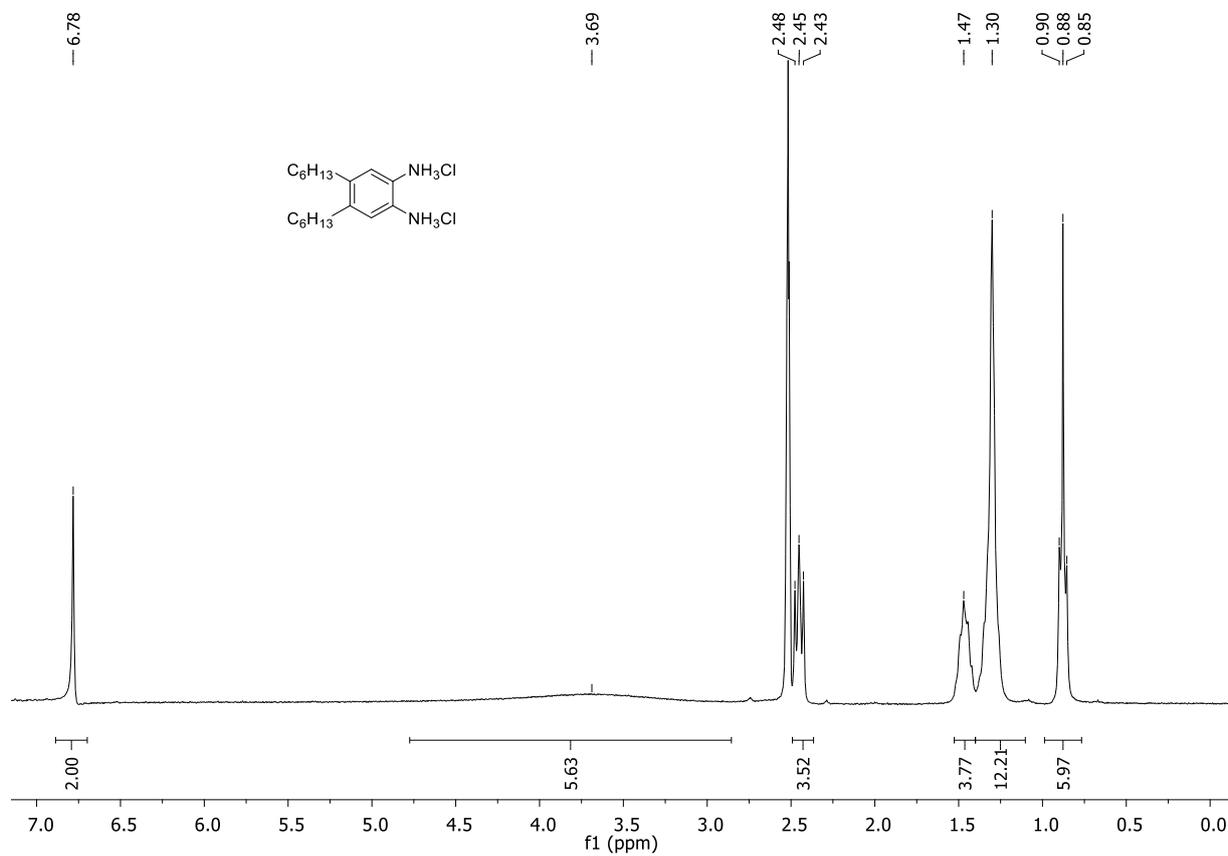


Figure 13.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) of 111.

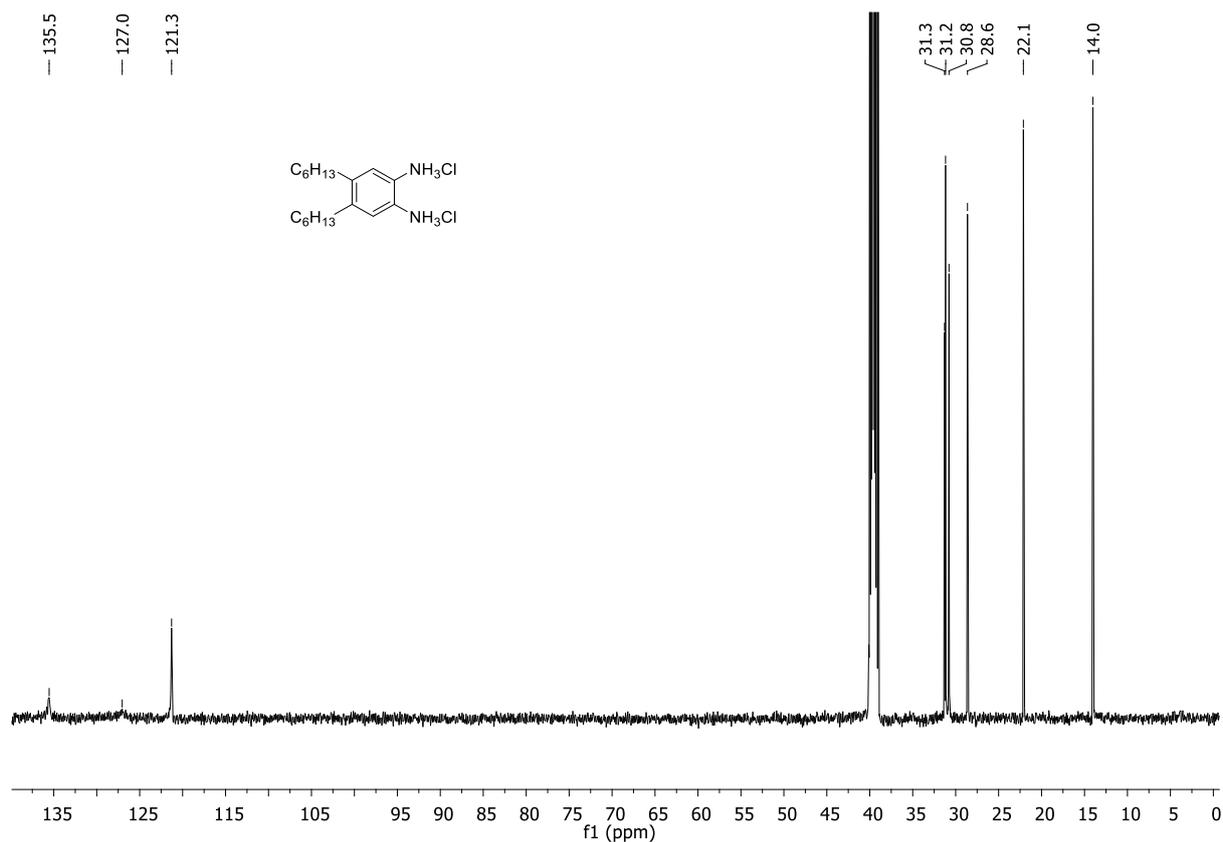


Figure 14.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 111.

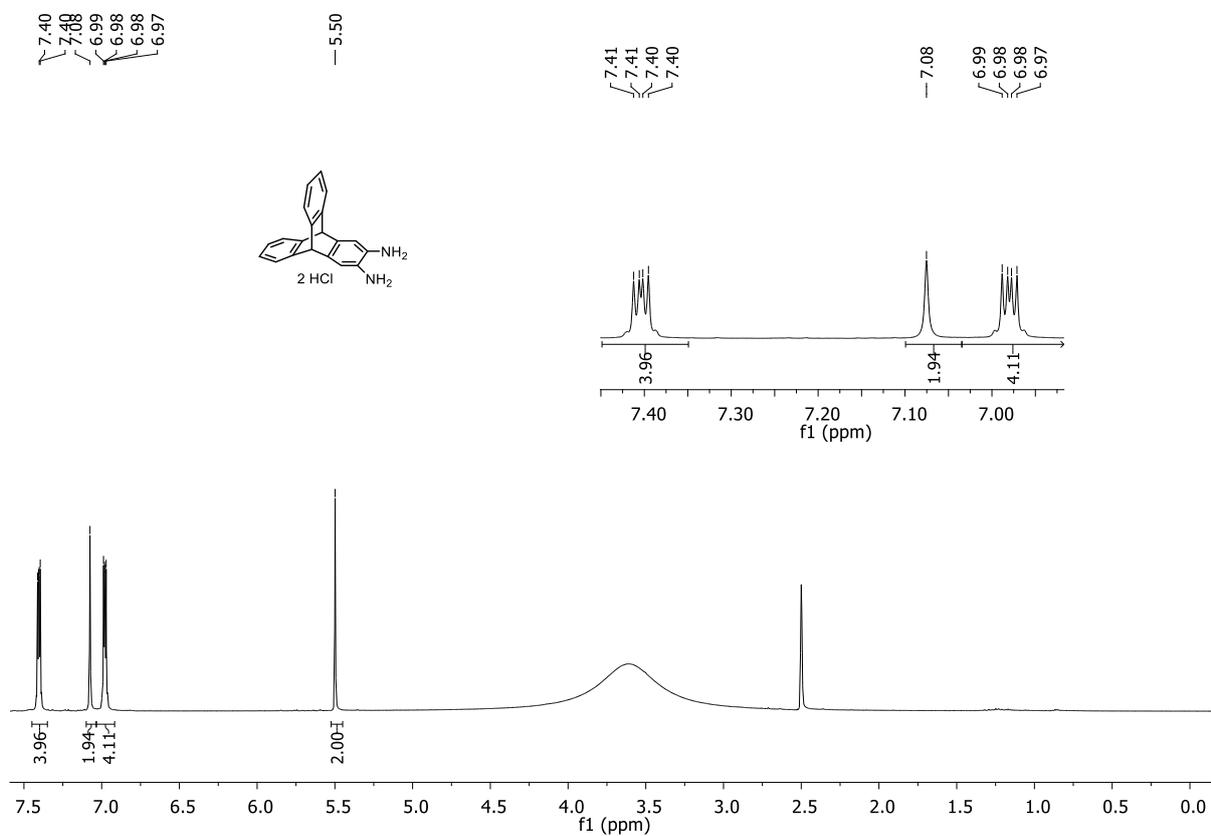


Figure 15.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (401 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 110.

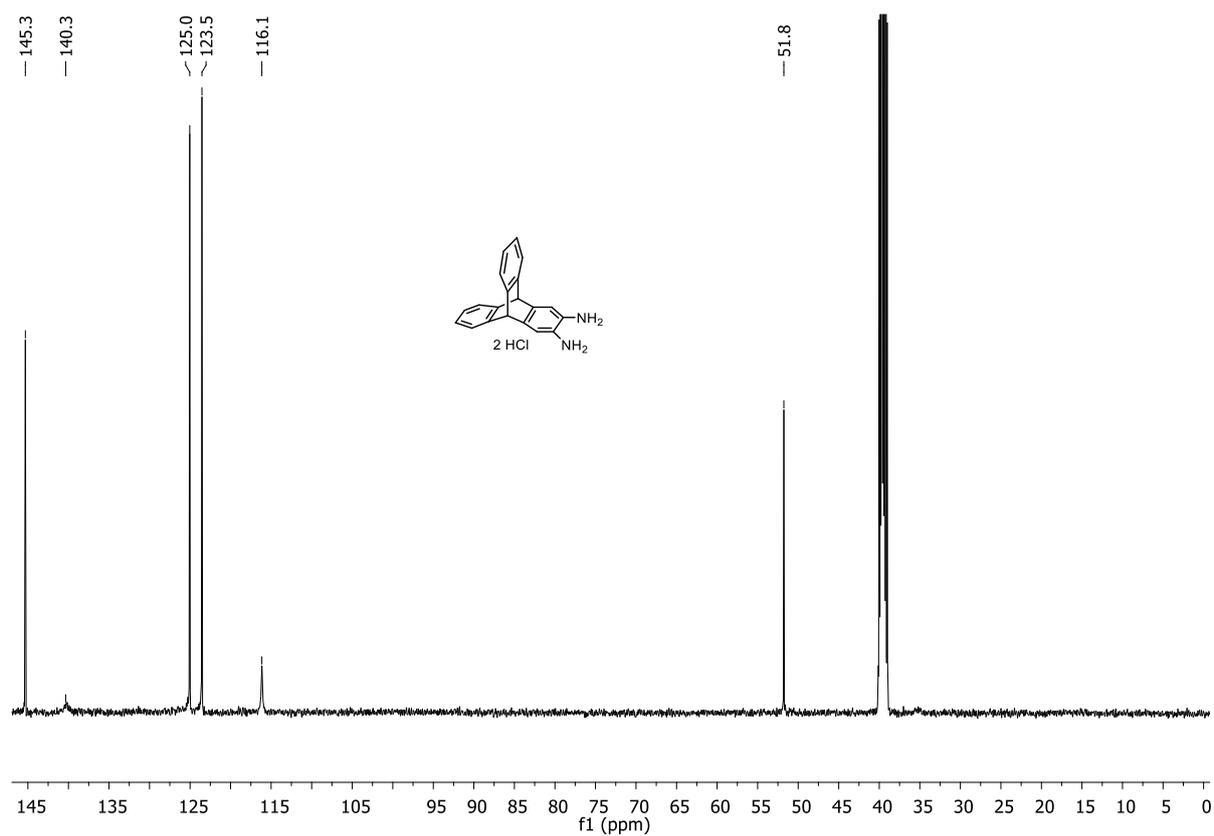


Figure 16.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of **110**.

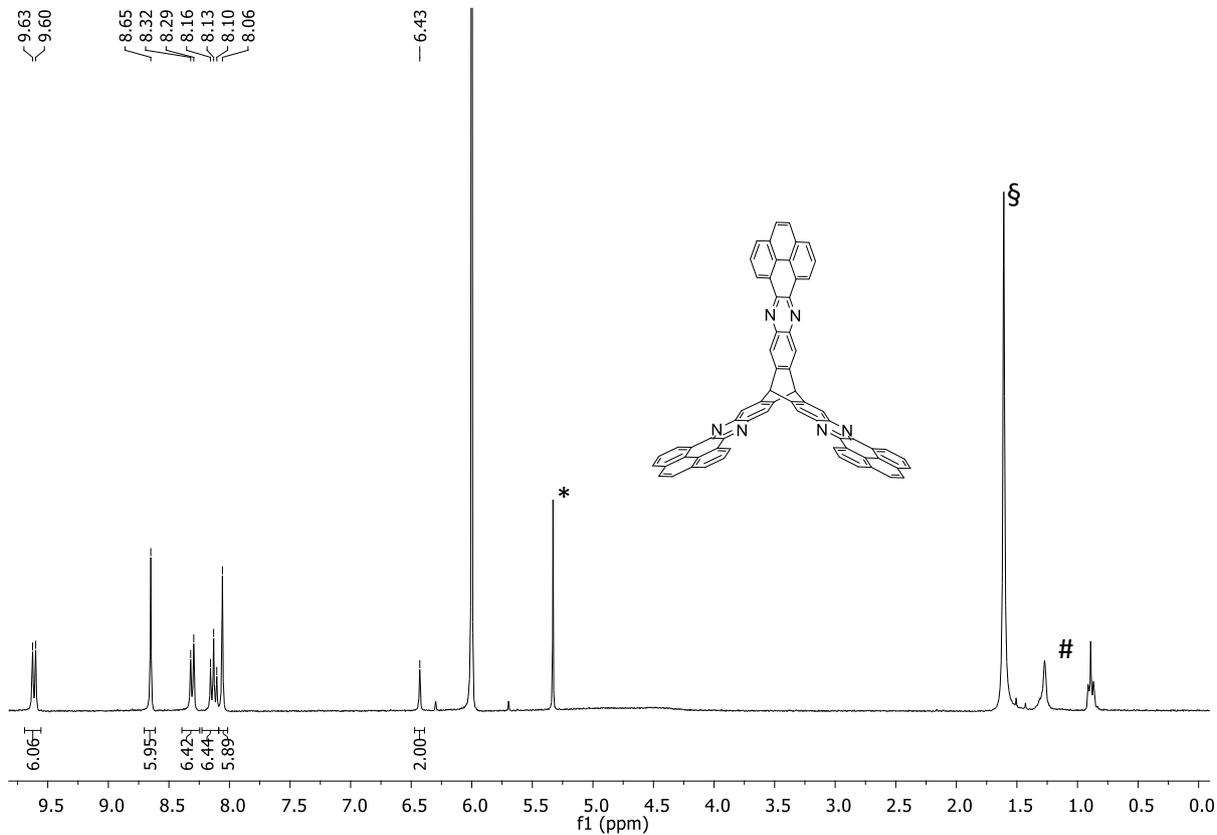


Figure 17.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) of **73**. Residual solvent signals \*: DCM, §:  $\text{H}_2\text{O}$ , #: grease.

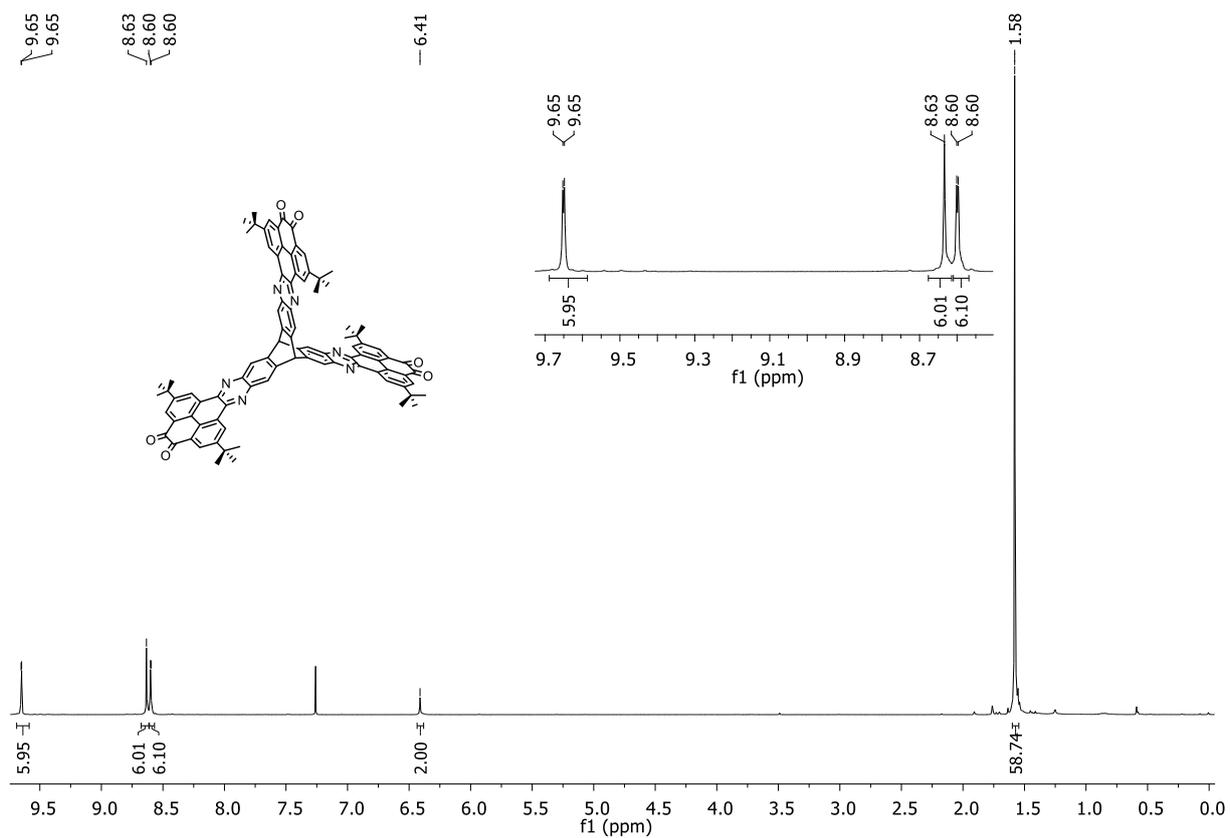


Figure 18. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 114.

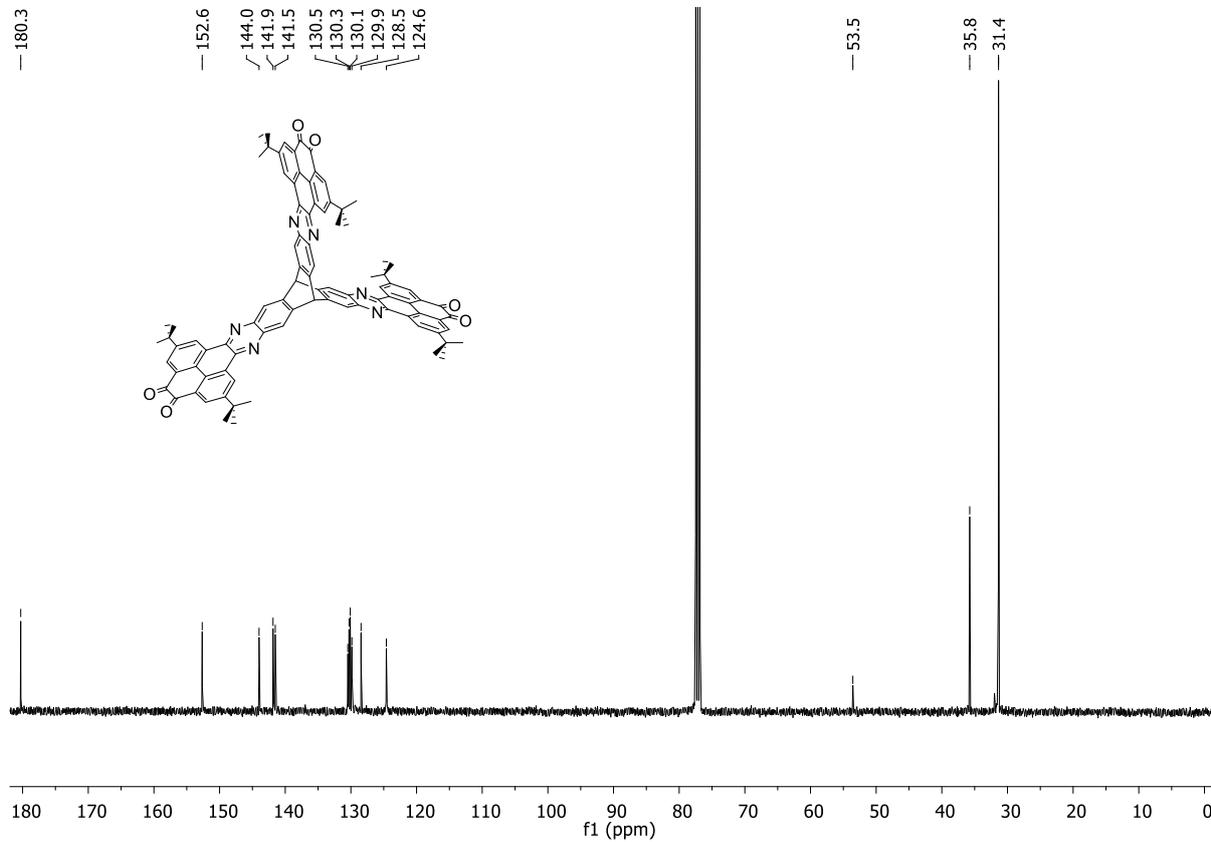
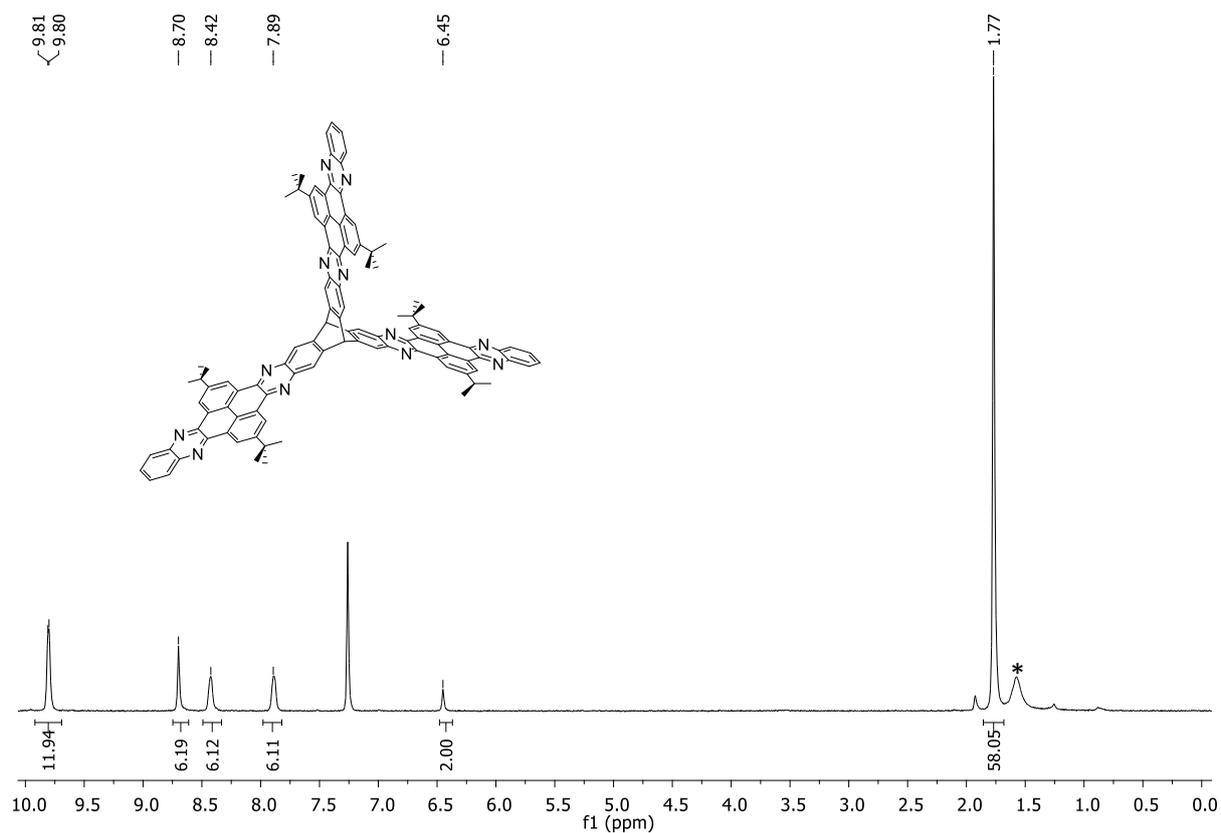
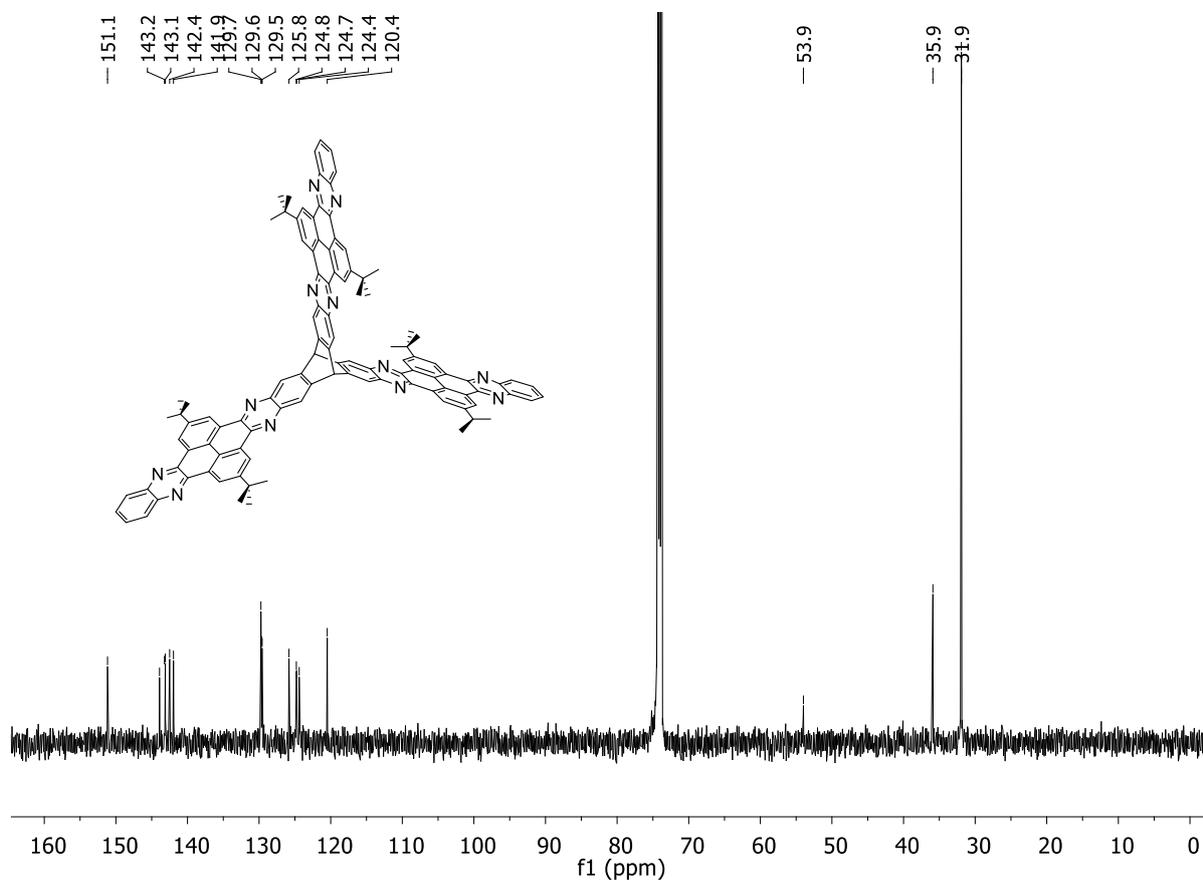


Figure 19. <sup>13</sup>C NMR Spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 114.



**Figure 20.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **122**. The asterisk marks residual  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 21.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 100 °C) of **122**.

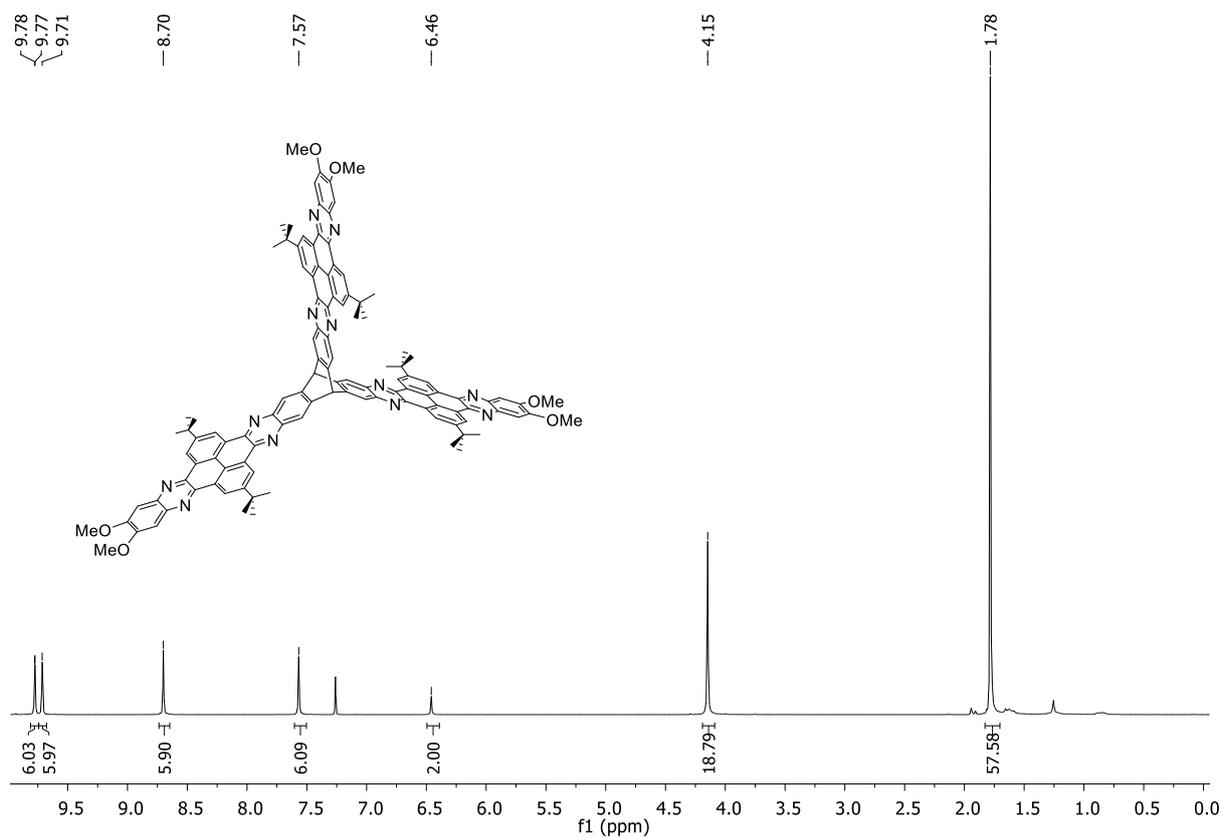


Figure 22.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **123**.

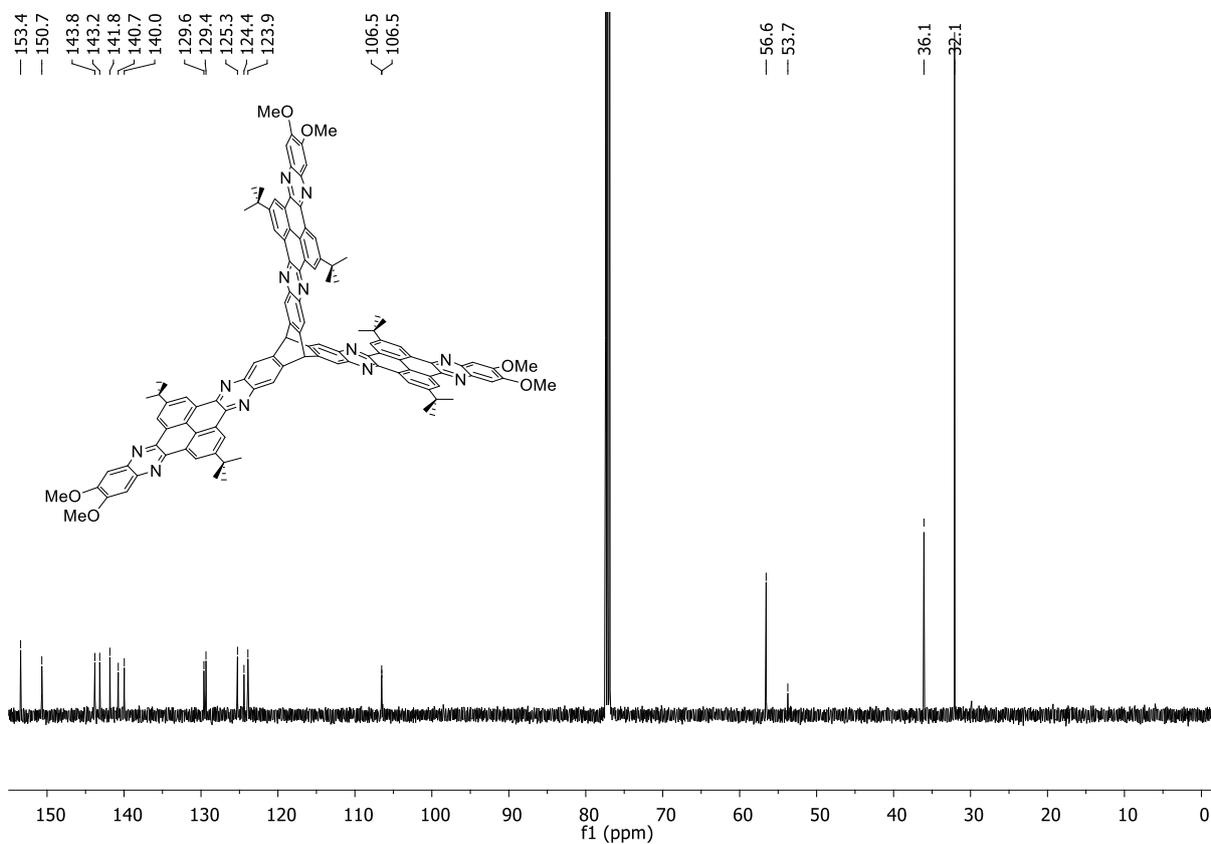
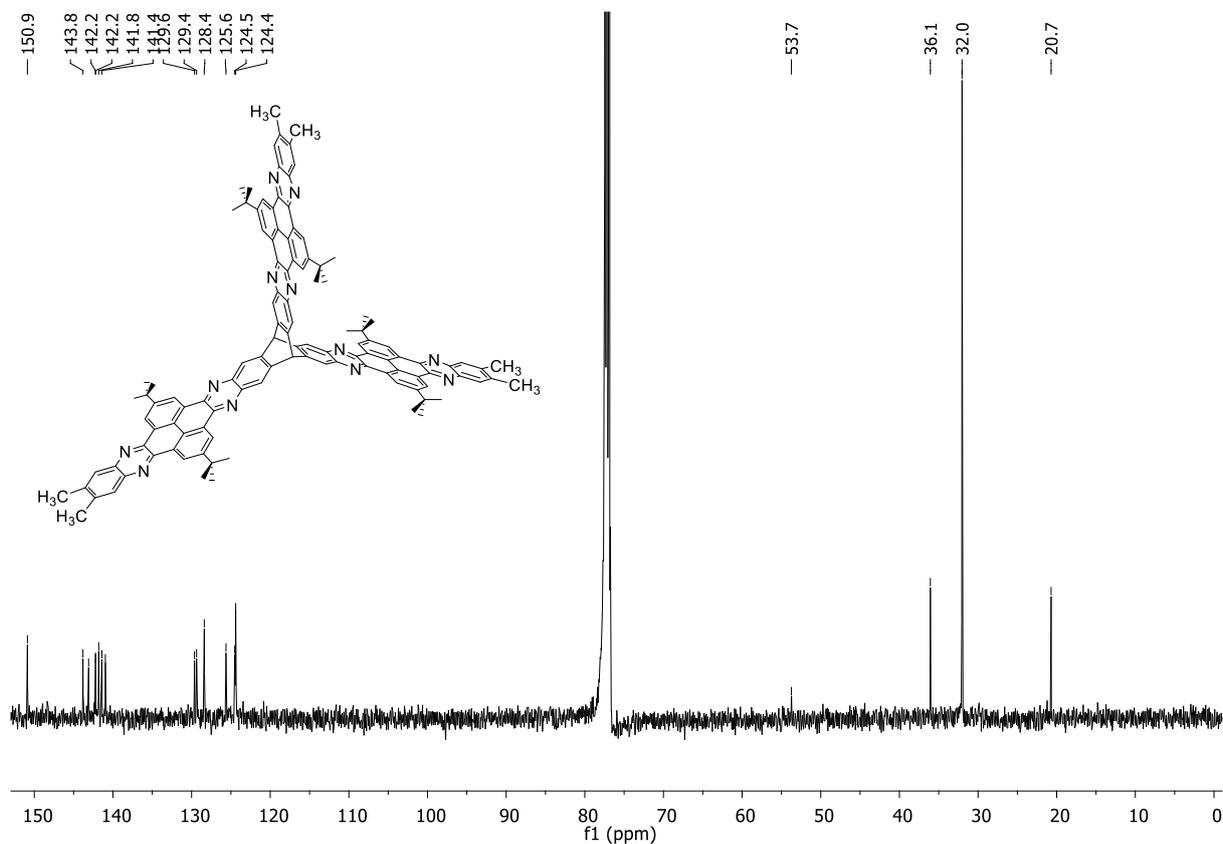
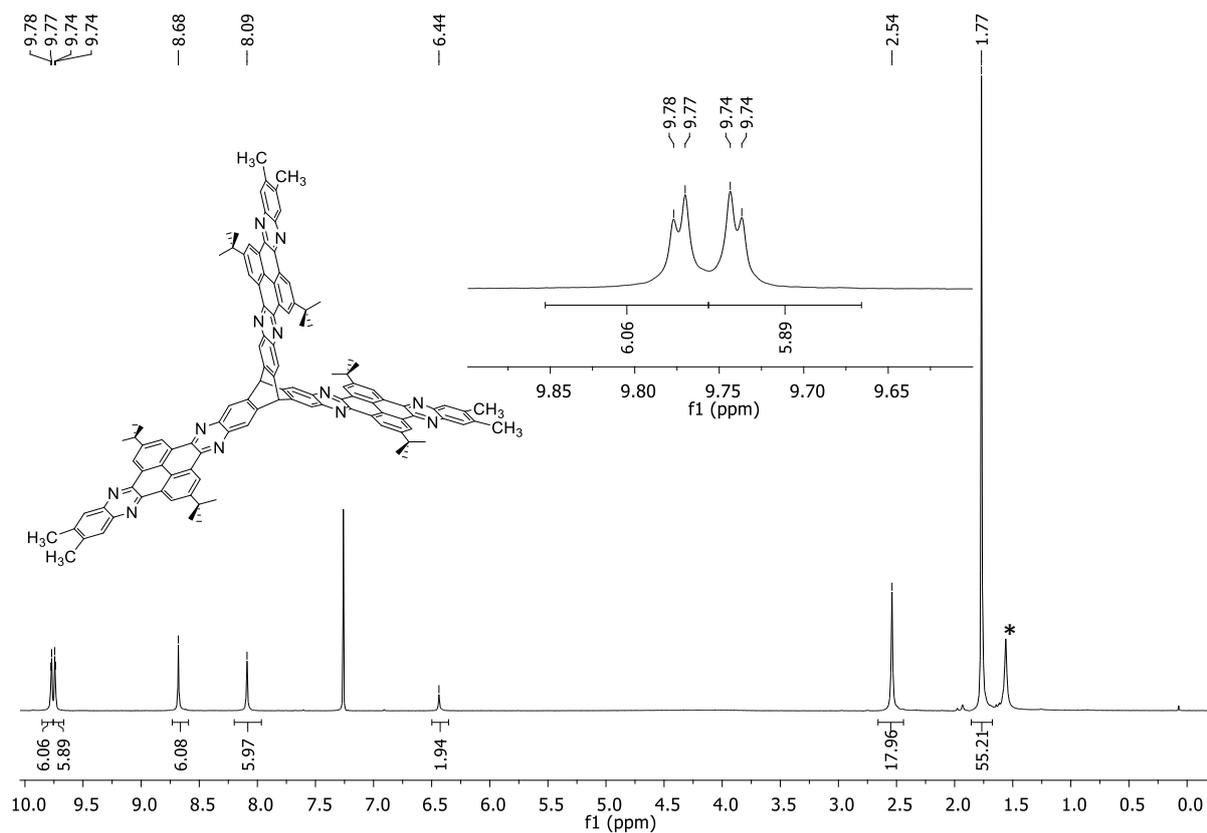


Figure 23.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **123**.



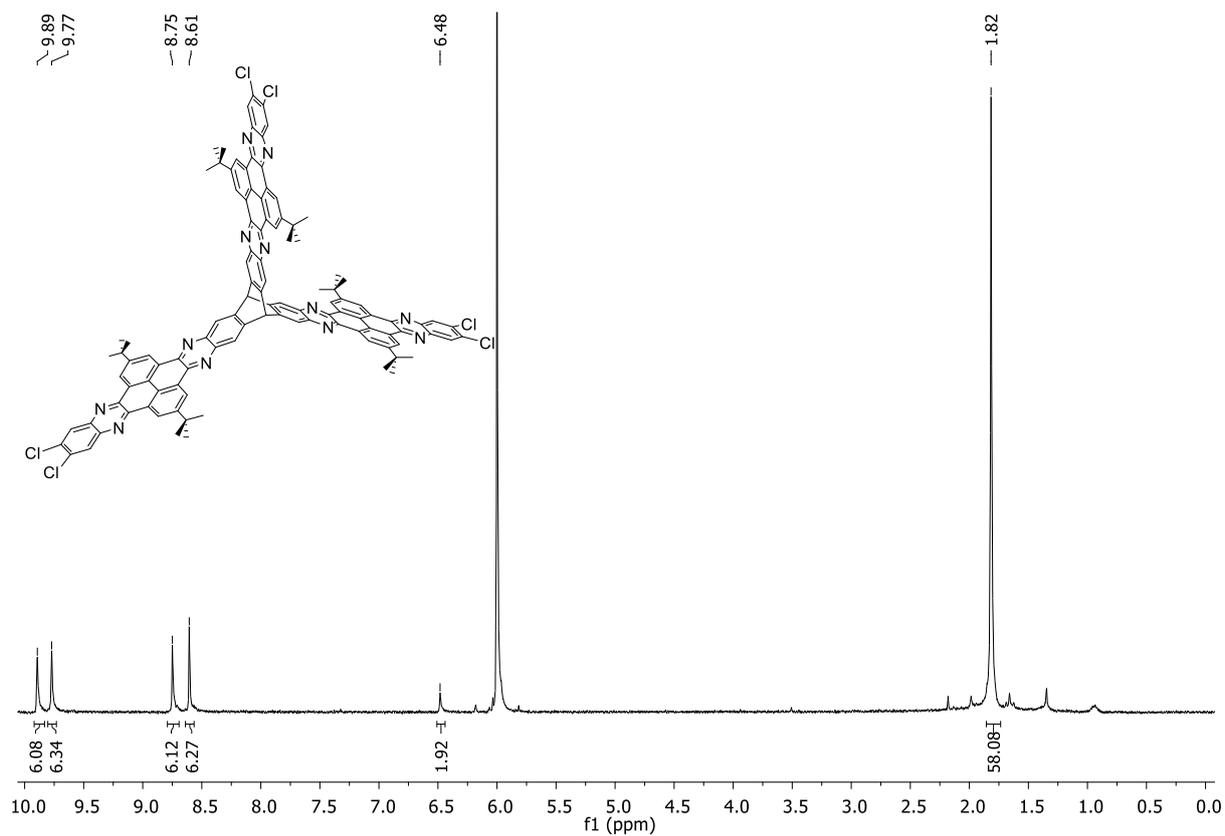


Figure 26. <sup>1</sup>H NMR spectrum (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) of **125**.

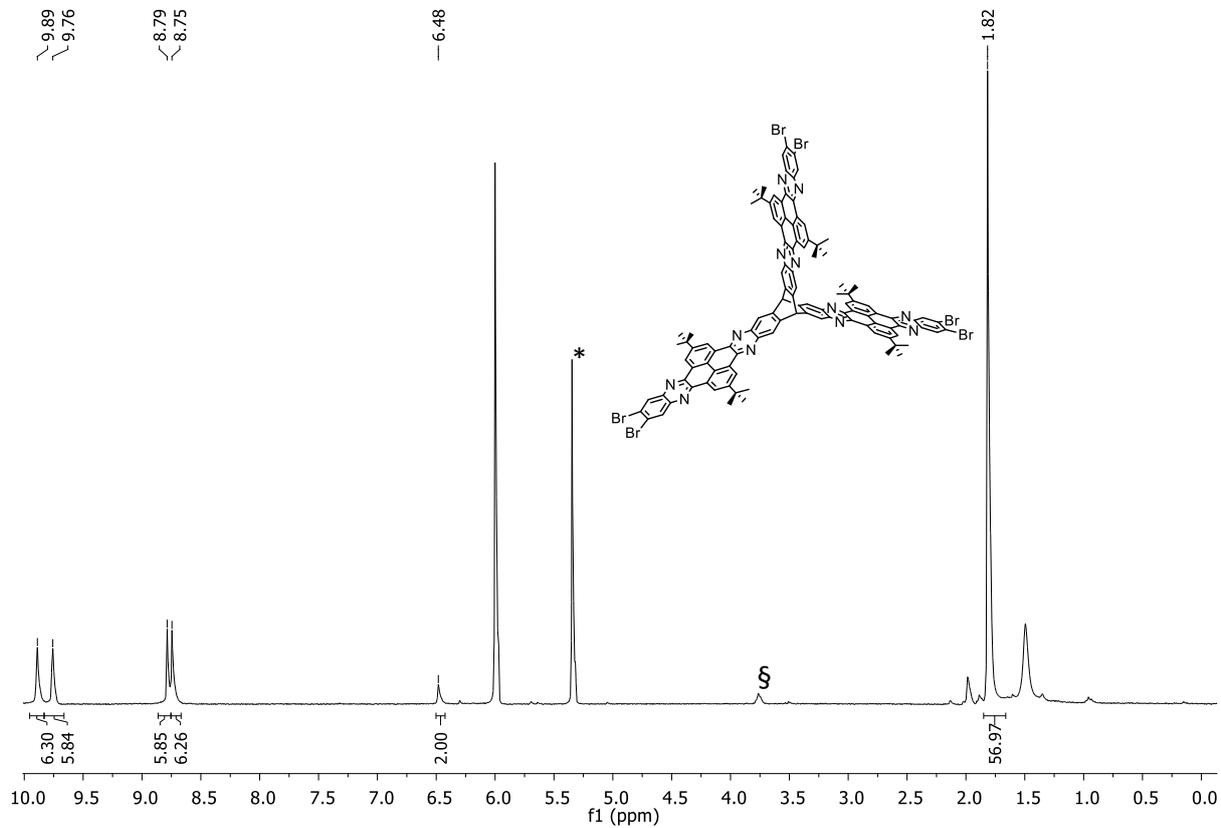


Figure 27. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C) of **126**. Residual solvent signals \*: DCM, §: EtOH.

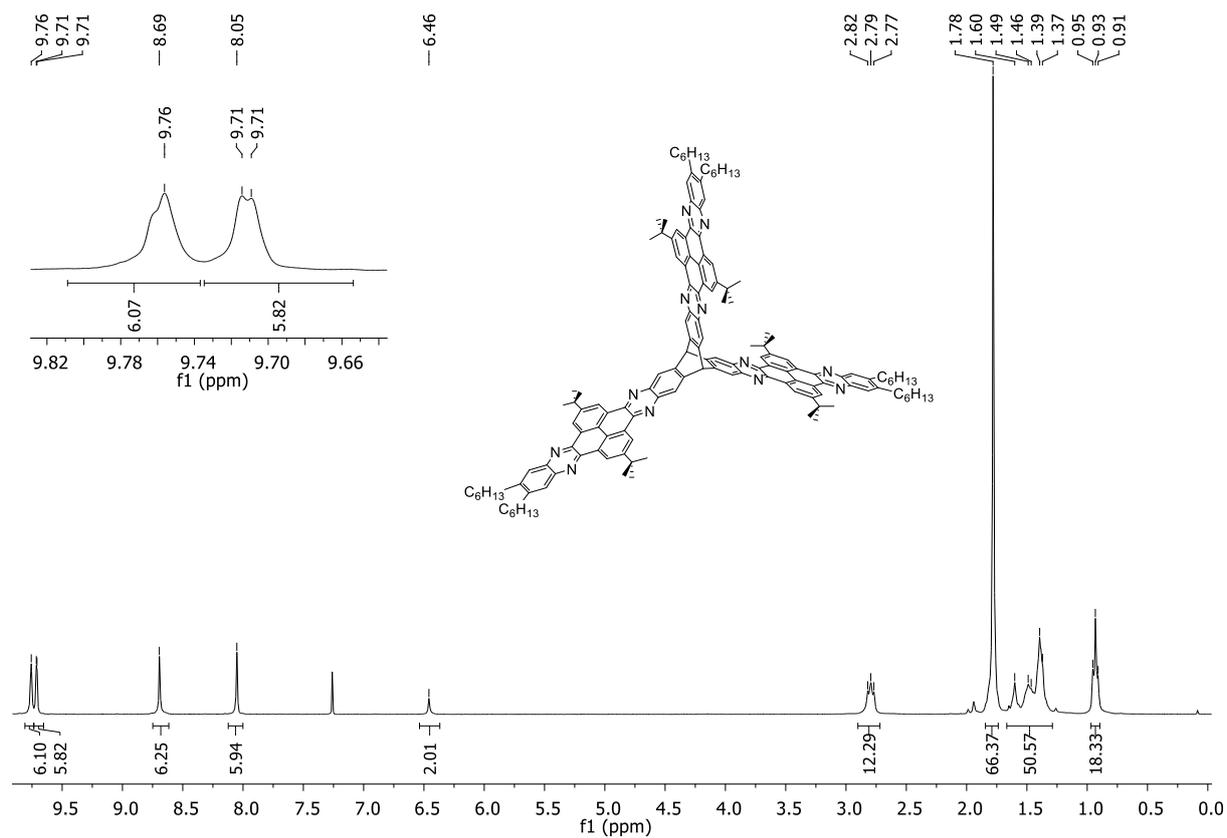


Figure 28. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 127.

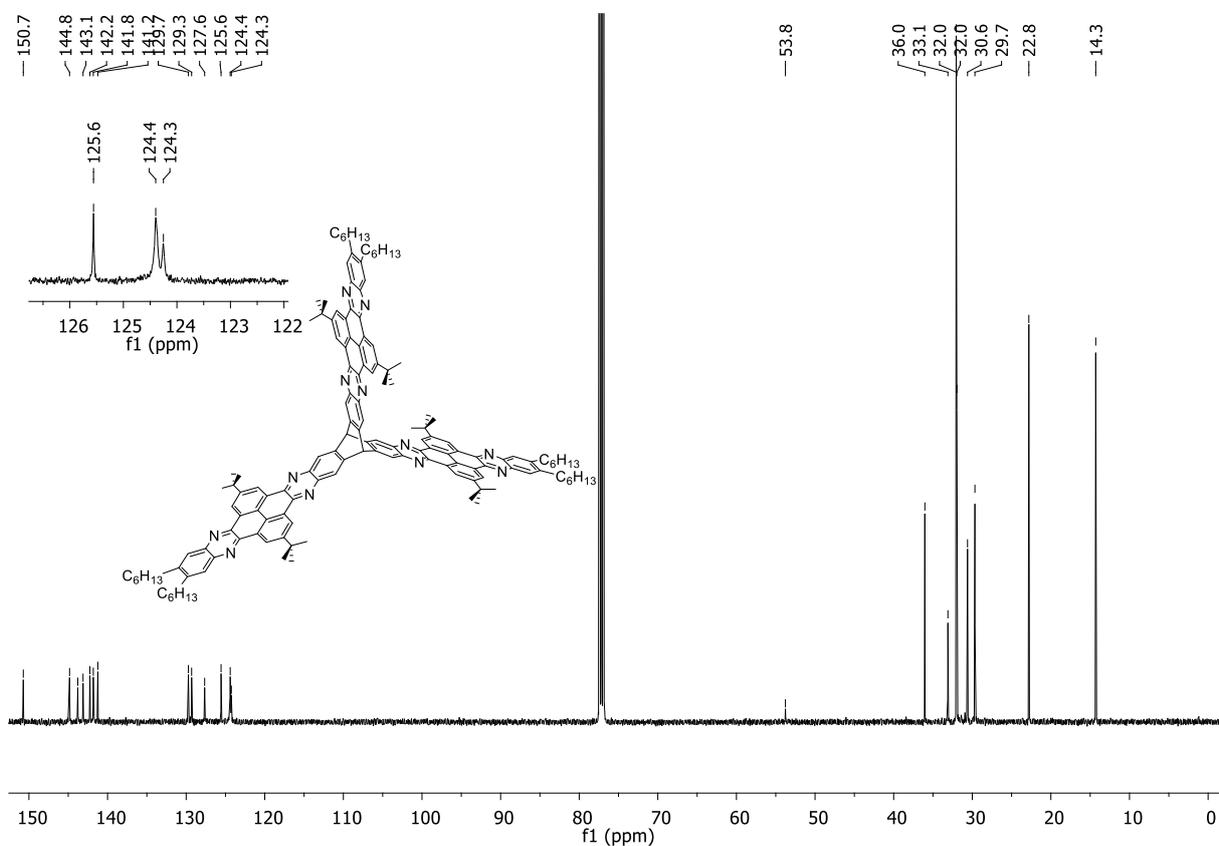
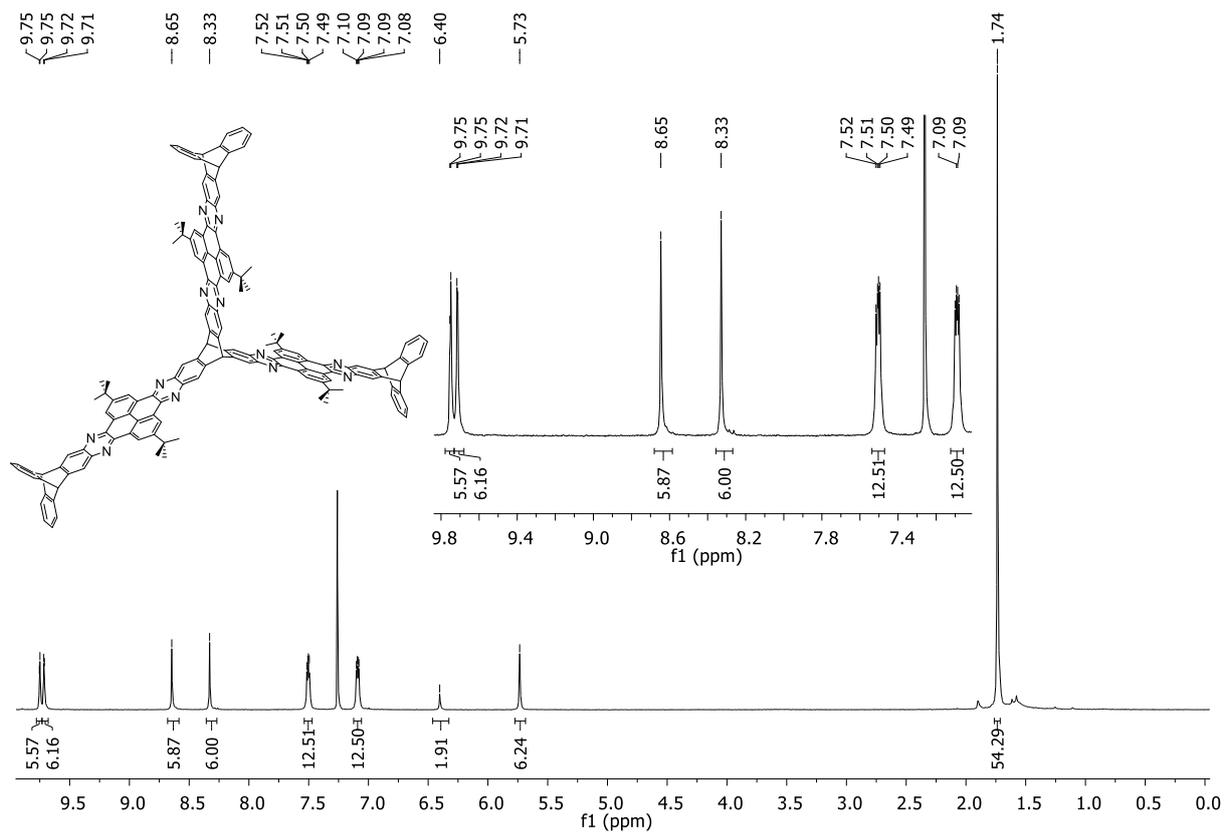
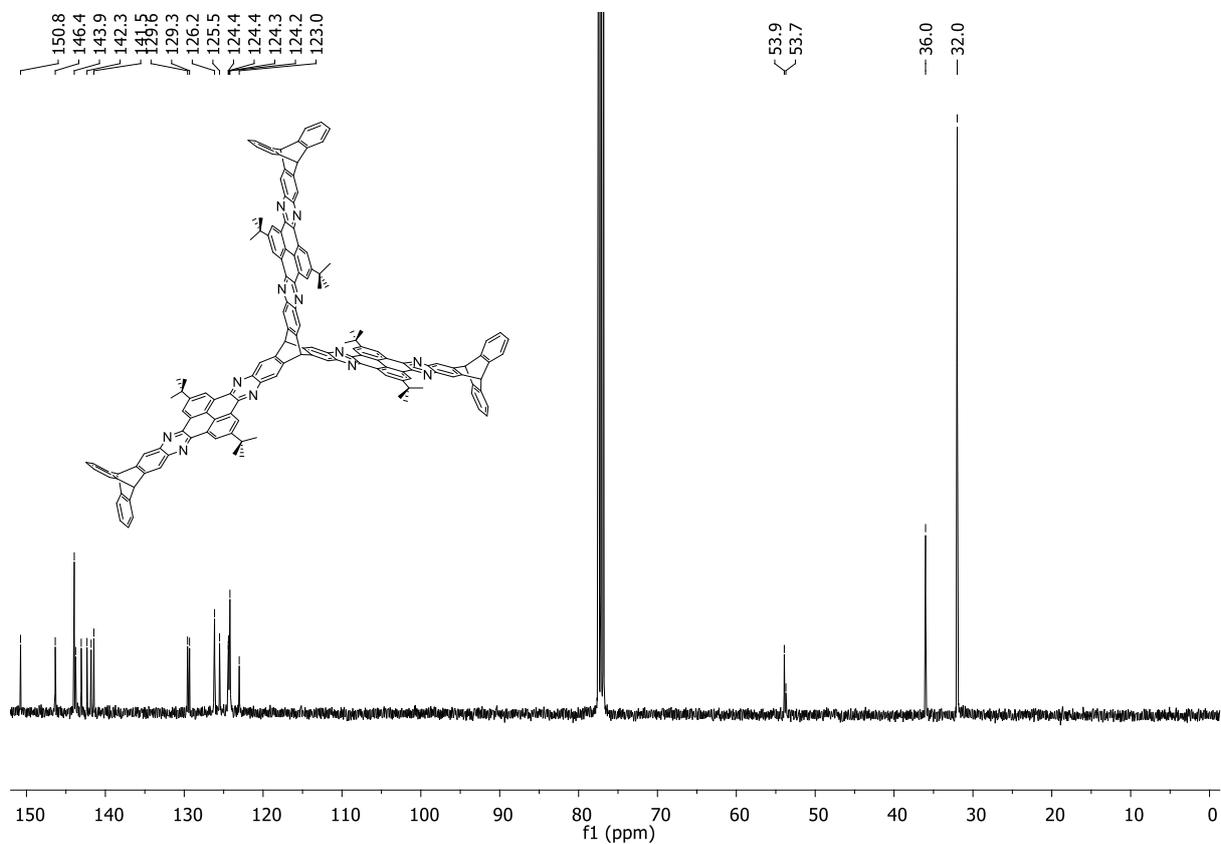


Figure 29. <sup>13</sup>C NMR spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 127.



**Figure 30.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **128**.



**Figure 31.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **128**.

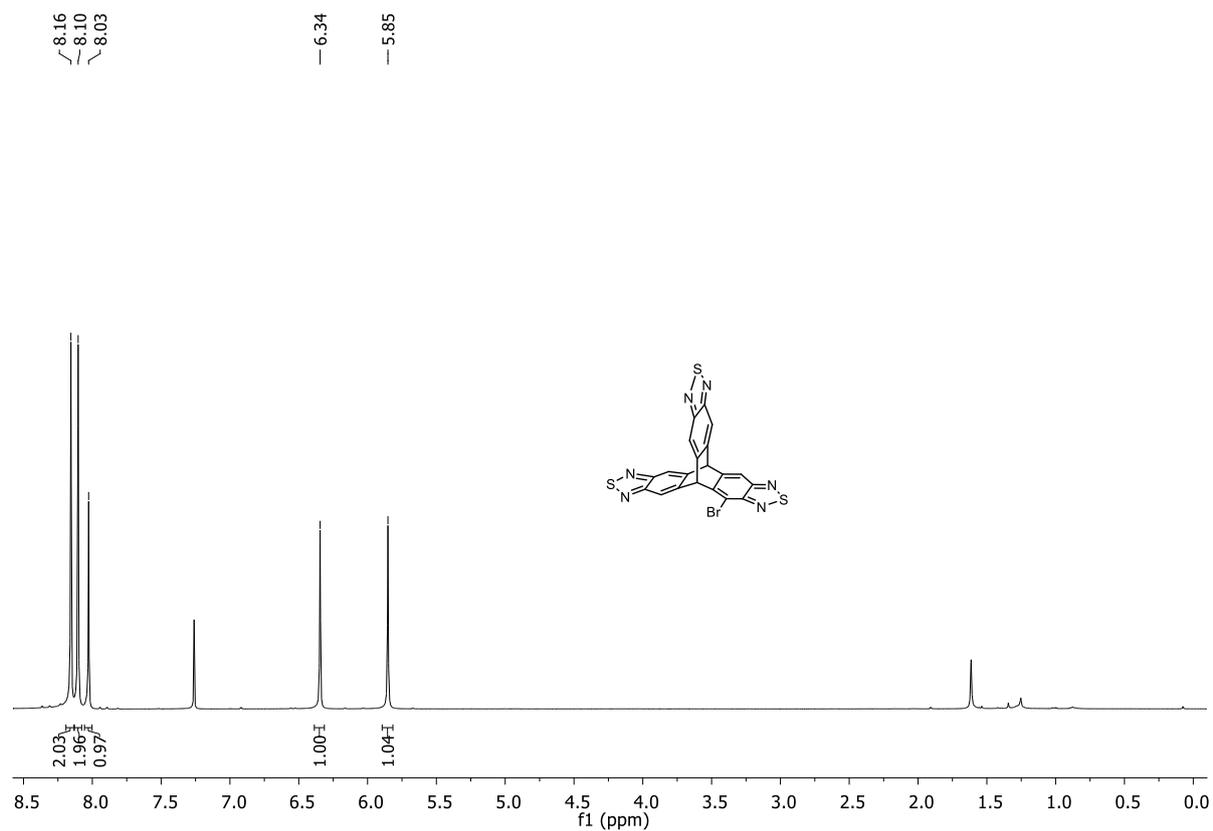


Figure 32. <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 139.

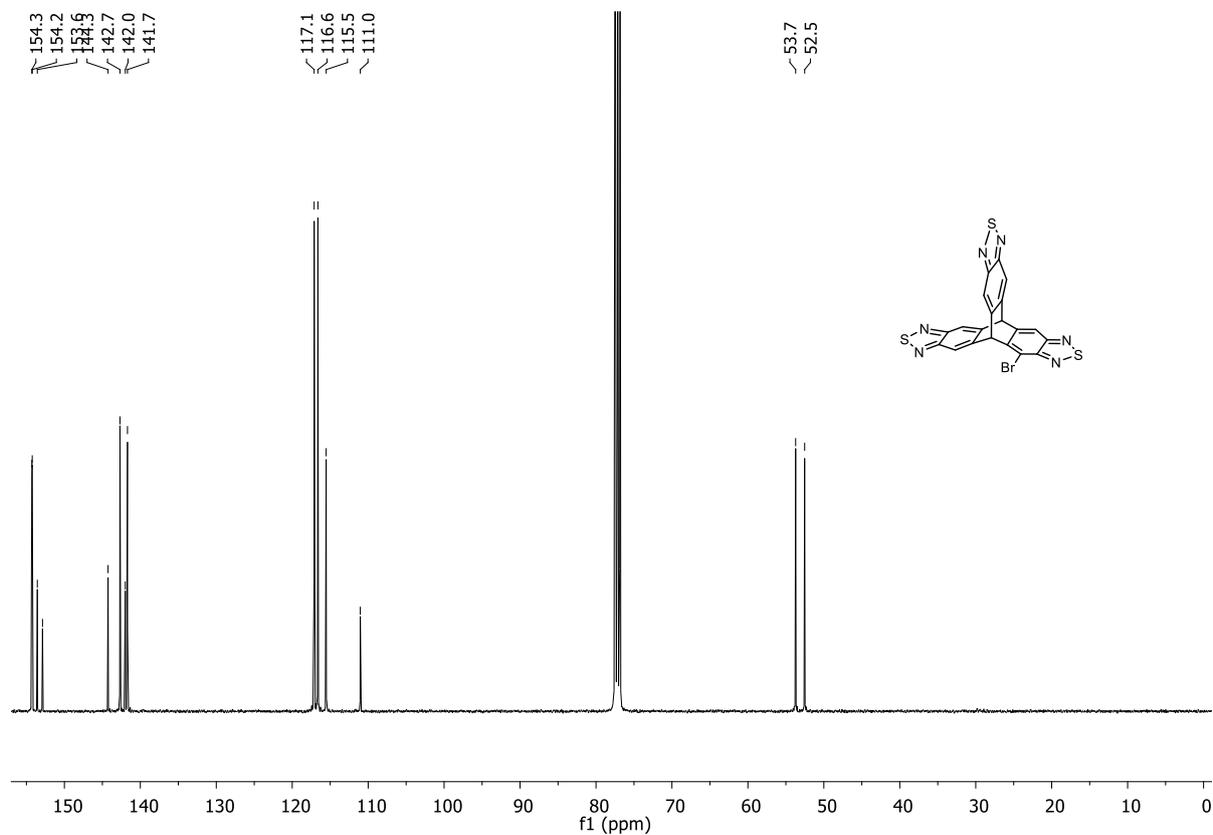
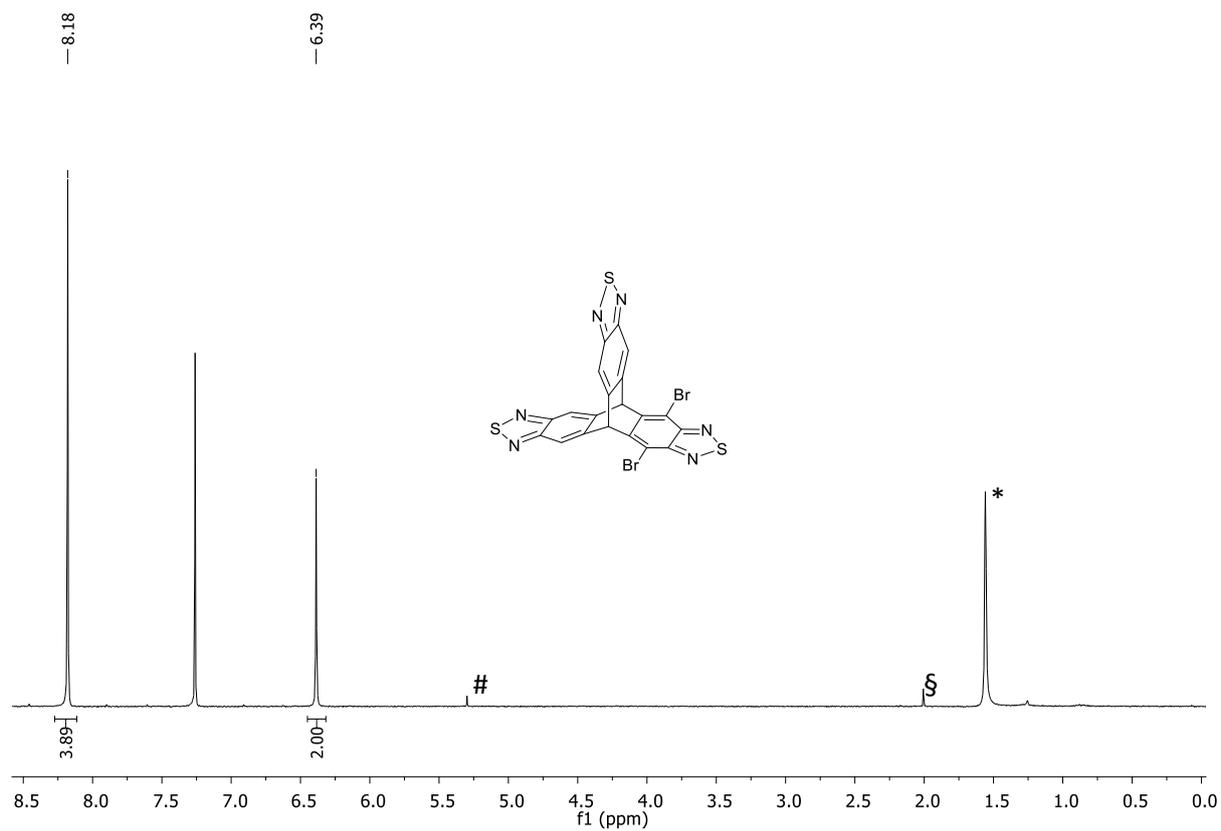
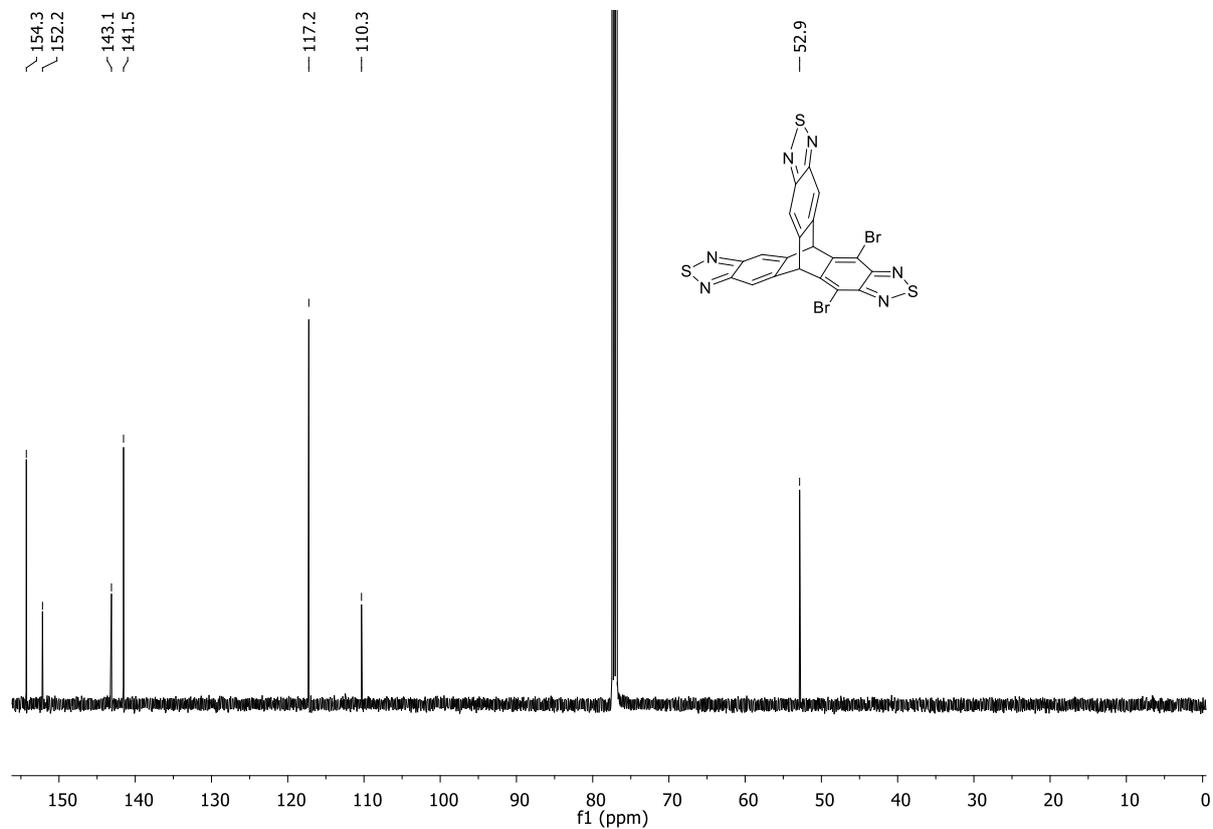


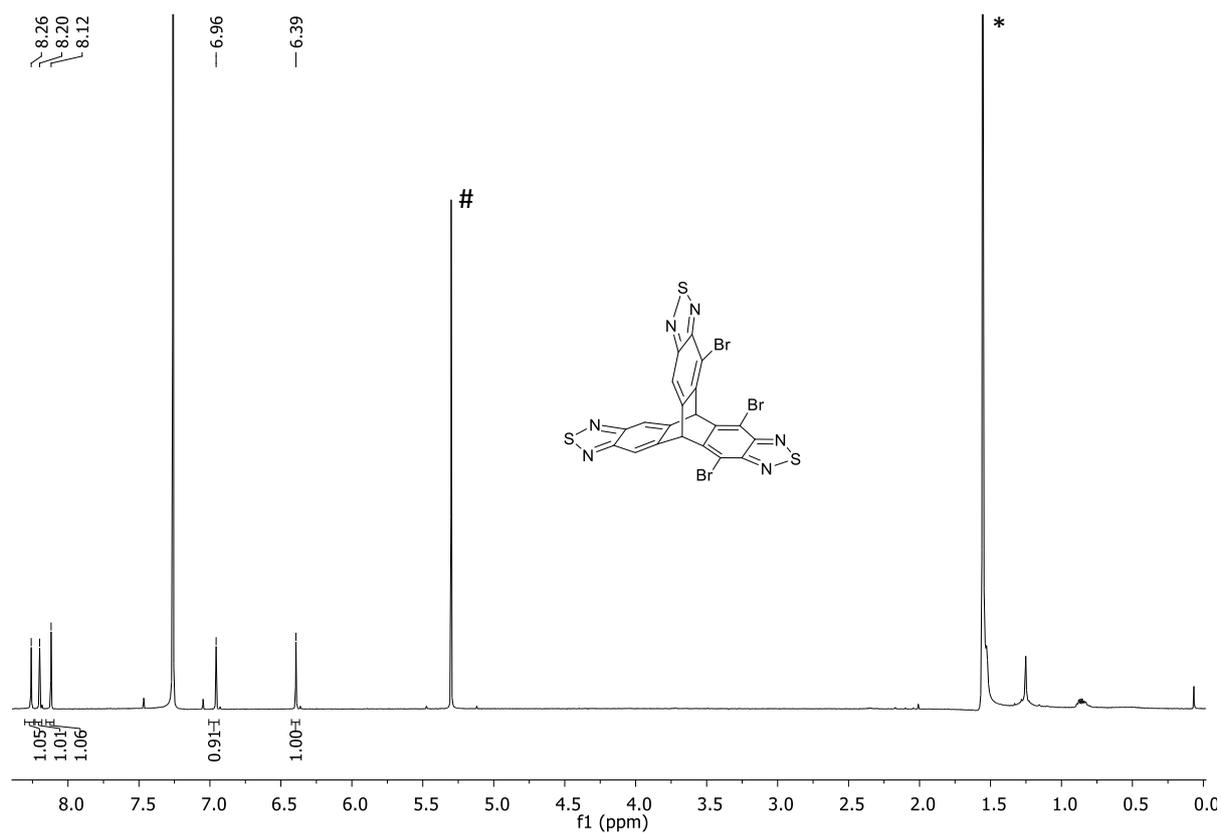
Figure 33. <sup>13</sup>C NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 139.



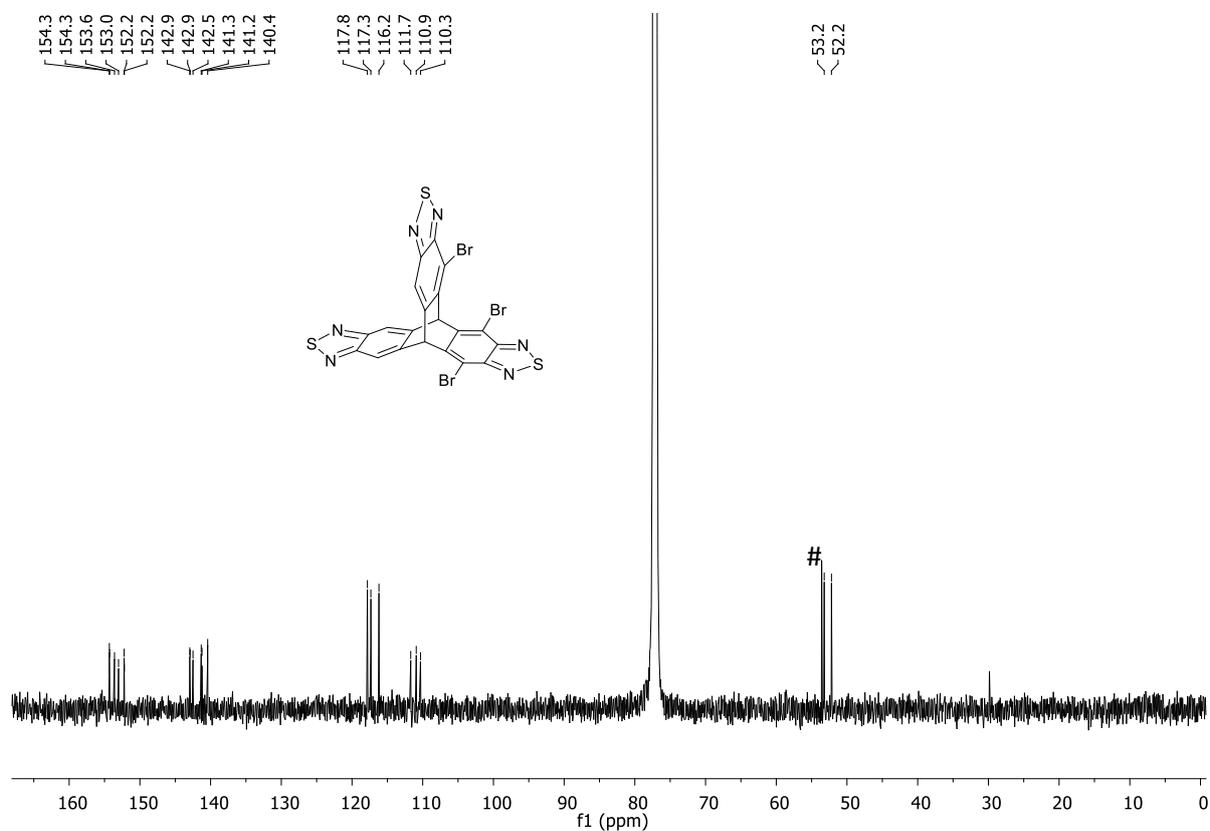
**Figure 34.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **136**. Residual solvent signals #: DCM, §: MeCN, \*:  $\text{H}_2\text{O}$ .



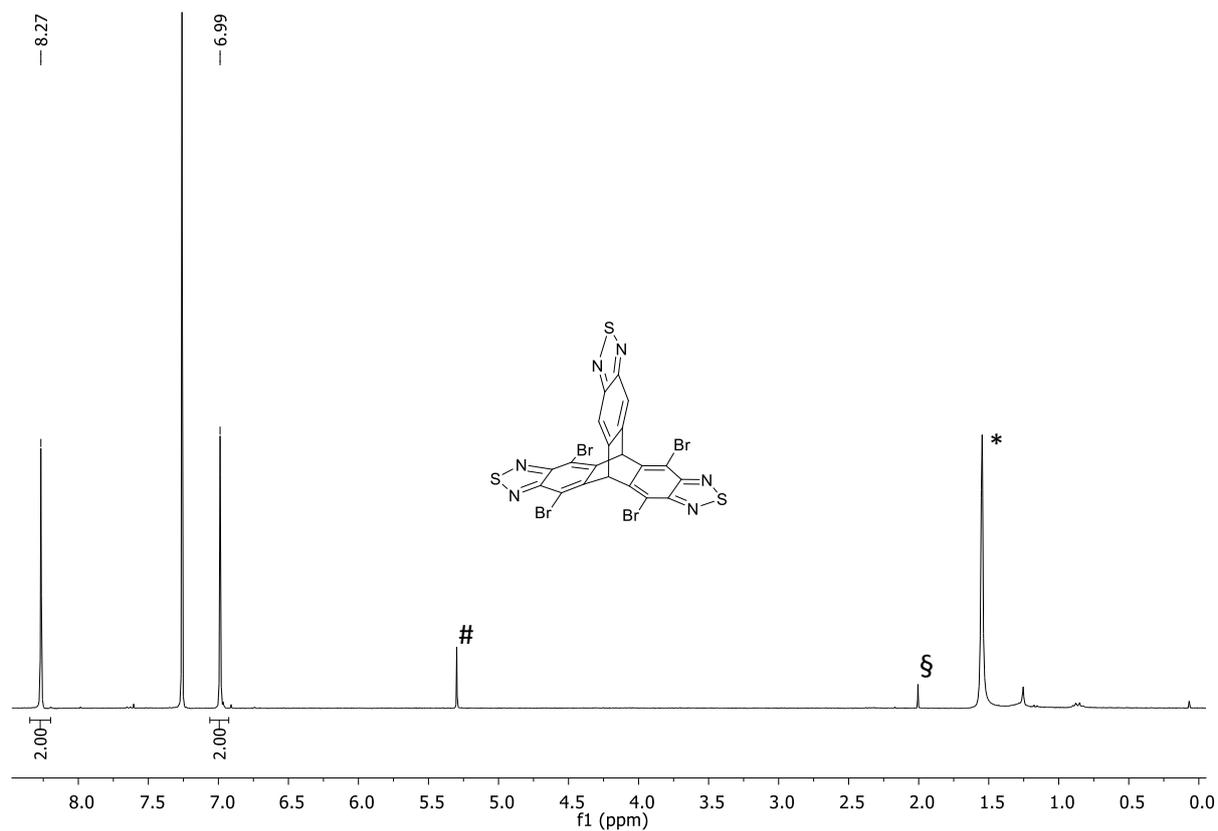
**Figure 35.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **136**.



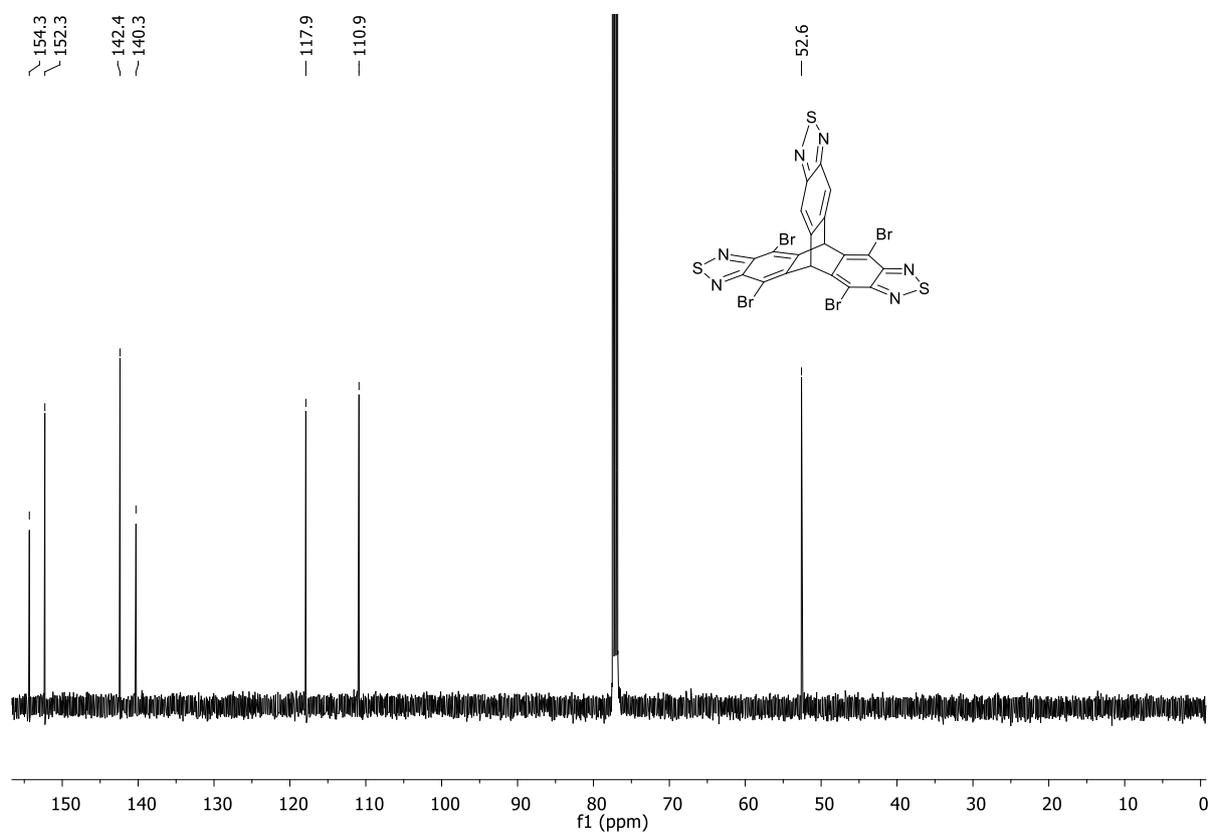
**Figure 36.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **140**. Residual solvent signals #: DCM, \*:  $\text{H}_2\text{O}$ .



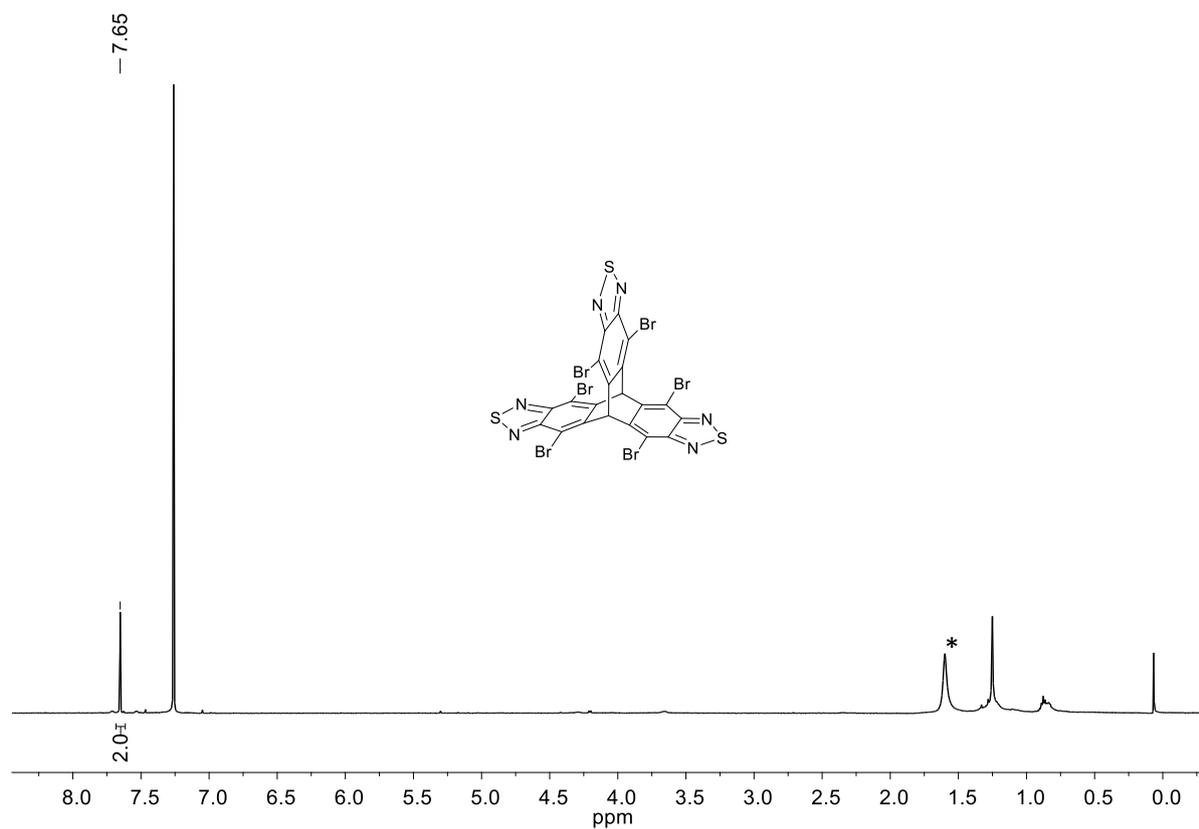
**Figure 37.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **140**. Residual solvent signals #: DCM.



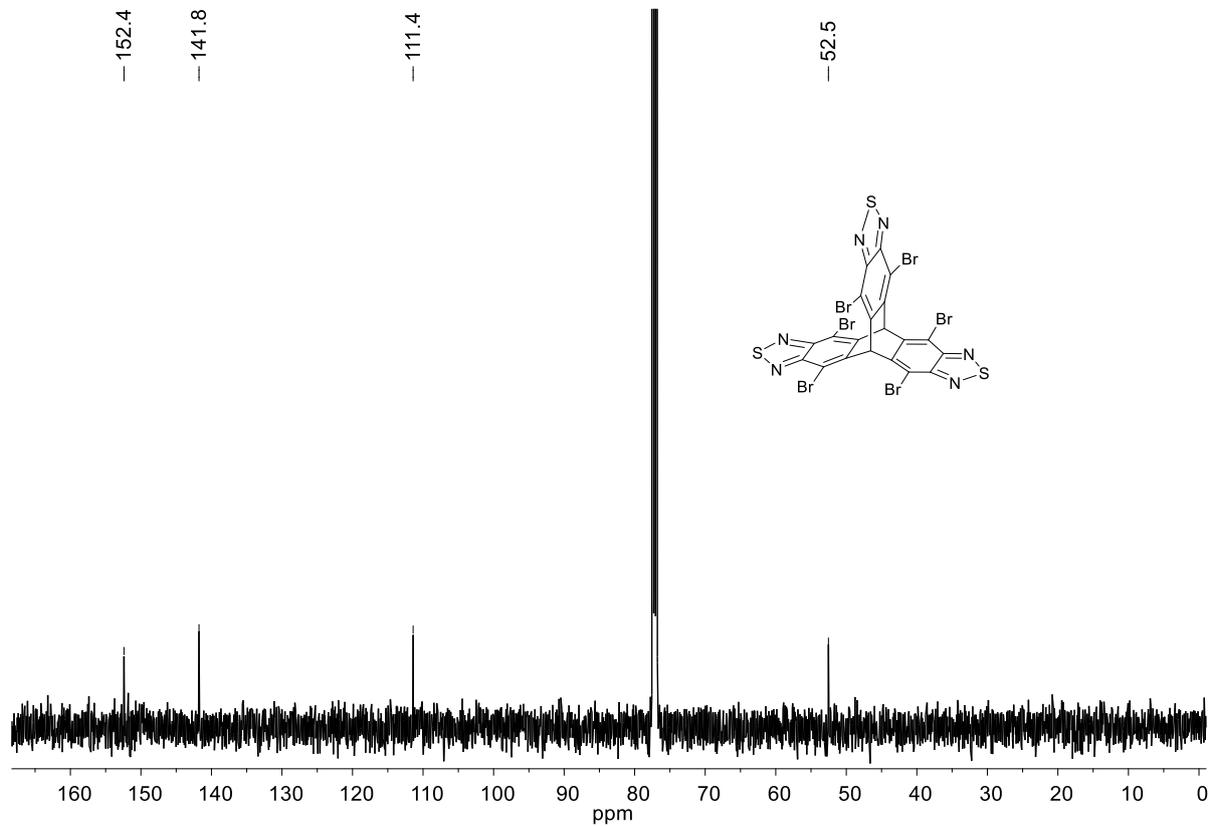
**Figure 38.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **137**. Residual solvent signals #: DCM, §: MeCN, \*:  $\text{H}_2\text{O}$ .



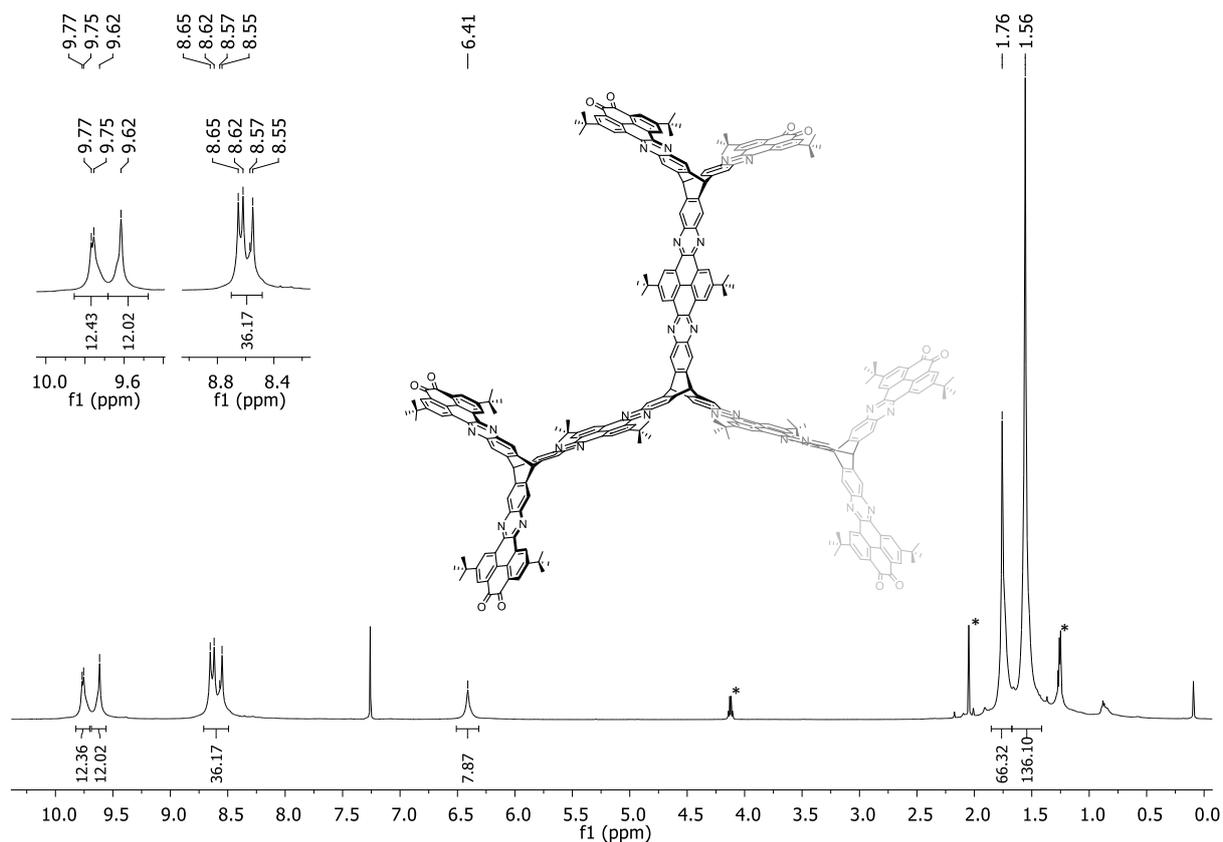
**Figure 39.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **137**.



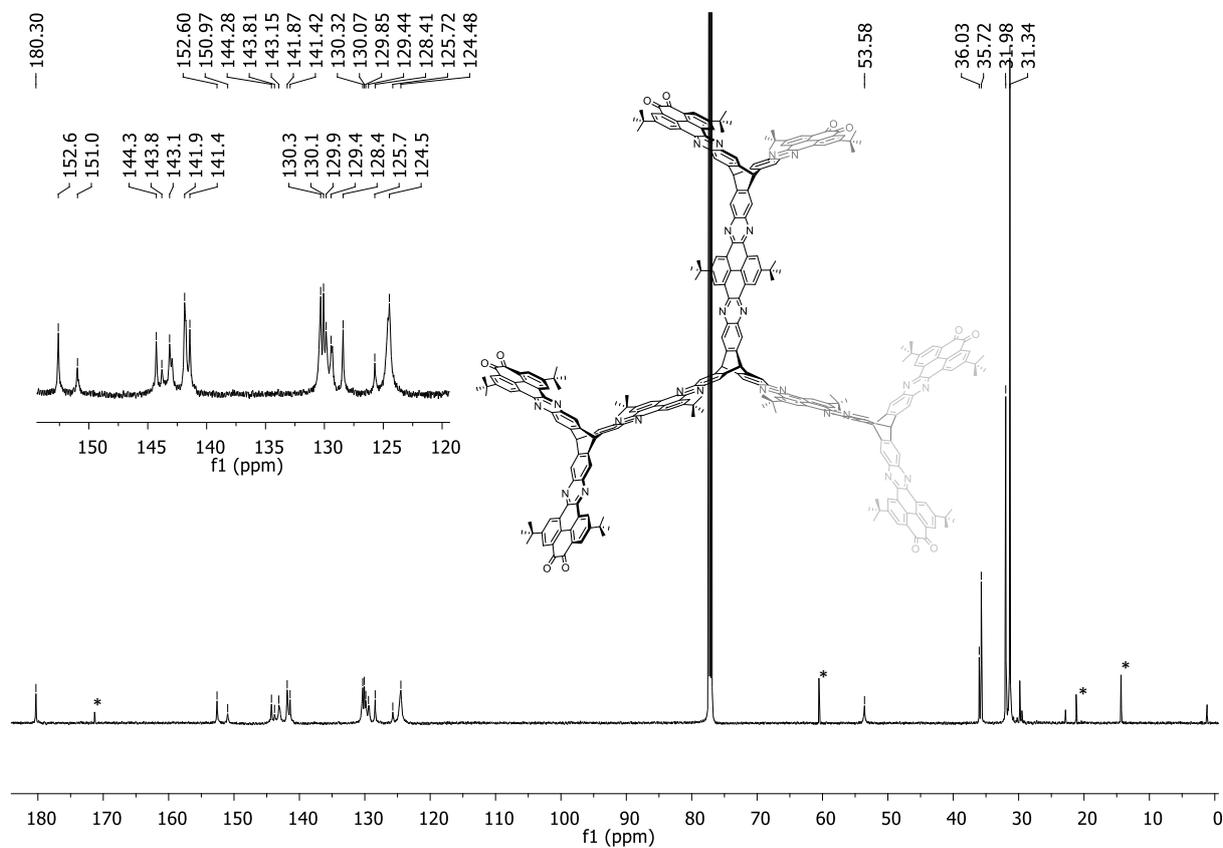
**Figure 40.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **138**. The asterisk marks residual  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 41.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **138**.



**Figure 42.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **146**. \* Ethyl acetate



**Figure 43.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **146**. \* Ethyl acetate

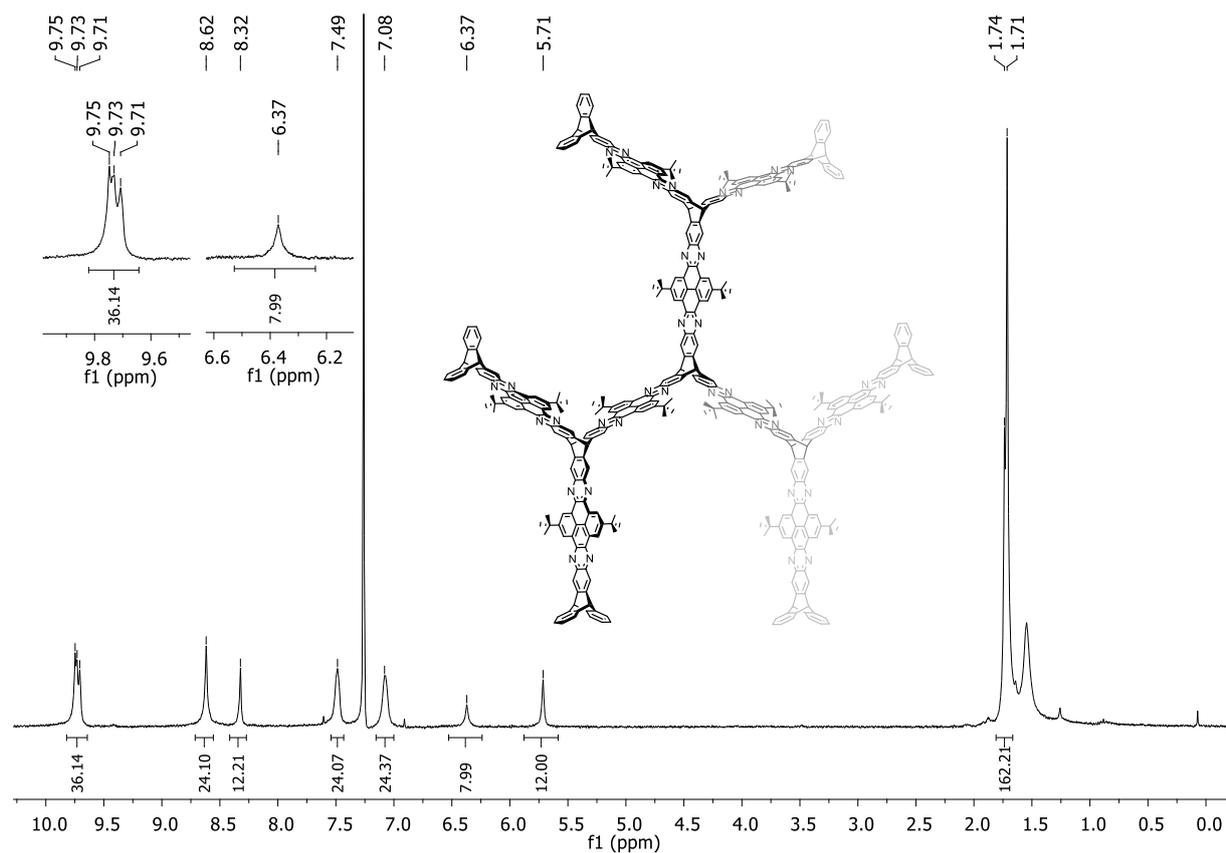


Figure 44.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **147**.

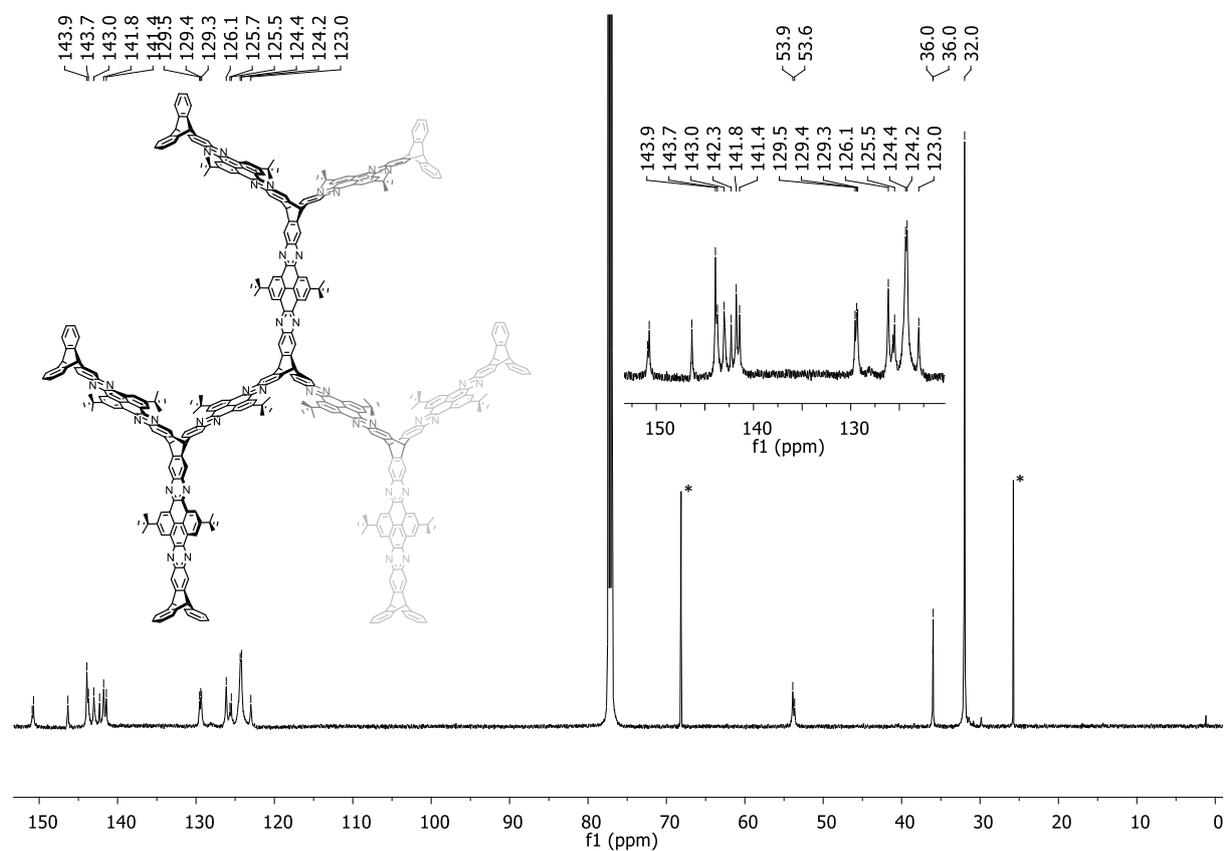
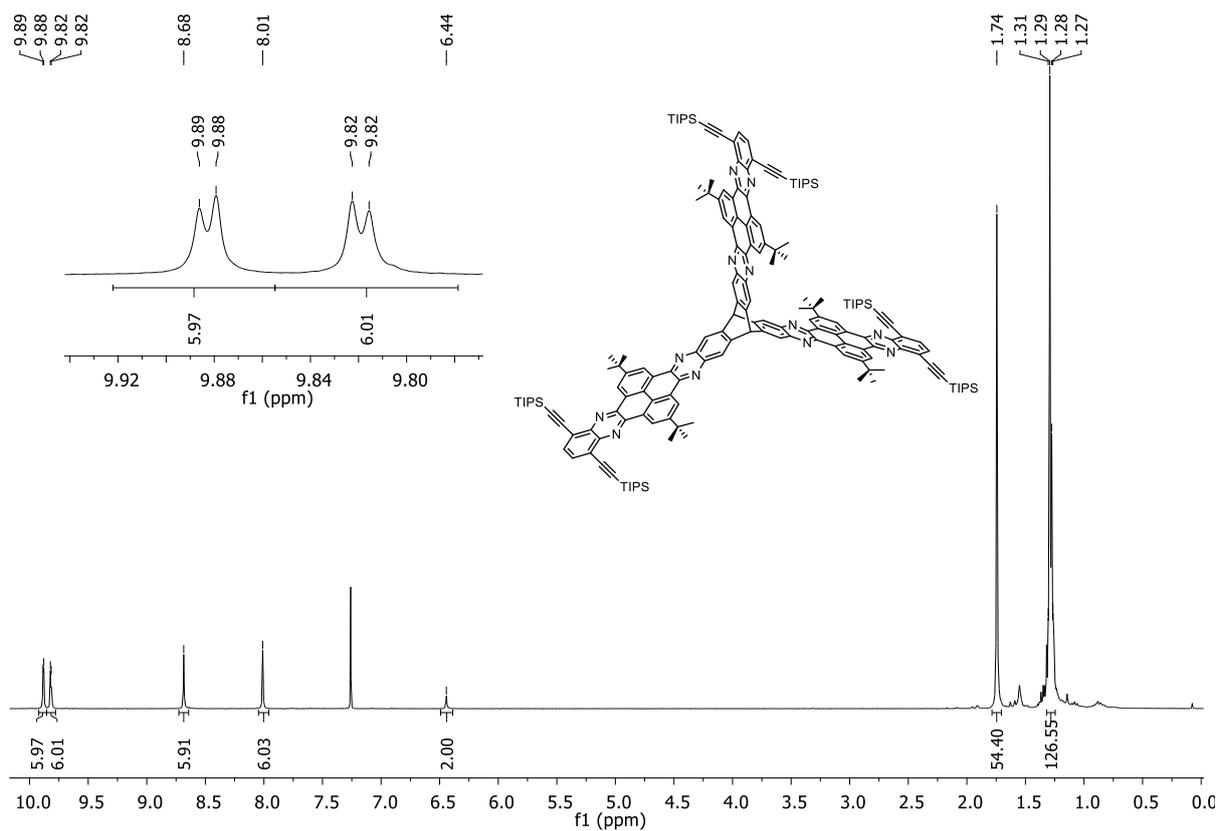
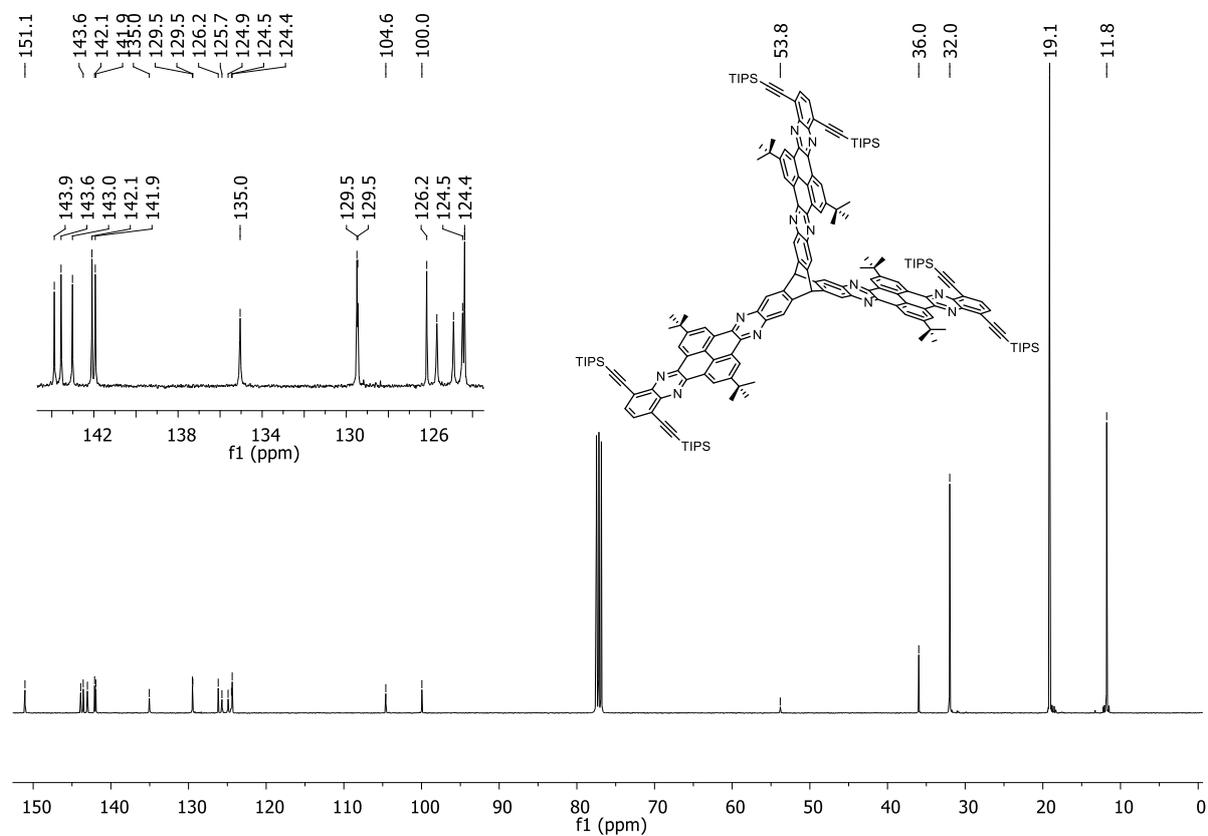


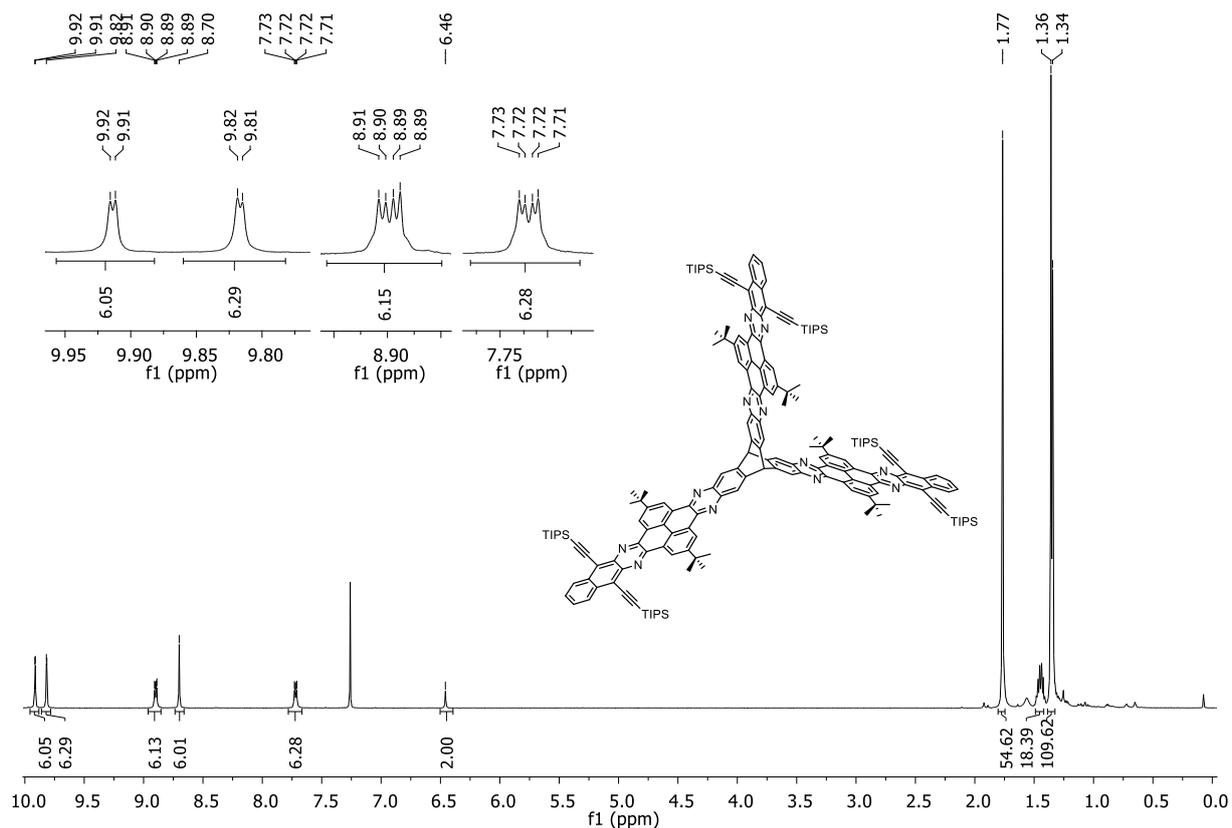
Figure 45.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **147**. \* THF



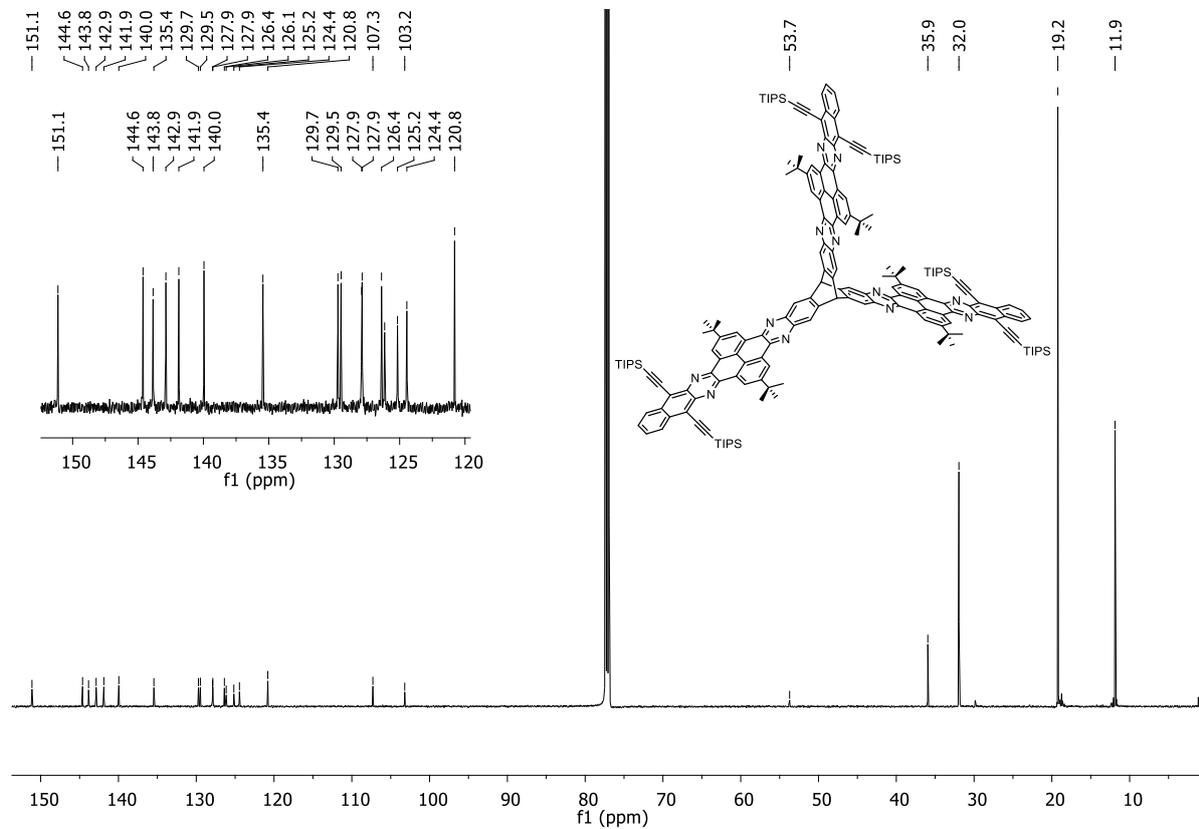
**Figure 46.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **171**.



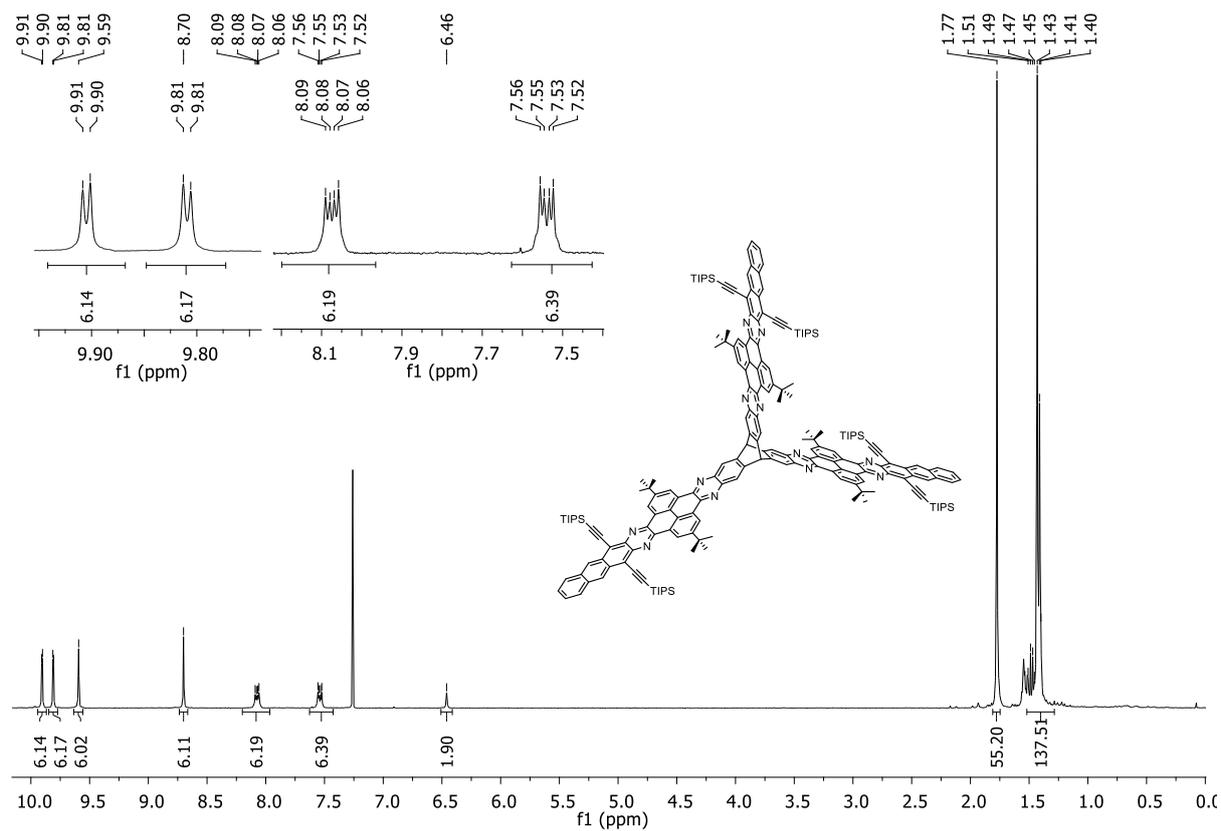
**Figure 47.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **171**.



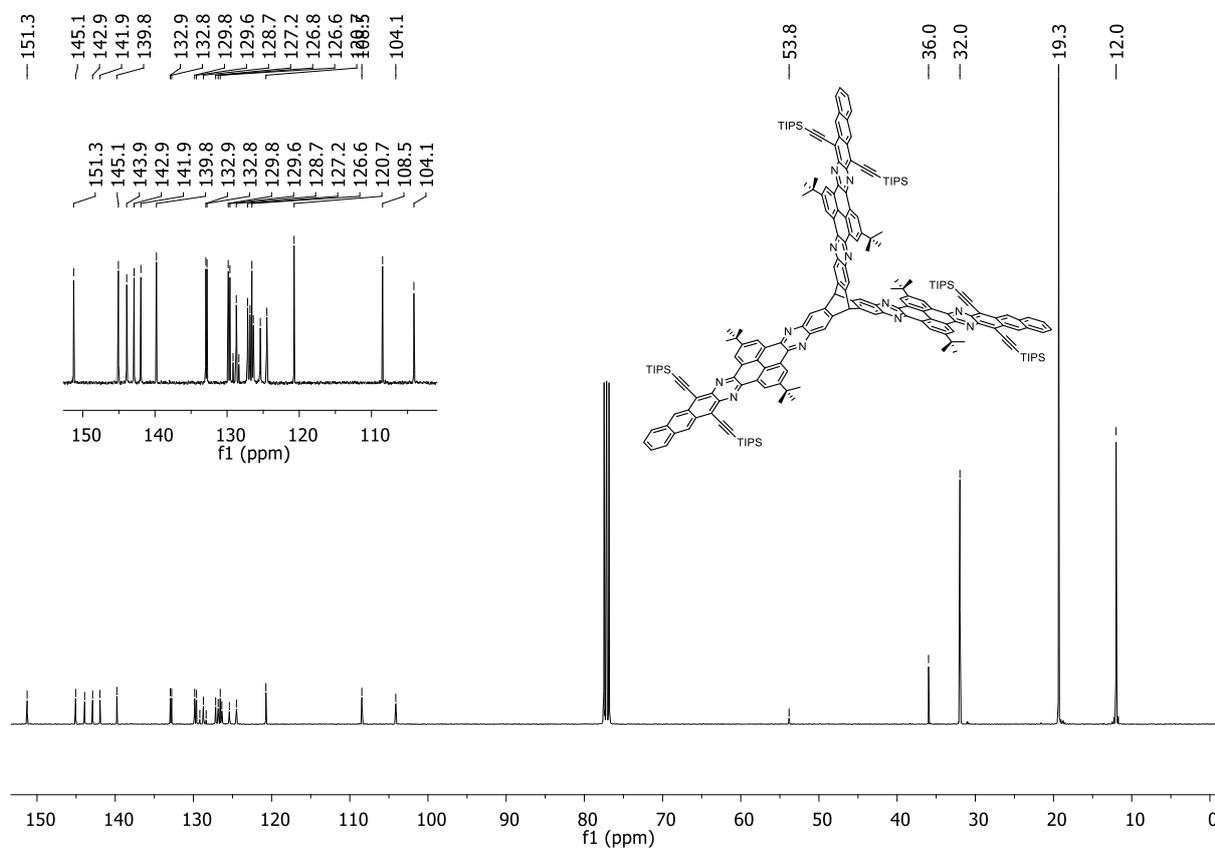
**Figure 48.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **172**.



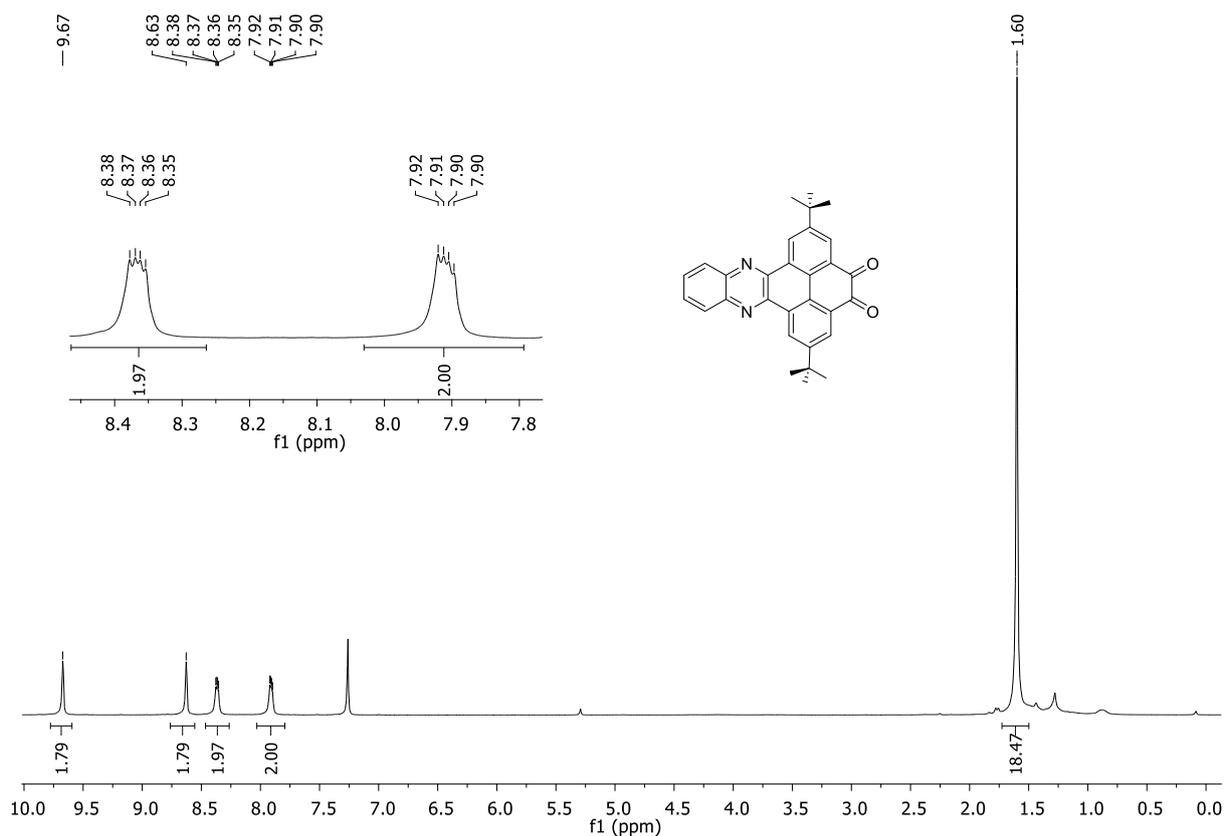
**Figure 49.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **172**.



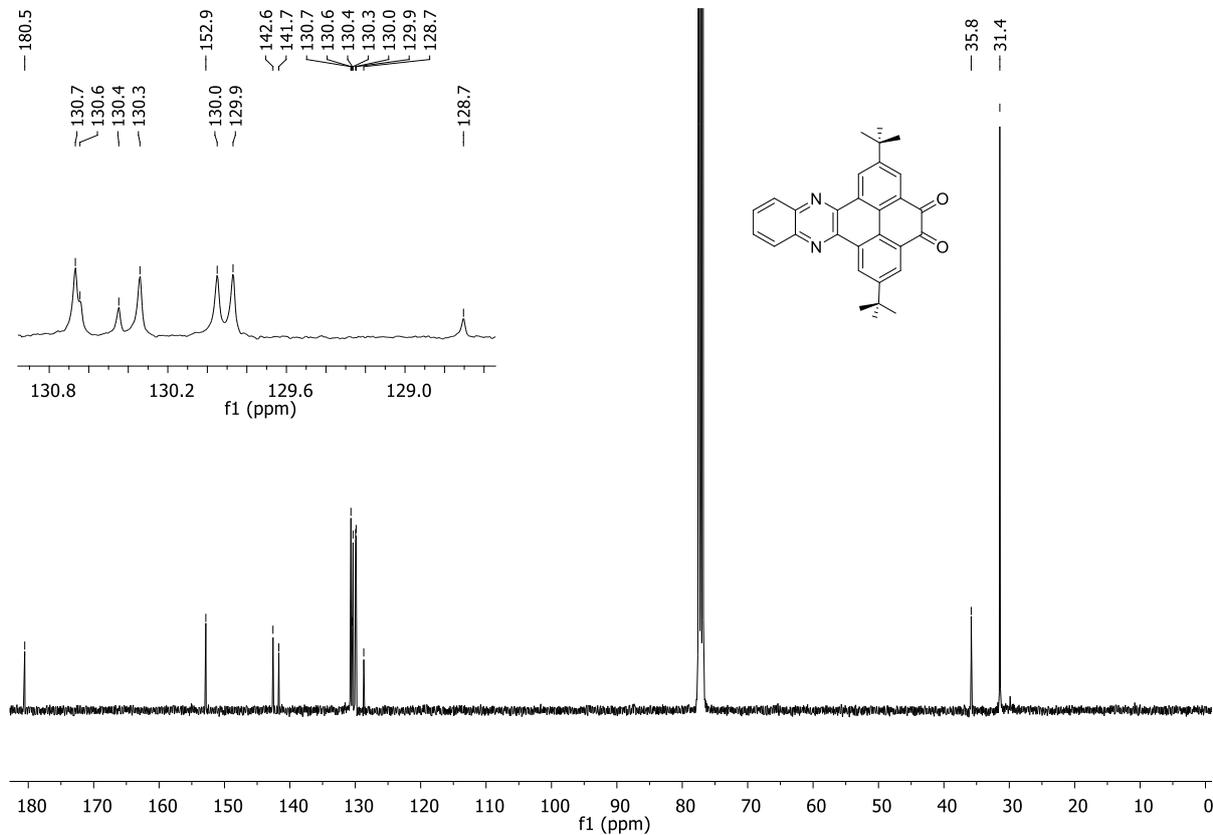
**Figure 50.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **173**.



**Figure 51.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **173**.



**Figure 52.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **174**.



**Figure 53.**  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **174**.

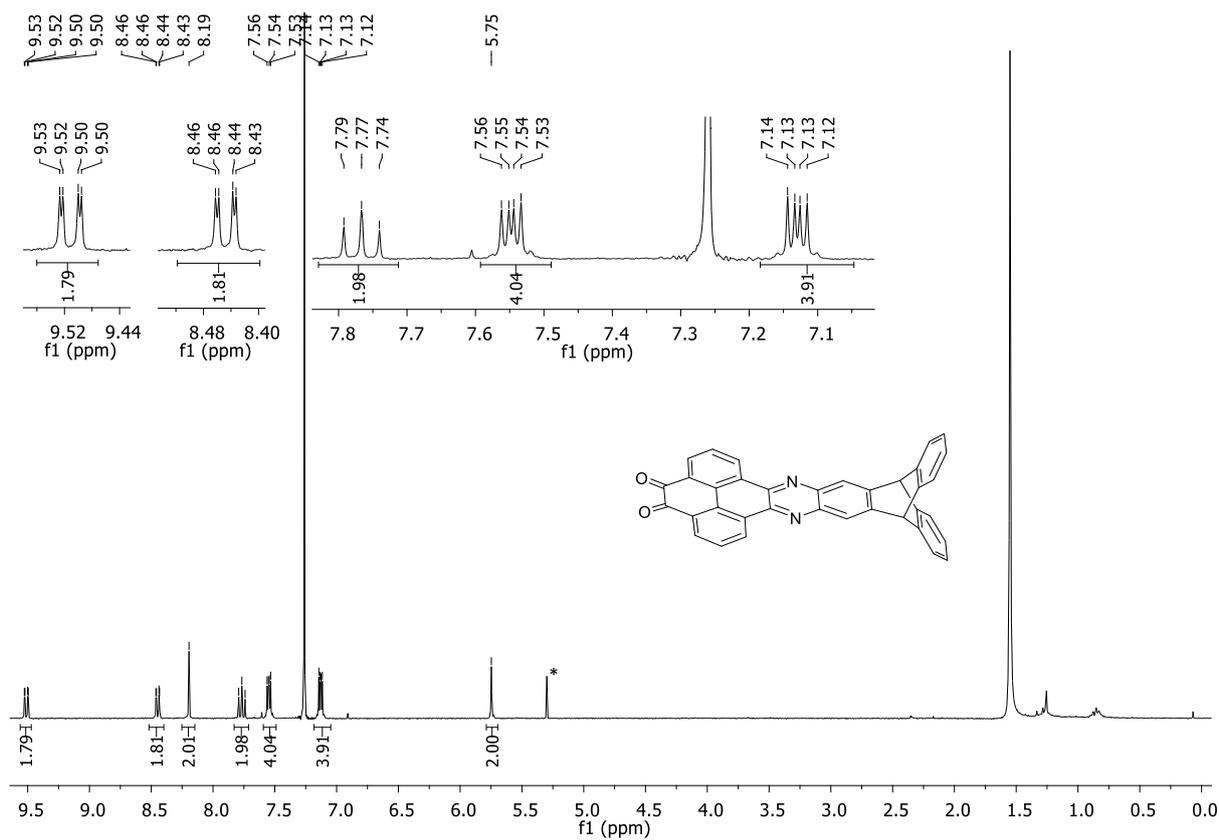


Figure 54.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 175. (\*: DCM)

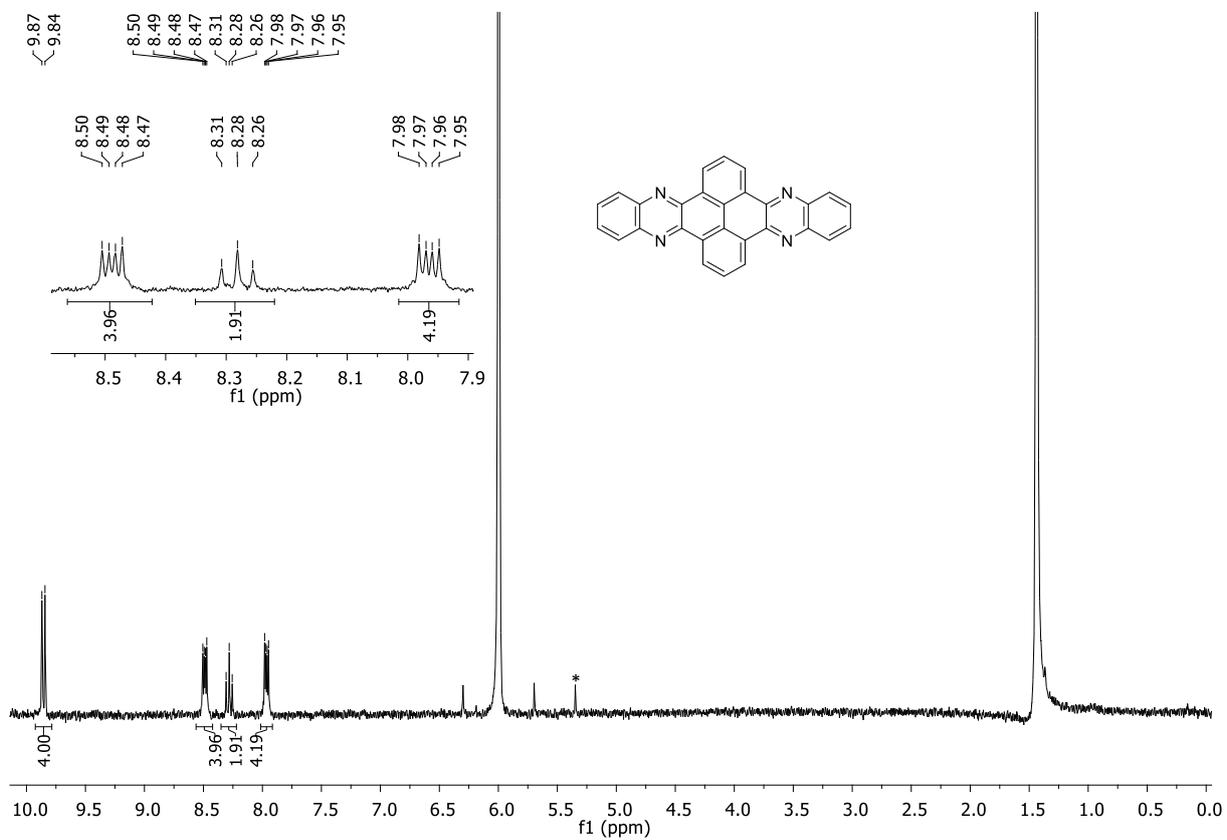


Figure 55.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{tetrachloroethane-}d_2$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) of 177. (\*: DCM)

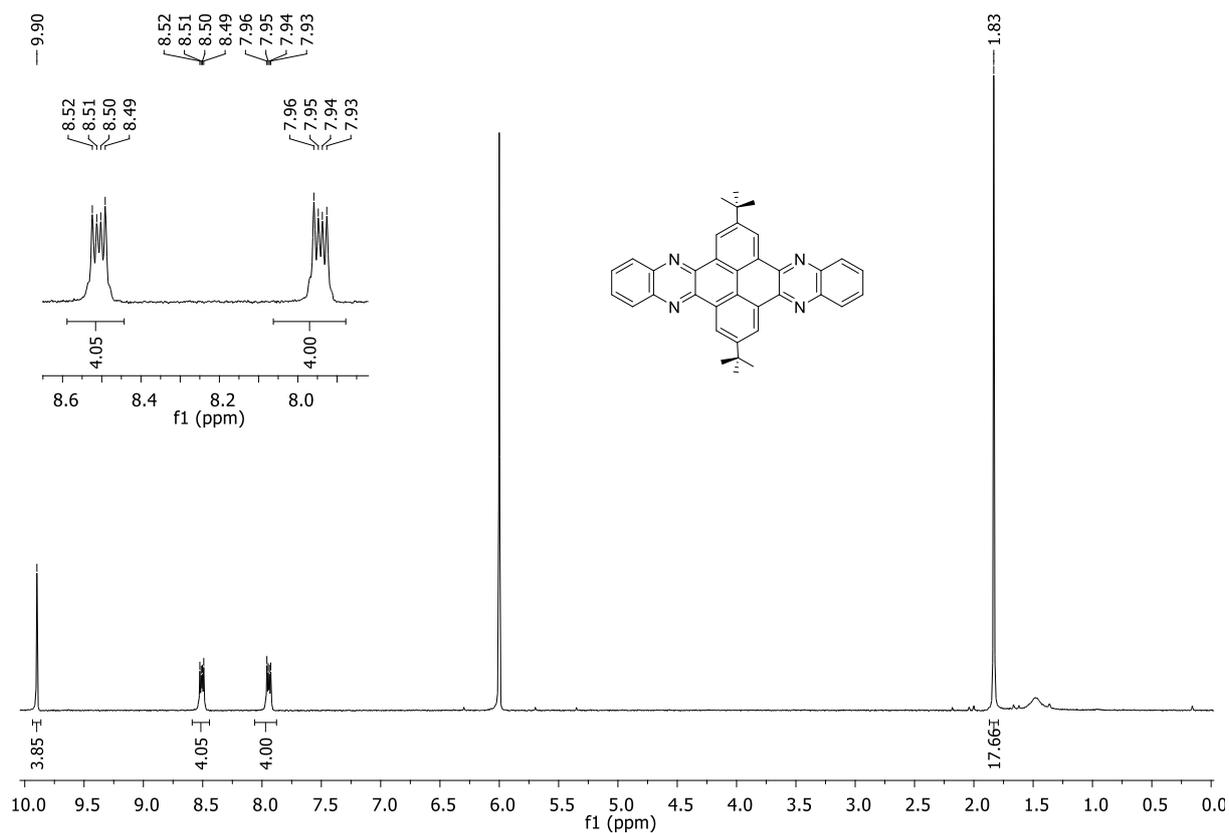


Figure 56.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz, tetrachloroethane- $d_2$ , 120 °C) of **176**.

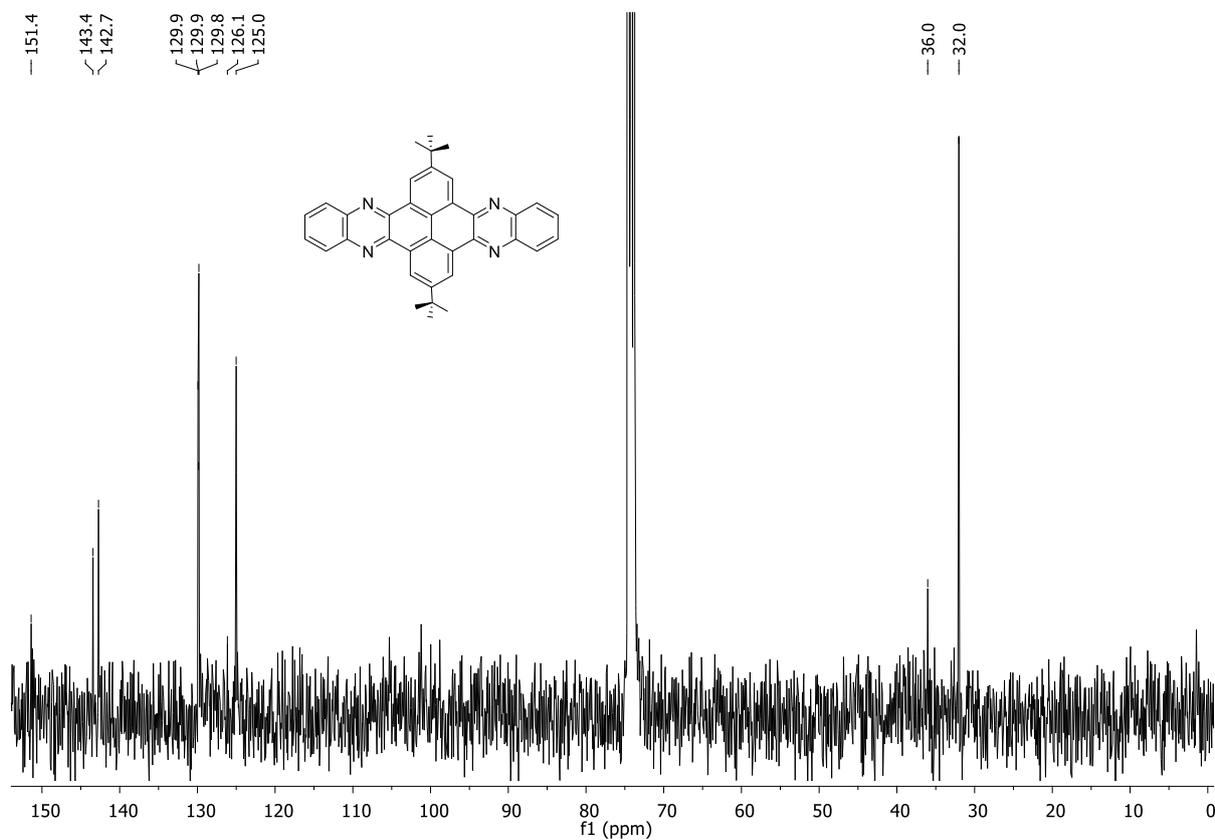
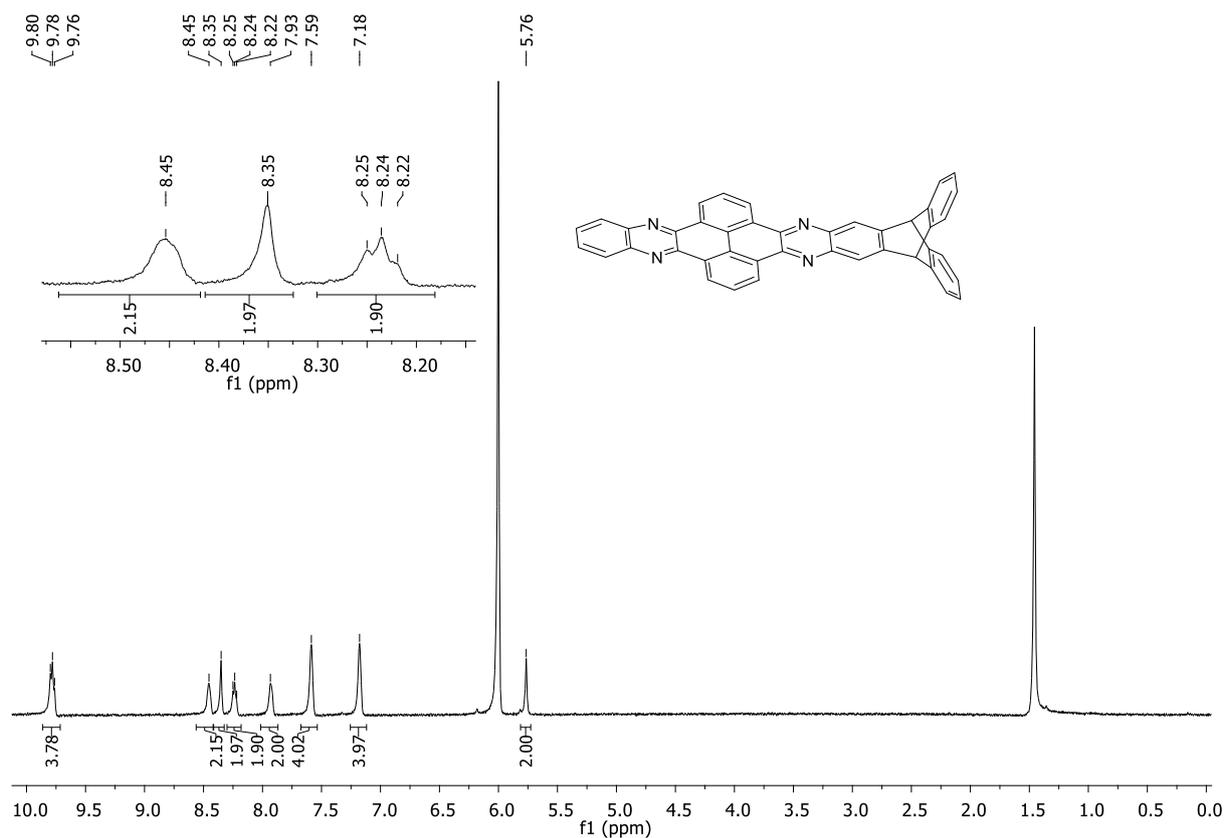
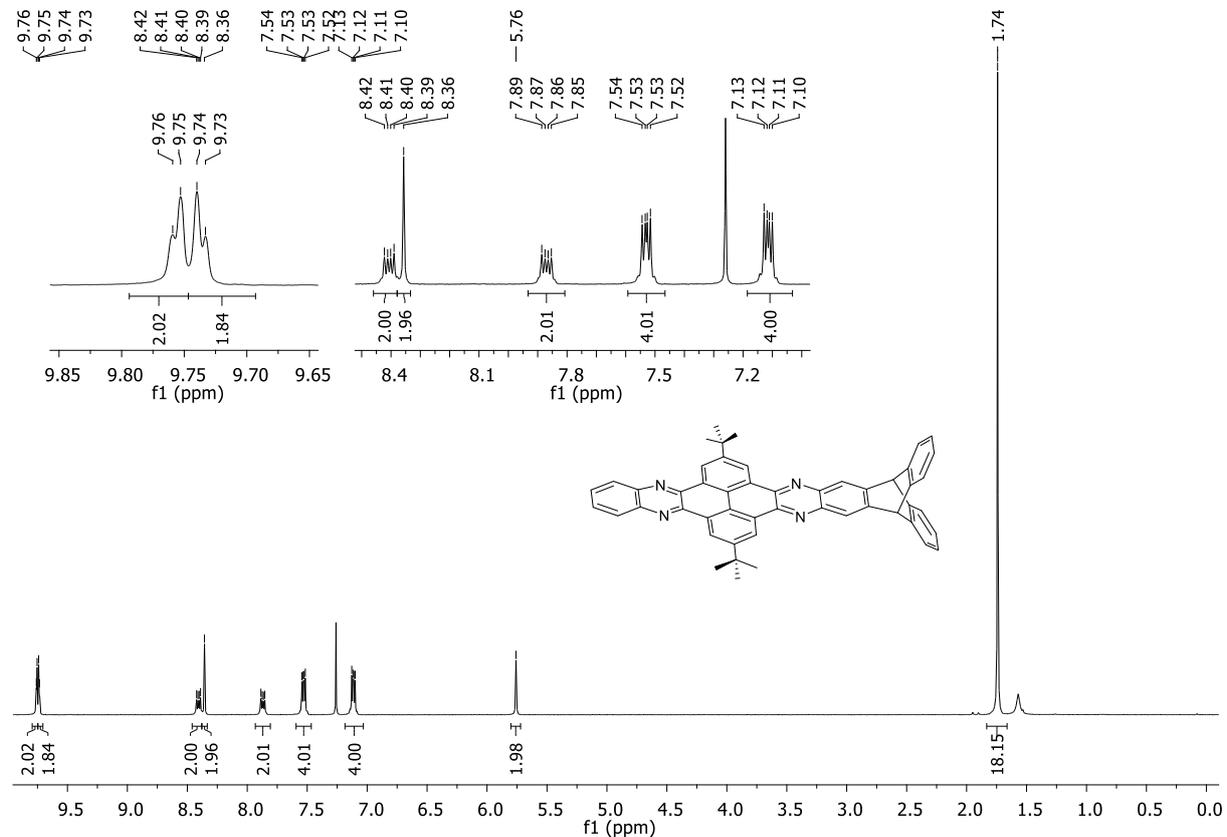


Figure 57.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (75 MHz, tetrachloroethane- $d_2$ , 120 °C) of **176**.



**Figure 58.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz, tetrachloroethane- $d_2$ ) of **179**.



**Figure 59.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **178**.

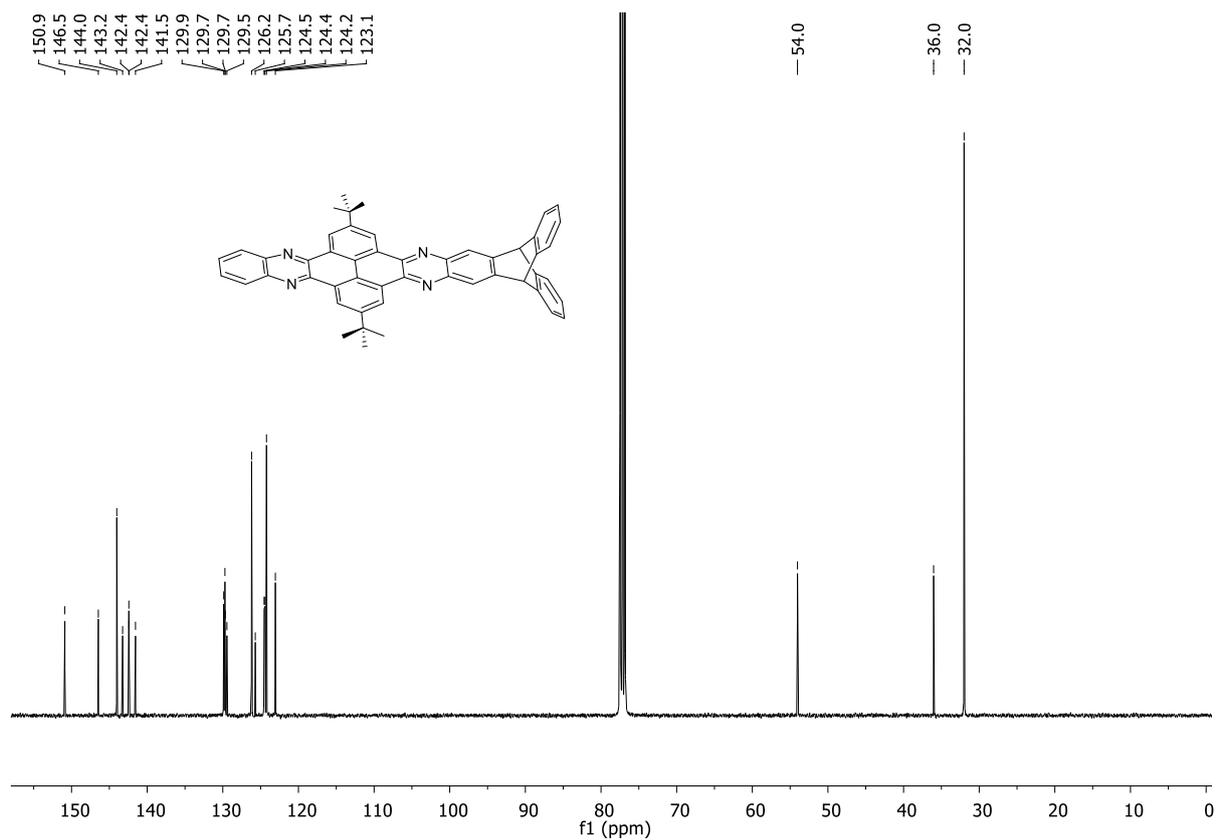


Figure 60. <sup>13</sup>C NMR Spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 178.

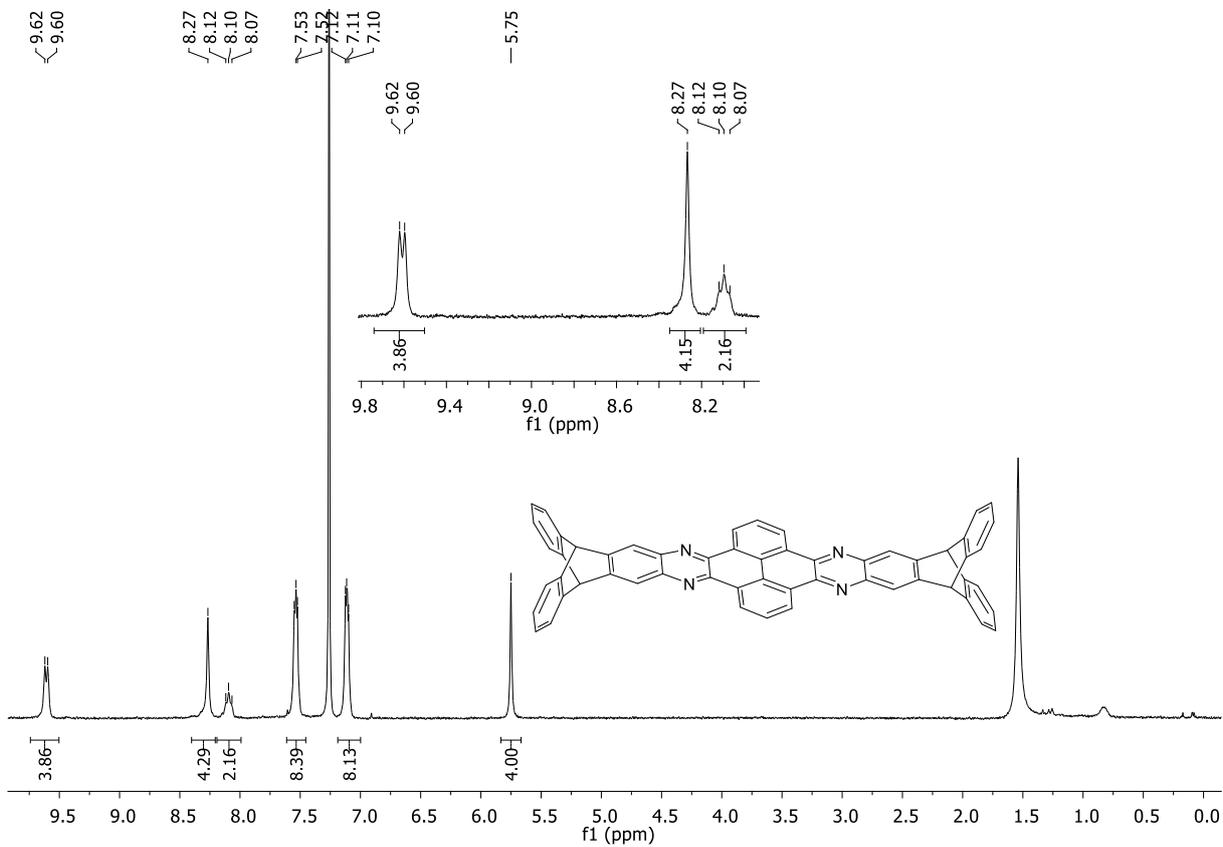


Figure 61. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 181.



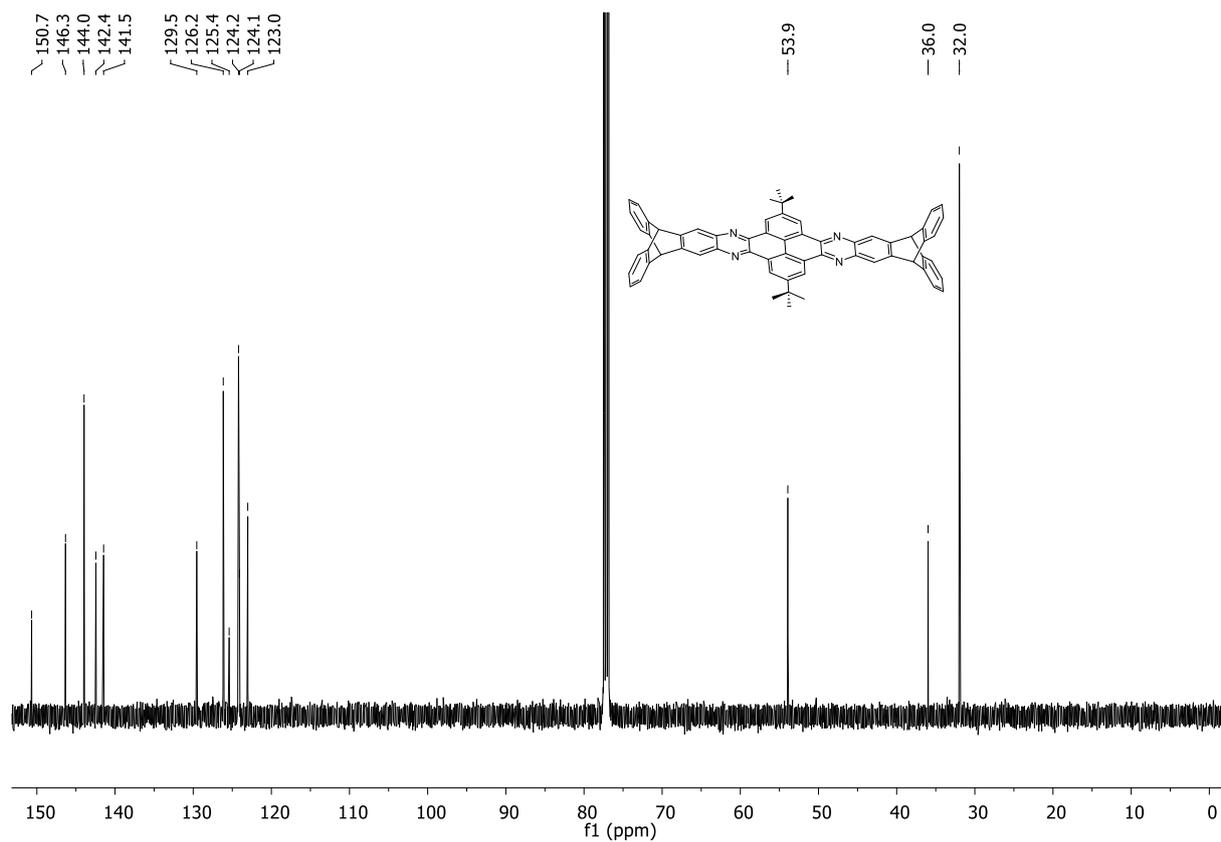


Figure 64. <sup>13</sup>C NMR Spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 180.

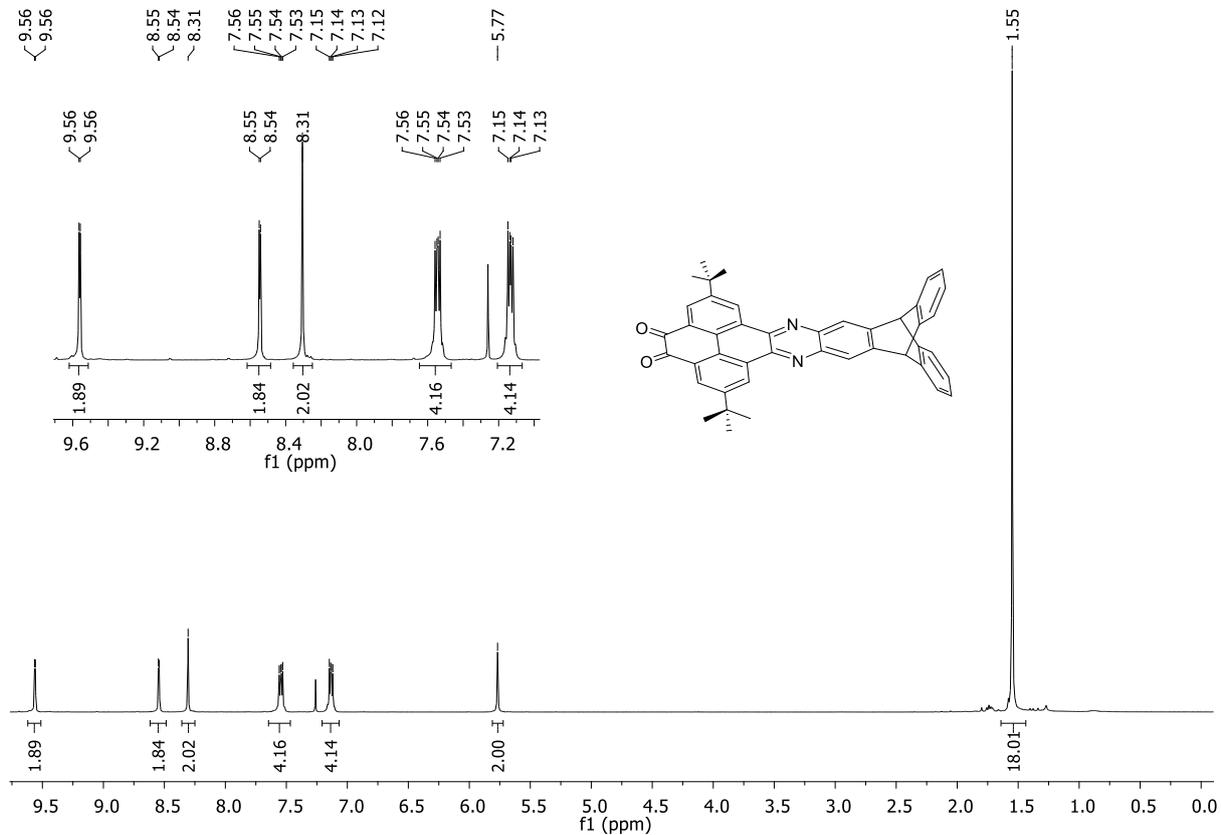
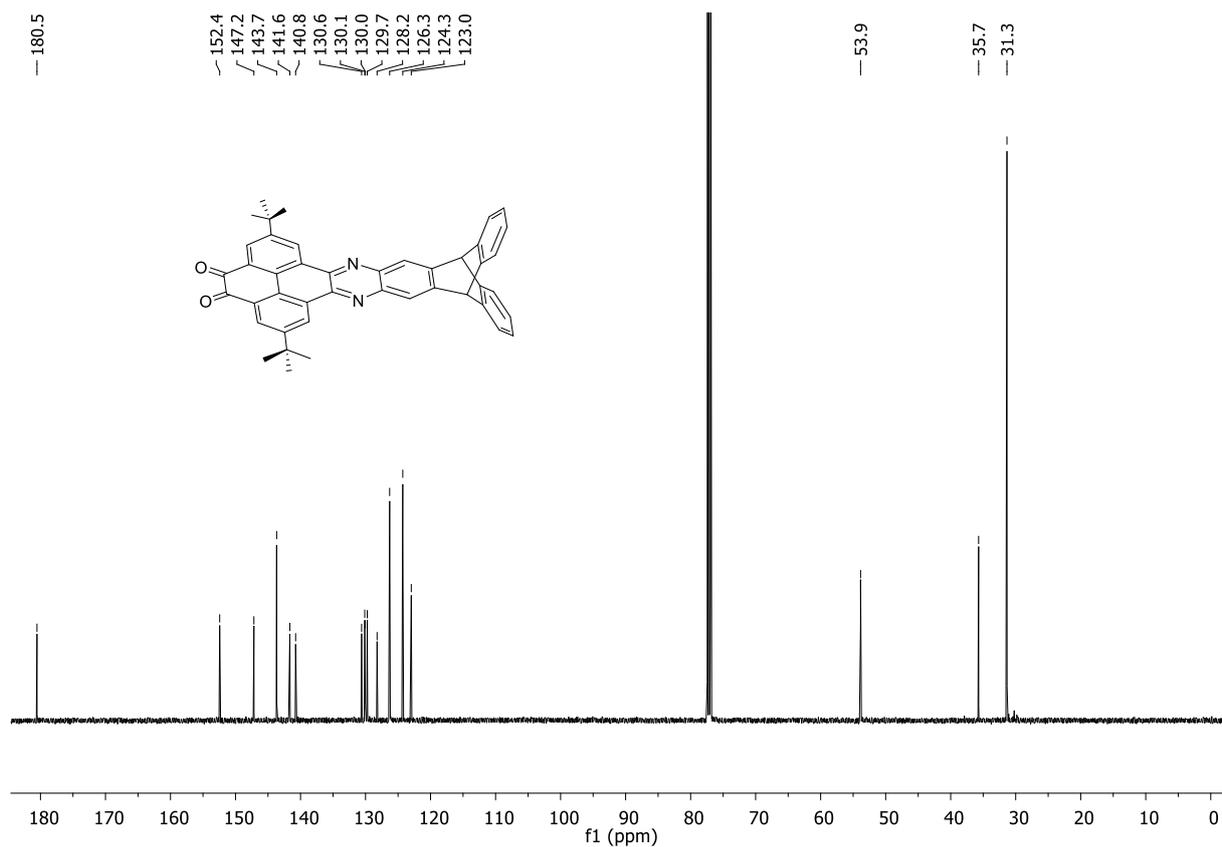
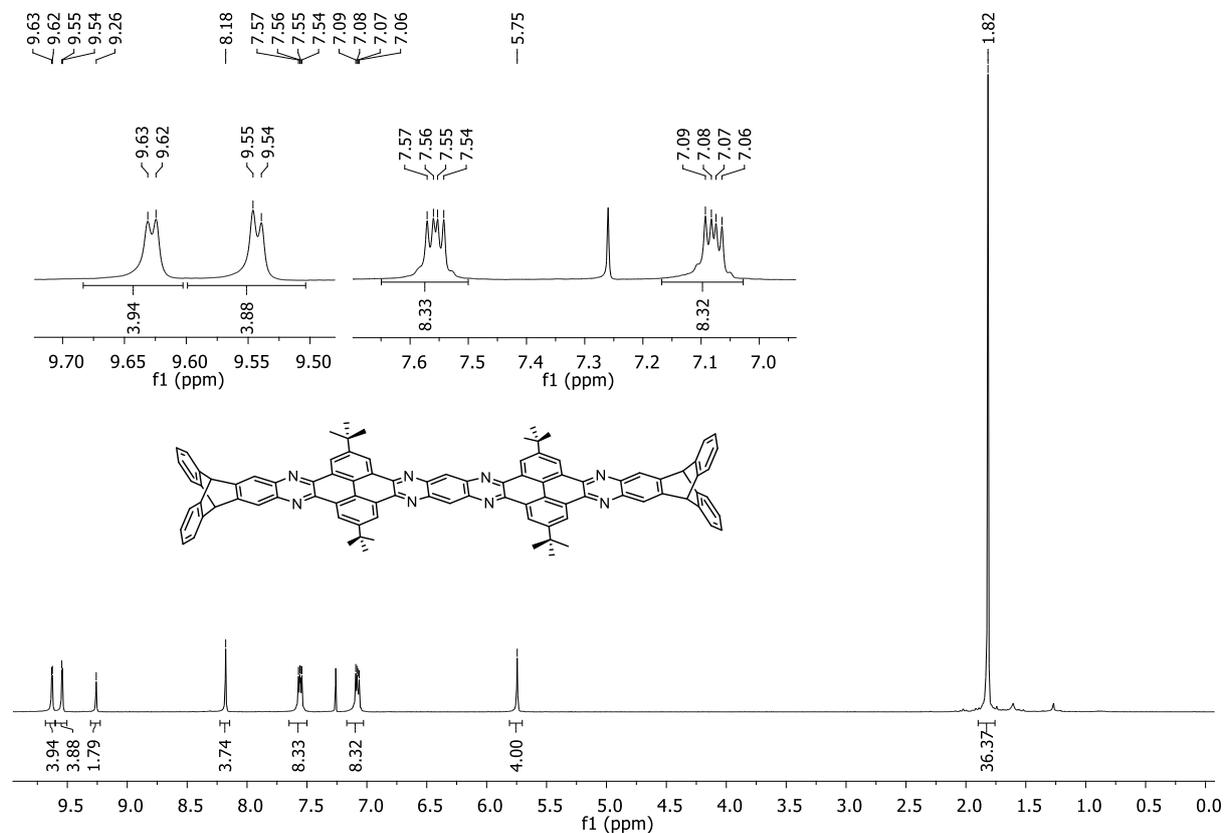


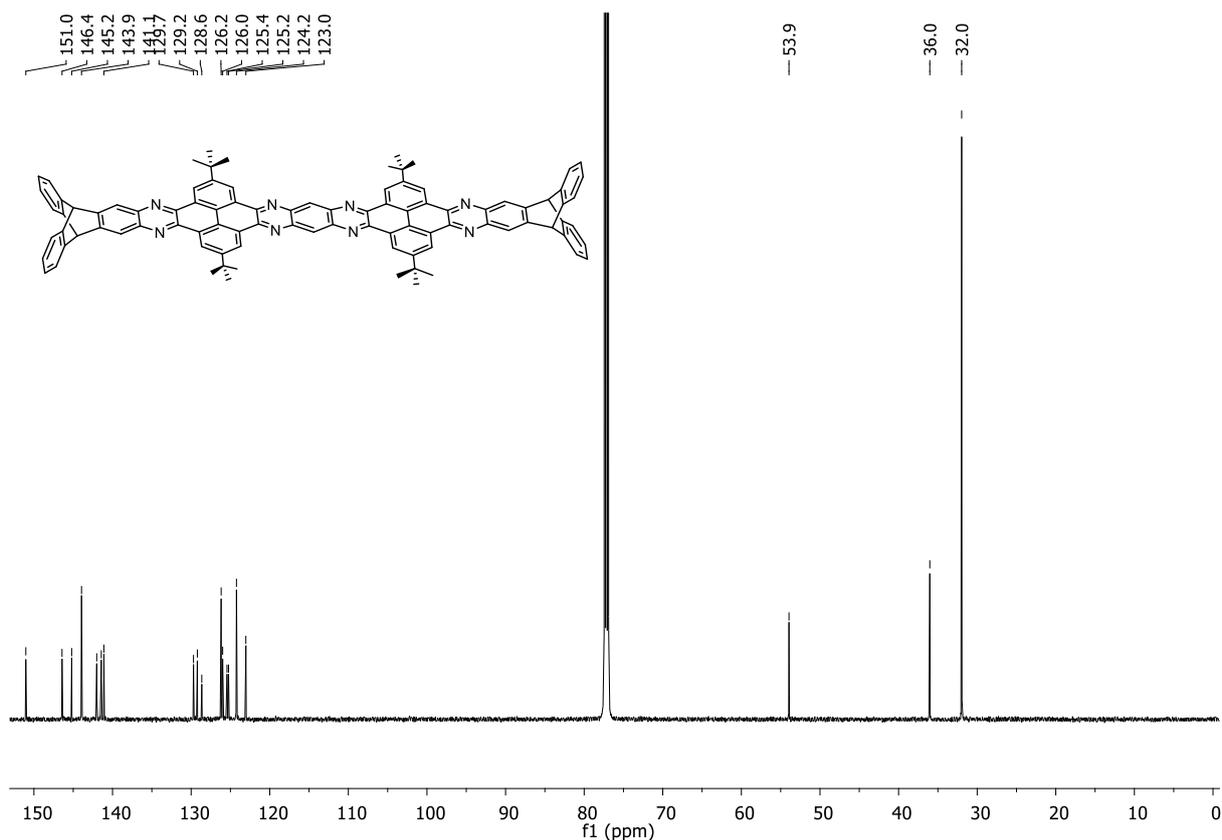
Figure 65. <sup>1</sup>H NMR spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 183.



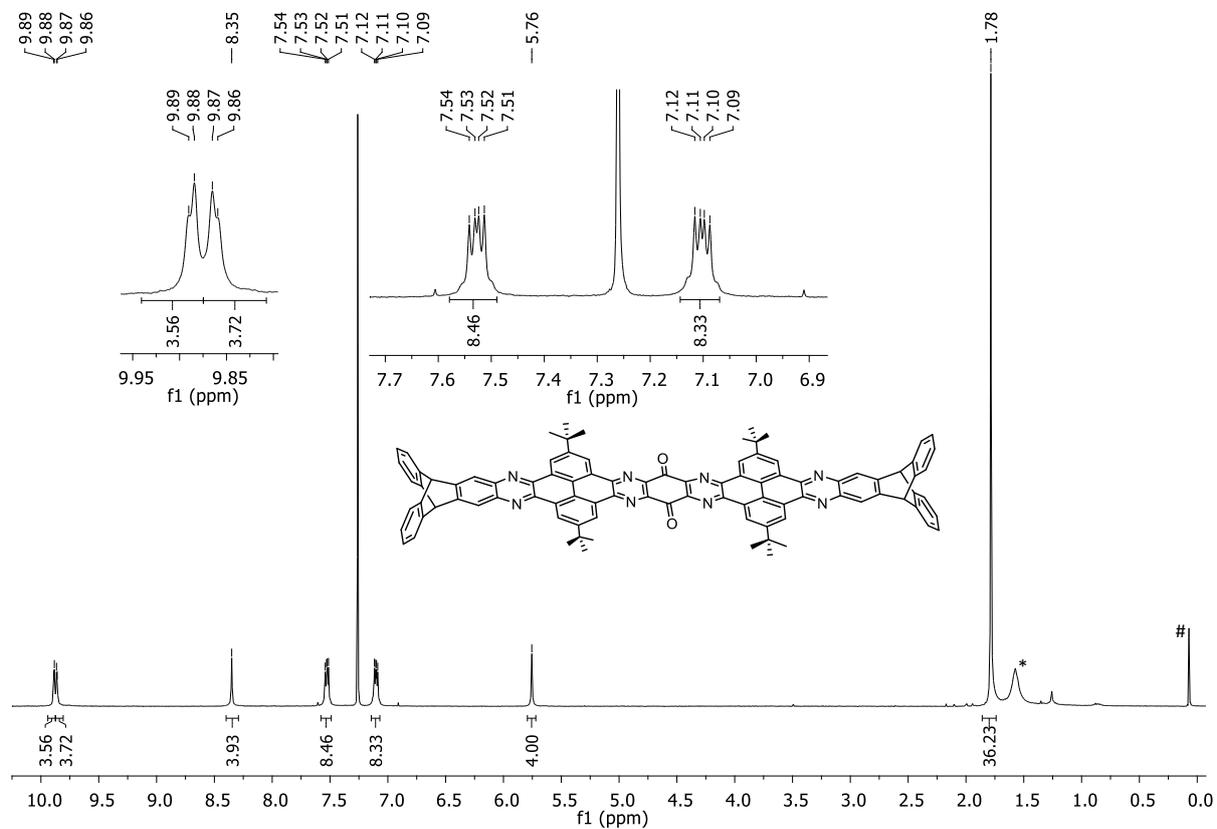
**Figure 66.**  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **183**.



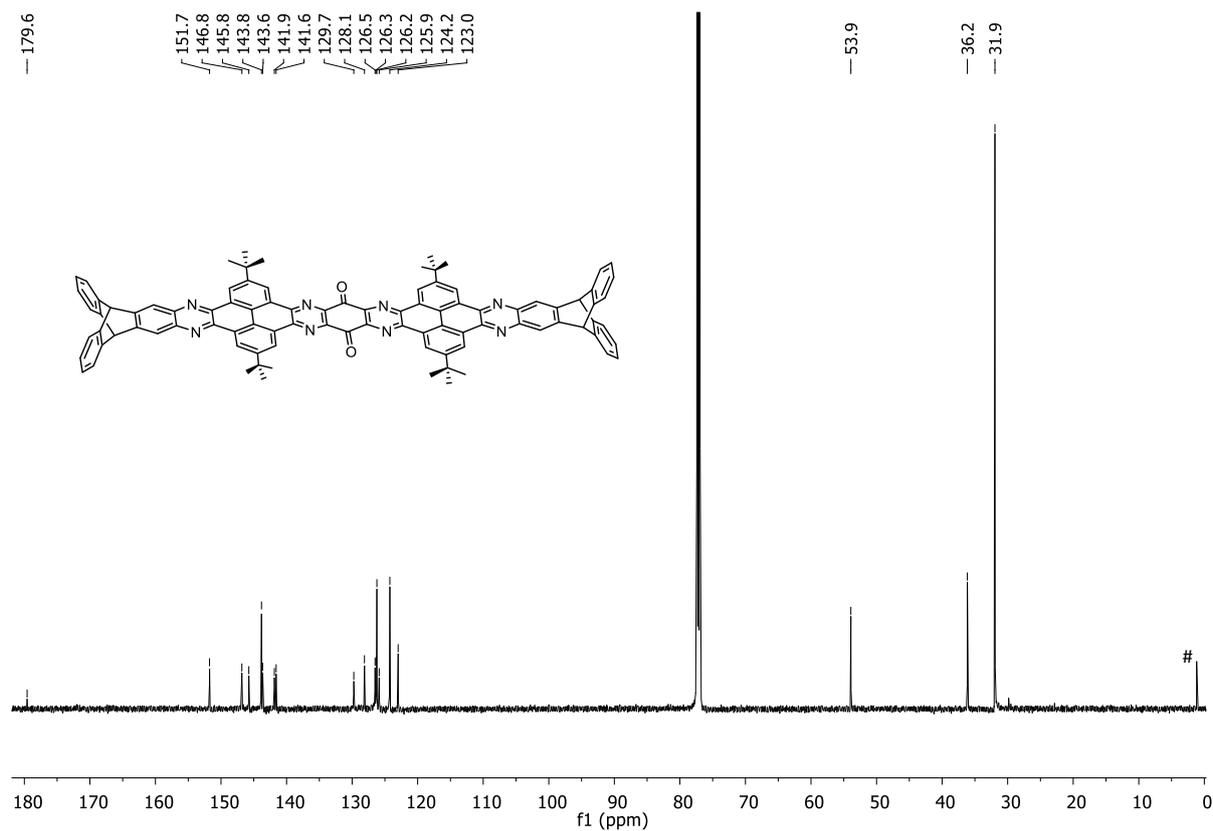
**Figure 67.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **186**.



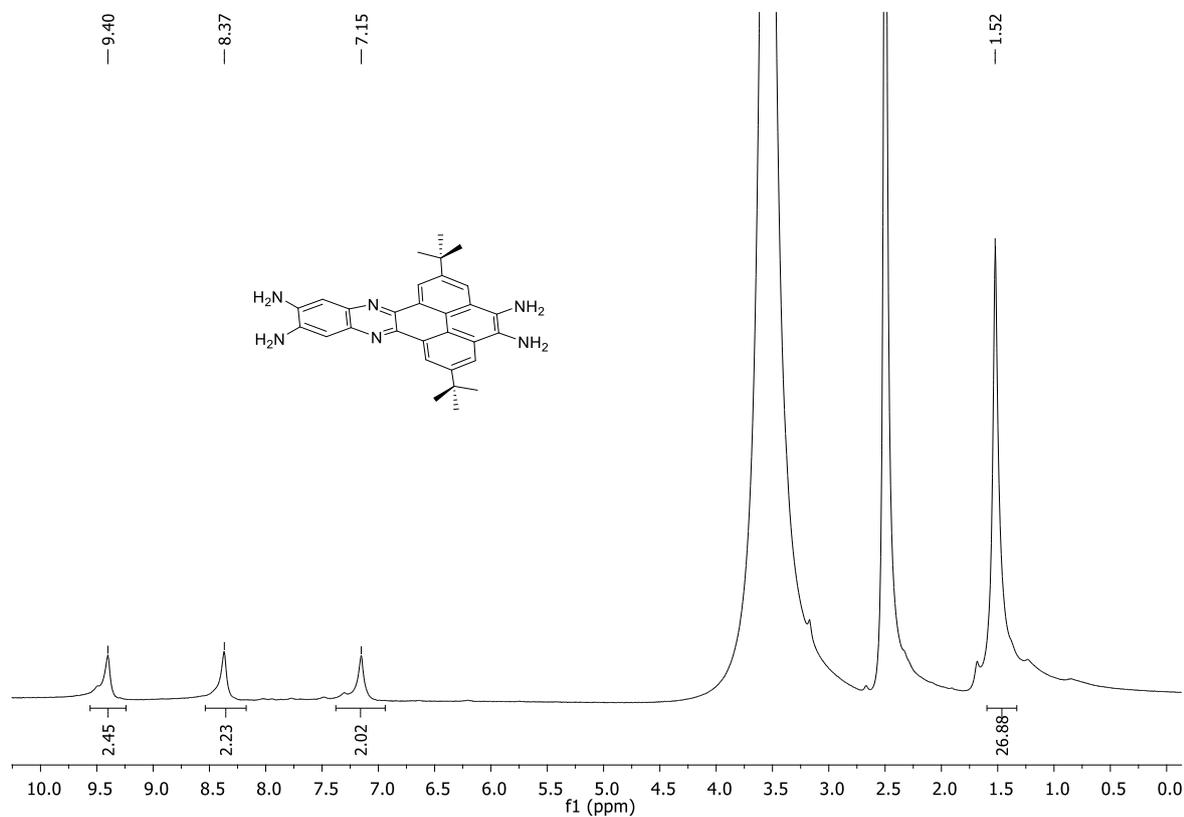
**Figure 68.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **186**.



**Figure 69.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **187**. Residual solvent signal: \*: H<sub>2</sub>O, #: grease.



**Figure 70.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **187**. #: grease.



**Figure 71.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) of **196**.

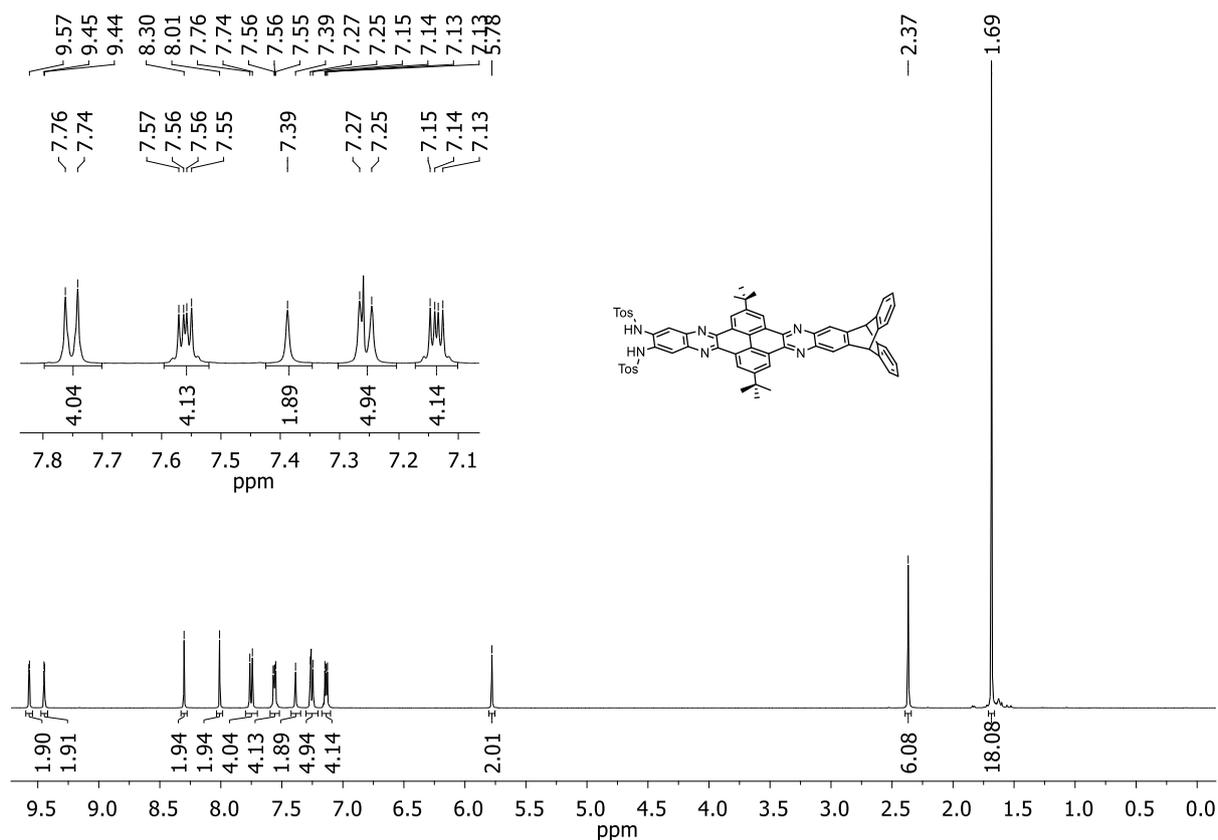


Figure 72: <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 192.

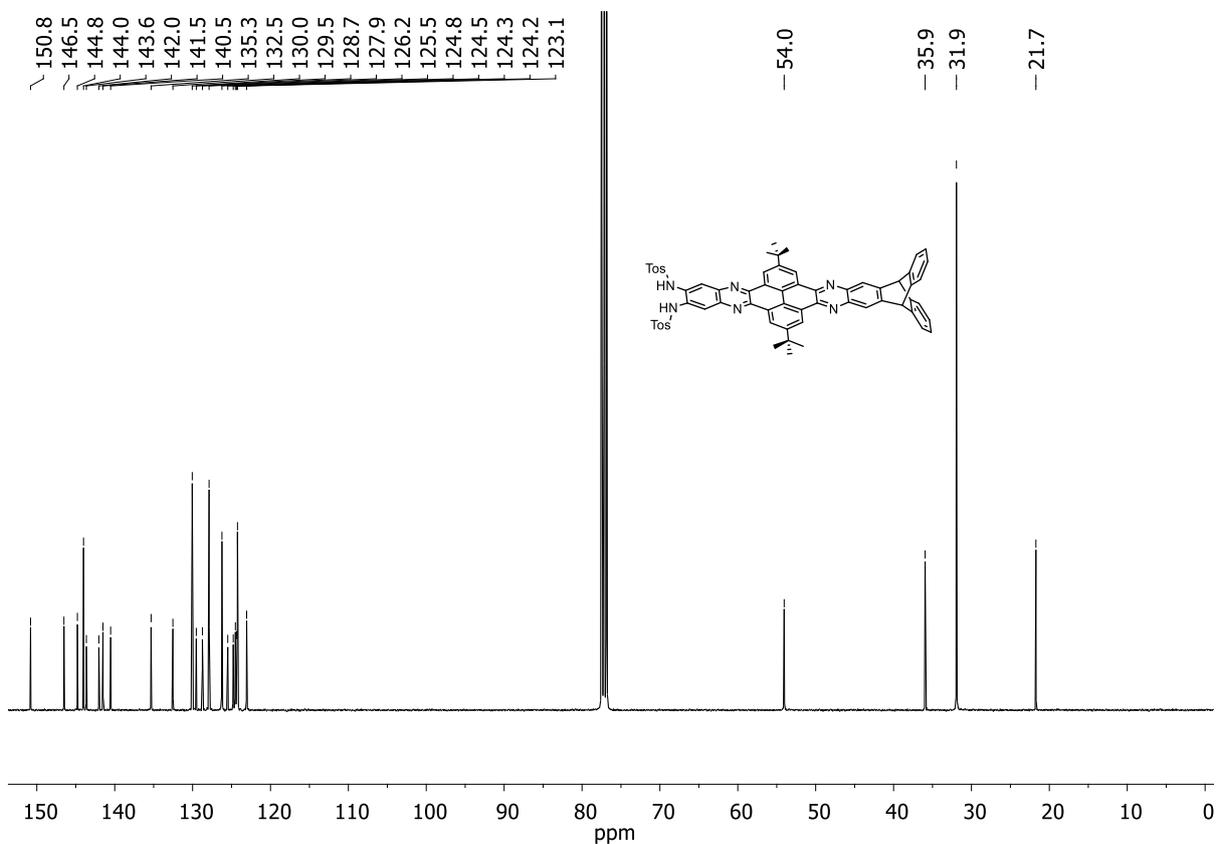
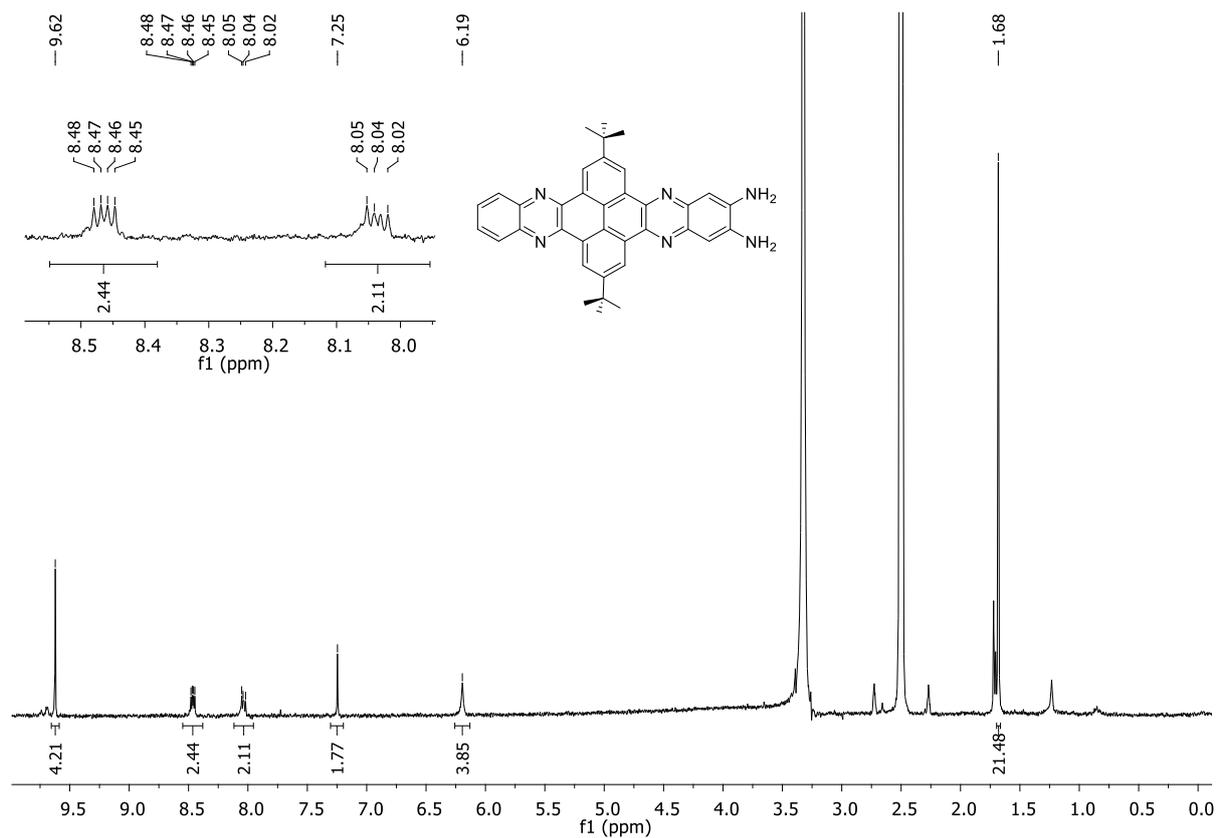
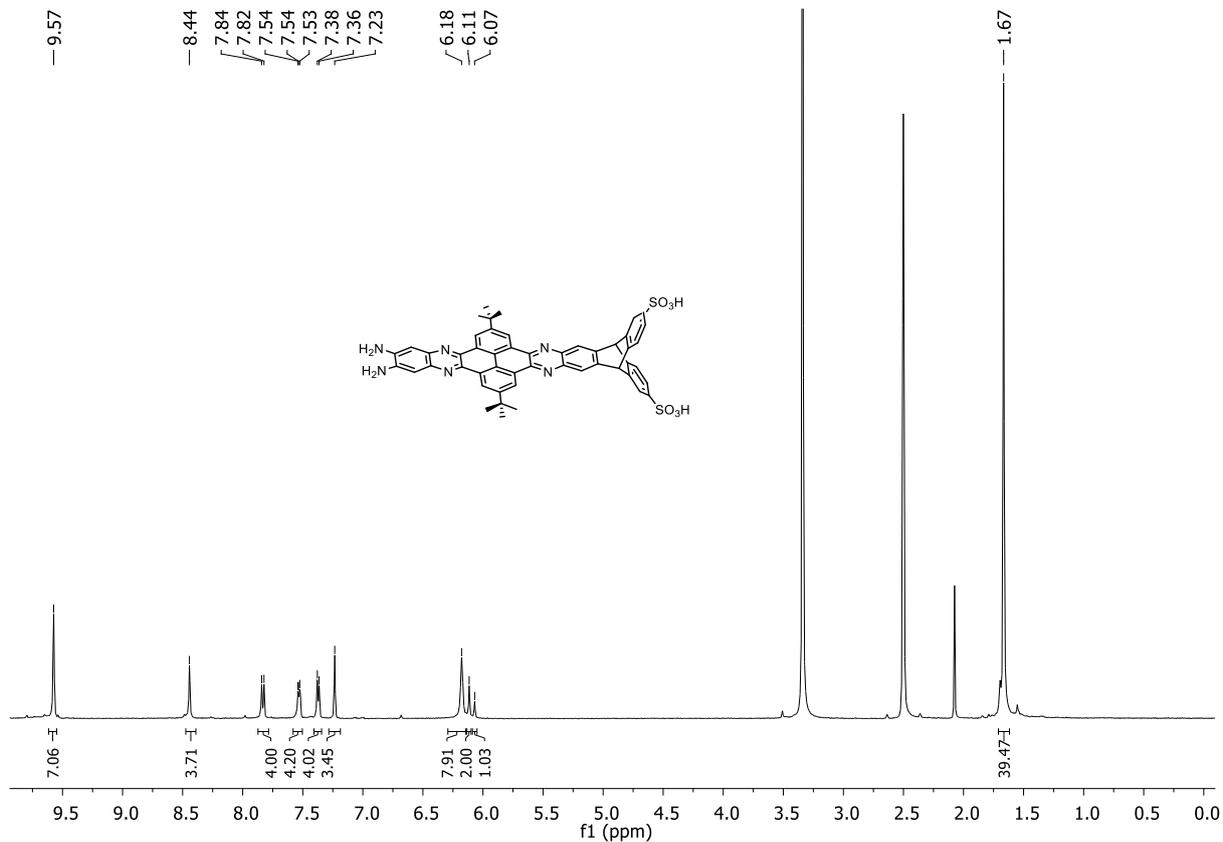


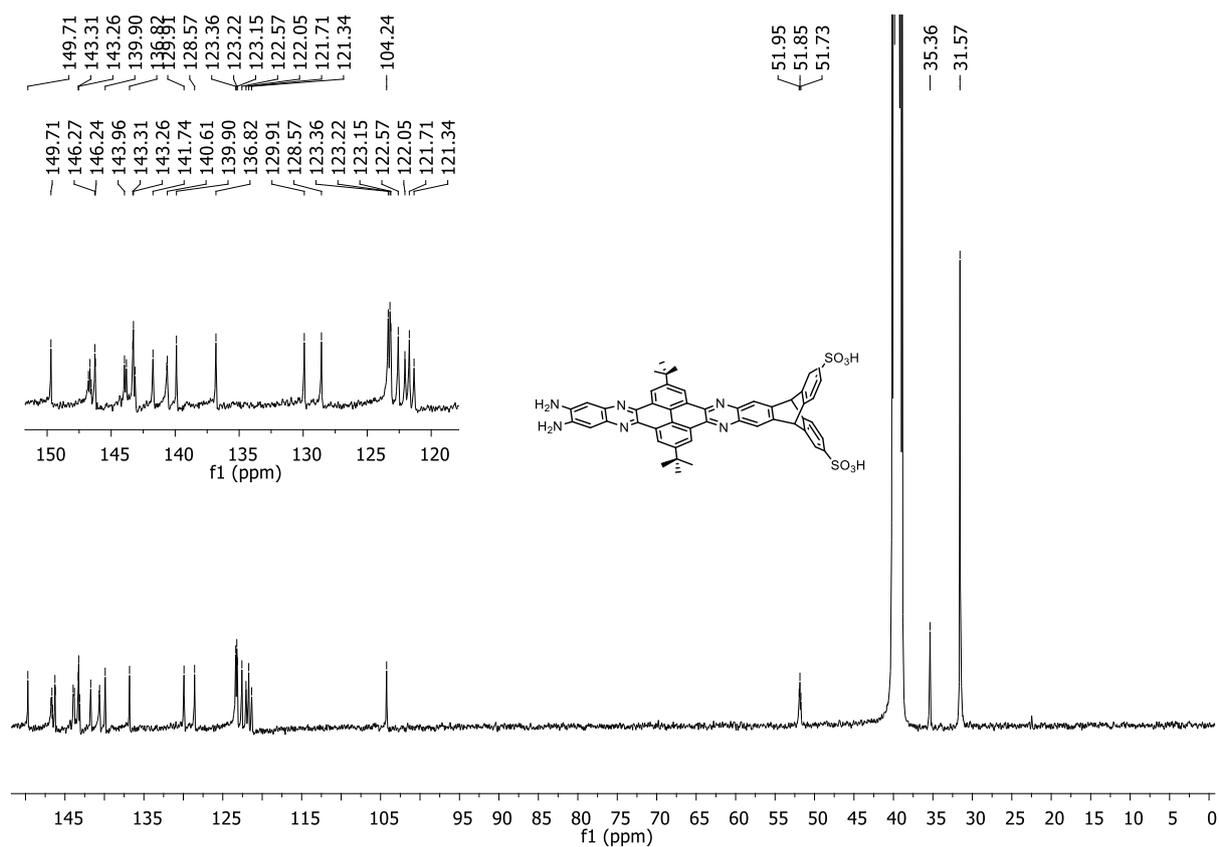
Figure 73: <sup>13</sup>C NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 192.



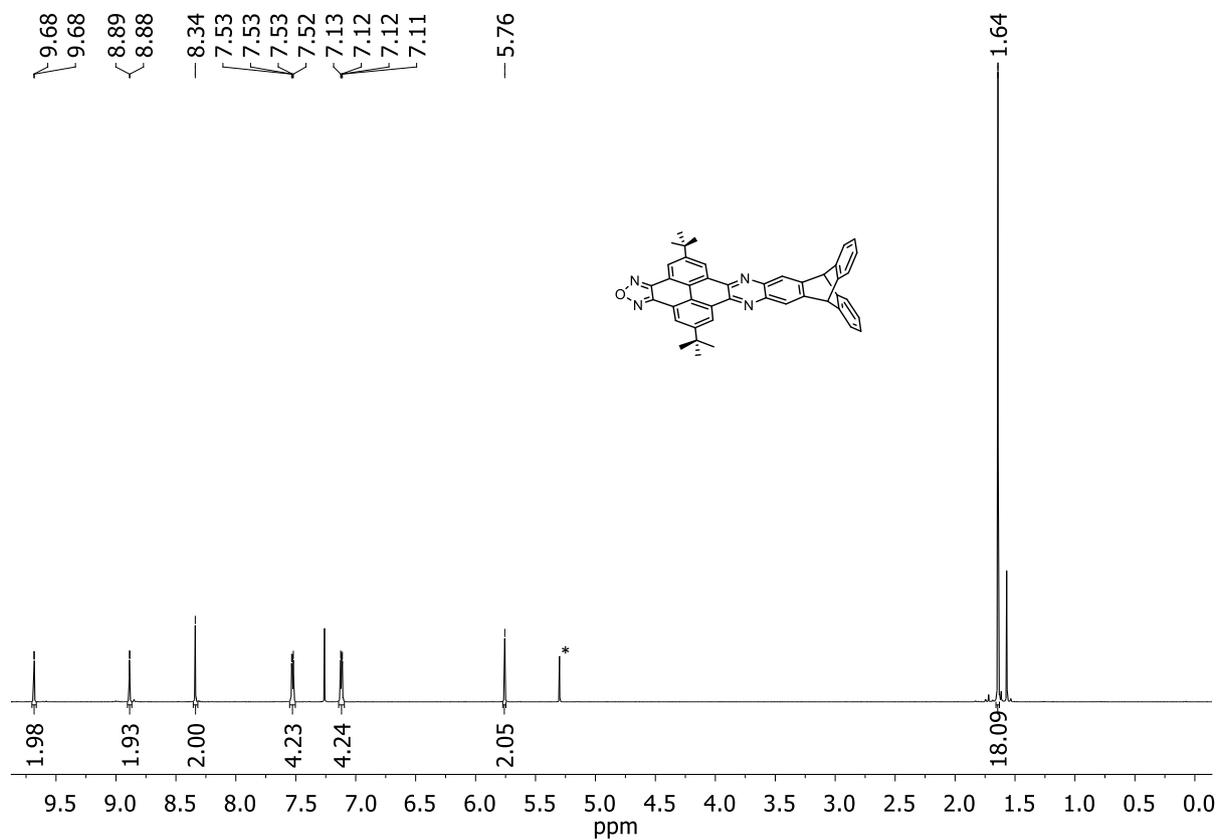
**Figure 74.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of **A11**.



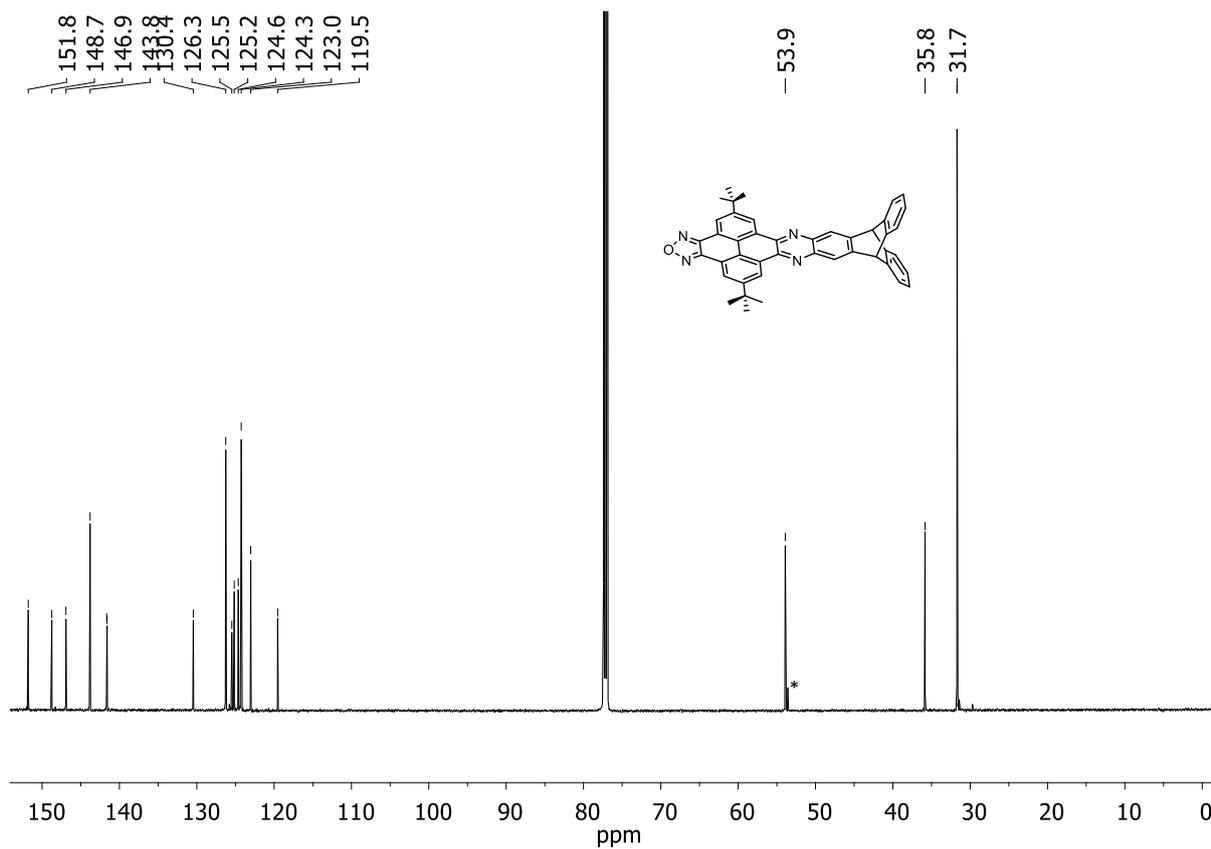
**Figure 75.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of **195**.



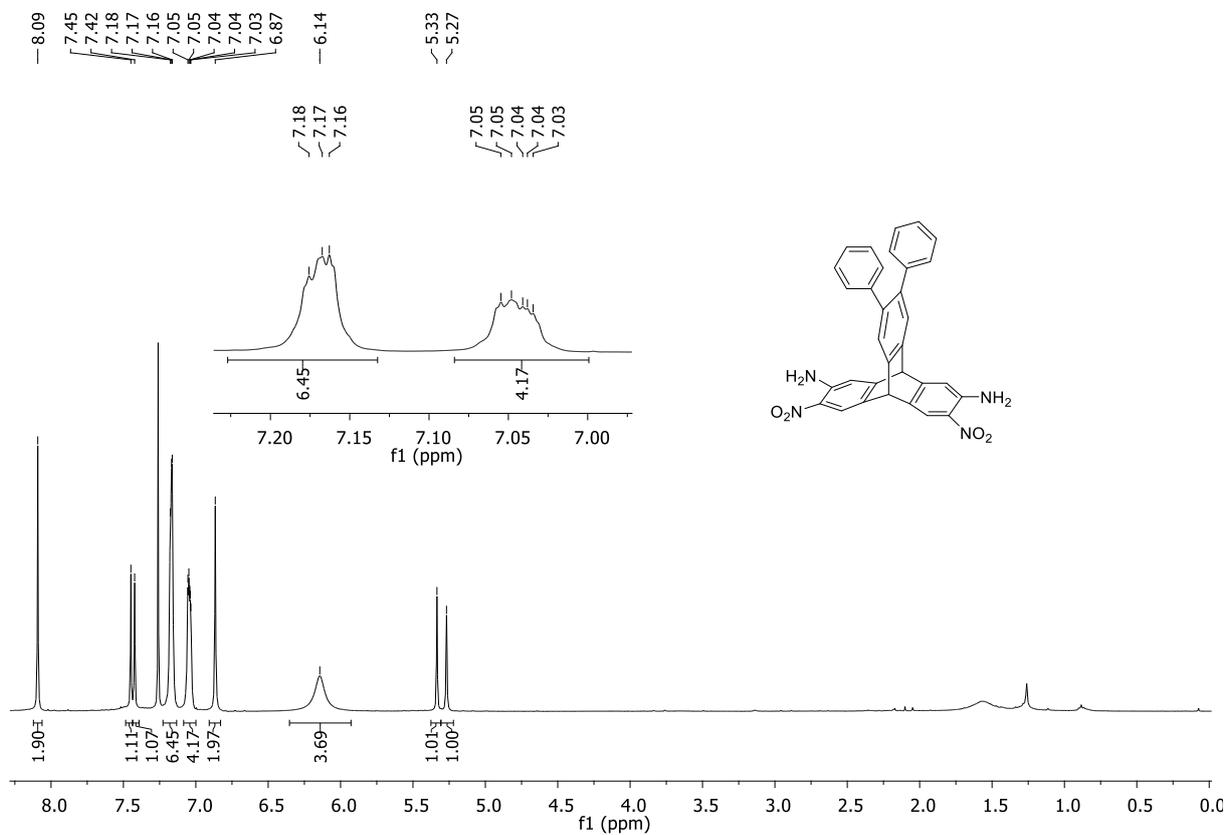
**Figure 76.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of **195**.



**Figure 77.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **200**. \*: Residual  $\text{DCM}$ .



**Figure 78:**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **200**. \*: Residual DCM.



**Figure 79:**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (401 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **223**.

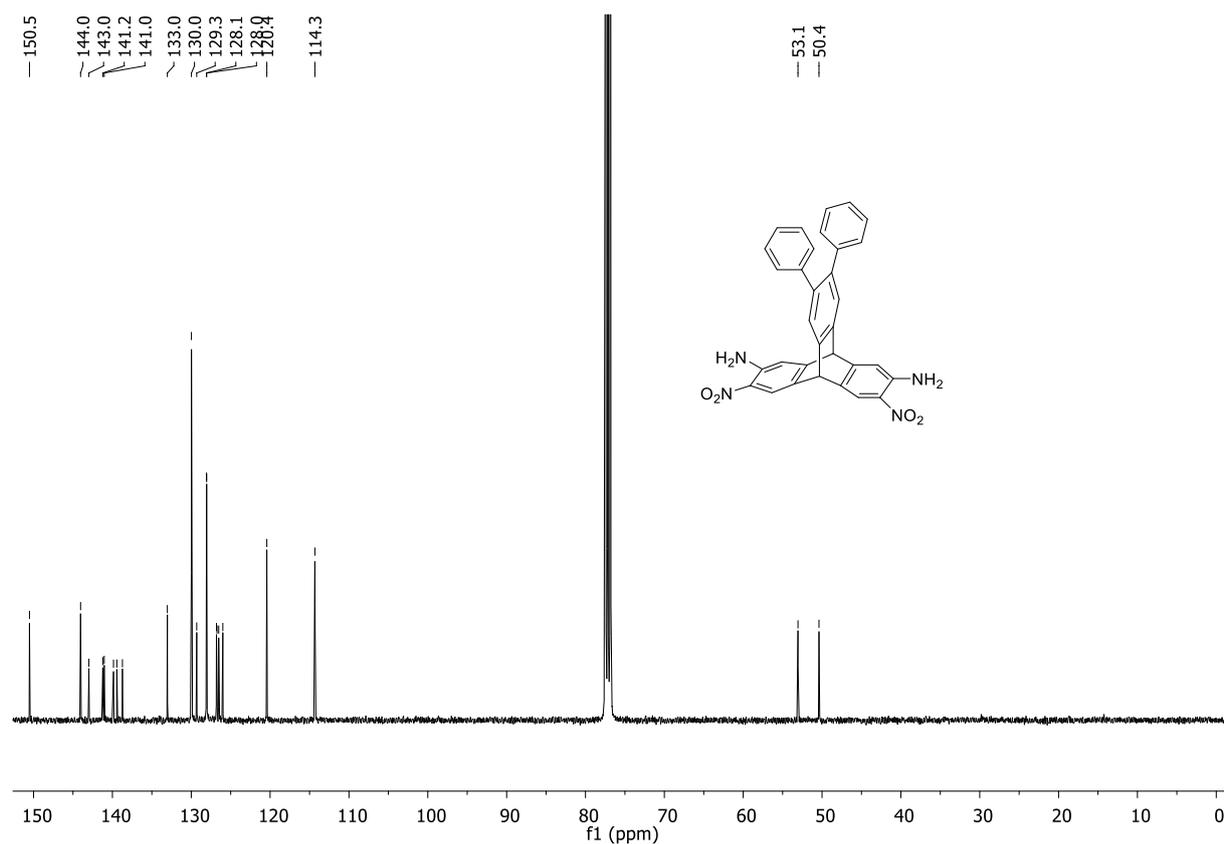


Figure 80. <sup>13</sup>C NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 223.

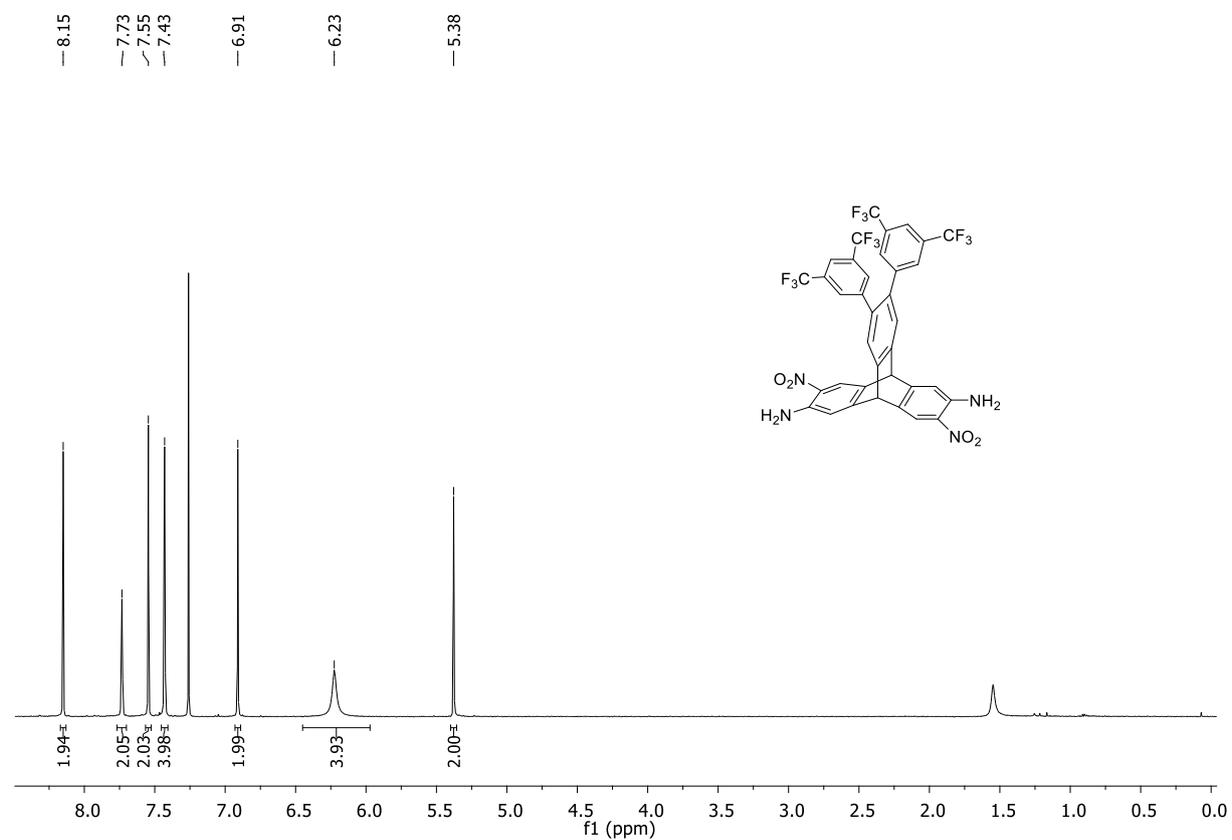
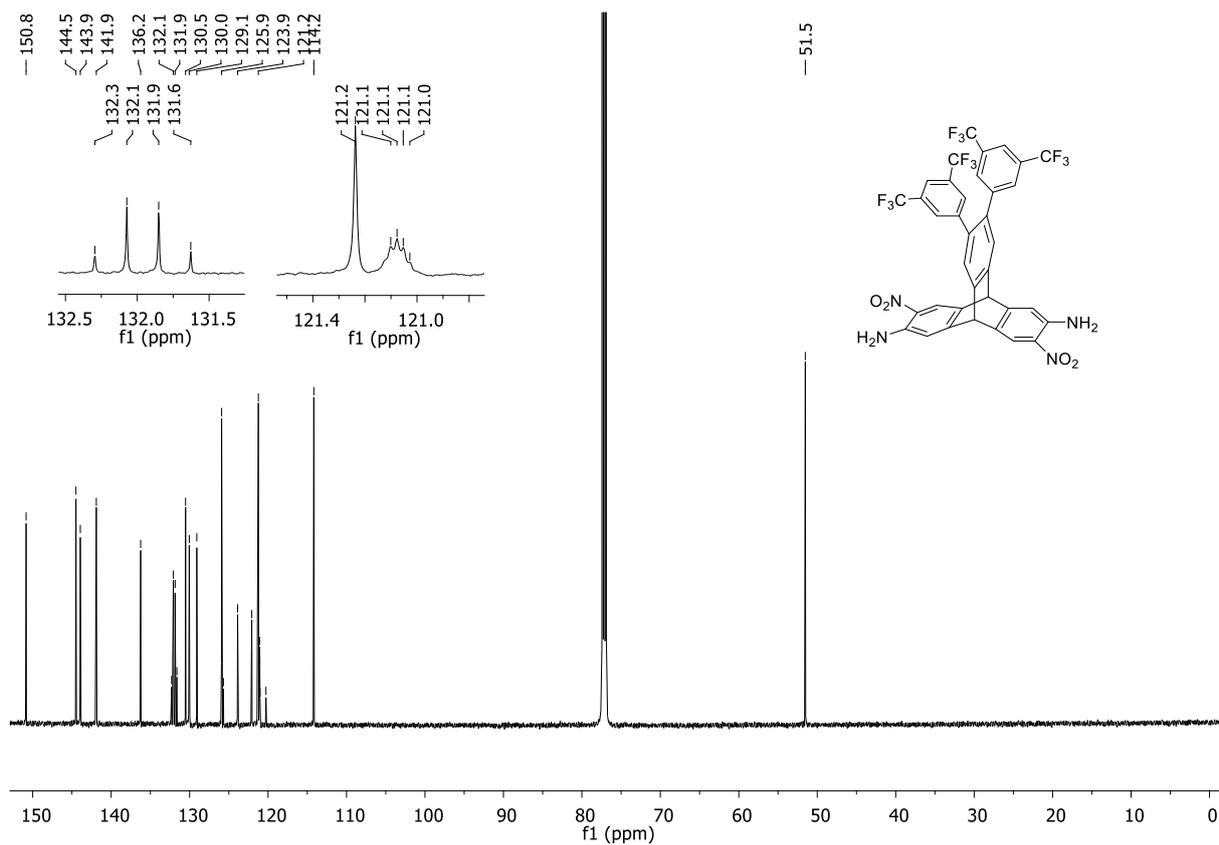
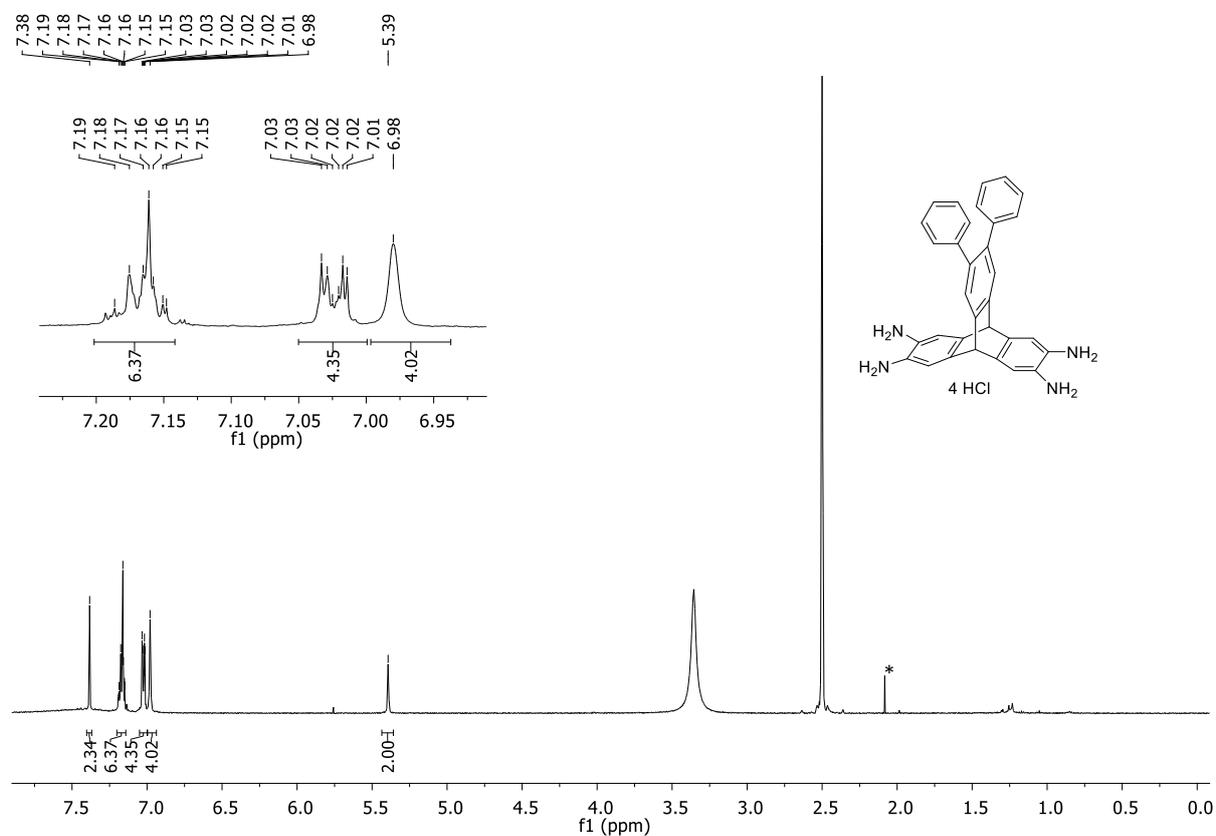


Figure 81. <sup>1</sup>H NMR spectrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 224.



**Figure 82.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **224**.



**Figure 83.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) of **225**. (\* marks acetone residue)

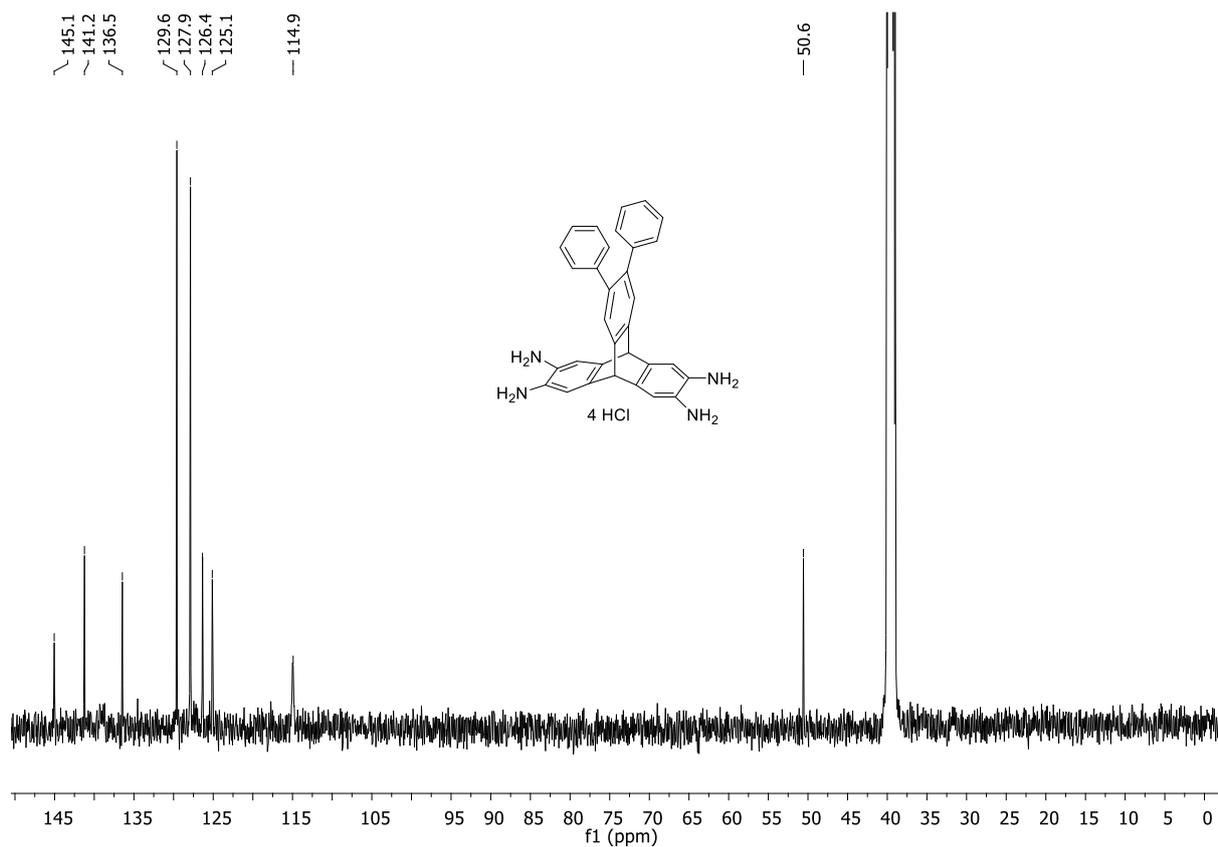


Figure 84.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 225.

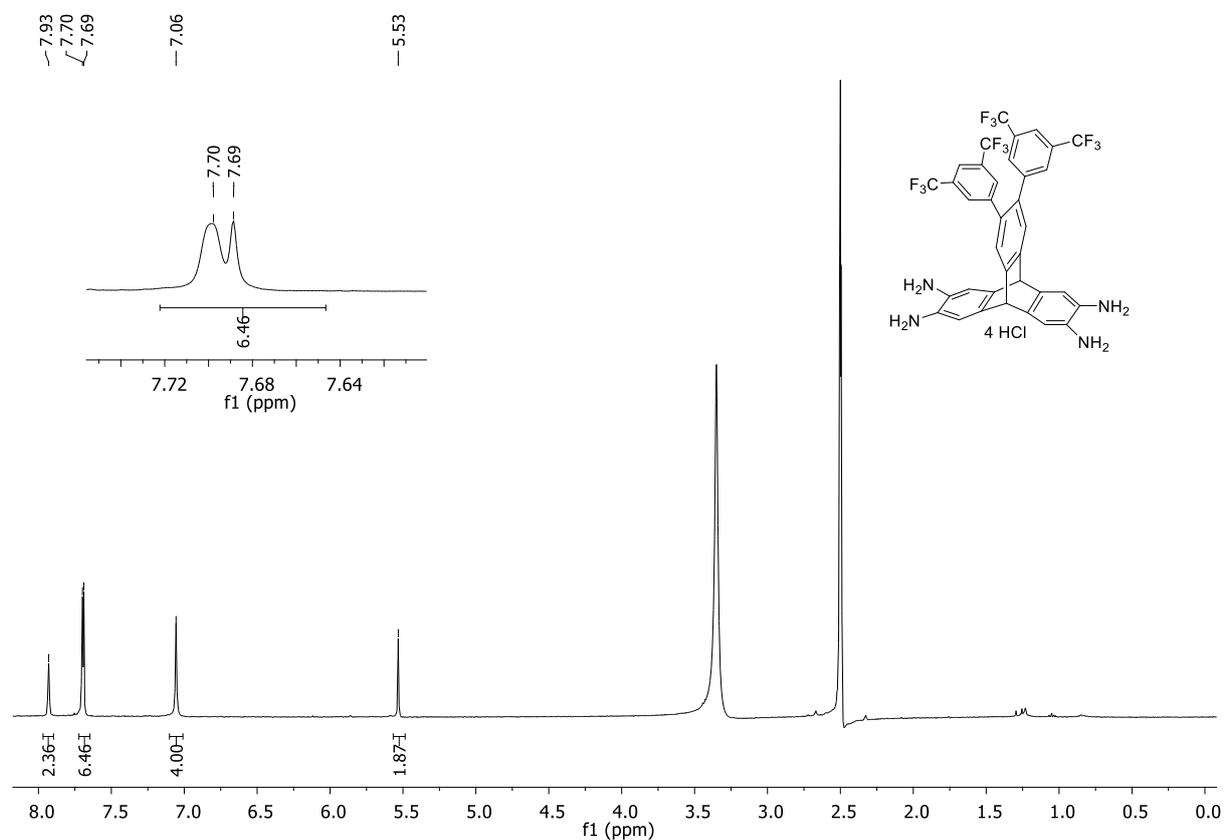


Figure 85.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 226.

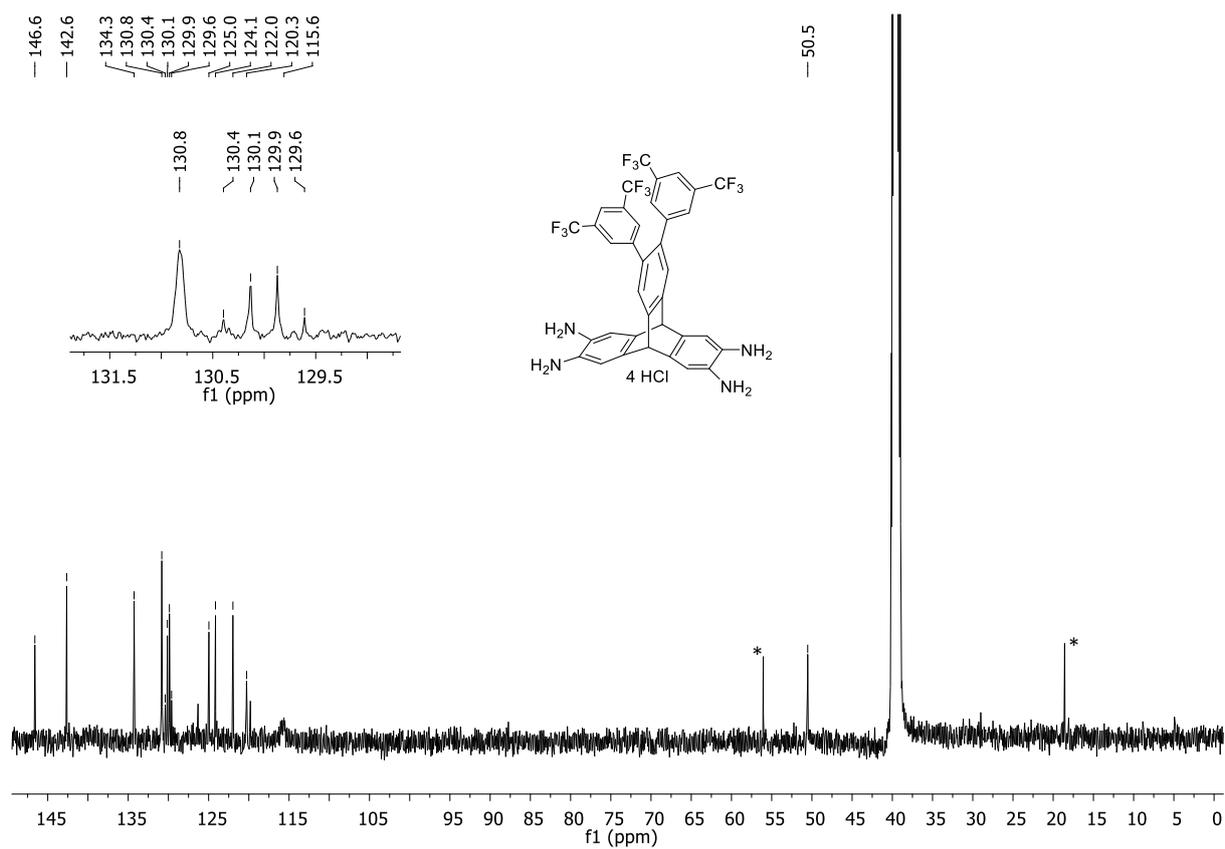


Figure 86.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 226. (\* marks ethanol residue)

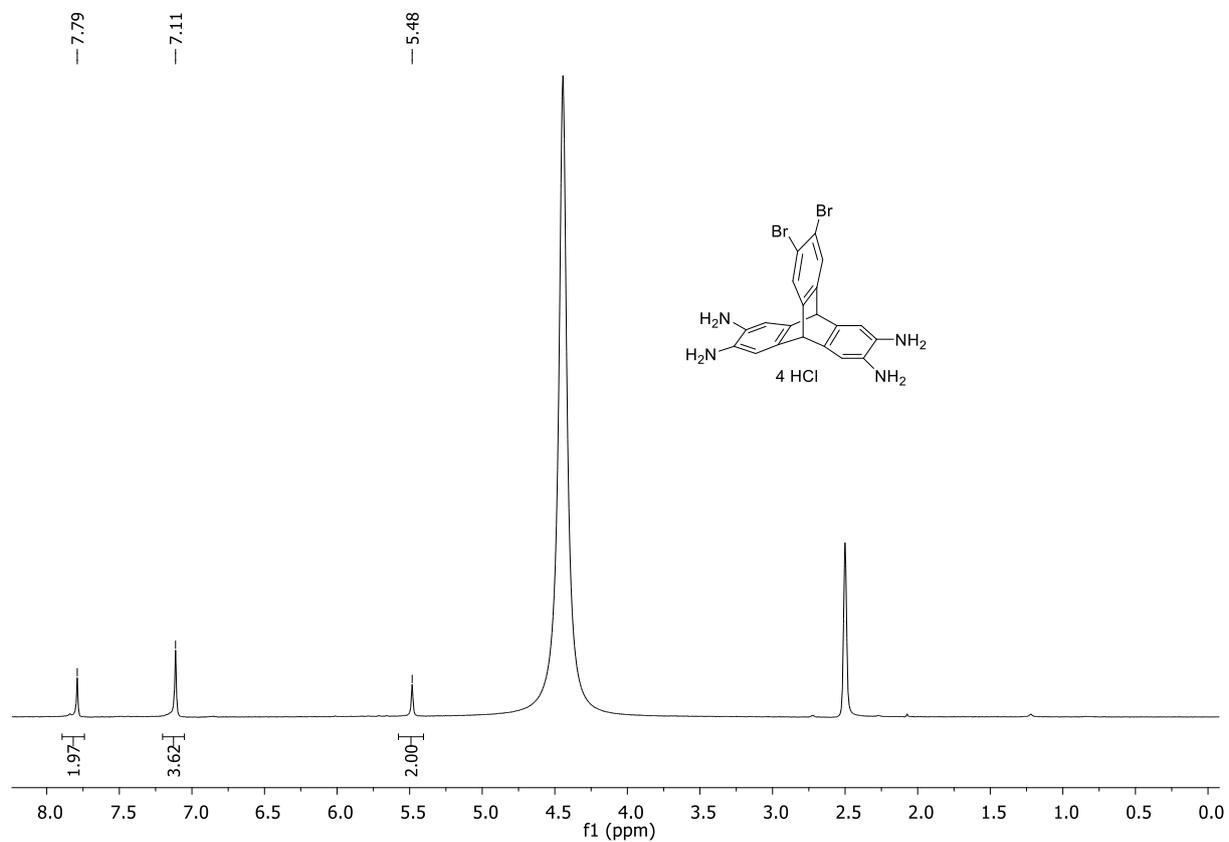


Figure 87.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 74.

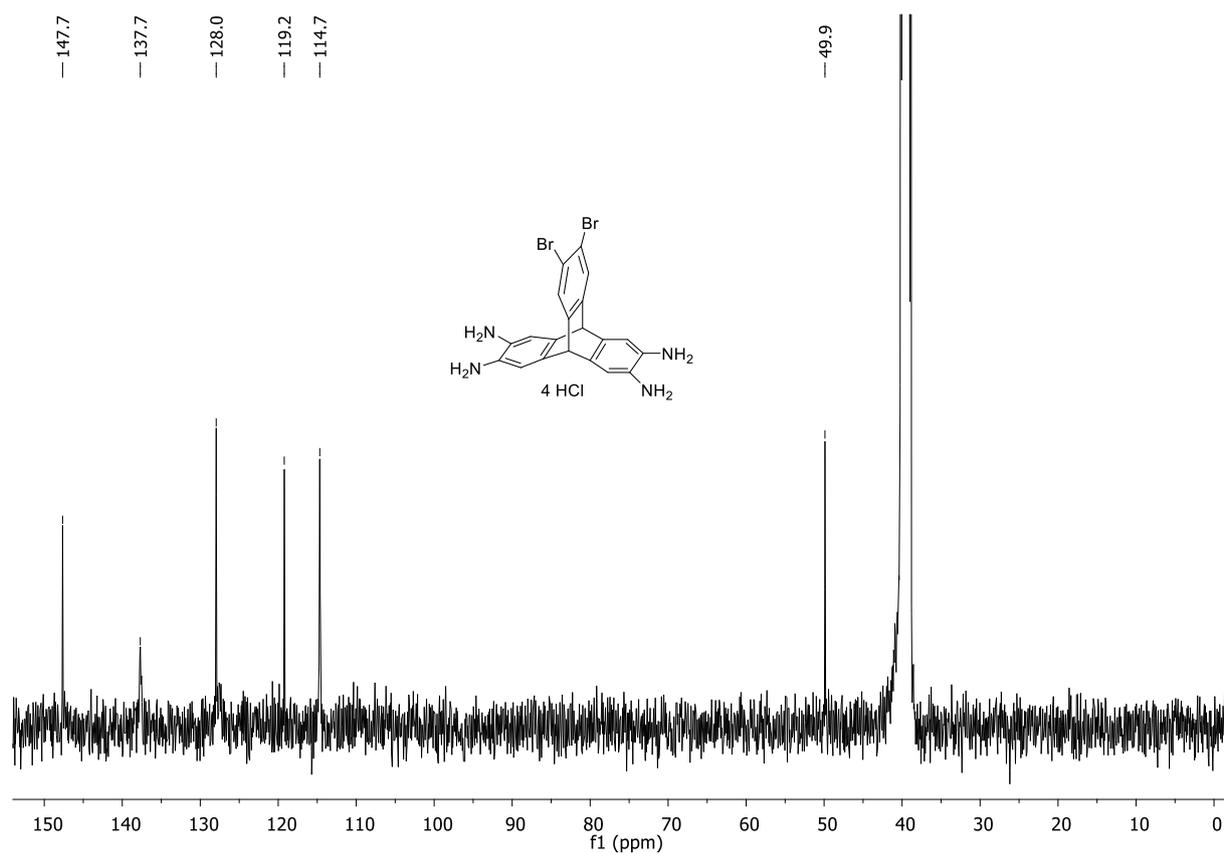


Figure 88.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 74.

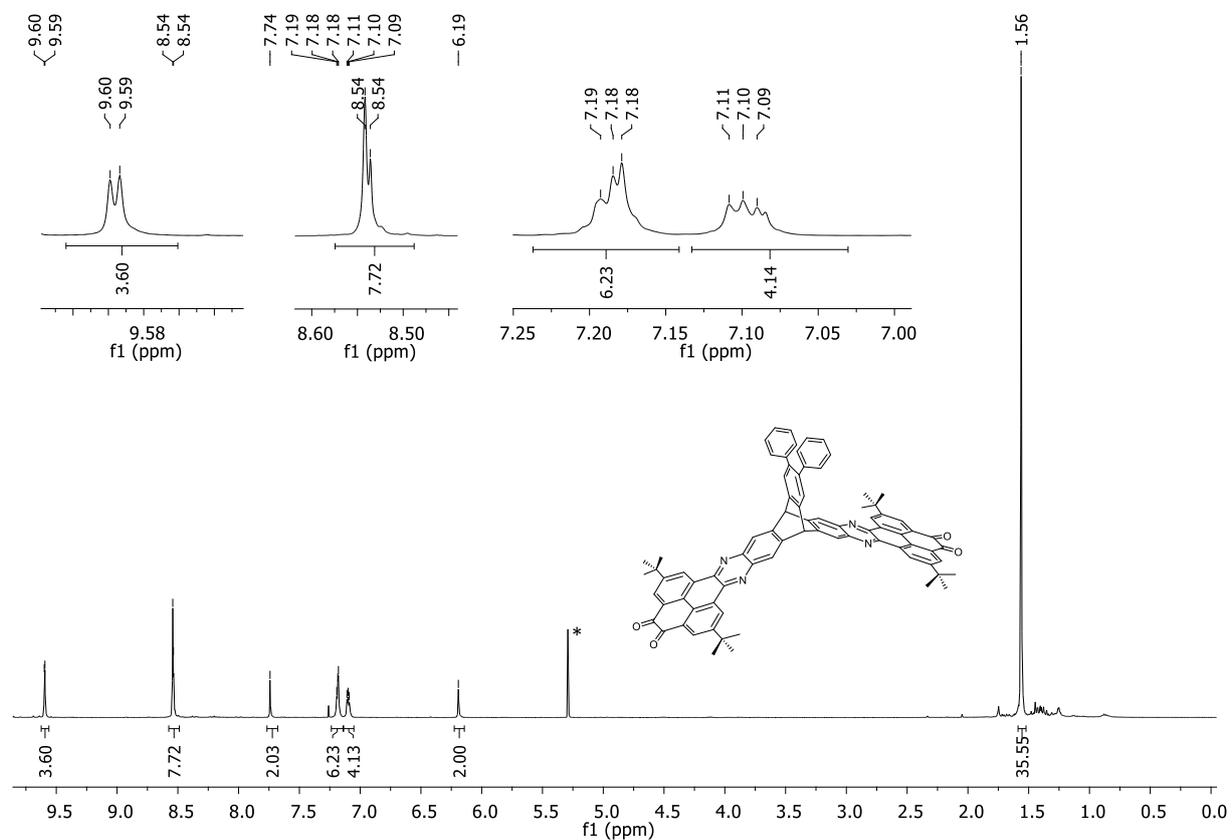
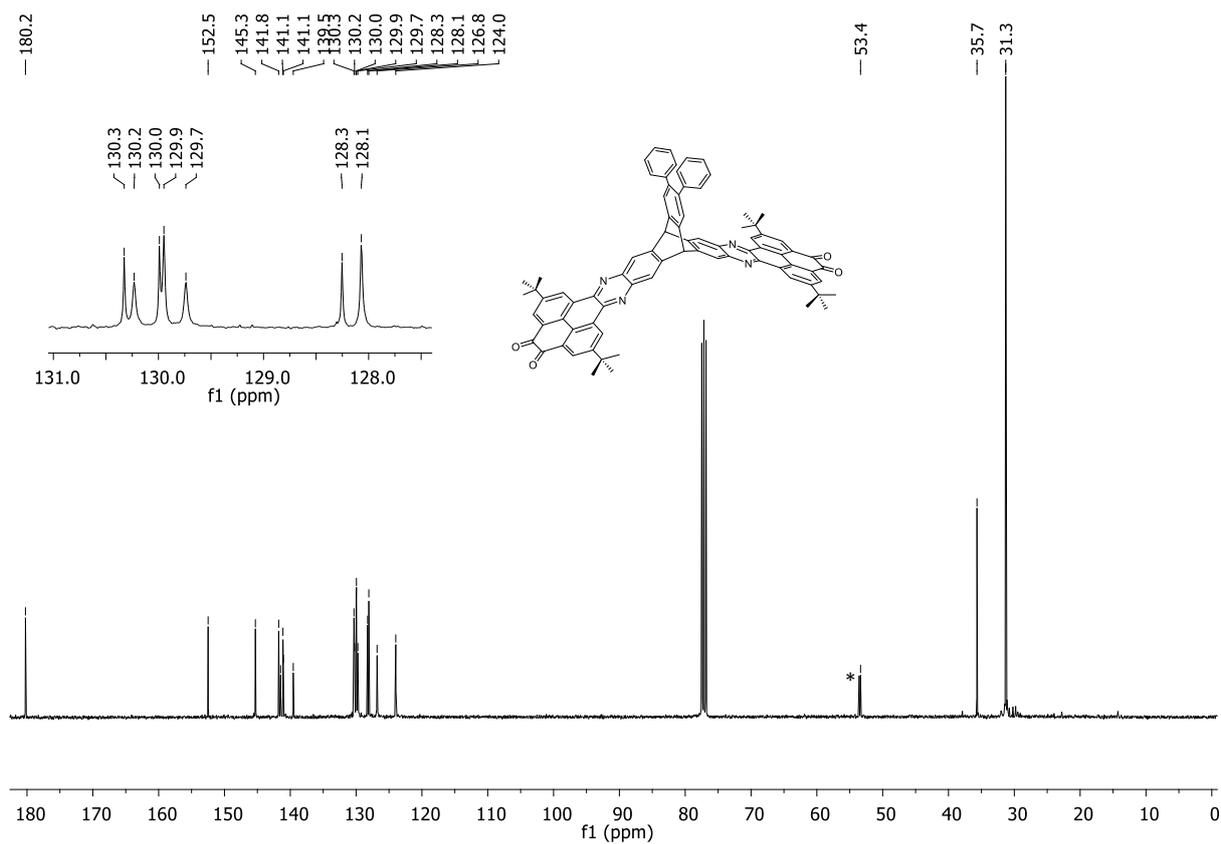
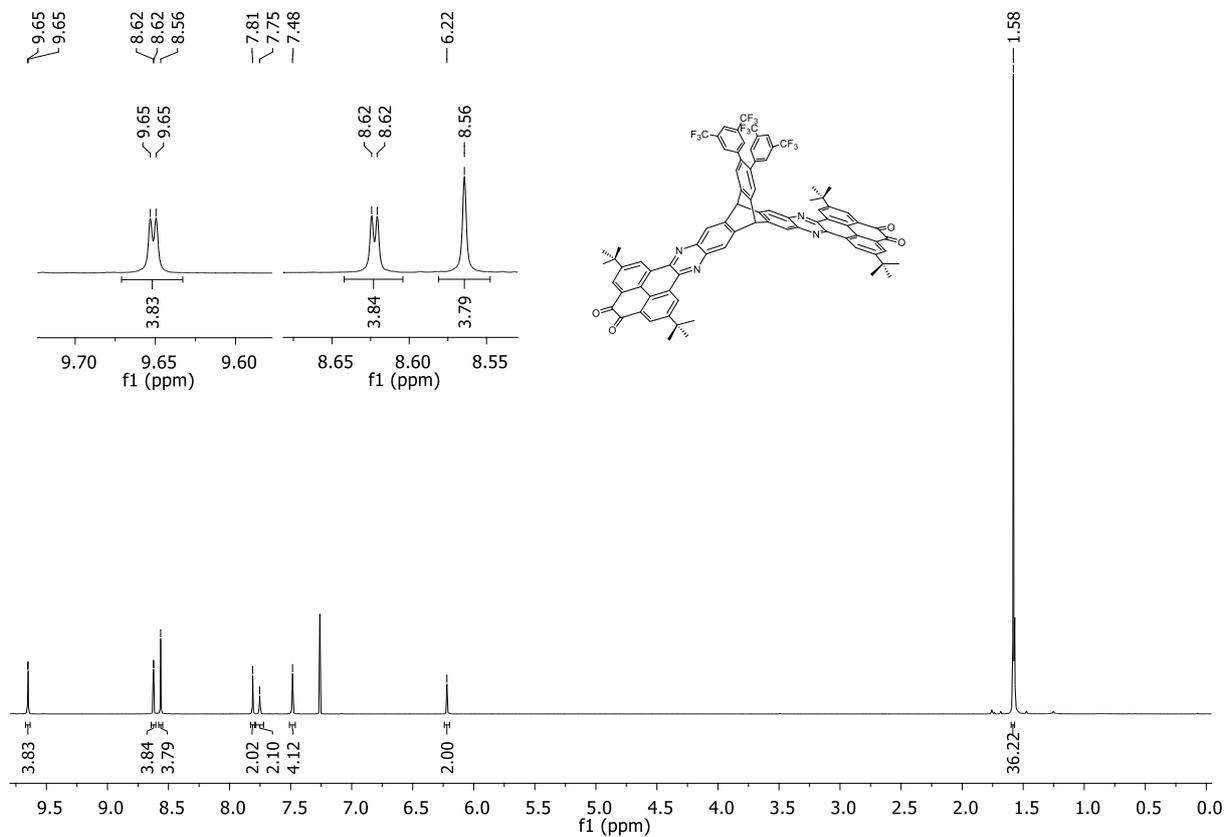


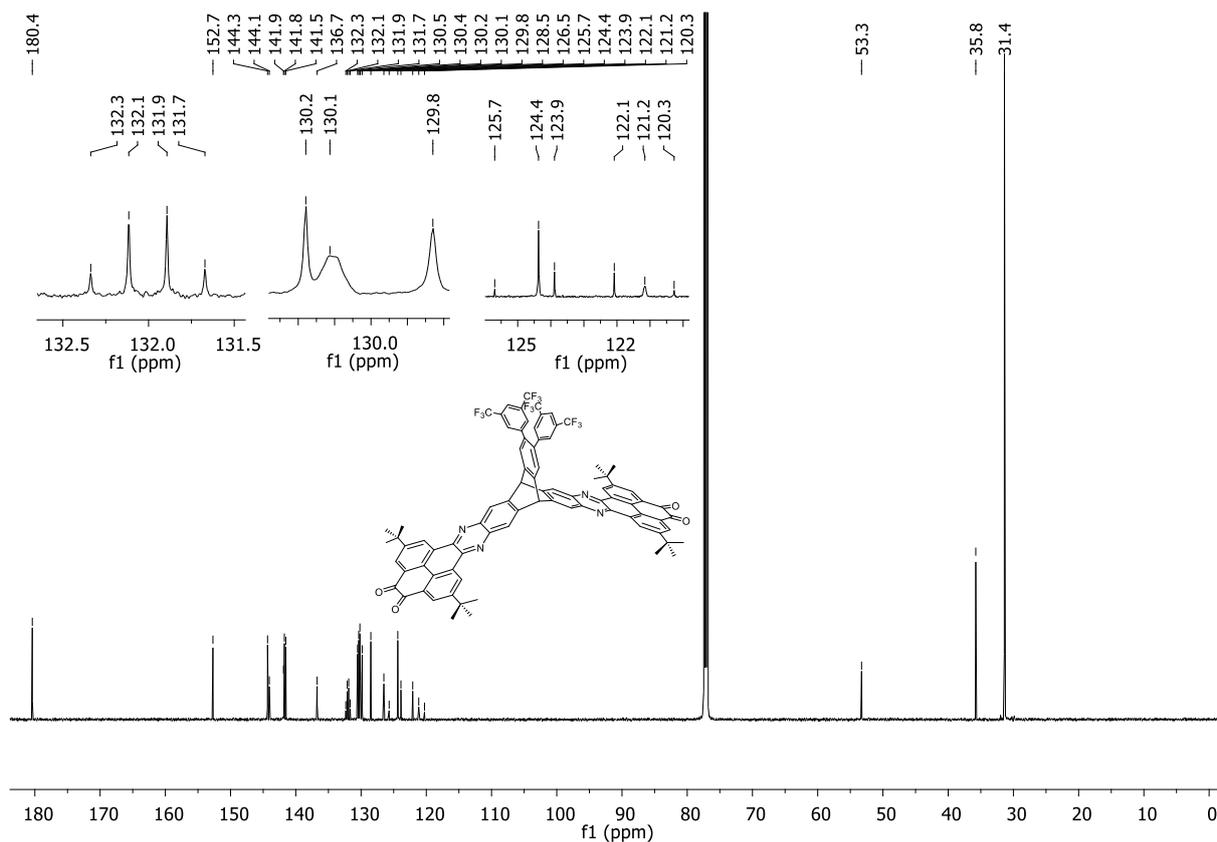
Figure 89.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 227. (\* marks DCM residue)



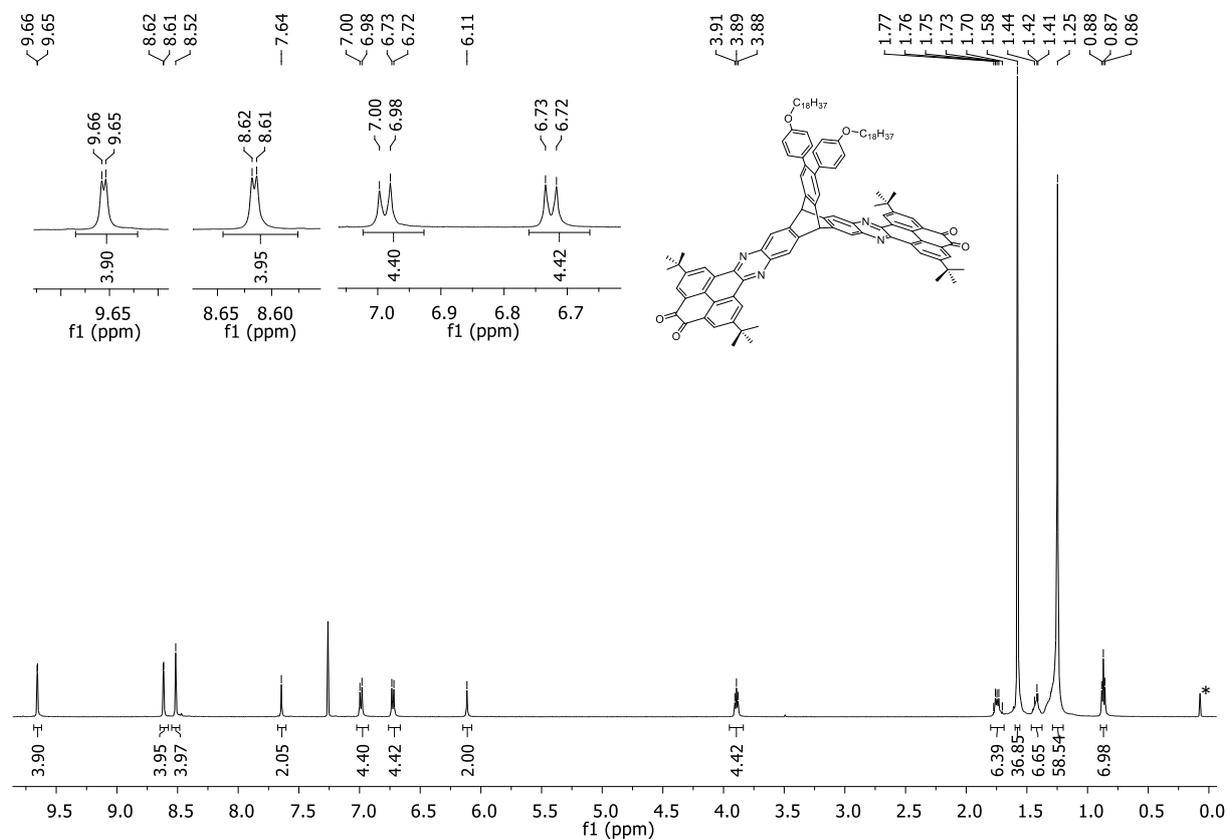
**Figure 90.**  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **227**. (\* marks DCM residue)



**Figure 91.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **229**.



**Figure 92.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **229**.



**Figure 93.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **228**. (\* marks grease)

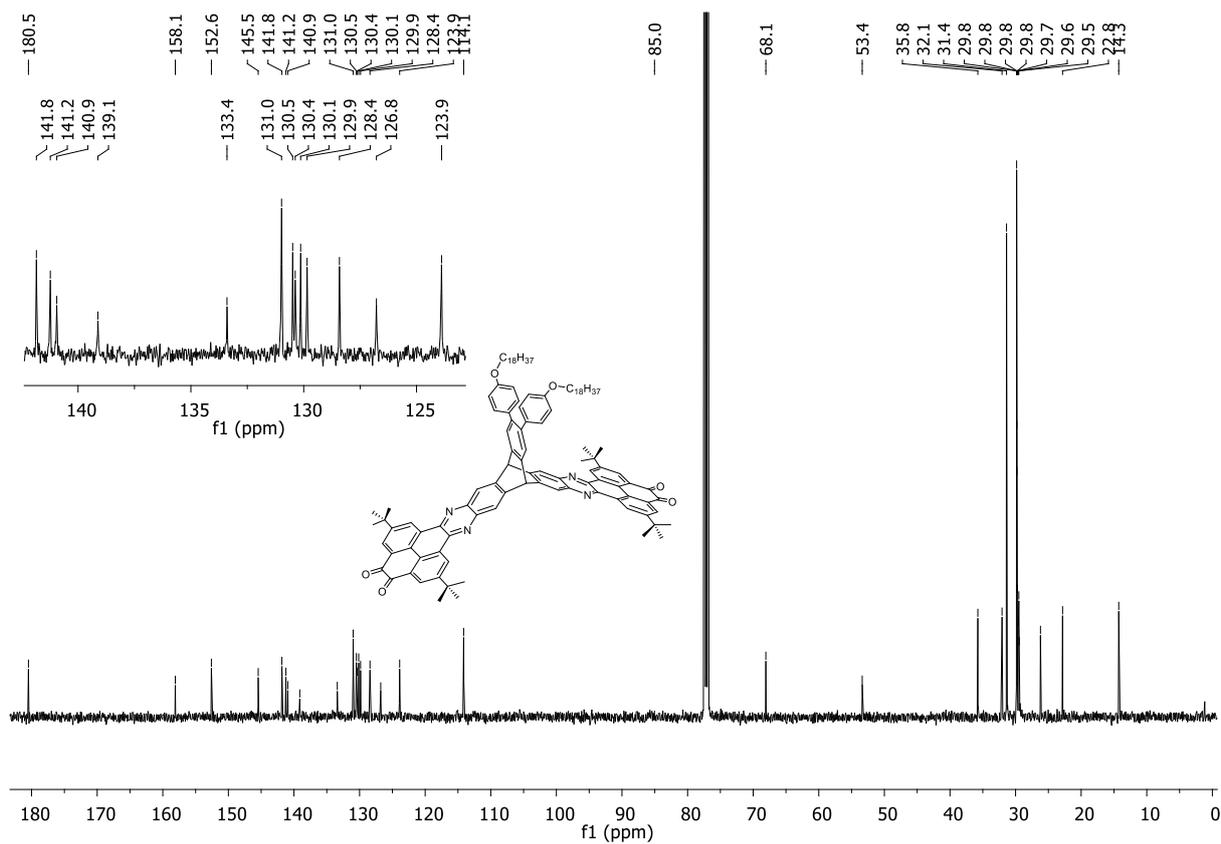


Figure 94.  $^{13}C$  NMR Spectrum (126 MHz,  $CDCl_3$ ) of 228.

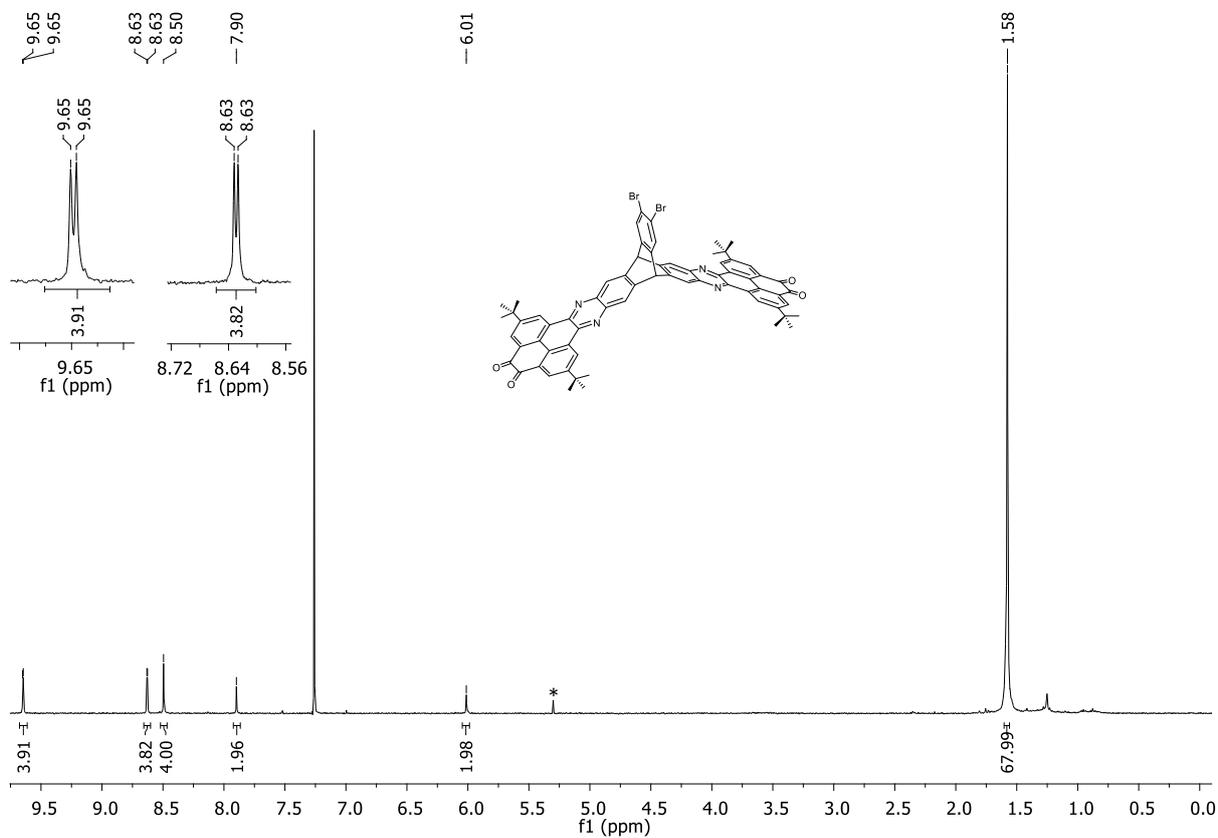
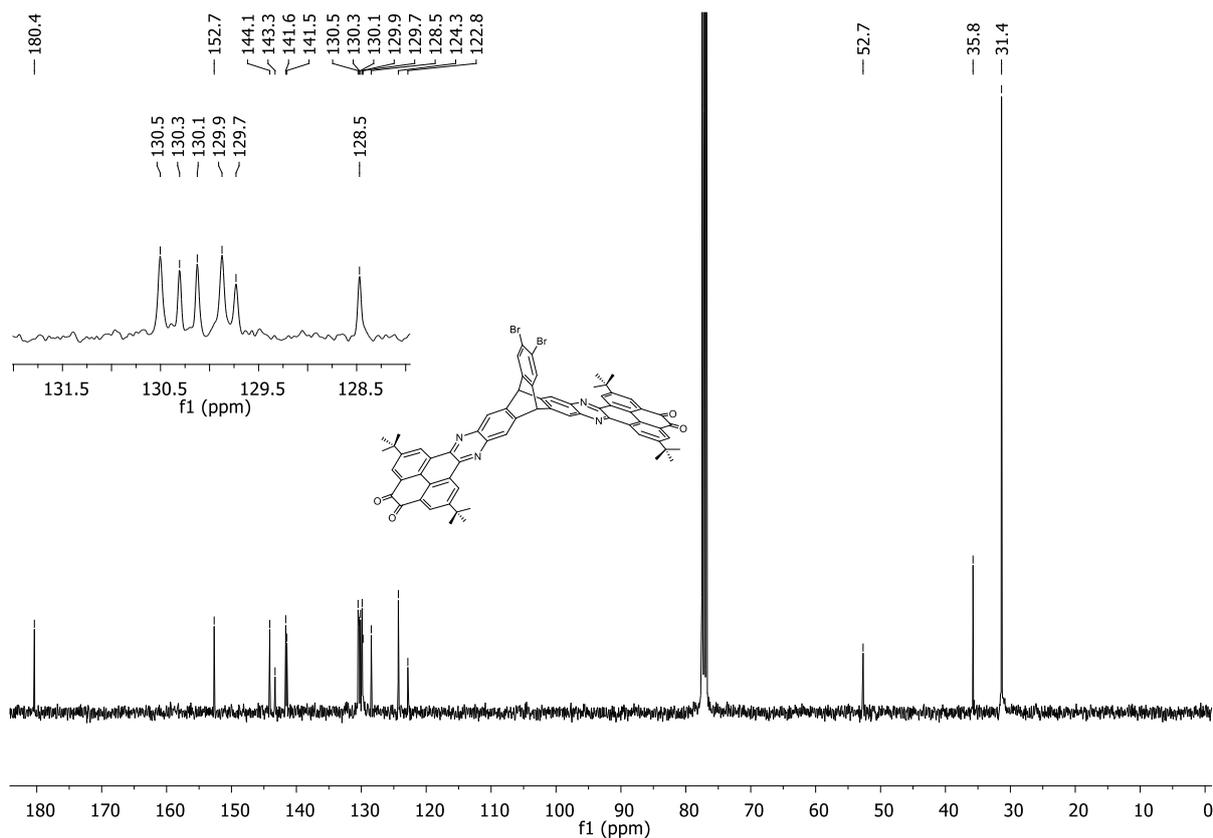
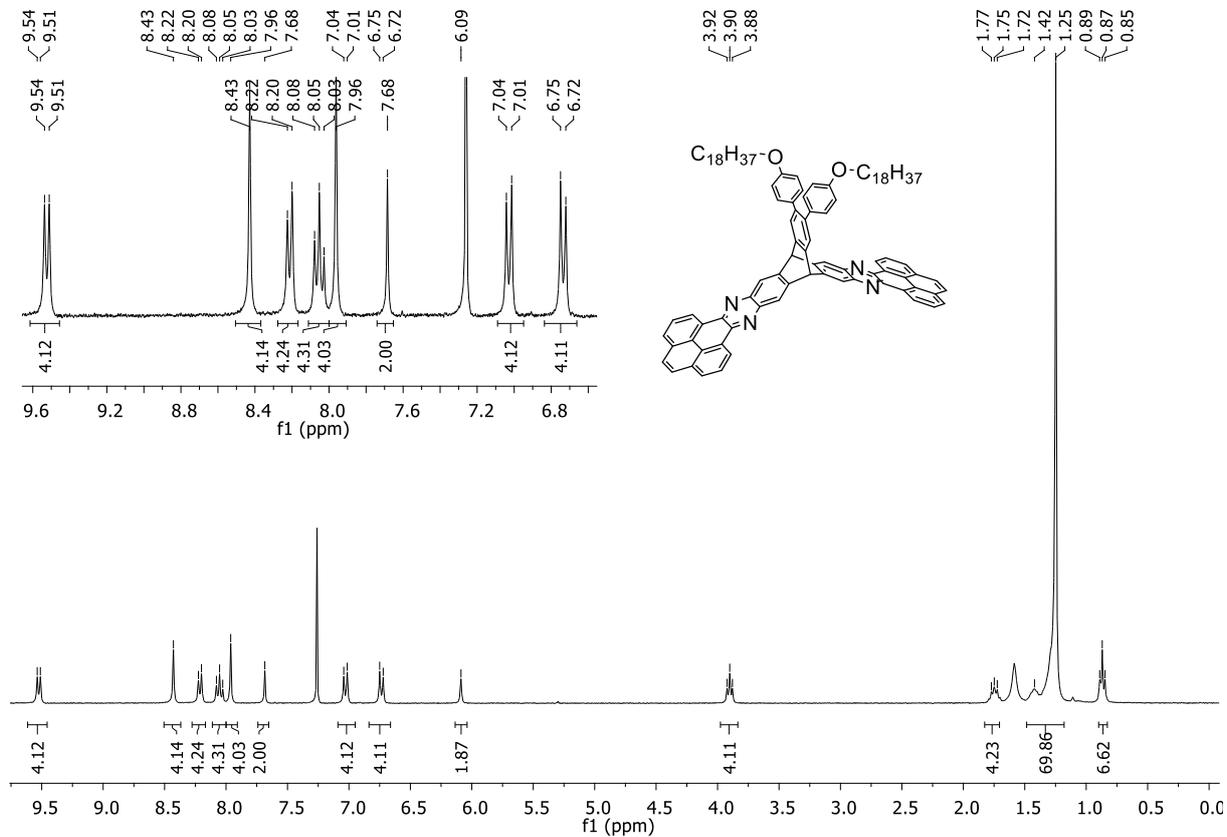


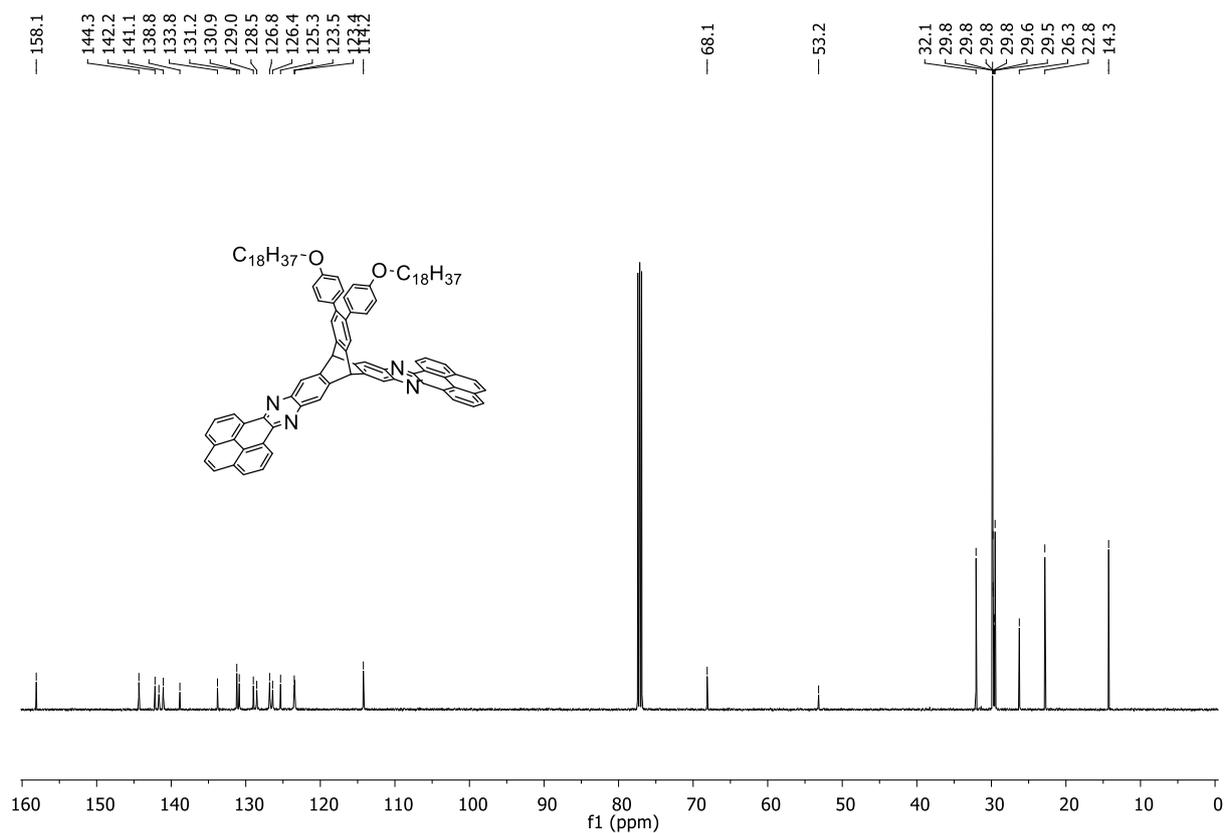
Figure 95.  $^1H$  NMR spectrum (400 MHz,  $CDCl_3$ ) of 230. (\* marks DCM)



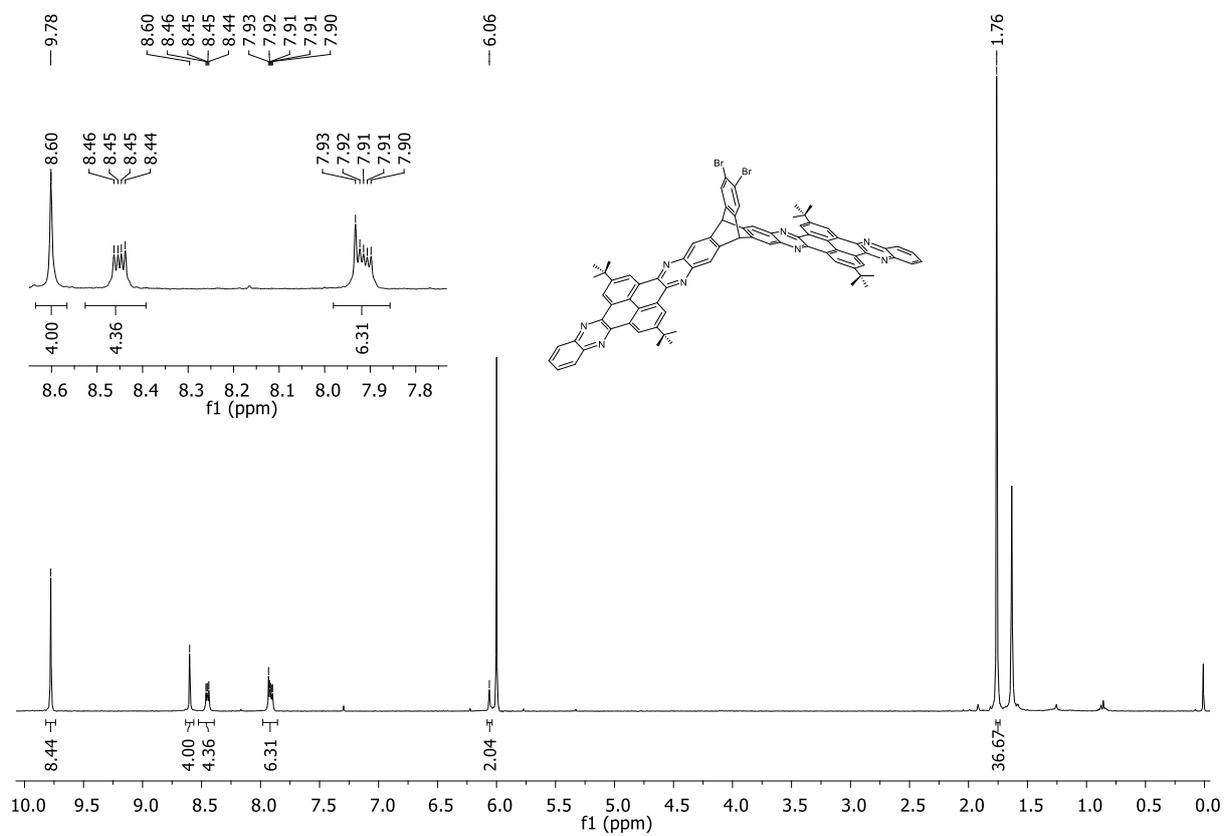
**Figure 96.**  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **230**.



**Figure 97.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **220**.



**Figure 98.**  $^{13}C$  NMR spectrum (126 MHz,  $CDCl_3$ ) of **220**.



**Figure 99.**  $^1H$  NMR spectrum (400 MHz,  $TCE-d_2$ ) of **233**.

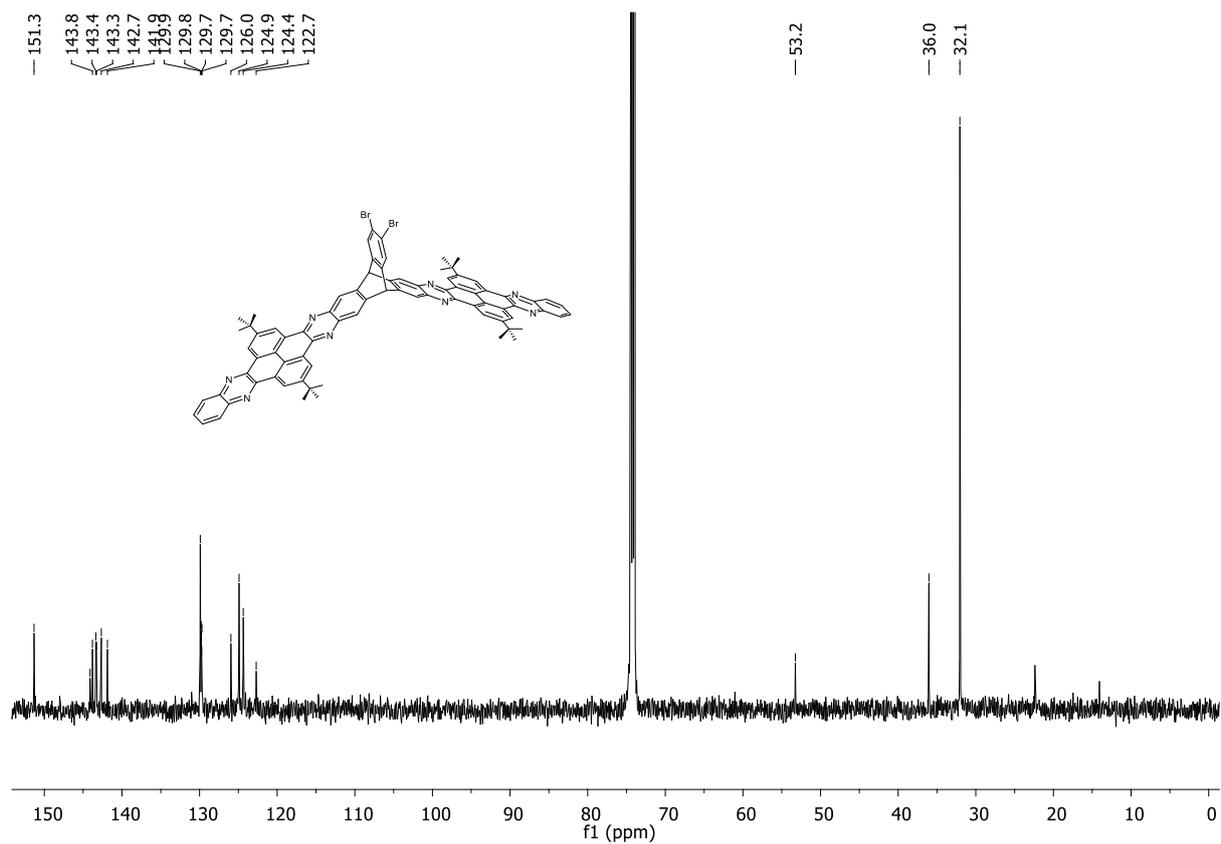


Figure 100.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (127 MHz,  $\text{TCE-}d_2$ , 360 K) of **233**.

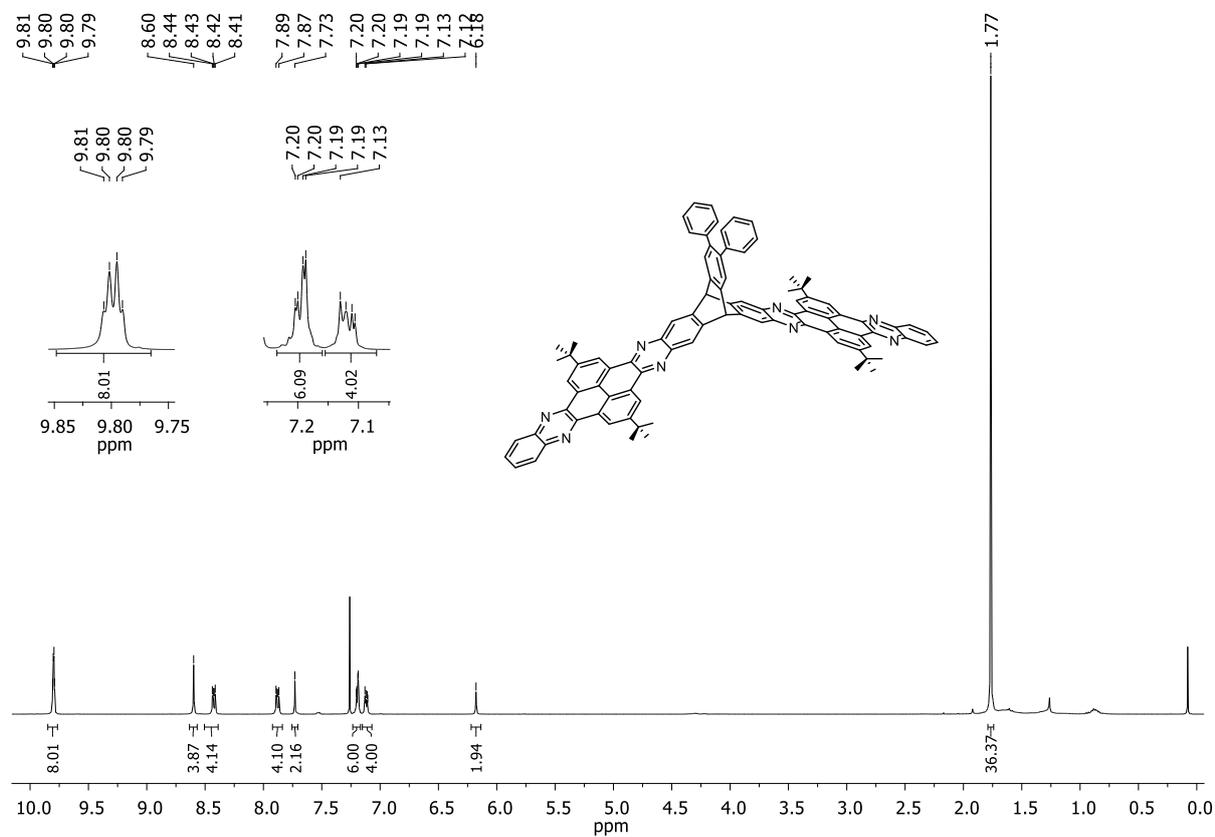


Figure 101.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (401 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **234**.

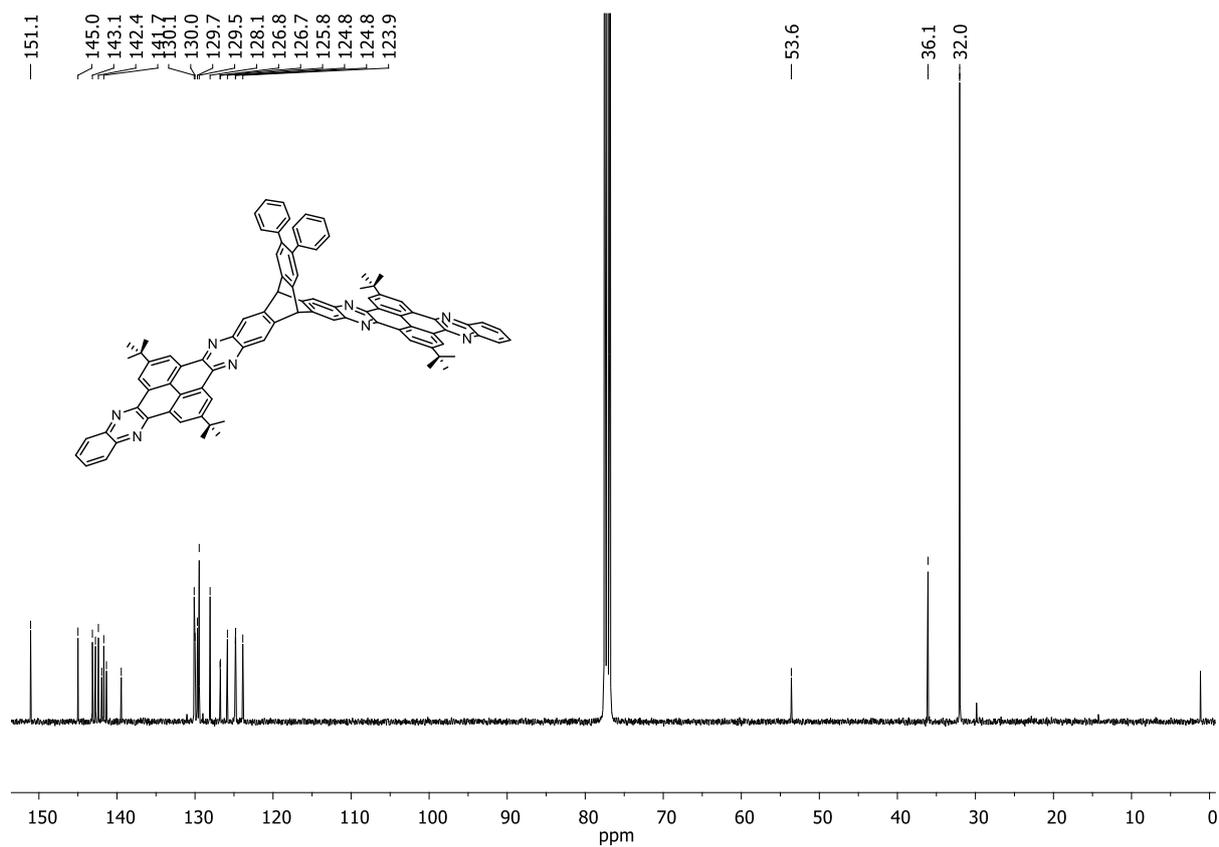


Figure 102.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 234.

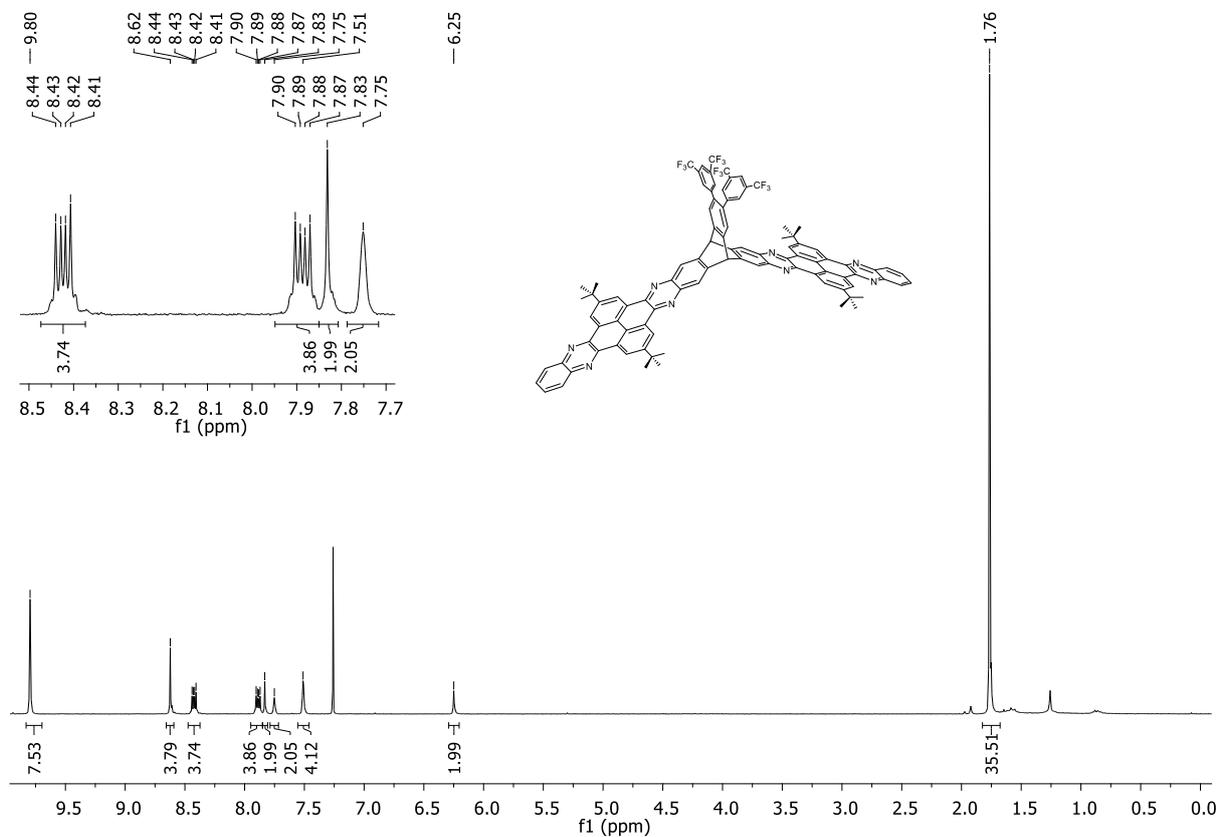


Figure 103.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 235.

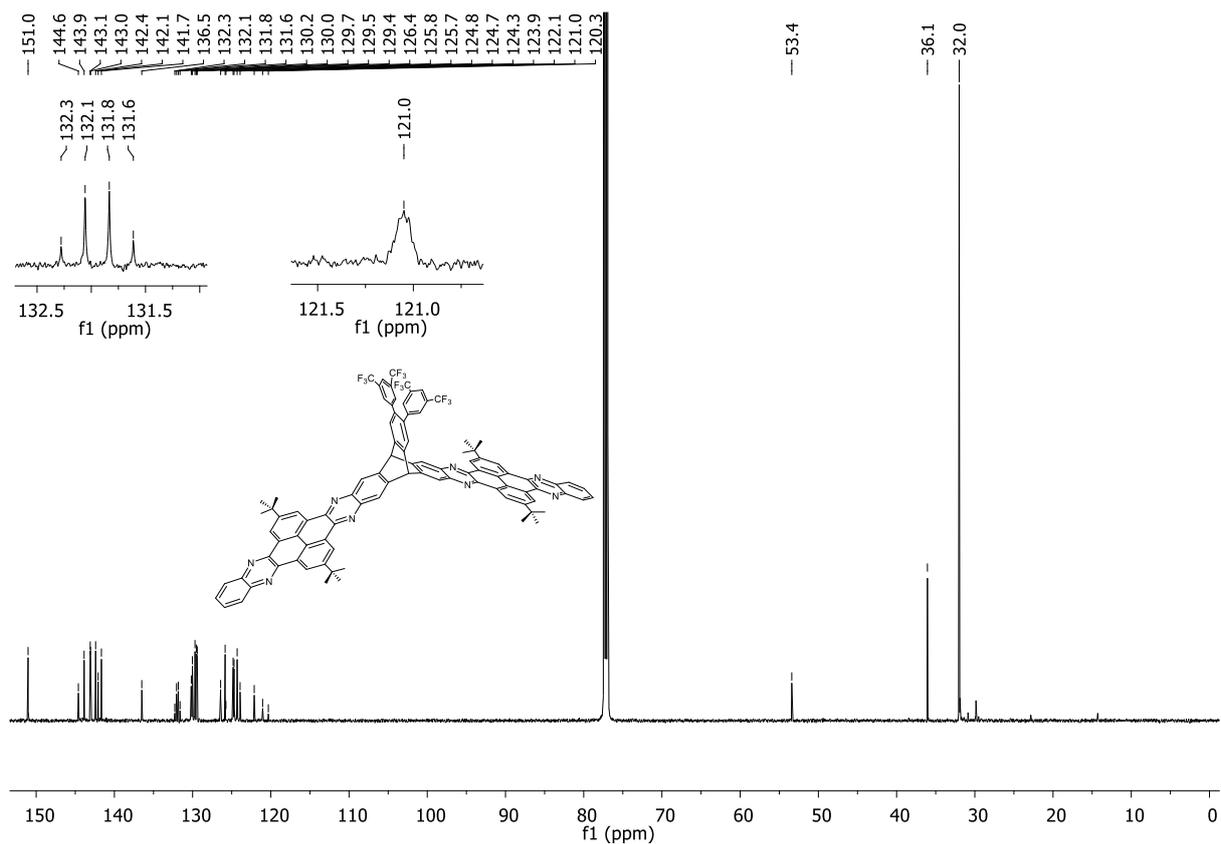
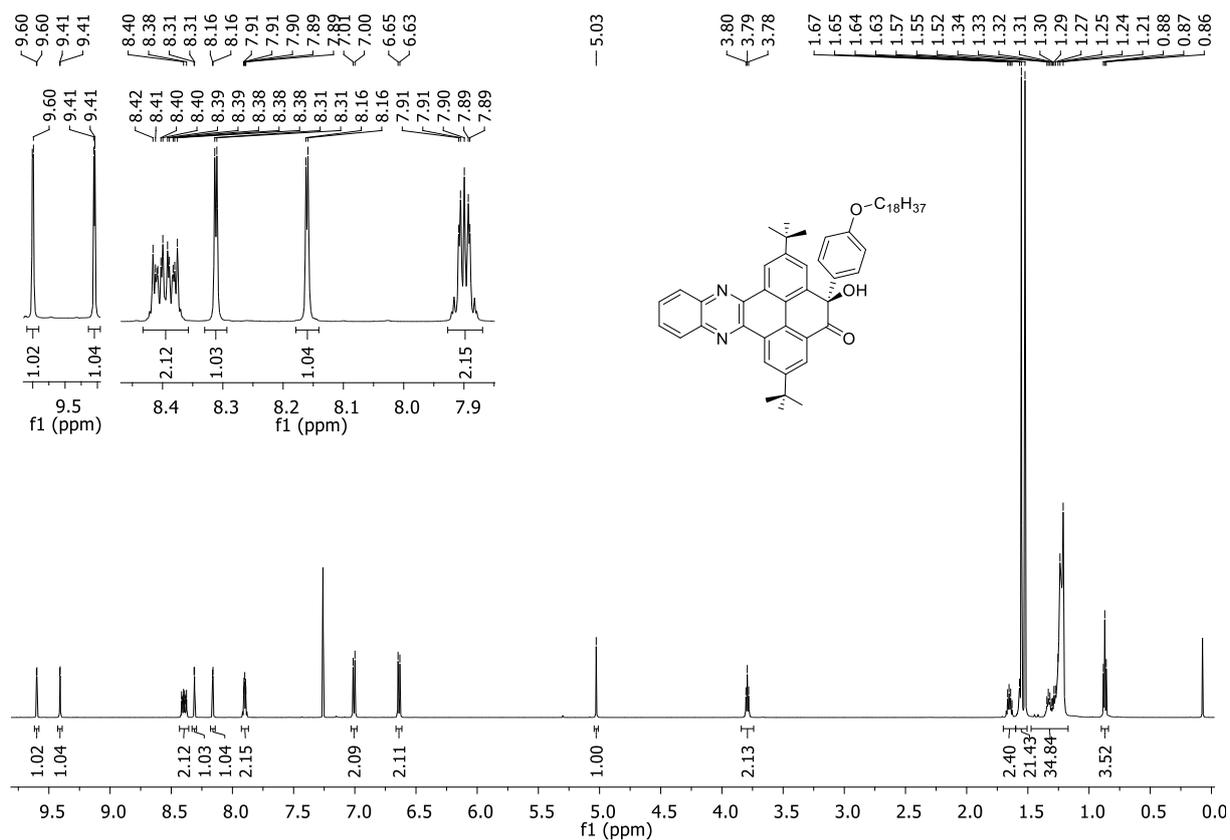
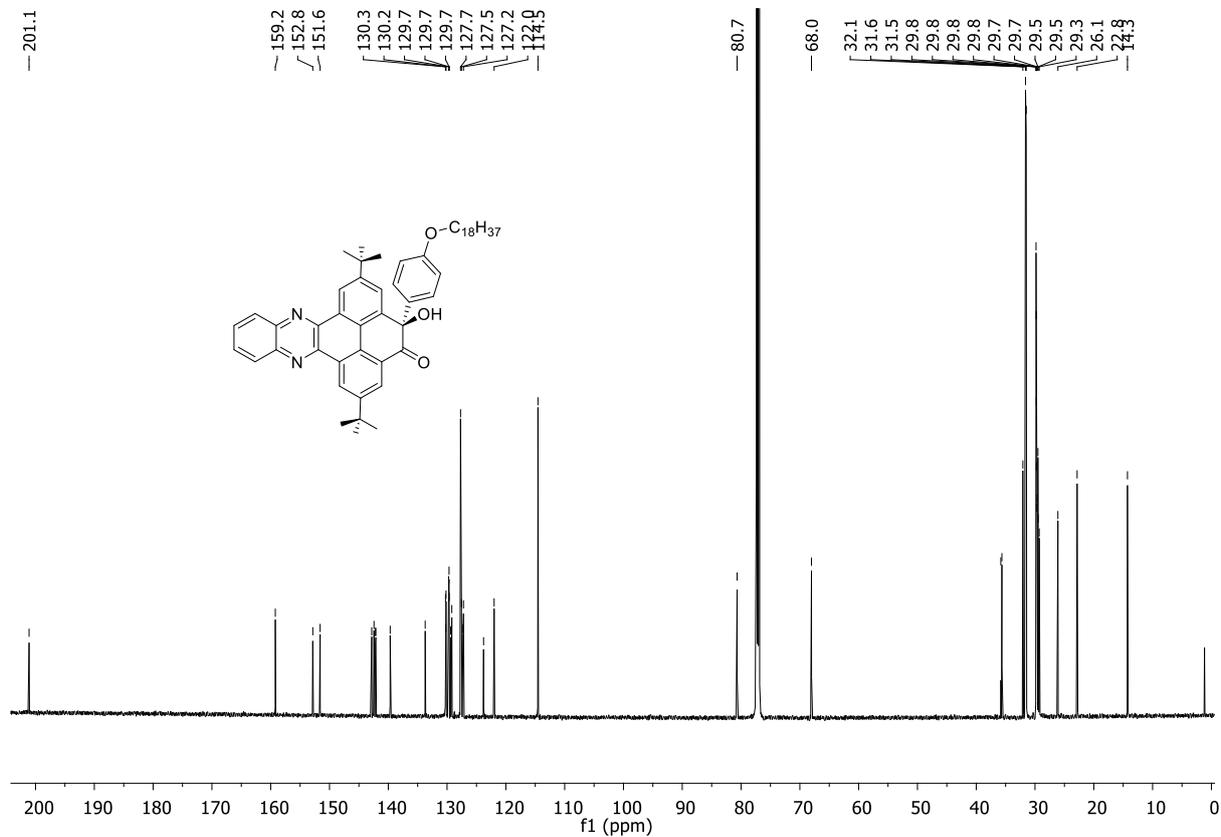


Figure 104.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **235**.



**Figure 105.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **232**.



**Figure 106.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **232**.

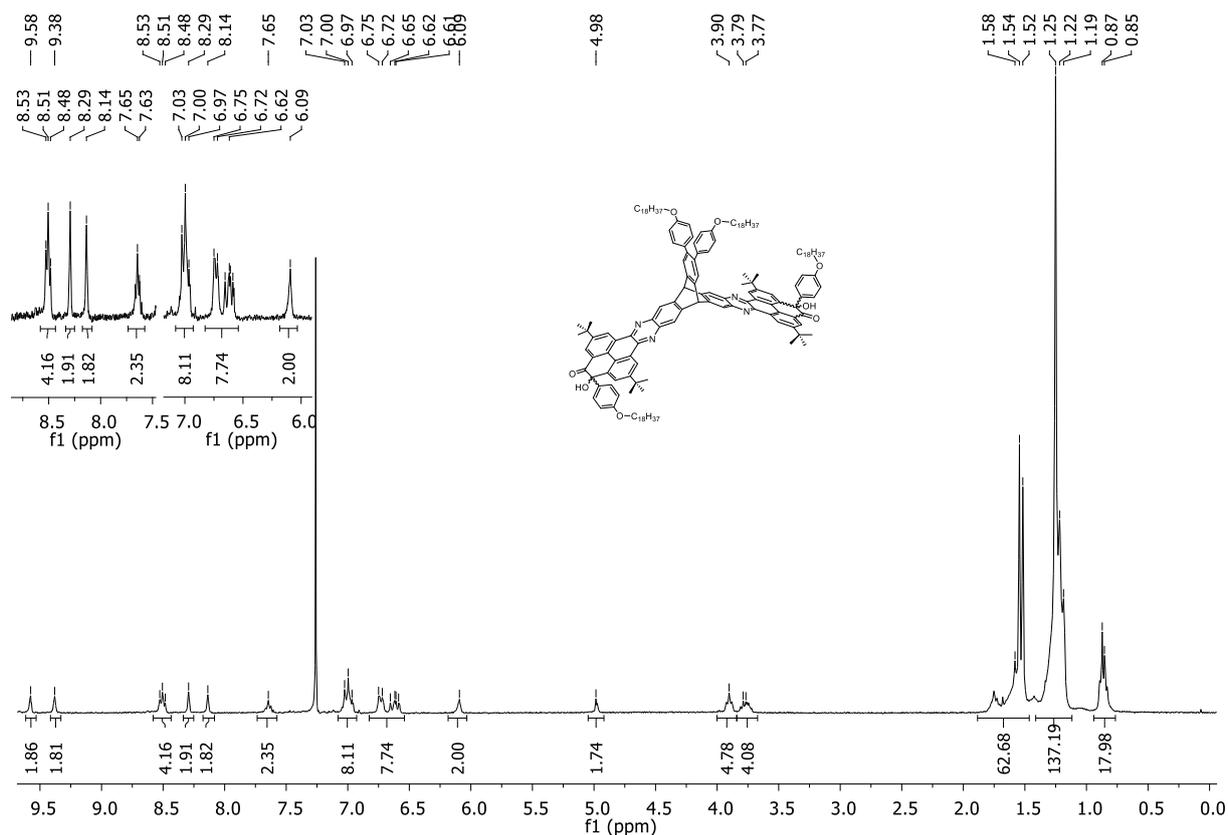


Figure 107. <sup>1</sup>H NMR spectrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 231.

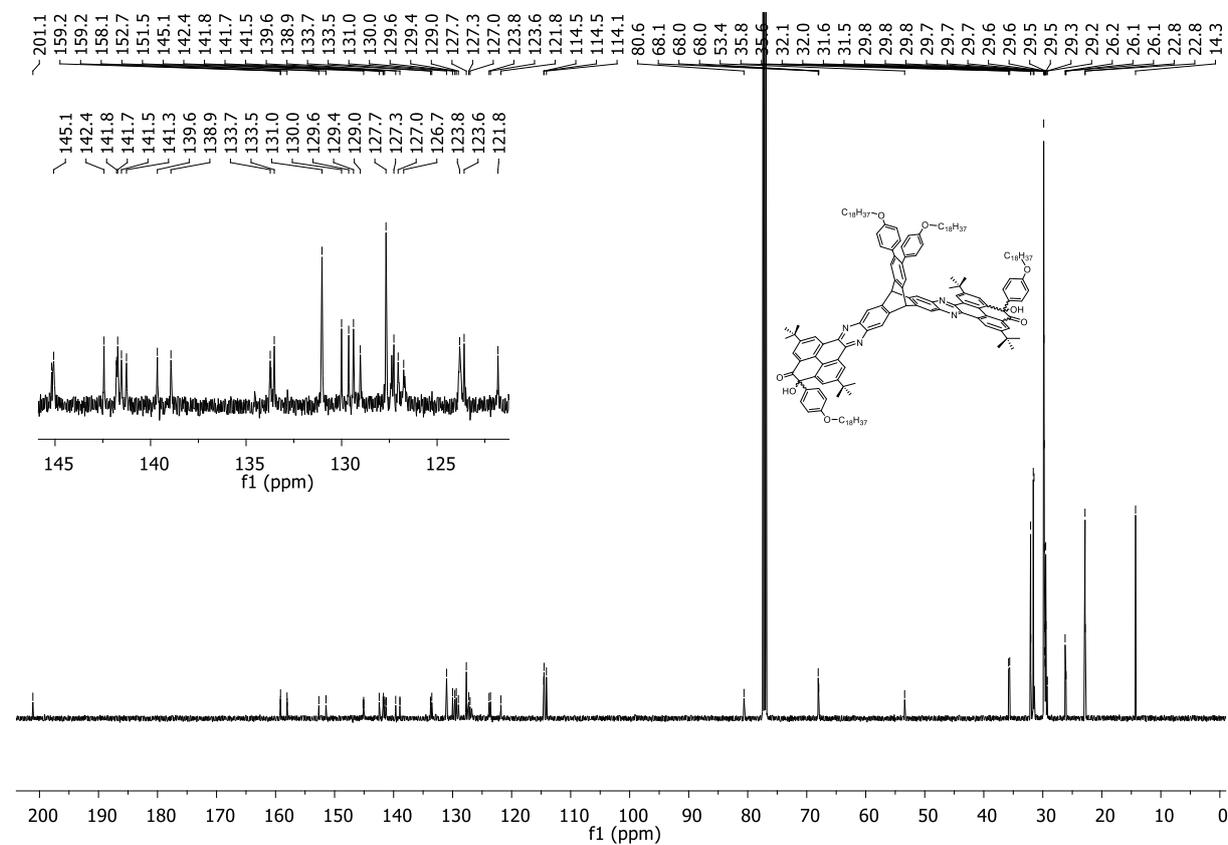
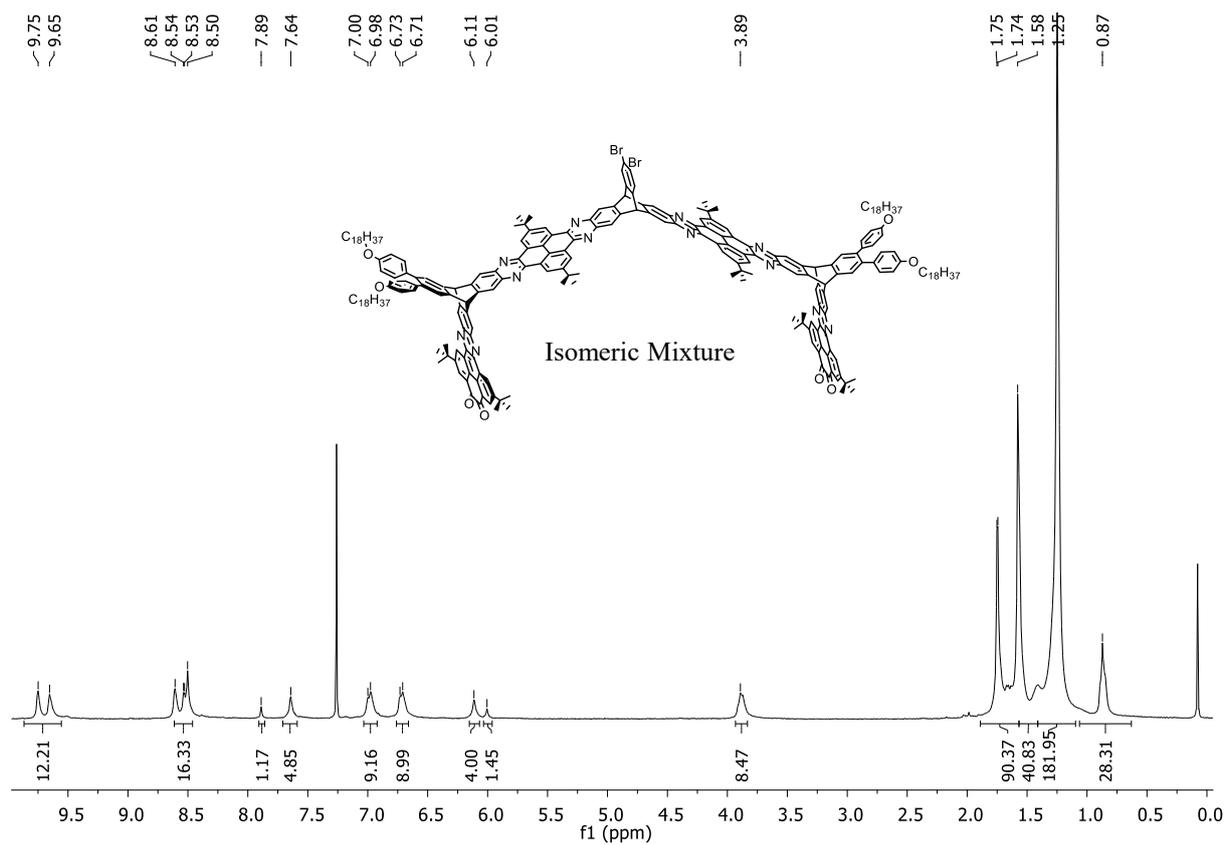
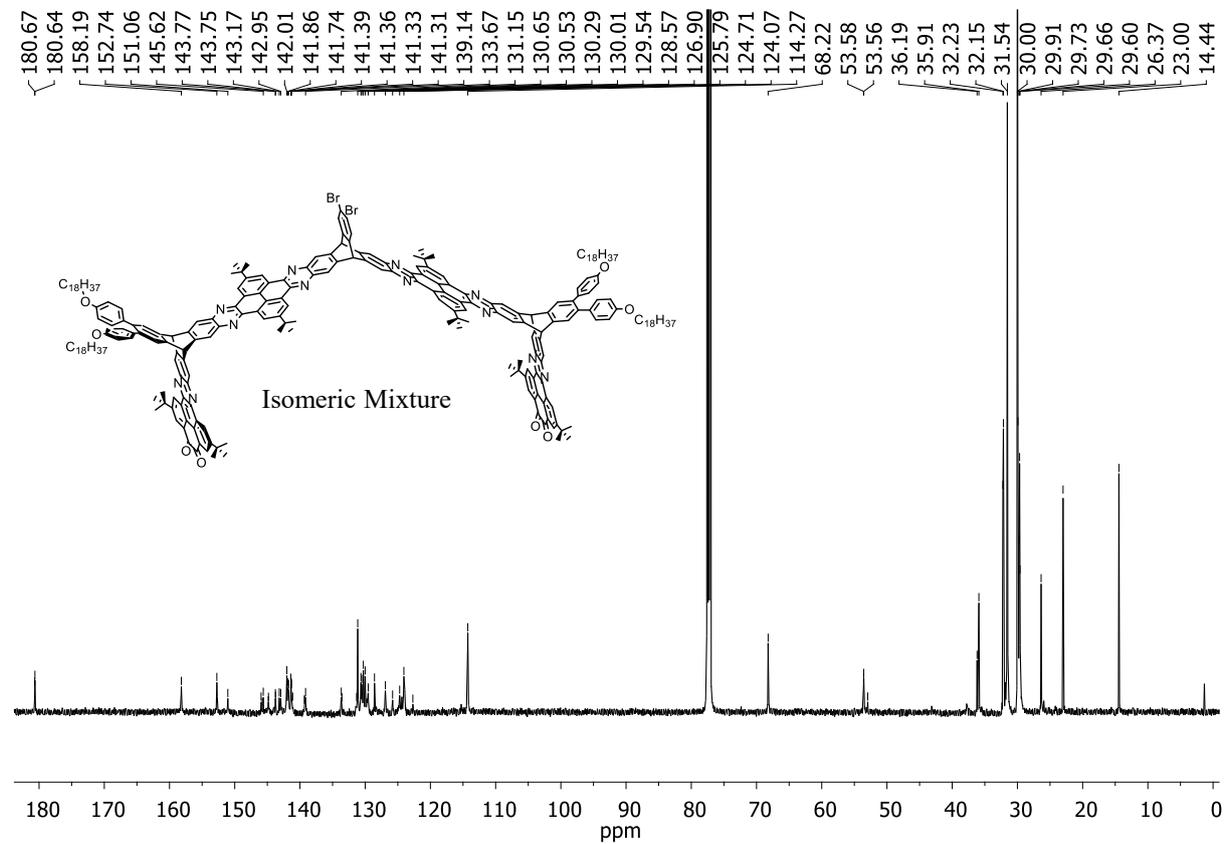


Figure 108. <sup>13</sup>C NMR spectrum (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 231.

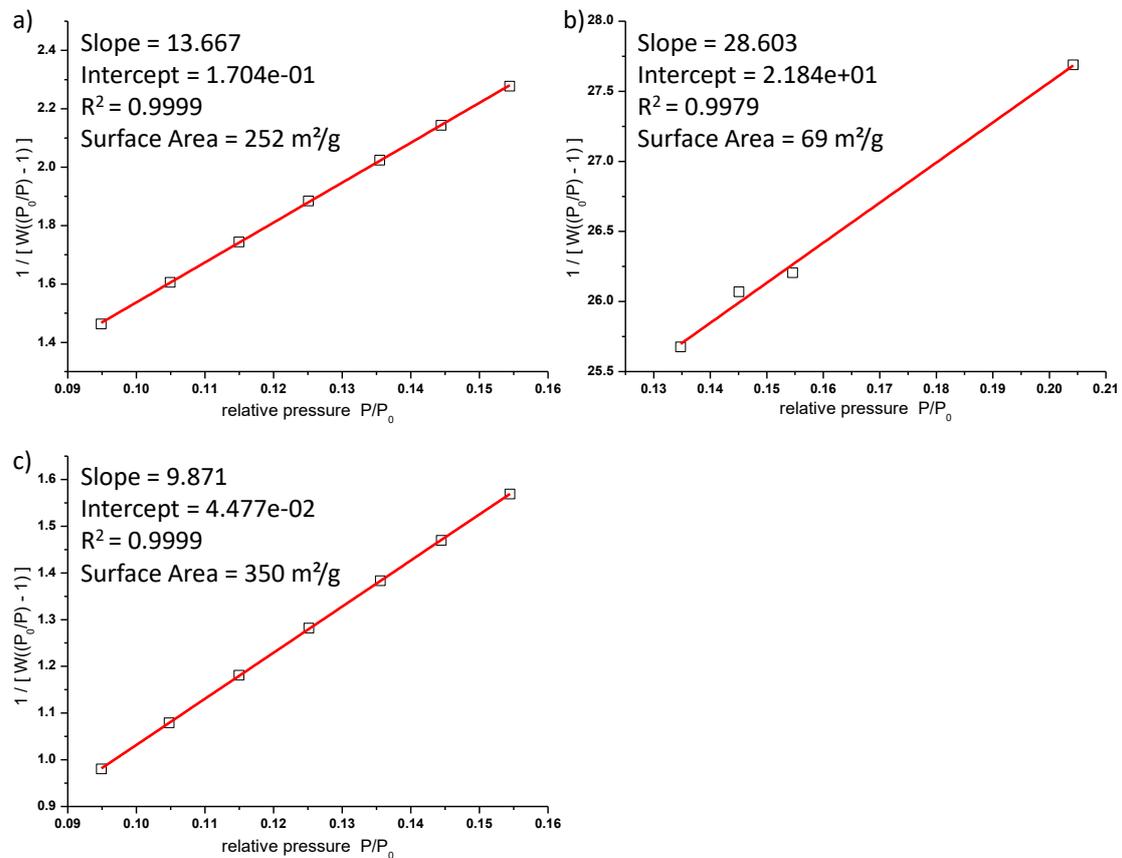


**Figure 109.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **236a/b/c**.



**Figure 110.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **236a/b/c**.

## 2 BET-Diagramme



**Abbildung 2.1:** BET-Diagramme der Stickstoffsorptionsmessungen von TQPP 128 a) 1. Messung, b) 2. Messung und c) 3. Messung.

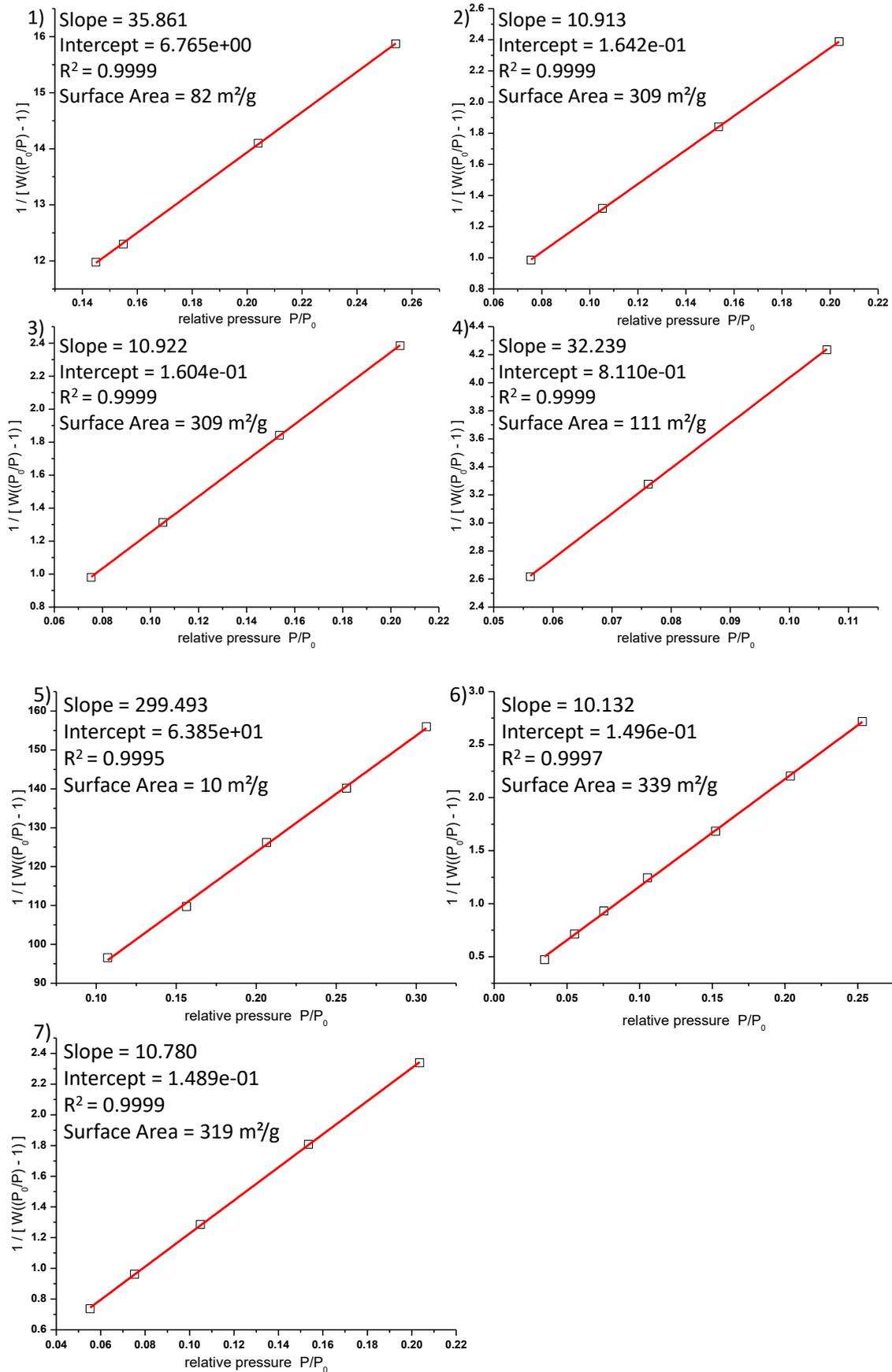


Abbildung 2.2: BET-Diagramme der Stickstoffsorptionsmessungen von TQPP 128.

### 3 Kristallstrukturdaten

#### 3.1 Bestimmung der Verschiebungen und Winkel aus Kapitel I3.4.3

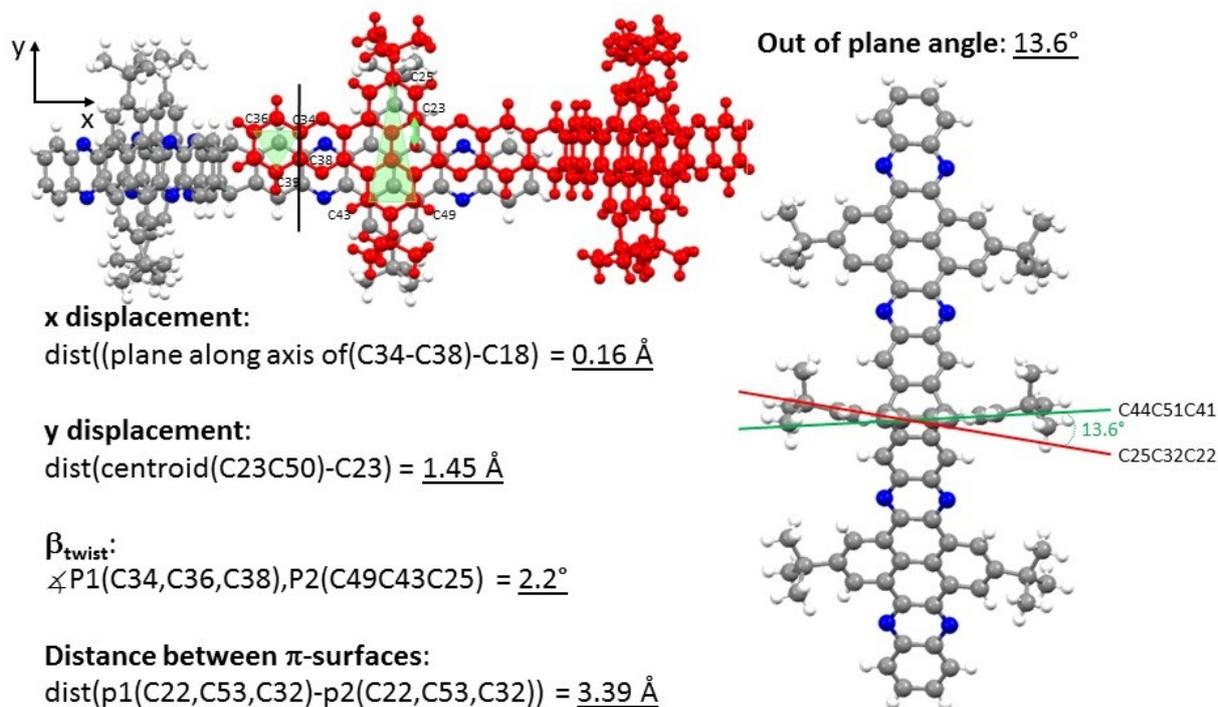
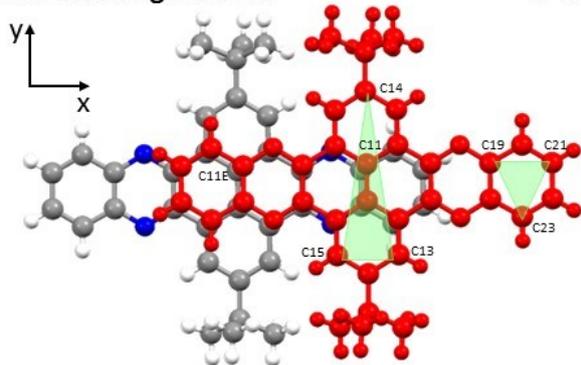


Abbildung 3.1: Bestimmung der Versetzung, Abstände und Winkel für TQPP 122.

$\pi$ - $\pi$ -stacking motif A:

Transformation into cartesian coordinates:

| Atom | x-       | y-       | z-       |
|------|----------|----------|----------|
| C11  | 0.00000  | 0.00000  | 0.00000  |
| C11C | -4.98861 | -0.11973 | -3.44216 |

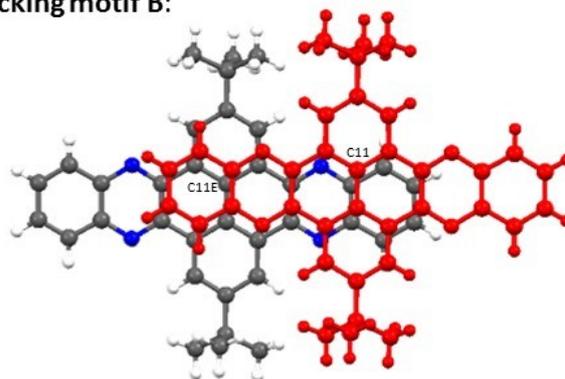
$$\text{x displacement(C11-C11C)} = \underline{4.99 \text{ \AA}}$$

$$\text{y displacement(C11-C11C)} = \underline{0.12 \text{ \AA}}$$

$$\beta_{\text{twist}}: \angle \text{P1(C13,C14,C15),P2(C19C21C23)} = \underline{3.9^\circ}$$

Distance between  $\pi$ -surfaces:

$$\text{planes(C11,C16,C17,C26,C12)} = \underline{3.44 \text{ \AA}}$$

 $\pi$ - $\pi$ -stacking motif B:

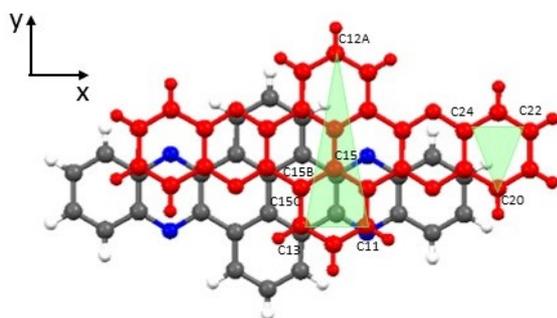
Transformation into cartesian coordinates:

| Atom | x-       | y-      | z-      |
|------|----------|---------|---------|
| C11  | 0.00000  | 0.00000 | 0.00000 |
| C11E | -4.98183 | 0.52964 | 3.41319 |

$$\text{x displacement(C11-C11E)} = \underline{4.98 \text{ \AA}}$$

$$\text{y displacement(C11-C11E)} = \underline{0.53 \text{ \AA}}$$

Abbildung 3.2: Bestimmung der Versetzung, Abstände und Winkel für QPP 176.



Transformation into cartesian coordinates:

| Atom | x-       | y-       | z-       |
|------|----------|----------|----------|
| C15  | -1.20976 | -2.10868 | 0.02045  |
| C15B | 1.18687  | -1.96096 | -3.34934 |
| C15C | 1.18608  | -0.50073 | -3.37638 |

$$\text{x displacement(C15-C15B)} = \underline{2.40 \text{ \AA}}$$

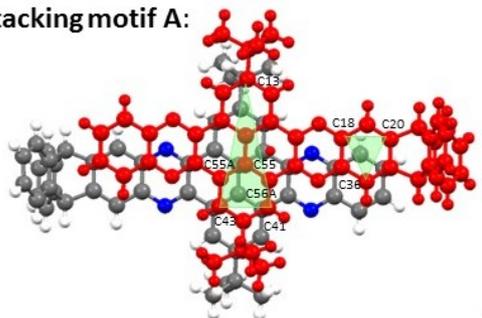
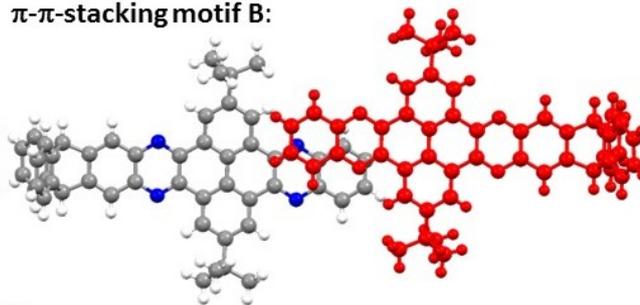
$$\text{y displacement(C15-C15C)} = \underline{1.61 \text{ \AA}}$$

$$\beta_{\text{twist}}: \angle \text{P1(C11,C12A,C13),P2(C20C22C24)} = \underline{3.6^\circ}$$

Distance between  $\pi$ -surfaces:

$$\text{planes(C15,C14,C26A,C17A,C16A,C15A,C14A,C26C17,C16)} = \underline{3.41 \text{ \AA}}$$

Abbildung 3.3: Bestimmung der Versetzung, Abstände und Winkel für QPP 177.

**$\pi$ - $\pi$ -stacking motif A:**

 **$\pi$ - $\pi$ -stacking motif B:**


Transformation into cartesian coordinates:

| Atom | x-      | y-       | z-       |
|------|---------|----------|----------|
| C55  | 1.20861 | -0.69743 | -0.03476 |
| C55A | 0.92631 | -0.68710 | -3.50973 |
| C56A | 0.93711 | 0.76212  | -3.49023 |


**x displacement(C55-C55A) = 0.28 Å**
**y displacement(C55-C56A) = 1.46 Å**
**Distance between  $\pi$ -surfaces:**

 plane(C11,C55,C15,C16,C39,C40,C56,C44,C45,C54) = 3.48 Å
 $\beta_{\text{twist}}$ :

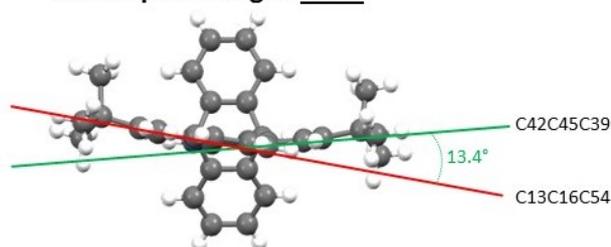
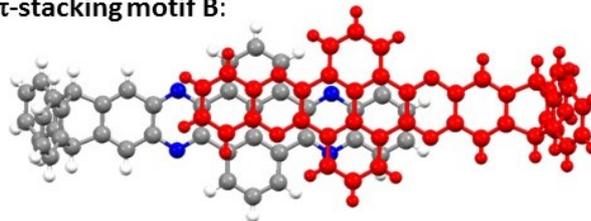
 $\sphericalangle$ P1(C41,C43,C13),P2(C18C20C36) = 3.9°
**Out of plane angle: 13.4°**


Abbildung 3.4: Bestimmung der Versetzung, Abstände und Winkel für QPP 178.

 **$\pi$ - $\pi$ -stacking motif A:**

 **$\pi$ - $\pi$ -stacking motif B:**

**y displacement:**

 dist(centroid(C10C17C40C39C16C15)-C40) = 1.45 Å
**Out of plane angle: 0.7°**
 $\beta_{\text{twist}}$ :

 $\sphericalangle$ P1(C35,C37,C19),P2(C12C14C42) = 8.0°
**Distance between  $\pi$ -surfaces:**

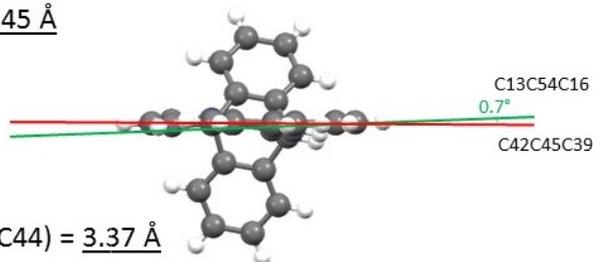
 plane(C17,C40,C39,C16,C15,C10,C11,C54,C45,C44) = 3.37 Å


Abbildung 3.5: Bestimmung der Versetzung, Abstände und Winkel für QPP 179.

## 3.2 Werte der Quantenchemischen Rechnungen

**Tabelle 3.1:** Berechnete Bindungsenergien und Energiebestandteile der totalen Wechselwirkungsenergien der Dimere der Kristallstrukturen von D-QPP 176-179 und modifizierte Versionen von D-QPP 178.<sup>[a]</sup>

| Struktur       | $E_{bind}$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) | $E_{elst+exch}^{(1)}$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) | $E_{ind}^{(2)}$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) | $E_{disp}^{(2)}$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---|--|--|---|
| D-QPP 176      | -45.30                                  | 4.90   | -0.52  | -49.68  |
| D-QPP 177      | -46.57                                  | 3.68   | -0.48  | -49.77  |
| D-QPP 178      | -64.81                                  | 5.23   | -0.92  | -69.12  |
| D-QPP 179      | -61.89                                  | 5.68   | -0.78  | -66.79  |
| D-QPP 178(176) | -53.00                                  | 5.41   | -0.67  | -57.73  |
| D-QPP 178(177) | -42.51                                  | 3.60   | -0.43  | -45.68  |
| D-QPP 178(179) | -54.29                                  | 3.38   | -0.67  | -57.00  |

[a] XSAPT(KS)-D3/ωPBE/6-31G wurde angewandt.

### 3.3 Publierte Kristallstrukturdaten

**2,7,15,20,31,36-Hexa-*tert*-butyl-11,24-dihydro-11,24-[2',3'](phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)diphenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine-4,5,17,18,33,34-hexone (114)**

Crystal data and structure refinement for **114**.

|  |  |                      |
|--|--|----------------------|
| Empirical formula                                      | C <sub>270</sub> H <sub>200</sub> Cl <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> |                      |
| Formula weight [g mol <sup>-1</sup> ]                  | 4726.12  |                      |
| Temperature [K]  | 120.00(10)   |                      |
| Wavelength [Å]   | 1.54178  |                      |
| Crystal system   | monoclinic   |                      |
| Space group  | P2 <sub>1</sub> /c   |                      |
| Z  | 4  |                      |
| Unit cell dimensions                                   | a = 22.1444(4) Å   | α = 90 deg.          |
|  | b = 37.2740(8) Å   | β = 94.0785(16) deg. |
|  | c = 27.7739(5) Å   | γ = 90 deg.          |
| Volume [Å <sup>3</sup> ]                               | 22866.7(8)   |                      |
| Density (calcd.) [g/cm <sup>3</sup> ]                  | 1.37   |                      |
| Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]             | 3.37   |                      |
| Crystal shape  | block  |                      |
| Crystal size [mm <sup>3</sup> ]                        | 0.3403 x 0.2587 x 0.2053   |                      |
| Crystal colour   | orange   |                      |
| Θ range for data collection [°]                        | 3.1 to 72.8  |                      |
| Index ranges   | -26 ≤ h ≤ 27, -45 ≤ k ≤ 44, -34 ≤ l ≤ 27   |                      |
| Reflections collected                                  | 89560  |                      |
| Independent reflections                                | 44202  |                      |
| R <sub>int</sub>                                       | 0.0273   |                      |
| Observed reflections                                   | 28048 (F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ))                                       |                      |
| Absorption correction                                  | Analytical   |                      |
| Max. and min. transmission                             | 0.93 and 0.89  |                      |
| Refinement method                                      | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |                      |
| Data/restraints/parameters                             | 44202 / 11828 / 2874   |                      |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                      | 1.57   |                      |
| Final R indices (F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )) | R1 = 0.138, wR2 = 0.380  |                      |
| Largest diff. peak and hole [Å <sup>-3</sup> ]         | 1.92 and -1.30 e   |                      |

**2,15,23,36,47,60-Hexa-tert-butyl-6,11,19,27,32,40,51,56-octahydro-6,11[1',2']:27,32[1'',2'']:51,56[1''',2''']-tribenzo-19,40[2',3'](naphtho[2'',3'':6',7']-quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)bis(naphtho[2'',3'':6',7';2''',3''':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c'])benzo[1,2-i:4,5-i']diphenazine (128)**

Crystal data and structure refinement for **128** (polymorph  $\alpha$ ).

|                                   |   |                           |
|-----------------------------------|---|---------------------------|
| Empirical formula                 | C <sub>395</sub> H <sub>434</sub> N <sub>12</sub> |                           |
| Formula weight                    | 5349.52   |                           |
| Temperature                       | 200(2) K  |                           |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                           |
| Crystal system                    | monoclinic  |                           |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /c                                |                           |
| Z                                 | 4   |                           |
| Unit cell dimensions              | a = 25.401(2) Å                                   | $\alpha = 90$ deg.        |
|                                   | b = 42.899(4) Å                                   | $\beta = 102.835(2)$ deg. |
|                                   | c = 28.811(2) Å                                   | $\gamma = 90$ deg.        |
| Volume                            | 30610(5) Å <sup>3</sup>                           |                           |
| Density (calculated)              | 1.16 g/cm <sup>3</sup>                            |                           |
| Absorption coefficient            | 0.07 mm <sup>-1</sup>                             |                           |
| Crystal shape                     | polyhedron  |                           |
| Crystal size                      | 0.190 x 0.190 x 0.170 mm <sup>3</sup>             |                           |
| Crystal colour                    | yellow  |                           |
| Theta range for data collection   | 0.8 to 18.5 deg.                                  |                           |
| Index ranges                      | -22 ≤ h ≤ 22, -38 ≤ k ≤ 38, -25 ≤ l ≤ 24          |                           |
| Reflections collected             | 101268  |                           |
| Independent reflections           | 22815 (R(int) = 0.1777)                           |                           |
| Observed reflections              | 8634 (I > 2σ(I))                                  |                           |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                   |                           |
| Max. and min. transmission        | 0.96 and 0.79                                     |                           |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>       |                           |
| Data/restraints/parameters        | 22815 / 11214 / 2098                              |                           |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.90  |                           |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.160, wR2 = 0.407                           |                           |
| Largest diff. peak and hole       | 0.76 and -0.51 eÅ <sup>-3</sup>                   |                           |

**2,15,23,36,47,60-Hexa-tert-butyl-6,11,19,27,32,40,51,56-octahydro-6,11[1',2']:27,32[1'',2'']:51,56[1''',2''']-tribenzo-19,40[2',3'](naphtho[2'',3'':6',7']-quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)bis(naphtho[2'',3'':6',7';2''',3''':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c'])benzo[1,2-i:4,5-i']diphenazine (128)**

Crystal data and structure refinement for **128** (polymorph  $\beta$ ).

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>242</sub> H <sub>230</sub> N <sub>12</sub>  |
| Formula weight                    | 3306.37  |
| Temperature                       | 100(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54178 Å  |
| Crystal system                    | monoclinic   |
| Space group                       | C2/c   |
| Z                                 | 4  |
| Unit cell dimensions              | a = 38.1940(16) Å $\alpha = 90$ deg.<br>b = 63.822(3) Å $\beta = 107.190(2)$ deg.<br>c = 11.3050(5) Å $\gamma = 90$ deg. |
| Volume                            | 26326(2) Å <sup>3</sup>  |
| Density (calculated)              | 0.83 g/cm <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 0.36 mm <sup>-1</sup>  |
| Crystal shape                     | polyhedron   |
| Crystal size                      | 0.151 x 0.062 x 0.029 mm <sup>3</sup>  |
| Crystal colour                    | yellow   |
| Theta range for data collection   | 2.4 to 59.0 deg.   |
| Index ranges                      | -41 ≤ h ≤ 42, -70 ≤ k ≤ 70, -12 ≤ l ≤ 12   |
| Reflections collected             | 79323  |
| Independent reflections           | 18939 (R(int) = 0.0875)  |
| Observed reflections              | 9218 (I > 2σ(I))   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Max. and min. transmission        | 0.98 and 0.84  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data/restraints/parameters        | 18939 / 2253 / 1084  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.18   |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.116, wR2 = 0.335  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.89 and -0.57 eÅ <sup>-3</sup>  |

**2,15,23,36,47,60-Hexa-*tert*-butyl-6,11,19,27,32,40,51,56-octahydro-6,11[1',2']:27,32[1'',2'']:51,56[1''',2''']-tribenzo-19,40[2',3'](naphtho[2'',3'':6',7']-quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c'''*]phenazino)bis(naphtho[2'',3'':6',7';2''',3''':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (128)**

Crystal data and structure refinement for **128** (polymorph  $\gamma$ ).

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>76</sub> H <sub>55</sub> N <sub>6</sub>  |
| Formula weight                    | 1052.26   |
| Temperature                       | 100(2) K  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |
| Crystal system                    | monoclinic  |
| Space group                       | C2/c  |
| Z                                 | 8   |
| Unit cell dimensions              | a = 12.0354(6) Å $\alpha = 90$ deg.<br>b = 56.402(4) Å $\beta = 90.951(7)$ deg.<br>c = 35.816(3) Å $\gamma = 90$ deg. |
| Volume                            | 24309(3) Å <sup>3</sup>   |
| Density (calculated)              | 0.57 g/cm <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.26 mm <sup>-1</sup>   |
| Crystal shape                     | polyhedron  |
| Crystal size                      | 0.308 x 0.163 x 0.095 mm <sup>3</sup>   |
| Crystal colour                    | yellow  |
| Theta range for data collection   | 4.0 to 73.1 deg.  |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 14, -64 ≤ k ≤ 69, -42 ≤ l ≤ 33  |
| Reflections collected             | 35936   |
| Independent reflections           | 23064 (R(int) = 0.0427)   |
| Observed reflections              | 10132 (I > 2σ(I))   |
| Max. and min. transmission        | 0.97 and 0.92   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data/restraints/parameters        | 23064 / 723 / 741   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.98  |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.096, wR2 = 0.313   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.47 and -0.28 eÅ <sup>-3</sup>   |

**2,15,23,36,47,60-Hexa-tert-butyl-6,11,19,27,32,40,51,56-octahydro-6,11[1',2']:27,32[1'',2'']:51,56[1''',2''']-tribenzo-19,40[2',3'](naphtho[2'',3'':6',7']-quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)bis(naphtho[2'',3'':6',7';2''',3''':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c'])benzo[1,2-i:4,5-i']diphenazine (128)**

Crystal data and structure refinement for **128** (polymorph  $\gamma'$ ).

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>152</sub> H <sub>110</sub> N <sub>12</sub>  |
| Formula weight                    | 2104.51  |
| Temperature                       | 200(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54186 Å  |
| Crystal system                    | monoclinic   |
| Space group                       | C2/c   |
| Z                                 | 4  |
| Unit cell dimensions              | a = 12.0759(3) Å $\alpha = 90$ deg.<br>b = 57.1682(15) Å $\beta = 91.076(2)$ deg.<br>c = 35.9565(9) Å $\gamma = 90$ deg. |
| Volume                            | 24818.5(11) Å <sup>3</sup>   |
| Density (calculated)              | 0.56 g/cm <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 0.25 mm <sup>-1</sup>  |
| Crystal shape                     | polyhedron   |
| Crystal size                      | 0.19 x 0.18 x 0.13 mm <sup>3</sup>   |
| Crystal colour                    | yellow   |
| Theta range for data collection   | 1.5 to 58.9 deg.   |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 4, -63 ≤ k ≤ 61, -37 ≤ l ≤ 39  |
| Reflections collected             | 44973  |
| Independent reflections           | 16401 (R(int) = 0.0238)  |
| Observed reflections              | 8275 (I > 2σ(I))   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Max. and min. transmission        | 0.97 and 0.95  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data/restraints/parameters        | 16401 / 723 / 739  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.33   |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.095, wR2 = 0.368  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.31 and -0.23 eÅ <sup>-3</sup>  |

**2,11,19,28,39,48-Hexa-*tert*-butyl-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9',10']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine (122)**

Crystal data and structure refinement for **122** · *x* toluene.

|  |  |
|--|--|
| Empirical formula  | C <sub>130.76</sub> H <sub>110.22</sub> N <sub>12</sub>  |
| Formula weight   | 1849.62  |
| Temperature  | 120(1) K   |
| Wavelength   | 1.54184 Å  |
| Crystal system   | triclinic  |
| Space group  | P -1   |
| Z  | 4  |
| Unit cell dimensions   | a = 20.9478(3) Å    α = 90.1401(10) deg.<br>b = 21.6942(3) Å    β = 90.7000(11) deg.<br>c = 22.7090(3) Å    γ = 90.7868(11) deg. |
| Volume   | 10318.2(2) Å <sup>3</sup>  |
| Density (calculated)   | 1.191 g/cm <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient   | 0.539 mm <sup>-1</sup>   |
| Crystal size   | 0.158 x 0.108 x 0.067 mm <sup>3</sup>  |
| Theta range for data collection                                  | 3.5 to 67.1 deg.   |
| Index ranges   | -25 ≤ h ≤ 24, -25 ≤ k ≤ 25, -27 ≤ l ≤ 27   |
| Reflections collected  | 300198   |
| Independent reflections  | 36245 (R(int) = 0.0733)  |
| Observed reflections   | 24457 (I > 2σ(I))  |
| Absorption correction  | Gaussian   |
| Max. and min. transmission                                       | 0.965 and 0.933  |
| Refinement method  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data/restraints/parameters                                       | 36245 / 2816 / 2644  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                                | 1.023  |
| Final R indices  |  |
| [F <sub>o</sub> > 4σ(F <sub>o</sub> )] R(F), wR(F <sup>2</sup> ) | 0.0932, 0.2730   |
| Final R indices (all data) R(F), wR(F <sup>2</sup> )             | 0.1273, 0.3117   |
| Largest diff. peak and hole<br>(rms, max, min)                   | 0.097, 1.520, -0.754 eÅ <sup>-3</sup>  |

**Quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (177)**

Crystal data and structure refinement for 177.

---

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>   |
| Formula weight                    | 406.43   |
| Temperature                       | 200(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |
| Crystal system                    | monoclinic   |
| Space group                       | C2/c   |
| Z                                 | 4  |
| Unit cell dimensions              | a = 28.053(4) Å      α = 90 deg.<br>b = 4.4569(6) Å      β = 122.229(3) deg.<br>c = 17.001(2) Å      γ = 90 deg. |
| Volume                            | 1798.1(4) Å <sup>3</sup>   |
| Density (calculated)              | 1.50 g/cm <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 0.09 mm <sup>-1</sup>  |
| Crystal shape                     | needle   |
| Crystal size                      | 0.860 x 0.090 x 0.060 mm <sup>3</sup>  |
| Crystal colour                    | yellow   |
| Theta range for data collection   | 1.7 to 26.3 deg.   |
| Index ranges                      | -23 ≤ h ≤ 34, -5 ≤ k ≤ 5, -21 ≤ l ≤ 21   |
| Reflections collected             | 7714   |
| Independent reflections           | 1820 (R(int) = 0.0282)   |
| Observed reflections              | 1356 (I > 2σ(I))   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Max. and min. transmission        | 0.96 and 0.89  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data/restraints/parameters        | 1820 / 0 / 145   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.08   |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.041, wR2 = 0.103  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.17 and -0.25 eÅ <sup>-3</sup>  |

---

**15,20-Dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (179)**

Crystal data and structure refinement for **179**.

|  |  |
|--|--|
| Empirical formula  | C <sub>51</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub>   |
| Formula weight   | 702.82   |
| Temperature  | 120(1) K   |
| Wavelength   | 1.54184 Å  |
| Crystal system   | triclinic  |
| Space group  | P -1   |
| Z  | 2  |
| Unit cell dimensions   | a = 8.2351(4) Å      α = 83.380(11) deg.<br>b = 10.3491(8) Å    β = 88.033(4) deg.<br>c = 22.0227(11) Å   γ = 68.996(6) deg. |
| Volume   | 1740.46(19) Å <sup>3</sup>   |
| Density (calculated)   | 1.341 g/cm <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient   | 0.609 mm <sup>-1</sup>   |
| Crystal size   | 0.3054 x 0.0333 x 0.0222 mm <sup>3</sup>   |
| Theta range for data collection                                  | 4.042 to 70.784 deg.   |
| Index ranges   | -10 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26  |
| Reflections collected  | 42737  |
| Independent reflections  | 6480 (R(int) = 0.0799)   |
| Observed reflections   | 4131 (I > 2σ(I))   |
| Absorption correction  | Gaussian   |
| Max. and min. transmission                                       | 0.987 and 0.900  |
| Refinement method  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data/restraints/parameters                                       | 6480 / 0 / 499   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                                | 1.013  |
| Final R indices  |  |
| [F <sub>o</sub> > 4σ(F <sub>o</sub> )] R(F), wR(F <sup>2</sup> ) | 0.0520, 0.1200   |
| Final R indices (all data) R(F), wR(F <sup>2</sup> )             | 0.0934, 0.1422   |
| Largest diff. peak and hole                                      | 0.48 and -0.43 eÅ <sup>-3</sup>  |

**2,11-Di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (178)**

Crystal data and structure refinement for bek8 (toluene).

---

|                                   |   |   |
|-----------------------------------|---|---|
|                                   | Empirical formula                           | C <sub>60.50</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> |
| Formula weight                    | 833.04                                      |   |
| Temperature                       | 200(2) K                                    |   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                   |   |
| Crystal system                    | monoclinic                                  |   |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /c                          |   |
| Z                                 | 4   |   |
| Unit cell dimensions              | a = 11.0352(6) Å                            | α = 90 deg.                                       |
|                                   | b = 16.7565(9) Å                            | β = 97.3944(19) deg.                              |
|                                   | c = 24.5352(15) Å                           | γ = 90 deg.                                       |
| Volume                            | 4499.1(4) Å <sup>3</sup>                    |   |
| Density (calculated)              | 1.23 g/cm <sup>3</sup>                      |   |
| Absorption coefficient            | 0.07 mm <sup>-1</sup>                       |   |
| Crystal shape                     | plate                                       |   |
| Crystal size                      | 0.160 x 0.150 x 0.110 mm <sup>3</sup>       |   |
| Crystal colour                    | yellow                                      |   |
| Theta range for data collection   | 1.5 to 23.8 deg.                            |   |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 27    |   |
| Reflections collected             | 25582                                       |   |
| Independent reflections           | 6900 (R(int) = 0.0772)                      |   |
| Observed reflections              | 3836 (I > 2σ(I))                            |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents             |   |
| Max. and min. transmission        | 0.96 and 0.87                               |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |   |
| Data/restraints/parameters        | 6900 / 666 / 631                            |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.03  |   |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.065, wR2 = 0.143                     |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.35 and -0.32 eÅ <sup>-3</sup>             |   |

---

**2,11-Di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (178)**

Crystal data and structure refinement for **178** (CHCl<sub>3</sub>).

|                                   |  |                            |
|-----------------------------------|--|----------------------------|
| Empirical formula                 | C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> |                            |
| Formula weight                    | 933.58   |                            |
| Temperature                       | 200(2) K   |                            |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                            |
| Crystal system                    | triclinic  |                            |
| Space group                       | P $\bar{1}$  |                            |
| Z                                 | 2  |                            |
| Unit cell dimensions              | a = 12.189(5) Å  | $\alpha$ = 65.088(11) deg. |
|                                   | b = 13.883(6) Å  | $\beta$ = 78.737(12) deg.  |
|                                   | c = 14.941(6) Å  | $\gamma$ = 75.295(12) deg. |
| Volume                            | 2206.7(16) Å <sup>3</sup>                                      |                            |
| Density (calculated)              | 1.40 g/cm <sup>3</sup>   |                            |
| Absorption coefficient            | 0.43 mm <sup>-1</sup>  |                            |
| Crystal shape                     | plate  |                            |
| Crystal size                      | 0.190 x 0.140 x 0.090 mm <sup>3</sup>                          |                            |
| Crystal colour                    | yellow   |                            |
| Theta range for data collection   | 1.6 to 24.8 deg.   |                            |
| Index ranges                      | -14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17                       |                            |
| Reflections collected             | 16238  |                            |
| Independent reflections           | 7534 (R(int) = 0.0523)   |                            |
| Observed reflections              | 4084 (I > 2σ(I))   |                            |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                                |                            |
| Max. and min. transmission        | 0.96 and 0.87  |                            |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                    |                            |
| Data/restraints/parameters        | 7534 / 204 / 639   |                            |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.01   |                            |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.068, wR2 = 0.161  |                            |
| Largest diff. peak and hole       | 0.48 and -0.43 eÅ <sup>-3</sup>                                |                            |

**2,11-Di-tert-butylquinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-abc]phenazine (176)**Crystal data and structure refinement for **176**.

---

|                                   |  |                            |
|-----------------------------------|--|----------------------------|
| Empirical formula                 | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> |                            |
| Formula weight                    | 518.64   |                            |
| Temperature                       | 200(2) K                                       |                            |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                      |                            |
| Crystal system                    | triclinic                                      |                            |
| Space group                       | P $\bar{1}$                                    |                            |
| Z                                 | 2  |                            |
| Unit cell dimensions              | a = 6.0621(11) Å                               | $\alpha$ = 93.418(7) deg.  |
|                                   | b = 12.211(3) Å                                | $\beta$ = 90.863(5) deg.   |
|                                   | c = 18.318(3) Å                                | $\gamma$ = 102.404(5) deg. |
| Volume                            | 1321.4(4) Å <sup>3</sup>                       |                            |
| Density (calculated)              | 1.30 g/cm <sup>3</sup>                         |                            |
| Absorption coefficient            | 0.08 mm <sup>-1</sup>                          |                            |
| Crystal shape                     | needle   |                            |
| Crystal size                      | 0.290 x 0.080 x 0.060 mm <sup>3</sup>          |                            |
| Crystal colour                    | yellow   |                            |
| Theta range for data collection   | 1.1 to 23.5 deg.                               |                            |
| Index ranges                      | -6 ≤ h ≤ 6, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20         |                            |
| Reflections collected             | 11110  |                            |
| Independent reflections           | 3907 (R(int) = 0.0398)                         |                            |
| Observed reflections              | 2269 (I > 2σ(I))                               |                            |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                |                            |
| Max. and min. transmission        | 0.96 and 0.88                                  |                            |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>    |                            |
| Data/restraints/parameters        | 3907 / 0 / 367                                 |                            |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.05   |                            |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.055, wR2 = 0.125                        |                            |
| Largest diff. peak and hole       | 0.17 and -0.20 eÅ <sup>-3</sup>                |                            |

---

**2,15,21,34-Tetra-*tert*-butyl-6,11,25,30-tetrahydro-6,11:25,30-[1,2;1',2']dibenzeno-naphtho[2,3-*i*]naphtho[1'''';2'''';6''',7''']quinoxalino[2''',3''':9'',10''']phenanthro[4''',5''':5'',6'',7'',8''']quinoxalino[2'',3'':6',7']quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (186)**

Crystal data and structure refinement for **186** (CHCl<sub>3</sub>).

|  |  |                            |
|--|--|----------------------------|
| Empirical formula [g mol <sup>-1</sup> ]       | C <sub>94</sub> H <sub>70</sub> N <sub>8</sub> |                            |
| Formula weight                                 | 1311.58  |                            |
| Temperature [K]                                | 200(2)   |                            |
| Wavelength [Å]                                 | 0.71073  |                            |
| Crystal system                                 | triclinic                                      |                            |
| Space group                                    | P $\bar{1}$                                    |                            |
| Z  | 4  |                            |
| Unit cell dimensions                           | a = 19.147(6) Å                                | $\alpha$ = 104.155(8) deg. |
|  | b = 20.818(7) Å                                | $\beta$ = 106.234(8) deg.  |
|  | c = 26.276(9) Å                                | $\gamma$ = 92.153(9) deg.  |
| Volume [Å <sup>3</sup> ]                       | 9687(6)  |                            |
| Density (calculated) [g/cm <sup>3</sup> ]      | 0.90   |                            |
| Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]     | 0.05   |                            |
| Crystal shape                                  | plate  |                            |
| Crystal size [mm <sup>3</sup> ]                | 0.250 x 0.190 x 0.040                          |                            |
| Crystal colour                                 | orange   |                            |
| $\Theta$ range for data collection             | 0.8 to 13.6 deg.                               |                            |
| Index ranges                                   | -12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17       |                            |
| Reflections collected                          | 16066  |                            |
| Independent reflections                        | 5594 (R(int) = 0.1118)                         |                            |
| Observed reflections                           | 2937 (I I > 2σ(I))                             |                            |
| Absorption correction                          | Semi-empirical from equivalents                |                            |
| Max. and min. transmission                     | 0.96 and 0.75                                  |                            |
| Refinement method                              | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>    |                            |
| Data/restraints/parameters                     | 5594 / 3406 / 817                              |                            |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>              | 1.47   |                            |
| Final R indices (I > 2σ(I))                    | R1 = 0.152, wR2 = 0.391                        |                            |
| Largest diff. peak and hole [Å <sup>-3</sup> ] | 0.49 and -0.39 e                               |                            |

**2,15,21,34-Tetra-*tert*-butyl-6,11,25,30-tetrahydro-6,11:25,30-[1,2;1',2']dibenzeno-naphtho[2,3-*i*]naphtho[1'''';2''''':6''',7''']quinoxalino[2''',3''':9'',10''']phenanthro[4''',5''':5'',6'',7'',8''']quinoxalino[2'',3':6',7']quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (186)**

Crystal data and structure refinement for **186** (*o*DCB).

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>130</sub> H <sub>94</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>8</sub>  |
| Formula weight                    | 2193.53   |
| Temperature                       | 200(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system                    | triclinic   |
| Space group                       | P $\bar{1}$   |
| Z                                 | 1   |
| Unit cell dimensions              | a = 12.6319(10) Å $\alpha$ = 99.765(1) deg.<br>b = 13.7783(11) Å $\beta$ = 109.587(1) deg.<br>c = 16.8980(14) Å $\gamma$ = 93.707(1) deg. |
| Volume                            | 2707.2(4) Å <sup>3</sup>  |
| Density (calculated)              | 1.35 g/cm <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.36 mm <sup>-1</sup>   |
| Crystal shape                     | parallelepiped  |
| Crystal size                      | 0.18 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>  |
| Crystal colour                    | orange  |
| Θ range for data collection       | 1.3 to 24.1 deg.  |
| Index ranges                      | -14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19  |
| Reflections collected             | 38702   |
| Independent reflections           | 8591 (R(int) = 0.0670)  |
| Observed reflections              | 5073 (I > 2σ(I))  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Max. and min. transmission        | 0.99 and 0.91   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data/restraints/parameters        | 8591 / 2382 / 790   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.07  |
| Final R indices (I > 2σ(I))       | R1 = 0.104, wR2 = 0.292   |
| Largest diff. peak and hole       | 1.01 and -0.81 eÅ <sup>-3</sup>   |

---

## 4 Abkürzungsverzeichnis

|       |   |
|-------|---|
| abs   | absolutiert   |
| AcOH  | Eisessig  |
| Ad.   | Adsorption  |
| Ad    | Adamantyl   |
| APCI  | Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl.: atmospheric pressure chemical ionization) |
| aq.   | aqueous, wässrig  |
| Äq.   | Äquivalente   |
| Ar    | Aryl  |
| ATR   | abgeschwächte Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection)                           |
| ber.  | berechnet   |
| BET   | Brunauer-Emmett-Teller  |
| br    | breit   |
| bspw. | beispielsweise  |
| Bu    | Butyl   |
| bzgl. | bezüglich   |
| bzw.  | beziehungsweise   |
| CCA   | Cyano-4-hydroxy-zimtsäure (engl.: Cyano-4-hydroxycinnamic acid)                             |
| CMP   | konjugiertes mikroporöses Polymer (engl.: conjugated microporous polymer)                   |
| COF   | kovalent gebundene organische Gerüstverbindung (engl.: covalent organic framework)          |
| COSY  | Correlated Spectroscopy   |
| CSD   | Cambridge Structure Database  |
| CV    | Cyclovoltammetrie, Cyclovoltammogramm   |

|          |   |
|----------|---|
| d        | Tag (engl.: day)  |
| d        | Dublett   |
| <i>d</i> | deutert   |
| 2-D      | zweidimensional   |
| 3-D      | dreidimensional   |
| DART     | Direktanalyse in Echtzeit (engl.: Direct Analysis in Real Time)       |
| dba      | Dibenzylidenaceton  |
| DC       | Dünnschichtchromatographie, Dünnschichtchromatogramm                  |
| DCC      | dynamisch kovalente Chemie (engl.: dynamic covalent chemistry)        |
| DCM      | Dichlormethan   |
| DCTB     | trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitrile |
| dd       | Dublett vom Dublett   |
| Des.     | Desorption  |
| DFT      | Dichtefunktionaltheorie   |
| d. h.    | das heißt   |
| DME      | Dimethoxyethan  |
| DMF      | <i>N,N</i> -Dimethylformamid  |
| DMSO     | Dimethylsulfoxid  |
| EA       | Ethylacetat (Essigsäureethylester)                                    |
| EI       | Elektronenstoß-Ionisation   |
| em       | Emission  |
| engl.    | englisch  |
| Eq.      | Equilibrium   |
| eq.      | Äquivalente (engl.: equivalents)                                      |
| Et       | Ethyl   |
| et al.   | und andere (et altera)  |

---

|             |  |
|-------------|--|
| eV          | Elektronenvolt   |
| ex          | Anregung (engl.: excitation)   |
| Excimer     | angeregtes Dimer (engl.: excited Dimer)  |
| FC          | Flashchromatographie   |
| FT          | Fourier transformiert  |
| g           | gramm  |
| gap, g(opt) | Bandlücke aus Absorptionsspektrum  |
| geom.       | geometrisch  |
| Gew.-%      | Gewichtsprozent  |
| h           | Stunde   |
| HCP         | quervernetztes Polymer   |
| HMBC        | Heteronuclear Multiple-Bond Correlation  |
| HMQC        | Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation   |
| HOMO        | höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)            |
| HPLC        | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high-performance liquid chromatography) |
| HR          | hoch aufgelöst (engl.: high resolution)  |
| Hz          | Hertz  |
| <i>i</i>    | iso  |
| IMFV        | Internes molekulares freies Volumen (engl.: internal molecular free volume)              |
| IR          | Infrarot   |
| IUPAC       | International Union of Pure and Applied Chemistry  |
| Kat.        | Katalysator  |
| KOAc        | Kaliumacetat   |
| KS          | Kohn-Sham  |

---

|                |   |
|----------------|---|
| LDI            | Laserdesorption/ -ionisation (engl.: laser desorption ionization)                                     |
| LM             | Lösungsmittel   |
| Lit.           | Literatur   |
| LUMO           | niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)                   |
| m              | Multipllett   |
| <i>m</i>       | <i>meta</i>   |
| M              | Molar   |
| MALDI          | Matrix unterstützte Laserdesorption/ -ionisation (engl.: matrix assisted laser desorption ionization) |
| max            | Maximum   |
| Me             | Methyl  |
| MeCN           | Acetonitril   |
| mg             | milligram   |
| MHz            | Megahertz   |
| min            | Minuten   |
| MOF            | metallorganische Gerüstverbindung (engl.: metal organic framework)                                    |
| MOP            | metallorganischer Polyeder (engl.: metal organic polyhedron)  |
| MS             | Massenspektrometrie   |
| NLDFT          | nicht-lineare Dichtefunktionaltheorie   |
| N              | Normal  |
| n.b.           | nicht bestimmbar  |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium  |
| NMR            | nuklearmagnetische Resonanz   |
| n.v.           | nicht vermessen   |
| <i>o</i>       | <i>ortho</i>  |

---

|              |   |
|--------------|---|
| <i>o</i> DCB | <i>ortho</i> -Dichlorbenzol   |
| OFET         | organischer Feldeffekttransistor                                      |
| OMIM         | Organisches Molekül mit intrinsischer Mikroporosität                  |
| <i>p</i>     | <i>para</i>   |
| PAF          | poröses aromatisches Netzwerk (engl.: porous aromatic framework)      |
| PE           | Petrolether, niedrigsiedend (40-60 °C)                                |
| PFP          | Pyren-fusioniertes Pyrazaacen   |
| Ph           | Phenyl  |
| pin          | Pinakol   |
| PIM          | Polymer mit intrinsischer Mikroporosität                              |
| ppm          | Teile aus einer Millionen (engl.: parts per million)                  |
| PXRD         | Pulverröntgendiffraktometrie, Pulverröntgendiffraktogramm             |
| QPP          | Chinoxalinophenanthrophenazin (engl.: Quinoxalinophenanthrophenazine) |
| QSDFT        | Quenched-Solid-Dichtefunktionaltheorie                                |
| R            | Rest  |
| red          | Reduktion   |
| $R_f$        | Retentionsfaktor  |
| RT           | Raumtemperatur  |
| m.p.         | Schmelzpunkt (engl.: melting point)                                   |
| s            | Singulett   |
| SAPT         | Symmetrie adaptierte Pertubations-Theorie                             |
| SEC          | Größenausschlusschromatographie                                       |
| SO           | spezifische Oberfläche  |
| t            | Dauer   |
| t            | Triplett  |
| T            | Temperatur  |

---

|                |   |
|----------------|---|
| TBTDA          | Tris(benzothiadiazol)   |
| TCE            | Tetrachlorethan   |
| <i>tert, t</i> | tertiär   |
| TGA            | Thermogravimetrische Analyse  |
| theo.          | theoretisch   |
| THF            | Tetrahydrofuran   |
| TIPS           | Tri(isopropyl)silyl   |
| TMB            | 2,4,6-Trimethylbenzyl   |
| TOF            | Flugdauer (engl.: time of flight)   |
| TPP            | Tris(phenanthrophenazin)  |
| TQPP           | Tris(chinoxalinophenanthrophenazin) (engl.: Tris(quinoxalinophenanthrophenazine))   |
| TTBI           | Triptycentrisbenzimidazol   |
| UPLC-MS        | Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (engl.: ultra-high-performance liquid chromatography mass spectrometry) |
| UV             | Ultraviolett  |
| Vbdg.          | Verbindung  |
| Vis            | Visuell   |
| Gew-%          | Gewichtsprozent   |
| XRD            | Einkristallröntgenstrukturanalyse (engl.: X-ray diffraction analysis)   |
| z. B.          | zum Beispiel  |

## Danksagung

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz möchte ich mich für die herausfordernde Themenstellung sowie die hilfreichen Diskussionen zu theoretischen und praktischen Problemen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein Dank gilt auch allen Angestellten des Organisch-Chemischen Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang Herr Dr. Frank Rominger und Sonja Pfrommer für das Lösen und Messen unzähliger Kristallstrukturen. Des Weiteren sind die Mitarbeiter der Abteilungen für NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse, sowie die Feinmechaniker, die Elektriker und die Schlosser zu nennen, die einem immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Herrn Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz und dem ganzen Arbeitskreis danke ich für die Zurverfügungstellung ihrer analytischen Geräte. Besonderer Dank gilt hierbei Thimon Schwaebel, Sebastian Menning, Jan Kumpf, Andreas Kretzschmar, Stefanie Schmid, Philipp Biegger und Torben Adermann, die einem bei offenen Fragen jederzeit hilfreich zur Seite standen.

Ein weiterer Dank geht an meine Kooperationspartner Philipp Biegger für das Bereitstellen verschiedener Diaminderivate sowie Herrn Prof. Dr. Andreas Dreuw und Mercedes Bohnwagner für alle durchgeführten Rechnungen.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hubert Wadepohl für das Messen und Lösen zusätzlicher Kristallstrukturen bedanken. Ein weiterer Dank gilt dem Arbeitskreis Himmel und besonders Hendrik Herrmann für die Messungen der Pulverröntgendiffraktogramme.

Bei meinen Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten Jochen Lauer, Nico Balzer, Felix Lindheimer und Olivier Fourmann möchte ich mich für ihre tolle Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Peter Bäuerle danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis zu Beginn meiner Arbeit und die Zurverfügungstellung der Räumlichkeiten und Geräte. Herrn Dr. Markus Wunderlin, Dieter Sorsche und Conny Egger danke ich für die Aufnahme von Massenspektren, Kristallstrukturdaten bzw. Gassorptionen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich bei Sven Elbert, Kevin Baumgärtner und Monika Kohl.

Dem gesamten Arbeitskreis Mastalerz danke ich für die harmonische Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Sven Elbert und Kevin Baumgärtner für die erheiternden Mittagessen, Diskussionen und Fußballabende. A special thank is addressed to Gang Zhang for the nice time we had in our flat share.

Meinen lieben Eltern danke ich für die ausnahmslose Unterstützung in all den Jahren, ohne die ich nicht so weit gekommen wäre.

Mein besonderer Dank geht an dich Lilly. Vielen Dank für das Ertragen meiner konstanten schlechten Laune, für das Motivieren, „pushen“ und dass du mit deiner offenen Art meinen Horizont erweiterst. Ganz einfach danke, dass du ein Teil von mir bist.

---

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema  
**„Auf Triptycen basierende Pyren-fusionierte Pyrazaacene – Eine Kombination aus Porosität und optoelektronischen Eigenschaften“**  
handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

---

Ort und Datum

---

Unterschrift