

Aroylenimidazole und Perylenimide als
Elektronenakzeptoren für die Organische
Elektronik

Elisabeth Hanna Menke

Inauguraldissertation

Heidelberg

2018

Inauguraldissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

M. Sc. Elisabeth H. Menke

aus Tübingen

April 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.2018

Aroylenimidazole und Perylenimide als Elektronenakzeptoren für die Organische Elektronik

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

**Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der
Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-
Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg**

- 1.) Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema: „Aroylenimidazole und Perylenimide als Elektronenakzeptoren für die organischen Photovoltaik“ 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 bisher nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- 4.) Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
- 5.) Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, 28.02.2018

Ort und Datum

Unterschrift

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen in Fachzeitschriften:

E. H. Menke, V. Lami, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1048-1051:

π -Extended Rigid Triptycene-Trisaroyleneimidazoles as Electron Acceptors.

E. H. Menke, D. Leibold, A. P. Ullrich., Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 834-838: **Planar versus triptycenylen end-capped aroyleneimidazoles as electron acceptors in organic photovoltaics.**

E. H. Menke, D. Leibold, V. Lami, Y. J. Hofstetter, M. Mastalerz, Y. Vaynzof, *Org. Electronics* **2017**, 47, 211-219: **Triptycene-Trisaroyleneimidazoles as non-fullerene acceptors – Influence of side-chains on solubility, device morphology and performance.**

E. H. Menke, D. Leibold, F. J. Berger, F. Rominger, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *ChemplusChem* **2017**, 82,1390 –1395: **Triptycene-Bisaroyleneimidazoles as Non-Fullerene Acceptors- The Missing Links.**

Poster und Vorträge:

“Rigid Triptycene-Trisaroyleneimidazoles and Their Optoelectronic Properties“
Elisabeth H. Menke, Vortrag, KOPO 2015, Würzburg.

“Rigid Triptycene-Aroyleneimidazoles and Their Optoelectronic Properties“
Elisabeth H. Menke, Vortrag, SFB 2017, Heidelberg.

“Triptycene-Aroyleneimidazoles as Acceptors in Organic Photovoltaics”
Elisabeth H. Menke, David Leibold, Vincent Lami, Frank Rominger, Yana Vaynzof, Michael Mastalerz, Poster, KOPO 2017, Bad Honnef.

Vorwort

8 ½ Jahren akademische Laufbahn, davon 3 ½ Jahre Promotion mit rund 640 Reaktionsansätzen und einer zweistelligen Zahl an verbrauchten Kieselgeleimern... Wie bei vielen Chemie-Studenten und Doktoranden war es auch bei mir ein steiniger Weg und eine aufregende Zeit bis dorthin. Ich möchte mich nun bei einigen Mitmenschen dafür bedanken, die mich unterstützt und mir dadurch den Weg erleichtert haben:

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. M. Mastalerz für die Annahme als Doktorandin, das herausfordernde und farbenfrohe Promotionsthema und seiner Unterstützung beim Ausschöpfen meines vollen Potentials.

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats. Außerdem möchte ich mich bei ihm für seine Unterstützung bei der Organisation meines organischen Forschungspraktikums in den USA während meines Masterstudiums (08/2013-10/2018) herzlichst bedanken. Dieser Austausch war sowohl von der wissenschaftlichen Perspektive als auch für meine persönliche Entwicklung sehr wertvoll und daher bin ich umso dankbarer für seine Unterstützung.

Der Carl-Zeiss-Stiftung danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums von 06/2015 bis 02/2018. Darüber hinaus möchte ich mich bei der Stiftung für die gut organisierten Stipendiatentreffen bedanken und die damit verbundene Möglichkeit die beiden Firmen Schott AG und Carl Zeiss AG näher kennen zu lernen.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Yana Vaynzof für das Ermöglichen der Kooperation, die zahlreichen Diskussionen im Bereich der organischen Photovoltaik und dem unkomplizierten Schreiben der Publikationen bedanken. Der ganzen Arbeitsgruppe Vaynzof danke ich für ihre nette Atmosphäre. Ich war immer gerne bei euch!☺ Besonderer Dank gilt Vincent Lami und David Leibold, die mit großer Motivation, Schnelligkeit und Akribie die Untersuchungen zu meinen Materialien durchgeführt haben. Ich konnte mich auf eure Arbeit immer verlassen und würde definitiv sagen, dass wir ein tolles Team waren!!

Bei meinem Bachelorstudenten Alexander Ullrich und meinen beiden Forschungspraktikanten Felix Berger und Sergius Boschmann möchte ich mich für ihre Motivation und ihr Engagement in den jeweiligen Praktika bedanken, die alle zu sehr guten Ergebnissen führten und mir einige Arbeit erspart haben.

Prof. Dr. Uwe Bunz und seinem Arbeitskreis danke ich für das Einweisen und das Mitbenutzen der TGA, UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie sowie die stets nette Atmosphäre, wenn ich (mal wieder) vorbei schaute!;-) Besonders bei Daniel Jänsch, Jan Freudenberg und Felix Hinkel möchte ich mich für ihre Zeit und ihre Anregungen bei der Ausführung des Projektes über Perylenchemie bedanken. Markus Bender danke ich für zahlreiche chemische Diskussionen und persönlichen Ratschläge!

Bei Sonja Pfrommer möchte ich mich für das Messen der Kristalle und bei Dr. Frank Rominger und Prof. H. Wadepohl für das Lösen der Kristallstrukturen bedanken, die aufgrund der Größe der Verbindungen, verbunden mit eingelagerten Lösungsmittelmolekülen, oft eine große Herausforderung darstellten.

Petra Krämer danke ich für das akkurate Messen eines Großteils der IR-Spektren und dem NMR-Service für die unkomplizierte und schnelle Aufnahme der NMR-Spektren. Der Massenspektrometrie-Abteilung danke ich für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren. Bei Jürgen Graf und Jürgen Gross möchte ich mich für ihre freundlichen Hilfestellungen bei Problemen bedanken.

Ich danke darüber hinaus dem Team der Elementaranalyse: Ute Gärtner, Uta Wiesinger und Cornelia Vetter für das schnelle Messen der Elementaranalysen!!

Neben dem gesamten Arbeitskreis Mastalerz möchte ich mich besonders bei meinem unkomplizierten und lustigen Labornachbar Fabian Uhrmacher bedanken, aber auch bei Tobias Schick sowie Nicolas Regenauer (und seiner Freundin Kathi ;-)) für ihren seelischen Beistand. Jochen Lauer und Tobias Kirschbaum danke ich für ihre Hilfsbereitschaft! Bei Ute Gärtner möchte ich mich für ihre schier unendliche Motivation (die uns einiges an Arbeit im Arbeitskreis erspart hatte) und ihre mütterliche Art bedanken.☺ Außerdem danke ich Eva-Maria Waldherr für ihre Unterstützung bei sämtlichen Anträgen und für die Beratungsgespräche über meine Finanzierung und Zukunftsplanung nach der Promotion!

Ein herzliches Dankeschön geht an meine zahlreichen Korrekturleser: Andreas Ludwig, Jan-Michael Menke, Christine Bourguignon, Tobias Schick, Fabian Uhrmacher, Alexandra Rowse, David Leibold, Kevin Baumgärtner, Sven Elbert und Dennis Reinhard. Ich möchte mich für ihr akribisches Durchlesen und ihre zahlreichen Anregungen bedanken. Jürgen Schulmeister danke ich darüber hinaus für die theoretische Berechnung der Rotationsbarriere des Tetraphenylmethan-Aroylenimidazoles.

Meinem Semester, insbesondere Jan-Michael Menke, Sebastian Hahn, Markus Frick, Jürgen Schulmeister, Florian Gebert, Alexander Jakob, Anulf Stein, Sebastian Arndt, Philip Hindenberg, Julia Ricken, Anne Schöffler, Wioleta Chmielewicz, Mario Wiesenfeldt, Cornelius Gropp, Philipp Sondermann danke ich für die ganzen lustigen Aktionen und die aufbauenden Worte während meines Studiums und meiner Promotion. Mit dem Semester konnte eigentlich nicht mehr viel schief gehen! Ich habe euch alle in mein Herz geschlossen!!☺

Ein besonders herzliches Dankeschön geht an die liebe Manuela Casutt. Ich danke Dir für zahlreiche schöne Feierabende und Deine mentale Unterstützung in den letzten dreieinhalb Jahren!!

Außerdem möchte ich mich bei Isabelle Ebelt für ihren Rat in schwierigen Lebenslagen, in denen sie sofort zur Stelle war, bedanken! Ich danke Dir außerdem für unsere jahrelange Freundschaft, in der wir zusammen durch dick und dünn gegangen sind!

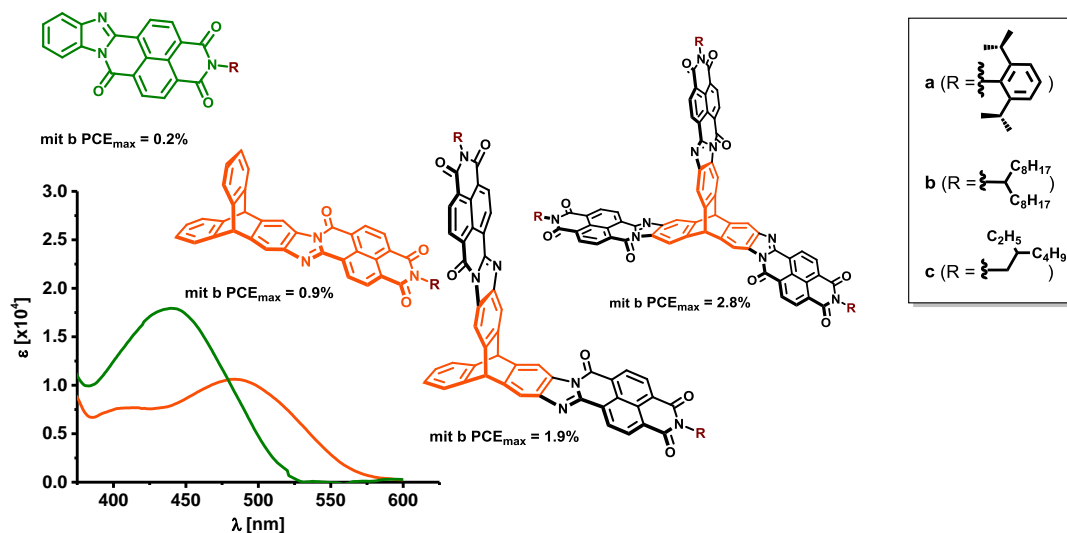
Bei Sandra Schneider möchte ich mich ebenfalls für ihre jahrelange Freundschaft bedanken und die stundenlangen Spaziergänge durch den Wald mit Kind und Hund(en), die mir zeigten, dass es auch noch mehr im Leben gibt als die pure Chemie! ☺

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken: Meinen Eltern Annette und Olaf Menke danke ich für ihren festen Glauben an mich, ihre Unterstützung während des ganzen Studiums und für ihre positive Lebenseinstellung. Bei meinem Bruder Jan-Michael möchte ich mich für seinen unfassbaren Humor und für seine Sprüche in fast jeder Lebenslage bedanken.;-). Außerdem danke ich meinen Geschwistern Friedericke, Katharina, Olaf, Marie-Auguste, Caroline, Mirijam und Christian. Ich bin stolz, ein Teil dieser tollen Großfamilie, um die mich manche Freunde beneiden, zu sein!!

Lieber Andi, einige Zufälle machten es möglich, dass wir uns getroffen haben und ich kann dir gar nicht sagen wie froh ich darüber bin!! Du bist immer für mich da, wenn ich dich brauche, hast Verständnis, wenn ich viel zu tun habe und unterstützt mich, wo du nur kannst! Du bist einfach spitze!!!

Kurzzusammenfassung

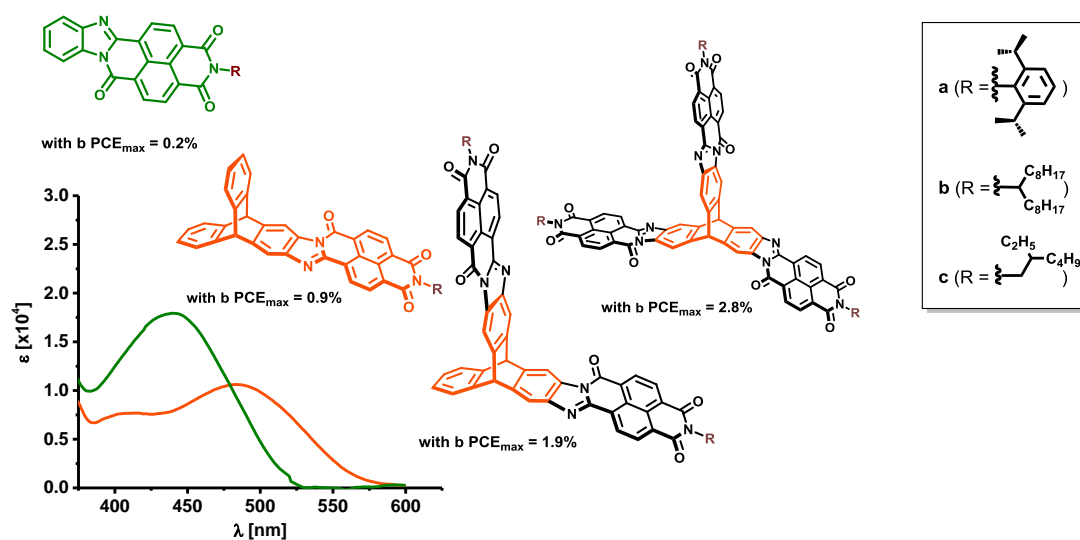
Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von löslichen, isomerenreinen und dreidimensionalen Aroylenimidazolen, die an ein zentrales Triptycylen geknüpft wurden. Die Anzahl an Aroylenimidazol-Einheiten pro Triptycylkörper wird dabei sukzessive erhöht und ihre Eigenschaften untereinander verglichen. Das Triptycylen als Grundkörper unterbricht die Planarität der Aroylenimidazole, was eine verbesserte Phasenseparation in der organischen Photovoltaik bewirken soll. Es führt zudem zu einer bathochromen Verschiebung des längerwelligen Absorptionsmaximums im Vergleich zum unsubstituierten Aroylenimidazol. Mit einer Absorption von 300-600 nm decken die Triptycylen-Aroylenimidazole damit nahezu das komplette sichtbare Spektrum des Sonnenlichts ab, wobei sie sich untereinander lediglich durch die Höhe der Extinktionskoeffizienten unterscheiden. Die ermittelten energetischen Lagen des LUMOs von $E_{LUMO} = -3.6$ bis -3.9 eV machen die hergestellten Aroylenimidazole zu idealen Kandidaten für den Einsatz in der organischen Photovoltaik. Damit sind sie die ersten Aroylenimidazole, die aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Solarzellen eingesetzt werden können. Die Morphologie der Systeme wurde durch das Herstellen verschiedener Derivate mit unterschiedlichen Substituenten am Imid-N variiert.



In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Y. Vaynzof (CAM und KIP, Universität Heidelberg) wurden die Aroylenimidazole mit PTB7 als Donor in organischen Solarzellen getestet. Durch das Einführen des Triptycylens konnte eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades erzielt werden. Innerhalb der Triptycylen-Aroylenimidazole korreliert die Anzahl an Akzeptoreinheiten mit dem Wirkungsgrad, sodass die besten Ergebnisse für das Trisaroylenimidazol erhalten wurden ($PCE_{max} = 2.8\%$).

Abstract

This thesis deals with the synthesis of soluble, isomerically pure and three-dimensional aroyleneimidazoles which are fused to a central rigid triptycene core. Herein, the number of aroyleneimidazole units per molecule is successively increased and the properties of the compounds have been compared. Due to the breaking of the aroyleneimidazoles units' planarity a favorable phase separation in organic photovoltaic cells should be achieved. The triptycene core itself also leads to a red-shifted absorption spectrum as compared to unsubstituted aroyleneimidazoles, thus almost the entire visible spectrum of sunlight (300-600 nm) is covered. They only vary in extinction coefficients. Due to their appropriate LUMO levels ($E_{\text{LUMO}} = -3.6$ to -3.9 eV), they are ideal candidates as acceptors for organic photovoltaics. Herein, they represent the first aroyleneimidazoles which can be used in BHJ-cells because of their good solubility. Furthermore, the morphology has been varied by introducing different substituents at the imide-*N*.



In cooperation with the group of Prof. Y. Vaynzof (Cam and KIP at the university of Heidelberg), they have been tested as acceptors in organic photovoltaic cells using PTB7 as donor. It can clearly be seen that the power conversion efficiency (PCE) increases by introducing triptycene. Regarding the triptycenylenefused aroyleneimidazole it can be noted that the number of acceptor units per molecule correlates directly with the performance of the organic photovoltaic cell, showing the highest performance for triptycene-trisaroyleneimidazole ($\text{PCE}_{\text{max}} = 2.8\%$).

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Die Anfänge – Historisches aus der organischen Photovoltaik	2
1.2	Aufbau und Funktionsprinzip organischer Solarzellen.....	4
1.3	Aktuelles zu Nicht-Fulleren basierenden Akzeptoren (NFA)	6
1.3.1	Donormaterialien	6
1.3.2	Akzeptormaterialien	9
1.3.2.1	Modifizierung von Perylendiimiden	11
1.3.2.2	Andere Akzeptoren	14
1.4	Aroylenimidazole.....	17
1.5	Eigene Vorarbeiten	24
2	Aufgabenstellung	27
3	Ergebnisse und Diskussion	28
3.1	Aroylenimidazole.....	28
3.1.1	Synthese der Naphthalenmonoimide	28
3.1.2	Unsubstituierte Aroylenimidazole	31
3.1.3	Triptycen-Aroylenimidazole.....	34
3.1.3.1	Synthese der Triptycen-Grundkörper.....	35
3.1.3.2	Synthese der Triptycen-Aroylenimidazole.....	36
3.1.3.3	Optoelektronische Eigenschaften der Triptycen-Aroylenimidazole	42
3.1.4	Tetraphenylmethan-Tetraaroylenimidazole	46
3.1.5	Vom Molekül zum Material –Aroylenimidazole als Akzeptoren in der organischen Photovoltaik	52
3.2	Konstruktion von Porenstrukturen in Kristallen	57
3.2.1	Synthese der Grundkörper	57
3.2.2	Synthese der substituierten Triptycen-Tris(naphthalendiimide).....	61
3.2.3	Kristallstrukturen der substituierten Triptycen-Naphthalendiimide	63
3.3	Propellanbasierte dreidimensionale Perylenimide	69
4	Zusammenfassung	85
5	Experimenteller Teil/ Experimental Section	88
5.1	General Remarks.....	88
5.2	Chemicals.....	89
5.3	Syntheses.....	92
5.3.1	Synthesis of amines	92
5.3.1.1	Synthesis of heptadecan-9-ol (81).....	92
5.3.1.2	Synthesis of 2-(heptadecan-9-yl)isoindoline-1,3-dione (85).....	92

5.3.1.3	Synthesis of heptadecane-9-oxime (83)	93
5.3.1.4	Synthesis of heptadecane-9-amine (84b)	93
5.1.1.	Synthesis of naphthalenemonoimides	94
5.3.1.5	Synthesis of <i>N</i> -(2,6-diisopropylphenyl)-1,4,5,8,-naphthalenecarboxylic-1,8-anhydride-4,5-imide (71a).....	94
5.3.1.6	Synthesis of <i>N</i> -(2-octylnonyl)-1,4,5,8,-naphthalenecarboxylic-1,8-anhydride-4,5-imide (71b)	96
5.3.1.7	Synthesis of <i>N</i> -(2-ethylhexyl)-1,4,5,8,-naphthalenecarboxylic-1,8-anhydride-4,5-imide (71c)	97
5.3.2	General procedure A (GPA) for the synthesis of aroyleneimidazoles (74a-c) 98	
5.3.2.1	Synthesis of 2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzimidazo[2,1 <i>b</i>]benzo- [<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione (74a)	98
5.3.2.2	Synthesis of 2-(heptadecan-9-yl)benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>][3,8]-phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione (74b)	99
5.3.2.3	Synthesis of 2-(2-ethylhexyl)benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione (74c)	100
5.3.3	Triptycene-core structure	101
5.3.3.1	Synthesis of triptycene (94)	101
5.3.3.2	Synthesis of 2-nitrotriptycene (97).....	101
5.3.3.3	Synthesis of 2-aminotriptycene (99)	102
5.3.3.4	Synthesis of 2-acetamido-3-nitrotriptycene (101).....	102
5.3.3.5	Synthesis of 2-amino-3-nitro-triptycene (103).....	103
5.3.3.6	Synthesis of 2,6-dinitrotriptycene and 2,7-dinitrotriptycene (96)	103
5.3.3.7	Synthesis of 2,6-diacetamido-3,7-dinitrotriptycene and 2,7-diacetamido-3,6-dinitrotriptycene (100)(GPB)	104
5.3.3.8	General procedure C: Synthesis of 2,6-diamino-3,7-dinitrotriptycene and 2,7-diamino-3,6-dinitrotriptycene (102)	106
5.3.3.9	Synthesis of 2,6,14-trinitrotriptycene (<i>C_s</i> - 95) and 2,7,14-trinitrotriptycene (<i>C_{3v}</i> - 95)	107
5.3.3.10	General procedure D: Synthesis of 2,6,14-triaminotriptycene (<i>C_s</i> - 67) and 2,7,14-Triaminotriptycene (<i>C_{3v}</i> - 67)	108
5.3.3.11	General procedure E: Synthesis of 2,6(7),14-triacetamidotriptycene (68).....	109
5.3.3.12	General procedure F: Synthesis of 2,6,14-triacetamido-3,7,15-trinitrotriptycene (69).....	110
5.3.3.13	General procedure G: Synthesis of 2,6,14-triamino-3,7,15-trinitrotriptycene (70)	112
5.3.3.14	Synthesis of 2,7,14-triacetamido-3,6,15-tribromotriptycene (<i>C_{3v}</i> - 113).....	113
5.3.3.15	Synthesis of 2,7,14-triacetamido-3,6,15-tribromotriptycene (<i>C_{3v}</i> - 114).....	114
5.3.3.16	Synthesis of 2,(6)7,14-triacetyltriptycene (116).....	114

5.3.3.17	Synthesis of 2,7,14-triacetoxytritycene (C_{3v}-117)	115
5.3.3.18	Synthesis of 2,7,14-trihydroxytritycene (C_{3v}-118)	116
5.3.3.19	Synthesis of 2,7,14-trimethoxytritycene (C_{3v}-119).....	116
5.3.3.20	Synthesis of 2,7,14-trimethoxy-3,6,15-triaminotriptycene (C_{3v}-115)	117
5.3.4	Triptycene-Monoaroyleneimidazoles	120
5.3.4.1	General procedure H (GPH) for the synthesis of triptycenenaphthalenediimides (104a-c).....	120
5.3.4.2	Synthesis of 2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]-7-(5-nitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaen-4-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone (104a)	121
5.3.4.3	Synthesis of 2-(heptadecan-9-yl)-7-(5-nitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]-icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaen-4-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone (104b).....	122
5.3.4.4	Synthesis of 2-[(2-ethylhexyl)-7-(5-nitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]-icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaen-4-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone (104c).....	123
5.3.4.5	General procedure I (GPI) for the synthesis of triptycenenmonoaroyleneimidazoles (75a-c)	124
5.3.4.6	Synthesis of 12-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]-5,12,19-triazadecacyclo[21.6.6.2 ^{7,10} .0 ^{2,22} .0 ^{4,20} .0 ^{5,18} .0 ^{8,17} .0 ^{9,14} .0 ^{24,29} .0 ^{30,35}]heptatriaconta-2(22),3,7,9,-14,16,18,20,24,26,28,30,32,34,36-pentadecaene-6,11,13-trione (75a).....	124
5.3.4.7	Synthesis of 12-(heptadecan-9-yl)-5,12,19-triazadecacyclo[21.6.6.-2 ^{7,10} .0 ^{2,22} .0 ^{4,20} .0 ^{5,18} .0 ^{8,17} .0 ^{9,14} .0 ^{24,29} .0 ^{30,35}]heptatriaconta-2(22),3,7,9,14,16,-18,20,24,26,28,30,32,34,36-pentadecaene-6,11,13-trione (75b).....	125
5.3.4.8	Synthesis of 12-(2-ethylhexyl)-5,12,19-triazadecacyclo[21.6.6.2 ^{7,10} .0 ^{2,22} .-0 ^{4,20} .0 ^{5,18} .0 ^{8,17} .0 ^{9,14} .0 ^{24,29} .0 ^{30,35}]heptatriaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24,26,-28,30,32,34,36-pentadecaene-6,11,13-trione (75c)	126
5.3.5	Triptycene-Diaroyleneimidazoles	127
5.3.5.1	General procedure J (GPJ)	127
5.3.5.2	Synthesis of 2,2'-[(1 <i>S</i>)-5,12-dinitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,11-diyl]bis(7-9-heptadecaphenyl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone) (C₂-105b)	128
5.3.5.3	Synthesis of 2,2'-[(1 <i>S</i>)-5,12-dinitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,11-diyl]bis(7-2,6-diisopropylphenylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone) (C₂-105c)	129
5.3.5.4	Synthesis of 2,2'-(5,11-dinitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,12-diyl)bis[7-(heptadecan-9-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone] (C_s-105b).....	130
5.3.5.5	Synthesis of 2,2'-(5,11-dinitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,12-diyl)bis[7-(2-ethylhexyl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone] (C_s-105c)	131
5.3.5.6	General procedure K (GPK) to synthesize Triptycene-diaroyleneimidazoles (76) ..	132

5.3.5.7	Synthesis of (1 <i>S</i>)-12,34-di(heptadecan-9-yl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2 ^{7,10} .2 ^{29,32} .0 ^{2,22} .0 ^{4,20} .0 ^{5,18} .0 ^{8,17} .0 ^{9,14} .0 ^{24,44} .0 ^{26,42} .0 ^{27,40} .0 ^{30,39} .0 ^{31,36} .0 ^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,29,31,36,-38,40,42,45,47,49,51,53-henicosaeene-6,11,13,28,33,35-hexone (C₂-76b)	132
5.3.5.8	Synthesis of (1 <i>S</i>)-12,34-bis(2-ethylhexyl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2 ^{7,10} .2 ^{29,32} .0 ^{2,22} .0 ^{4,20} .0 ^{5,18} .0 ^{8,17} .0 ^{9,14} .0 ^{24,44} .0 ^{26,42} .0 ^{27,40} .0 ^{30,39} .0 ^{31,36} .0 ^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,29,-31,36,38,40,42,45,47,49,51,53-henicosaeene-6,11,13,28,33,35-hexone (C₂-76c)	133
5.3.5.9	Synthesis of (1 <i>S</i>)-12,34-di(heptadecan-9-yl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2 ^{7,10} .2 ^{29,32} .0 ^{2,22} .0 ^{4,20} .0 ^{5,18} .0 ^{8,17} .0 ^{9,14} .0 ^{24,44} .0 ^{26,42} .0 ^{28,41} .0 ^{30,39} .0 ^{31,36} .0 ^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,-27,29,31,36,38,42,45,47,49,51,53-henicosaeene-6,11,13,33,35,40-hexone (C_s-76b)	135
5.3.5.10	Synthesis of (1 <i>S</i>)-12,34-bis(2-ethylhexyl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2 ^{7,10} .2 ^{29,32} .0 ^{2,22} .0 ^{4,20} .0 ^{5,18} .0 ^{8,17} .0 ^{9,14} .0 ^{24,44} .0 ^{26,42} .0 ^{28,41} .0 ^{30,39} .0 ^{31,36} .0 ^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,-27,29,31,36,38,42,45,47,49,51,53-henicosaeene-6,11,13,33,35,40-hexone (C_s-76c)	136
5.3.6	Triptycene-Trisaroyleneimidazole	137
5.3.6.1	Synthesis of 2,2',2''-(5,12,18-trinitrotriptycene) 4,11,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarbonsäurebisimide (C_s-73a)	137
5.3.6.2	Synthesis of 2,2',2''-(5,12,18-trinitrotriptycene) 4,11,17-triyltris{7-[heptadecan-9-yl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide} (C_s-72b)	139
5.3.6.3	Synthesis of 2,2',2''-(5,12,18-trinitrotriptycene)-4,11,17-triyltris-7-[2-ethylhexyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_s-72c)	140
5.3.6.4	Synthesis of 2,2',2''-triptycene-4,11,17-triyltris{7-[<i>N</i> -(2,6-diisopropyl-phenyl)-benzo[<i>lmn</i>]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic-bisimide} (C_{3v}-121a)	141
5.3.6.5	Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-tribromotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-122a)	142
5.3.6.6	Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trimethoxytriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-123a)	143
5.3.6.7	Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-72a)	144
5.3.6.8	Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene)-4,12,17-triyltris{ <i>N</i> -heptadecan-9-yl-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide} (C_{3v}-72b)	145
5.3.6.9	Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene)-4,12,17-triyltris{ <i>N</i> -2-ethylhexyl-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide} (C_{3v}-72c)	146
5.3.6.10	Synthesis of (21 <i>R</i>)-2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]-14-[2-ethyl-6-(propan-2-yl)phenyl]-8,21-[2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzimidazo[2,1- <i>b</i>]-benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione]-8,21-dihydrobenzo[<i>lmn</i>] benzo[1''',10'''] [3,8]phenanthrolino [2''',3''':2'',3'']imidazo-[4'',5'':6',7] anthra[2',3':4,5]imidazo[2,1- <i>b</i>][3,8]phenanthroline-1,3,13,15,18,24(2 <i>H</i> ,14 <i>H</i>) - hexone (C_s-73a)	147
5.3.6.11	Synthesis of 2-[heptadecan-9-yl]-14-[heptadecan-9-yl]-8,21-[heptadecan-9-yl]benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione]-	

8,21dihydrobenzo[<i>lmn</i>]benzo[1''',10'''] [3,8]phenanthrolino[2''',3''':2'',3'']imidazo[4'',5'':6',7]anthra[2',3':4,5]imidazo[2,1- <i>b</i>][3,8]phenanthroline-1,3,13,15,18,24(2 <i>H</i> ,14 <i>H</i>)-hexone (C_s-73b) ...	149
5.3.6.12 Synthesis of 2-[2-ethylhexyl]-14-[2-ethylhexyl]-8,21-[2-[2-ethylhexyl]benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione]-8,21dihydrobenzo[<i>lmn</i>]benzo[1''',10'''] [3,8]phenanthrolino[2''',3''':2'',3'']imidazo[4'',5'':6',7]anthra[2',3':4,5]imidazo[2,1- <i>b</i>][3,8]phenanthroline-1,3,13,15,18,24(2 <i>H</i> ,14 <i>H</i>)-hexone (C_s-73c)	150
5.3.6.13 Synthesis of tris-{ <i>N</i> -[2,6-diisopropylphenyl]benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione} (C_{3v}-73a)	152
5.3.6.14 Synthesis of tris-{ <i>N</i> -[heptadecan-9-yl]benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione} (C_{3v}-73b)	153
5.3.6.15 Synthesis of tris-{ <i>N</i> -[2-ethylhexyl]benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione} (C_{3v}-73c)	154
5.3.7 Tetraphenylmethane core structure	155
5.3.7.1 Synthesis of <i>tetra</i> (<i>p</i> -nitrophenyl)methane (108)	155
5.3.7.2 Synthesis of <i>tetra</i> (<i>p</i> -aminophenyl)methane (109).....	156
5.3.7.3 Synthesis of <i>tetra</i> (<i>p</i> -amidophenyl)methane (110).....	156
5.3.7.4 Synthesis of <i>tetra</i> ((<i>p</i> -amido) <i>tetra</i> nitrophenyl)methane (111)	157
5.3.7.5 Synthesis of <i>tetra</i> ((<i>p</i> -amido) <i>tetra</i> nitrophenyl) methane (106).....	157
5.3.7.6 Synthesis of 2,2',2'',2'''-[methanetetrayltetrakis(2-nitrobenzene-4,1-diyl)]tetrakis{7-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone} (112a)	158
5.3.7.7 Synthesis of <i>tetra</i> (2-(<i>N</i> -heptadecan-9-yl)benzimidazo[2,1- <i>b</i>]benzo[<i>lmn</i>]-[3,8]phenanthroline-1,3,6(2 <i>H</i>)-trione) methane (77a).....	159
5.3.8 Propellane-Core	160
5.3.8.1 Synthesis of 1,2-di-(1-naphthyl)acenaphthene-1,2-diol (134)	160
5.3.8.2 Synthesis of trinaphtho[3.3.3]propellane (135).....	161
5.3.8.3 3,10,15-/3,10,16-tribromotrinaphtho[3.3.3]propellane (136)	161
5.3.8.4 Synthesis of 3,10,15-/3,10,16-tribromo-4,9,15-/4,9,16-trinitrotrinaphtho[3.3.3]propellane (138)	162
5.3.8.5 Synthesis of 3,10,15-/3,10,16-tribromo-4,9,15-/4,9,16-triodotrinaphtho[3.3.3]propellane (127)	162
5.3.8.6 Synthesis of 3,10,15-/3,10,16-tri(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolane-trinaphtho[3.3.3] propellane (mixture of isomers) (124).....	163
5.3.8.7 Synthesis of <i>N</i> -(2-ethylhexyl)-4-bromonaphthalene-1,8-dicarboxy mono-imide (125c).....	164
5.3.8.8 Synthesis of <i>N</i> -(2-ethylhexyl)-4-[1,3,2]dioxaborolane-2-yl)-1,8-dicarboxy monoimide (128c).....	165
5.3.8.9 Synthesis of 6,7-dibromo-1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochromene-1,3-dione (139)	165
5.3.8.10 Synthesis of 6,7-dibromo-2-(2-ethylhexyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isoquinoline-1,3(2 <i>H</i>)-dione (130c).....	166

	5.3.8.11 Synthesis of 6,6',6''nonacyclo[9.9.9.1 ^{2,6} .1 ^{12,16} .1 ^{21,25} .0 ^{1,11} .0 ^{10,32} .0 ^{20,31} .0 ^{29,30}] dotriaconta-2(32),3,5,7,9,12,14,16(31),17,19,21,23,25,27,29-pentadecaene-5,15/17,24-triyltris[2-(2-ethylhexyl)-1 <i>H</i> - benzo[<i>de</i>]iso quinoline-1,3(2 <i>H</i>)-dione] (126).....	167
	5.3.8.12 Synthesis of 6,6',6''-nonacyclo[9.9.9.1 ^{2,6} .1 ^{12,16} .1 ^{21,25} .0 ^{1,11} .0 ^{10,32} .0 ^{20,31} .0 ^{29,30}] dotriaconta-2(32),3,5,7,9,12,14,16(31),17,19,21,23,25,27,29-pentadecaene-5,15,24-triyltris[7-bromo-2-(2-ethylhexyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isoquinoline-1,3(2 <i>H</i>)-dione] (131)	168
	5.3.8.13 Synthesis of <i>N</i> -2-ethylhexyl-tris(acenaphthennaphthalimid) (78).....	169
6	Literaturverzeichnis	170
7	Anhang	179
7.1	¹ H and ¹³ C NMR Spectra	180
7.2	Mass spectra	200
7.3	HPLC chromatograms	202
7.4	Cyclovoltammetry.....	204
7.5	Crystal structure data	205
7.5.1	2,2'-[(1 <i>S</i>)-5,12-dinitropentacyclo[6.6.6.0 ^{2,7} .0 ^{9,14} .0 ^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,11-diyl]bis(7-2,6-Diisopropylphenylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetrone) (C₂-105c)	205
7.5.2	2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl] -naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-72a)	206
7.5.3	2,2',2''-triptycene-4,11,17-triyltris {7-[<i>N</i> -(2,6-diisopropylphenyl)-benzo[<i>lmn</i>]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic bisimide} (C_{3v}-121a)	207
7.5.4	2,2',2''-(5,11,18-tribromotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl] -naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-122a)	208
8	Abkürzungsverzeichnis	210

1 Einführung

Im Zuge des Klimawandels und des weltweit steigenden Energiebedarfs werden ressourcenschonende, erneuerbare Energien als Alternative zu fossilen Brennstoffen gesucht. Potential bietet die Photovoltaik, bei der Sonnenlicht in elektrische Energie überführt wird. Aufgrund der durchschnittlichen Sonneneinstrahlung von 1367 Wm^{-2} kann eine Gesamtsonnenleistung von 174.000 TW auf der Erde erreicht werden.^[1] Diese ist damit ungefähr 11.500 Mal höher als der momentane weltweite Energiebedarf (16 TW).^[1] Bei einem Wirkungsgrad von 15% und einer Sonneneinstrahlung von 1 kW/cm^2 wäre dieser bereits unter Verwendung von 0.07% der Gesamtlandfläche gedeckt.^[1]

Generell wird zwischen anorganischen, organischen und Hybrid-Solarzellen unterschieden. In anorganischen Solarzellen finden n- und p-dotiertes Silizium, Elemente der III. und V. Hauptgruppe oder Übergangsmetalle als photoaktive Schicht Verwendung. Anorganische Solarzellen bestehend aus amorphem Silizium erzielen einen Wirkungsgrad von 10%,^[2] bei polykristallinem ist dieser mit 22%^[2] mehr als doppelt so hoch und der höchste Wirkungsgrad von knapp 27%^[2] wird unter Verwendung von monokristallinem Silizium erreicht. Wesentlich höhere Lichtabsorptionskoeffizienten als Silizium weisen GaAs, InP und GaN auf, die Halbleitermaterialien auf Basis von Elementen der III. und V. Hauptgruppen sind. Außerdem kann ihre Bandlücke leicht durch Variation der Verhältnisse der Elemente aus den entsprechenden Hauptgruppen eingestellt werden. Das Herstellen der Substanzen ist allerdings bei relativ ähnlichen Effizienzen (18-29%)^[2] zu den siliziumbasierten Solarzellen sehr teuer.^[1]

Einen ebenfalls hohen Wirkungsgrad von 22%^[2] konnte für Chalkopyrit (CIGS)-Dünnschichtszellzellen, bestehend aus Kupfer, Indium, Gallium und Selen erreicht werden. Diese zeichnen sich durch hohe Absorptionskoeffizienten und Langzeitstabilität aus.^[3] Außerdem können die Solarzellen mithilfe des Rolle-zu-Rolle-Verfahren, wobei die photoaktive Schicht auf flexiblem Kunststoff oder Metallfolien aufgedruckt wird, kostengünstig und in großem Maßstab produziert werden.^[1] Durch die geringe Verfügbarkeit an Indium auf der Erde ist die Anwendung dieser Solarzellen allerdings limitiert. Selen ist darüber hinaus giftig und die Bereitstellung der CIGS-Kristalle teuer.^[1]

Ähnliche Nachteile bergen auch die Cadmiumtellurid-Dünnschichtzellen, bestehend aus CdTe als p-Typ und CdS als n-Typ, wobei giftiges Cadmium verwendet wird und die

Vorkommnisse an Tellurid begrenzt sind.^[1] Der erreichte Wirkungsgrad von 21%^[2] ist vergleichbar mit denen der CIGS-Dünnschichtsolarzellen.

Inspiziert durch die Photosynthese bilden Farbstoffsolarzellen (Grätzel-Zelle)^[4] eine weitere Solarzellenklasse, wobei das Licht von Farbstoffmolekülen (z.B. Rutheniumkomplexen) absorbiert wird und das Redoxsystem bestehend aus Γ/I_3^- das Elektrolyt darstellt.^[5] Da die eingesetzten Farbstoffmoleküle selbst nicht leitend sind, werden sie in dünnen Schichten auf poröses Titanoxid aufgetragen.^[5] Der maximal erreichte Wirkungsgrad von rund 12%^[2] konnte in den letzten Jahren nicht weiter verbessert werden.

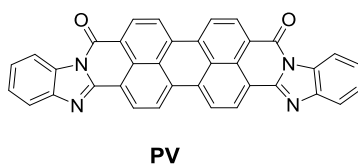
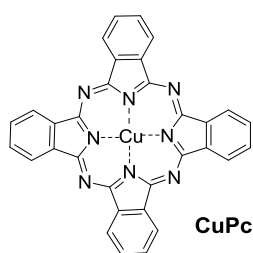
Durch das Ersetzen des Farbstoffes durch das leitende Perovskit ist kein poröses Material mehr notwendig, was die Herstellung vereinfacht.^[1, 6] Auch kann auf das aggressive und korrosive Γ/I_3^- -Redoxsystem verzichtet werden,^[4a] das bisher die Langlebigkeit der Farbstoffzellen limitierte. Der maximale Wirkungsgrad liegt bei 21%.^[2] Nachteil hier ist jedoch das im Kristallgitter enthaltene giftige Blei, welches für Stabilität in der Kristallstruktur sorgt, und die Instabilität der Perovskite gegenüber Umwelteinflüssen.^[6]

Günstig und simpel in der Herstellung sind organische Solarzellen. Da das organische Material in einer dünnen Schicht (~100 nm) aufgetragen werden kann, ist die Produktion von flexiblen Solarzellen mit geringem Gewicht möglich.^[7] Besonders in den letzten Jahren konnte ein signifikanter Anstieg des Wirkungsgrades der organischen Photovoltaik von 1%^[8] auf fast 12%^[9] erzielt werden. Weitere Optimierungen auch bezüglich der Langzeitstabilität, insbesondere gegenüber UV-Licht und Luftsauerstoff, stehen noch bis zur tatsächlichen Anwendung aus.^[1]

1.1 Die Anfänge – Historisches aus der organischen Photovoltaik

Der Grundstein der Photovoltaik wurde 1839 mit der Entdeckung des photoelektrischen Effekts von A. E. Becquerel gelegt, der feststellte, dass eine Spannung zwischen zwei gleichen Elektroden in einem Elektrolyt erzeugt werden kann, wenn nur eine der beiden belichtet wird.^[10] 1958 wurde dieser von M. Calvin auch in organischen Verbindungen beobachtet.^[11] Für die Aufklärung der Chemie der Photosynthese erhielt M. Calvin 1961 den Nobelpreis. 1975 untersuchten Albrecht und Tang den photoelektrischen Effekt von Chlorophyll-a, das zwischen zwei Metallen positioniert wurde. Die Konstellation Cr/Chl-a/Hg erwies sich mit einem Wirkungsgrad von 0.01% am erfolgreichsten.^[12] Ein theoretisches

Modell über den p-n-Übergang wurde 1960 von W. Shockley und H. J. Queisser erstellt und trug damit zu einem besseren Verständnis des Funktionsprinzips der Solarzelle bei.^[13] In den siebziger Jahren wurde der photoelektrische Effekt konjugierter Polymere untersucht^[14] und die M-Chl-a/M-Zelle auf Polymere angewendet. So wurde Poly-3-methylthiophen als aktive Lage getestet und ein Wirkungsgrad von 0.15% erreicht.^[15] Der erste Durchbruch gelang Tang 1979,^[16] der eine Verbesserung des Wirkungsgrades durch Verwendung zweier Lagen verschiedener Materialien mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten bzw. Ionisationspotentialen erreichte (heterostruktureller Aufbau). So wurde in der ersten planaren heterostrukturellen organischen Solarzelle (aus dem englischen „planar heterojunction“ = PHJ, Abbildung 1) eine Schicht Kupferphthalocyanin (CuPc) als Donor über eine Schicht Aroylenimidazol (Perylentetracarboxylic derivative = PV) als Akzeptor gedampft. Diese Konstellation zeigte einen Wirkungsgrad von ~1% (Abbildung 1), publiziert und patentiert wurde diese allerdings erst 1986.^[8]



ITO/CuPc/PV/Ag-Zelle
PCE: 0.95%

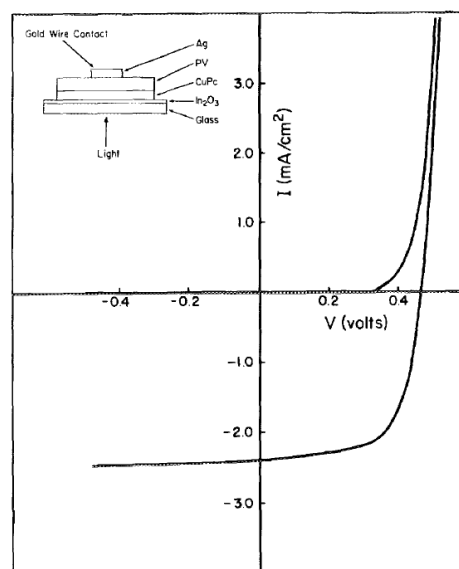


Abbildung 1: Erste heterostrukturelle organische Solarzelle, hergestellt von Tang. Das Bild wurde aus Ref^[8] adaptiert mit freundlicher Genehmigung von American Institute of Physics.

Mit der Entdeckung des Fulleren 1985 von R. F. Curl, H. W. Kroto und R. E. Smalley^[17] erlangte dieses Aufmerksamkeit in der organischen Photovoltaik. Die erste fullerenbasierte organische Solarzelle wurde 1993 von Sariciftci hergestellt, wobei Fulleren auf eine Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinyl) (MEH-PPV)-Schicht aufgedampft wurde. Der Wirkungsgrad lag allerdings bei nur 0.04%.^[18] Da letzteres bisher durch die Anzahl gebildeter Exzitonen limitiert war, sollte durch das Lösen und anschließende Mischen von Donor und Akzeptor die Kontaktfläche zwischen den beiden Materialien erhöht werden

(Abbildung 2). Beim Abdampfen des Lösungsmittels bilden sich Mikrophasen in der Größenordnung der Exzitondiffusionslänge (10-20 nm) aus, die mit der durchschnittlichen Lebensdauer eines Exzitons durchwandert werden können. Dieser neue Typ wurde „Bulk-Heterojunction“ genannt und 1995 publiziert.^[19]

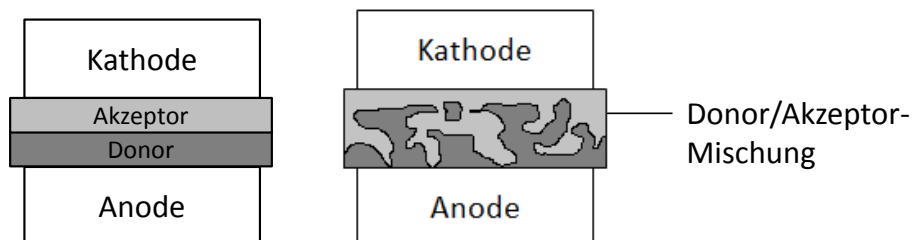


Abbildung 2: Aufbau einer planaren heterostrukturellen Solarzelle (PHJ, links) im Vergleich zu einer vermischten heterostrukturellen organischen Solarzelle (BHJ, rechts).

1.2 Aufbau und Funktionsprinzip organischer Solarzellen

Als zentrale Baueinheit werden für die organische photovoltaische Zelle p- und n-dotierte Halbleiter benötigt, die für die aktive Schicht miteinander vermischt werden. Durch Einstrahlung des Sonnenlichts wird ein Elektron vom höchsten besetzten Molekülorbital („highest occupied molecular orbital“ = HOMO) des p-dotierten Halbleiters energetisch angeregt (Schritt 1, Abbildung 3), woraus die Bildung von Exzitonen (gebundenes Elektron-Lochpaar) resultiert.

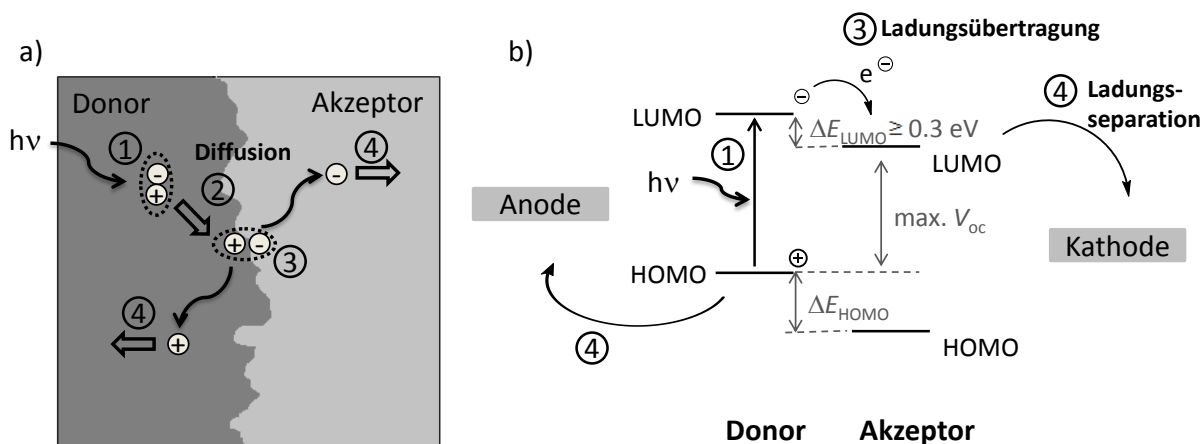


Abbildung 3: Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle mit a) Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor. b) Energetische Lagen der Grenzorbitale mit 1) Anregung des Elektrons im HOMO des Donors durch Licht und Bildung eines Exzitons. 2) Exzitondiffusion zur Donor-/ Akzeptor-Grenzfläche. 3) Ladungsseparation und 4) Ladungstransport von Elektronen und Elektronenlöchern zur Kathode bzw. Anode.

Dieses Exziton wandert im Idealfall zur Grenzschicht (Schritt 2), wo ein Ladungstransfer zum energetisch niedriger liegenden LUMO des Akzeptors (n-Halbleiter)

stattfindet (Schritt 3). Umgekehrt ist aber auch eine Absorption des Sonnenlichtes vom Akzeptor möglich. Das Elektron wird dann energetisch ins LUMO des Akzeptors angeregt und das zurückbleibende Elektronenloch an das HOMO des Donors weitergegeben. Nach erfolgreicher Ladungsseparation werden das Elektron zur Kathode und das Elektronenloch zur Anode transportiert (Schritt 4, Abbildung 3).^[20]

Als Substanzen in der aktiven Schicht werden Halbleiter verwendet, die eine Bandlücke zwischen 0.1 – 4 eV besitzen, welche durch Energiezufuhr (in diesem Fall Sonnenlicht) überwunden werden kann.^[21] Die Energie, die pro Elektron gewonnen wird, ist abhängig von der Größe der Bandlücke. Bei einer kleinen Bandlücke des Halbleiters können zwar viele Elektronen promoviert werden, da Licht einer großen spektralen Bandbreite zu einer Anregung führt, allerdings besitzen die Elektronen eine geringe Energie. Bei einer großen Bandlücke liegt der gegenteilige Effekt vor: Hier führt nur das energiereiche blaue Licht zu einer Anregung, wobei weniger angeregte Elektronen, jedoch mit hoher Energie entstehen. Der Wirkungsgrad („power conversion efficiency“ = PCE) spiegelt sich daher im Quotienten zwischen der Energie der Elektronen und der Energie der eingestrahnten Strahlung wider. Der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad liegt bei normalem, unkonzentriertem Licht bei etwa 33%, wenn eine Bandlücke von 1.3 eV angenommen wird. Wenn das Licht mit einer Linse fokussiert wird, erhöht sich der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad auf 41% (Bandlücke: 1.1 eV).^[13, 22] Für eine Verbesserung des Wirkungsgrades müssen verschiedene Kenngrößen berücksichtigt werden (Gleichung 1). Dazu gehören die generierte Leistung, die sich aus Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Leerlaufspannung V_{OC} , Füllfaktor FF zusammensetzt sowie die eingestrahlte Sonnenleistung P_{in} pro Fläche A .

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF \cdot A}{P_{in}} \quad (1)$$

Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} („short circuit current“) ist die Stromdichte, die aufgrund des internen Feldes fließt, wenn ein Kurzschluss generiert wird. Sie ist abhängig von der Anzahl an absorbierten Photonen und damit von der Absorptionsbreite der Materialien. Außerdem spielen die Effizienz der Ladungsseparation und der Ladungstransport eine wichtige Rolle. Letzteres ist wiederum abhängig von der Elektronenmobilität.^[23] Für eine erfolgreiche Ladungsseparation ist eine Energiedifferenz von mindestens 0.3 eV^[24] zwischen E_{LUMO}^{Donor} und $E_{LUMO}^{Akzeptor}$ notwendig, um die Exzitonbindungsenergie überwinden zu können.

Ein weiteres Gütekriterium ist die Leerlaufspannung V_{OC} („open circuit voltage“), die die maximale durch Sonneneinstrahlung erreichbare Spannung der Solarzelle widerspiegelt. Diese kann durch die Energiedifferenz zwischen $E_{LUMO}^{Akzeptor}$ und E_{HOMO}^{Donor} beeinflusst werden.

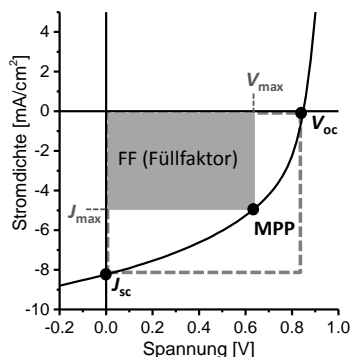


Abbildung 4: Gütekriterien einer organischen Solarzelle mit dem Maximalen Leistungspunkt MPP („Maximum power point“).

Hier gilt: Je höher die Energiedifferenz desto größer die V_{OC} . Der Wirkungsgrad ist weiterhin abhängig vom Füllfaktor (FF), der sich im Verhältnis zwischen grauer und gestrichelter grauer Fläche widerspiegelt (Abbildung 4). In einer idealen organischen Solarzelle bildet das Strom-Spannungsdiagramm ein Rechteck, der Füllfaktor ist dann eins. Ein niedriger Füllfaktor ist ein Zeichen dafür, dass ein Teil der erzeugten Leistung am Innenwiderstand der Zelle verloren geht, was einen niedrigeren Wirkungsgrad zur Folge hat.^[19c]

1.3 Aktuelles zu Nicht-Fulleren basierenden Akzeptoren (NFA)

In einer „Bulk-Heterojunction“ besteht die aktive Schicht aus einem Donor-/ Akzeptor-Gemisch. Im Folgenden sind einige Donormaterialien präsentiert.

1.3.1 Donormaterialien

In der Literatur ist u.a. eine Fülle von Polythiophenen dargestellt.^[25] Um einen guten Wirkungsgrad in der organischen Solarzelle zu erzielen, sollte das Absorptionsspektrum des Donors das Spektrum des Akzeptors ergänzen. Außerdem sollte das LUMO des Donors um mindestens 0.3 eV^[24] energetisch höher als das des Akzeptors liegen, um eine effiziente Ladungsseparation zu gewährleisten. Zur Erhöhung der Leerlaufspannung (V_{OC}) ist darüber hinaus eine maximale Energiedifferenz zwischen $E_{LUMO}^{Akzeptor}$ und E_{HOMO}^{Donor} nötig.^[19c] Eine Auswahl an Donoren ist in Abbildung 5 dargestellt, eine Übersicht der optoelektronischen Eigenschaften findet sich in Tabelle 1.

Leicht und günstig herstellbar mit ausgezeichneter thermischer Stabilität (bis ~ 450 °C)^[26] ist P3HT **1** (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)),^[27] welches eine energetische Lage des LUMOs von $E_{LUMO} = -3.0$ eV, eine energetische Lage des HOMOs von $E_{HOMO} = -5.0$ eV und ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 520$ nm besitzt. Durch thermische Nachbehandlung können winzige kristalline Domänen gebildet werden, mit denen eine Steigerung des Wirkungsgrades einhergeht.^[28] Allerdings liegen die Effizienzen der organischen Solarzellen,

bei denen P3HT **1** als Donor verwendet wurde, nur zwischen PCE = 3-6%. Als Akzeptor diente hier PCBM.^[25e, 29]

Breite Anwendung findet auch PTB7 **2** (Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]-thieno[3,4-*b*]thiophene-diyl}), welches zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda = 620$ nm und 700 nm aufweist. Die energetische Lage des LUMOs ($E_{\text{LUMO}} = -3.50$ eV) ebenso wie die Energie des HOMOs ($E_{\text{HOMO}} = -5.15$ eV) liegen etwas niedriger als die von P3HT **1**.^[30]

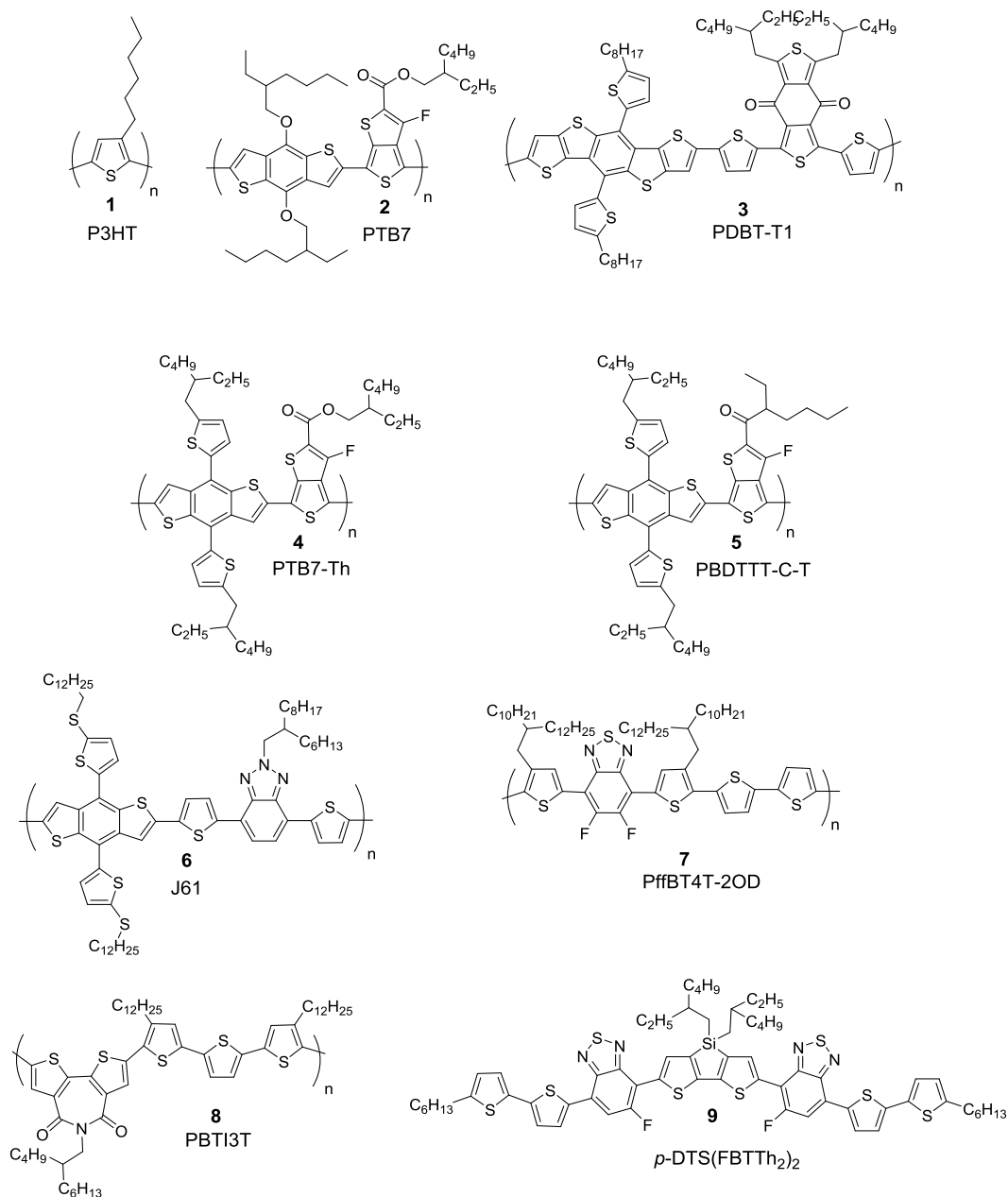


Abbildung 5: Beispiele für Donoren.

Geringfügig modifiziert zu PTB7 **2** ist PTB7-Th **4** (Poly([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophene}{3-fluoro-2[2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thienophenediyl). Das Einfügen zweier Thiopheneinheiten an den Thienylbenzyl-Grundkörper hat eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums um ca. 10 nm zur Folge. Dadurch wird ein Herabsetzen der energetischen Lage des LUMOs auf $E_{\text{LUMO}} = -3.81$ eV und das des HOMOs auf $E_{\text{HOMO}} = -5.38$ eV erreicht.

Strukturell dazu sehr ähnlich ist PBDTTT-C-T **5** (Poly([[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl][2-(2-ethyl-1-oxohex-yl)thieno[3,4-*b*]thiophendiyl]])), die Estergruppe wird hierbei durch eine Carbonylgruppe ersetzt, was eine geringfügige Erhöhung der energetischen Lage des LUMOs auf $E_{\text{LUMO}} = -3.25$ eV und des HOMOs auf $E_{\text{HOMO}} = -5.11$ eV zur Folge hat. Die Absorptionsmaxima bleiben mit $\lambda_{\text{max}} = 610$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 690$ nm aber ungefähr identisch.

Weniger verbreitete Donoren sind PffBT4T-2OD **7** (zeichnet sich durch eine gute Beweglichkeit der Elektronenlöcher aus), PDBT-T1 **3**, J61 **6**, PBTI3T **8** und *p*-DTS(FBTTh₂)₂ **9**. Eine Zusammenfassung der optoelektronischen Eigenschaften der in Abbildung 5 dargestellten Donoren ist in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Optoelektronische Eigenschaften der Donoren **1-9** aus Abbildung 5.

Donor	E_{LUMO} [eV]	E_{HOMO} [eV]	λ_{max} [nm]	Ref.
P3HT 1	-3.0	-5.0	520	[27]
PTB7 2	-3.50	-5.15	610, 700	[30]
PDBT-T1 3	-3.71	-5.36	580, 620	[25c]
PTB7-Th 4	-3.38	-5.81	610, 710	[31]
PBDTTT-C-T 5	-3.25	-5.11	610, 690	[25b]
J61 6	-3.08	-5.32	530, 600	[32]
PffBT4T-2OD 7	-3.71	-5.36	620, 720	[33]
PBTI3T 8	-3.47	-5.37	n.d.	[34]
<i>p</i> -DTS (FBTTh ₂) ₂ 9	-3.3	-5.1	550	[35]

1.3.2 Akzeptormaterialien

Geeignete Akzeptoren zeichnen sich durch eine hohe Elektronenaffinität, die sich in niedrigen LUMO-Energiewerten widerspiegelt, und eine hohe Elektronenmobilität aus. Sie besitzen idealerweise starke Absorptionsbanden, die besonders den sichtbaren Spektralbereich der Sonne abdecken sollen sowie filmbildende Eigenschaften.^[36] Außerdem sollten Donor und Akzeptor ungefähr die gleiche Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel aufweisen.^[20c] Aufgrund seiner Elektronenaffinität eignen sich insbesondere das Fullerene und seine Derivate als Akzeptoren (Abbildung 6).^[37]

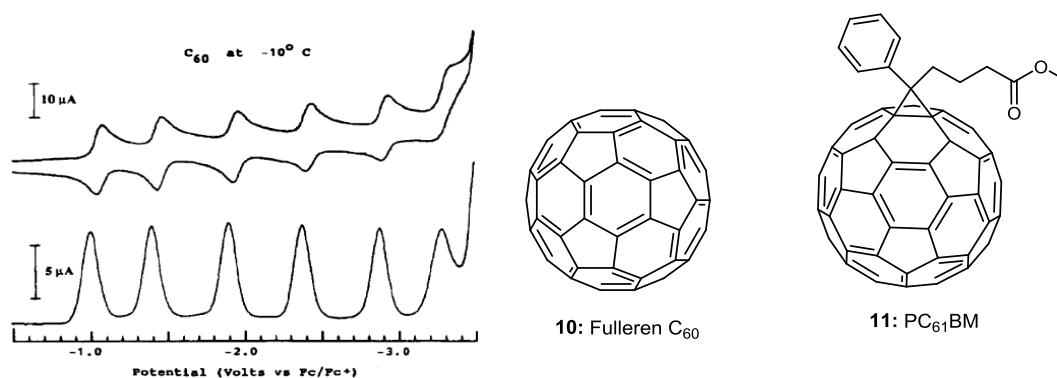


Abbildung 6: Links: Cyclovoltammogramm von Fullerene C₆₀ in MeCN/Toluol. Das Bild wurde adaptiert aus Ref.^[37] mit freundlicher Genehmigung von American Chemical Society. Rechts: Strukturformeln von Fullerene **10** und [6,6]-Phenyl C₆₁-butansäuremethylester **11** (PC₆₁BM).

Es besitzt ein dreifach entartetes LUMO und kann damit bis zu sechs Elektronen aufnehmen (siehe Cyclovoltammogramm).^[37] Fullerene zeigt darüber hinaus gute Elektronen-Transport-Eigenschaften mit Ladungsträgermobilitäten zwischen $\mu = 10^{-4}$ - 10^{-2} cm² V⁻¹ s⁻¹.^[7b] Aufgrund seiner sphärischen Struktur ist weiterhin ein Ladungstransport in alle drei Raumrichtungen möglich. Außerdem bildet es nanokristalline Aggregate aus, die in ähnlicher Größenordnung wie die Exzitondiffusionslänge (~10 nm) liegen.^[38]

Allerdings besitzt es nur sehr schwache Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich (Abbildung 7).^[39] Eine Modifizierung der Fullerene ist darüber hinaus nur schwer realisierbar, da diese mit einer Zerstörung des sphärischen π -Systems einhergeht und zur Entstehung von schwer trennbaren Isomeren führt.^[40] Die momentan erreichten Wirkungsgrade von fullerenebasierten organischen Solarzellen liegen bei 8-9% unter Verwendung von PTB7-Th **4** bzw. PTB7 **2** als Donor.^[41]

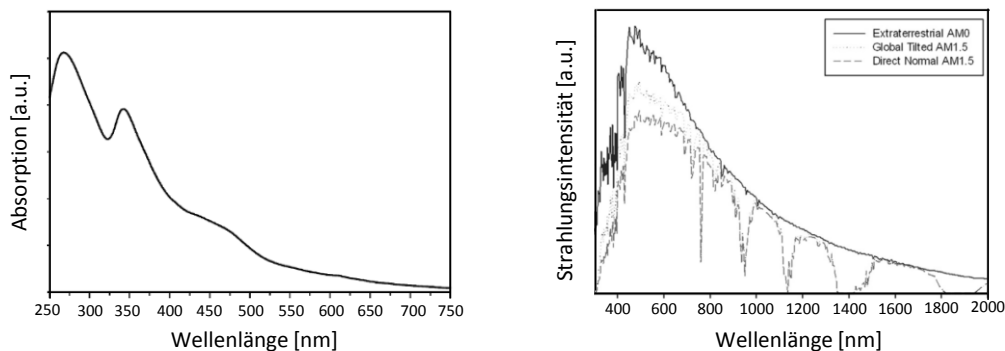


Abbildung 7: Links: Absorptionsspektrum von C₆₀ (adaptiert von Ref.^[39] mit freundlicher Genehmigung von Royal Society of Chemistry) im Vergleich zu dem des Sonnenlichtes (adaptiert aus Ref.^[42] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.).

Eine Alternative bieten Perylendiimide (PDI). Diese zeichnen sich durch ihre photo- und thermische Stabilität aus, sind ebenso elektronenaffin wie Fullerene und besitzen gute

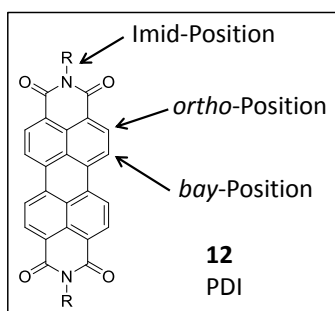


Abbildung 8: Modifizierungsmöglichkeiten am PDI.

Elektronenmobilitäten ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[43] Im Gegensatz zu Fulleren weisen sie auch starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich auf.^[36a] Außerdem können ihre optoelektronischen Eigenschaften durch die Einführung von Substituenten in der *ortho*- oder *bay*-Position relativ leicht variiert und eingestellt werden (Abbildung 8).^[44] Durch die Einführung von Substituenten an der Imid-Position ist eine Maßschneiderung der morphologischen Eigenschaften möglich ohne dabei Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften

zu nehmen. Dies liegt an der fehlenden Lokalisation der Orbitale am Imid-N.^[43] Allerdings führt ihre Planarität zur Ausbildung kristalliner Einheiten, die größer als die Exzitondiffusionslänge (5-20 nm) sind.^[45] Die Folge ist, dass die gebildeten Exzitonen zerfallen bevor sie die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreicht haben, was schlechte Wirkungsgrade (0.29%, mit R = -CH(C₆H₁₃)₂ und P3HT **1** als Donor) mit sich bringt.^[45a] Dieses Problem kann durch die Einführung von Substituenten in *bay*-, *ortho*-Position oder an der *Imid*gruppe umgangen werden.^[43]

1.3.2.1 Modifizierung von Perylendiimiden

Die Einführung von vier sterisch anspruchsvollen Gruppen in *ortho*-Position zur Perylenimideinheit (Abbildung 9) führt dazu, dass diese nicht mehr effizient packen können und sich stattdessen gegenseitig ausweichen. Es gilt dabei: Je sterisch anspruchsvoller die eingeführte Gruppe, desto weiter sind die Perylendiimidkörper zueinander versetzt.^[34] Dies schlägt sich auch im Verhalten beim Einsatz in organischen Solarzellen nieder. Hier konnte gezeigt werden, dass eine schlechtere intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu homogeneren Oberflächen in Kombination mit dem Donor führt, was in höheren Wirkungsgraden resultierte.^[34] Für **13d** mit der sterisch anspruchsvollsten Gruppe, liegt die Effizienz unter Verwendung von PBTI3T **8** als Donor bei $PCE_{\max} = 3.7\%$.^[34]

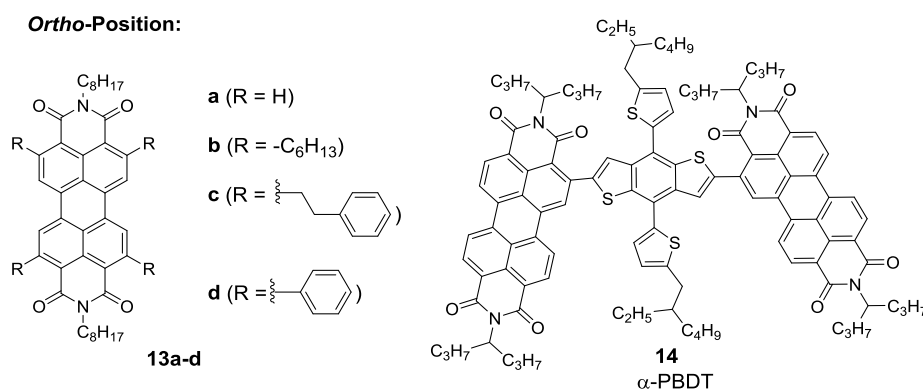


Abbildung 9: Modifizierung von PDIs in der *ortho*-Position.

Durch die Verknüpfung zweier PDIs an ein Zentralkmolekül mit Thiopheneinheiten (α -PBDT **14**) konnte der Wirkungsgrad auf 4.9% erhöht werden. Interessant ist auch, dass die Verwendung eines in *bay*-Position substituierten PDIs zu einem schlechteren Wirkungsgrad führt ($PCE_{\max} = 3.5\%$ bei β -PBDT **15**, Abbildung 10). Dies liegt daran, dass das α -PBDT **14** eine größere Tendenz besitzt, Aggregate auszubilden, was sich in einer höheren Elektronenmobilität und folglich in einer Verbesserung des J_{SC} niederschlägt.^[46]

Die Einführung von Substituenten, hier vier Phenylgruppen, in der *bay*-Position des PDIs sowie Cyclohexanringe am Imid-N, führte unter Verwendung von PTB7-Th **4** als Donor zu einer organischen Solarzelle mit einer Effizienz von 4.1% (Verbindung **16**)^[47] und liegt damit in ähnlicher Größenordnung wie das in *ortho*-Position substituierte PDI **13d**.

Bei der Verknüpfung von Perylendiimiden an einen Grundkörper wie Triptycen,^[48] Tetraphenylmethan^[49] oder Tetraphenylpyrazin^[49a] wird der niedrigste Wirkungsgrad von 3.2%^[48] für das PDI mit Triptycen-Grundkörper **17** und PTB7-Th **3** als Donor erhalten. Die Verwendung eines zentralen Tetraphenylpyrazins **19** mit PffBT-T3(1,2)-2 als Donor liefert

einen deutlich höheren Wirkungsgrad von 7.1%.^[49a] Im Vergleich zum tetraphenylmethansubstituierten Derivat **18**, welches aufgrund des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atoms in der Mitte eine tetraedrische Struktur aufweist, ist der Winkel zwischen Phenylring und Phenazin deutlich kleiner ($\sim 40^\circ$). Dies wirkt sich auf die molekulare Struktur aus, wobei die PDI-Einheiten bei Verbindung **19** weniger verdreht sind. Dadurch sind stärkere Aggregationen und folglich eine um das zehnfache verbesserte Leitfähigkeit möglich (**18**: $\mu = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für **19**: $\mu = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Der Wirkungsgrad konnte so von 4.7% auf 7.1% gesteigert werden.^[49a]

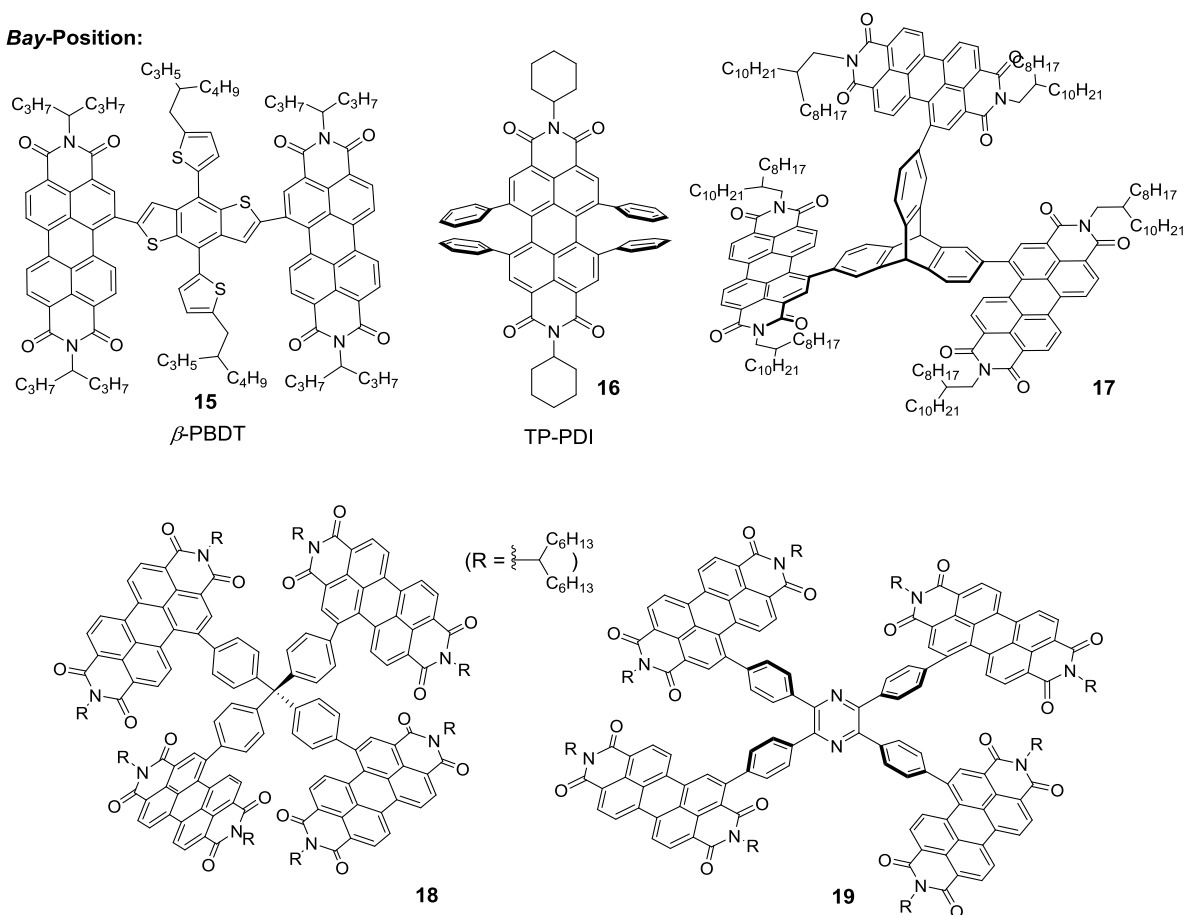
Bay-Position:

Abbildung 10: Modifizierung von PDIs in der *bay*-Position.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterbrechung der Planarität der PDIs ist die Verknüpfung zweier PDIs an den *bay*-Positionen, was zu verdrehten Strukturen führt. Hierbei wurde für Verbindung **20** unter Verwendung von PBDTTT-C-T **5** als Donor ein Wirkungsgrad von 1.5% erreicht.^[50] Eine deutliche Steigerung konnte durch die Verknüpfung der beiden PDIs durch eine Ethylengruppe (Verbindung **21**) erzielt werden, wodurch zwei aromatische Sechsringe zwischen den PDIs entstehen. Mit PTB7 **2** als Donor liegt der Wirkungsgrad bei 5.2%,^[51] durch die Substitution des Donors durch PTB7-Th **4** erhöht sich dieser nochmals auf 6.1%.^[51]

In der Arbeitsgruppe von C. Nuckolls wurden auf diese Weise bis zu vier PDIs miteinander verknüpft, wobei sich der Wirkungsgrad sukzessive bis auf 8.3% erhöhte.^[52]

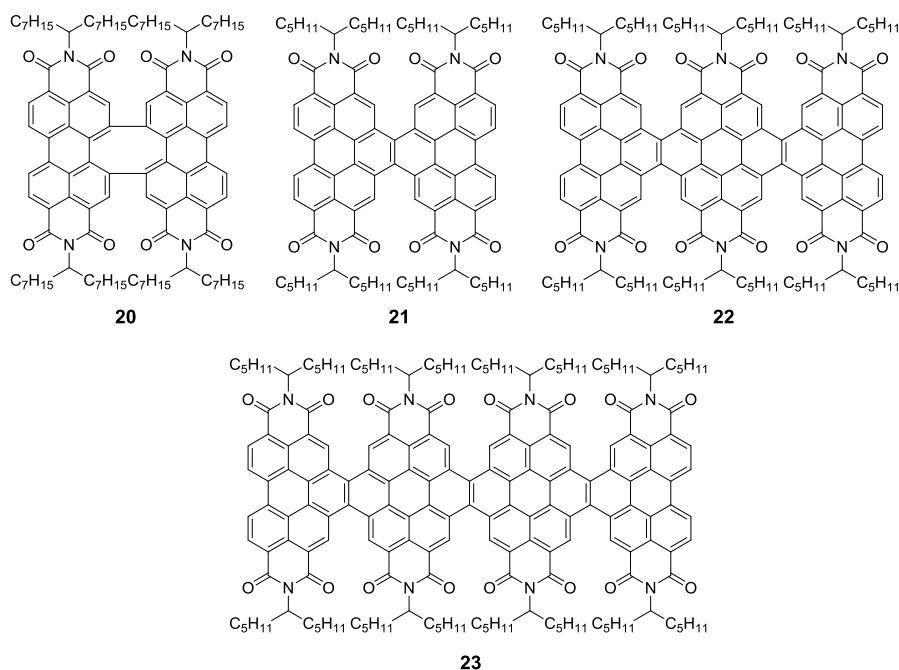


Abbildung 11: Annellierte Perylendiimide.

Die am wenigsten untersuchte Möglichkeit zur Unterbrechung der Planarität der PDIs, ist die Verknüpfung am Imid-*N*. Bereits 1998 synthetisierte die Gruppe von H. Langhals ein Bis- und Trisperylenydiimid, wobei zwei bzw. drei Peryleneinheiten durch Hydrazin miteinander verknüpft wurden (Abbildung 12).^[53]

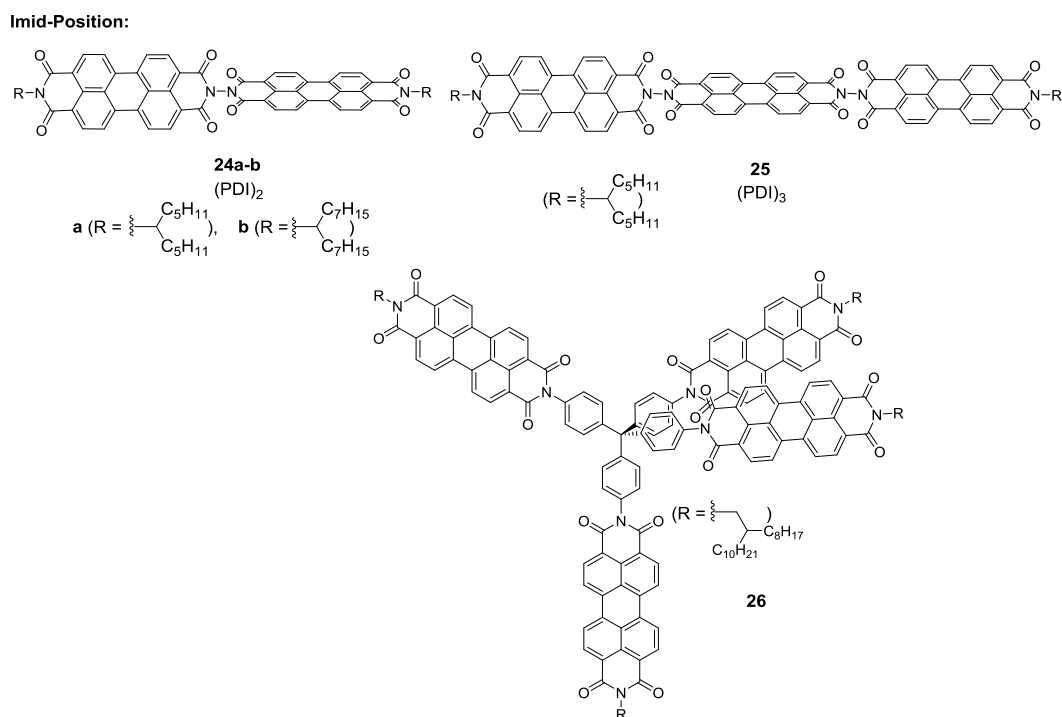


Abbildung 12: Modifizierung von PDIs in der *Imid*-Position.

Anwendung als Akzeptoren in der organischen Solarzelle fanden diese jedoch erst 2012. Hier konnte der Einfluss des Donors auf den Wirkungsgrad demonstriert werden: In Kombination mit PBDTTT-C-T **5** als Donor lieferte das Bisperylenydiimid **24a** mit dem Bispentyl-Rest einen Wirkungsgrad von $PCE = 2.8\%$,^[54] mit PTB7-Th **4** konnte dieser mit $PCE = 5.6\%$ ^[55] auf das Doppelte gesteigert werden. Ebenso spielt die Morphologie des Akzeptors eine große Rolle. Dies zeigt die Einführung eines Bisheptyl-Substituenten am Imid-*N* (**24b**), wobei unter gleichen Bedingungen eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades auf 6.4% erzielt werden konnte.^[55] Das Trisperylenydiimid **25** wurde 2016 mit PBDT-TS1 als Donor in organischen Solarzellen getestet. Hier lag der Wirkungsgrad bei $PCE = 7.3\%$.^[56] Die Verwendung eines Tetraphenylmethan-Grundkörpers mit vier daran kondensierten Perylenydiimiden **26** und PBDTTT-C-T **5** als Donor lieferte dagegen einen Wirkungsgrad von nur $PCE = 2.7\%$.^[57]

1.3.2.2 Andere Akzeptoren

Neben Fulleren und Perylenydiimiden eignen sich auch Diketopyrrolopyrrol-, Rhodanin-, Isoindigo-, Phthalocyanin-, Truxenon-, *N*-Heteroacen-, Corannulen- oder Rubicen-Derivate als Akzeptoren (Abbildung 13). Die in der jeweiligen Stoffklasse maximal erreichten Wirkungsgrade liegen zwischen 1.2% ^[58] für Verbindung **29** mit dem Isoindigo-Grundgerüst und 6.9% für das Phthalocyanin **37**.^[59] Der höchste Wirkungsgrad konnte durch die Verwendung von Indacenodithieno[3,2-*b*]thiophen **30a** erzielt werden.^[60] Hierbei führte der Wechsel des Donors zu einer Wirkungsgradsteigerung um fast vier Prozent von 6.8% (PTB7-Th **4**) auf 10.6% (J61 **6**).^[9b] Eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades auf 11.8% wurde durch den Wechsel der Positionen der Hexylgruppen von *para*- in *meta*-Stellung erzielt.^[9b] Geringfügig schlechtere Effizienzen konnten dagegen in der Klasse der Thio[3,4]thiophene erhalten werden. Unter Verwendung von PTB7-Th **4** als Donor wurde ein Wirkungsgrad von 10.1% (Verbindung **34**) erreicht.^[61]

Alle behandelten Akzeptoren und ihr Einsatz in der organischen Solarzelle sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

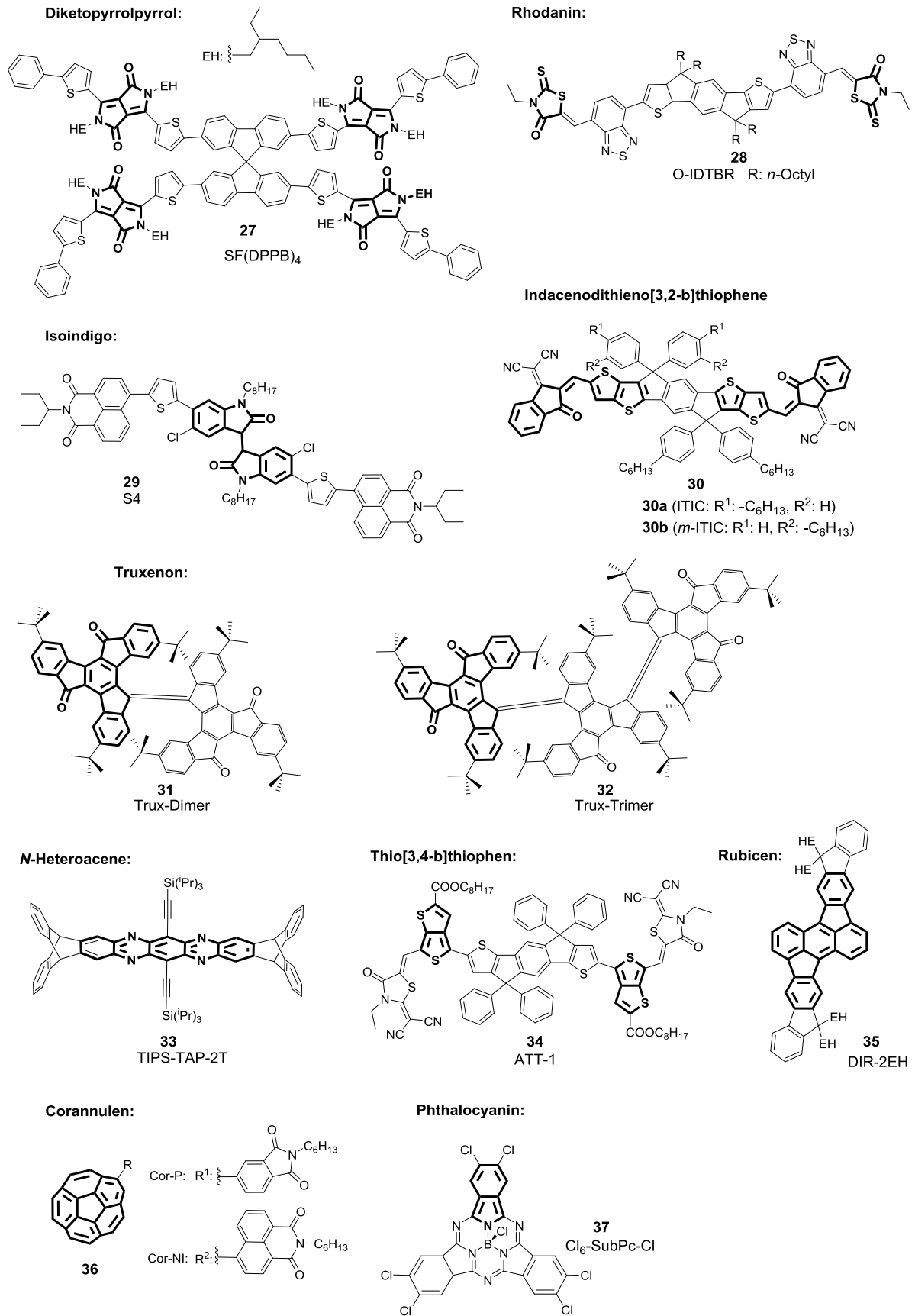


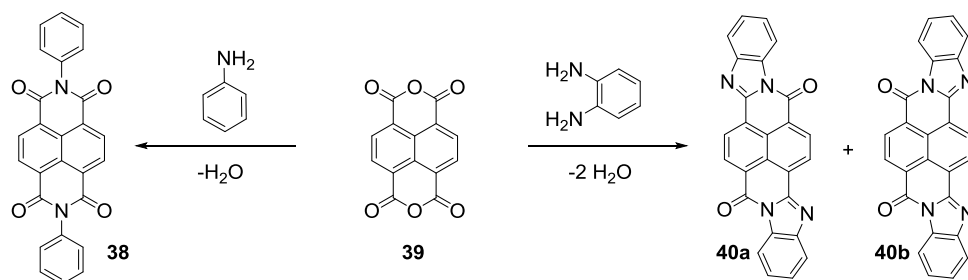
Abbildung 13: Weitere Akzeptorklassen.

Tabelle 2: Zusammenfassung aller präsentierten Akzeptoren mit eingesetztem Donor und erreichtem Wirkungsgrad.

Akzeptor	Donor	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE _{max} [%]	Ref.
13b	PBTI3T	1.51	1.076	0.39	0.7	[34]
	PBTI3T	2.44	1.01	0.48	1.2	[34]
13c						
13d	PBTI3T	6.56	1.02	0.55	3.7	[34]
14	PTB7-Th	10.15	0.77	0.44	4.9	[46]
15	PTB7-Th	9.80	0.81	0.44	3.5	[46]
T6-PDI 16	PTB7-Th	10.1	0.87	0.46	4.1	[47]
17	PTB7-Th	9.54	0.86	0.39	3.2	[48]
18	PffBT-T3(1,2)-2	8.7	1.04	0.51	4.7	[49a]
19	PffBT-T3(1,2)-2	12.5	0.99	0.5+	7.1	[49a]
20	PBDTTT-C-T	5.76	0.74	0.36	1.5	[50]
21	PTB7	11.0	0.79	0.59	5.2	[51]
21	PTB7-Th	13.5	0.80	0.55	6.1	[51]
22	PTB7	13.0	0.76	0.62	6.4	[52a]
22	PTB7-Th	14.3	0.80	0.67	7.9	[52a]
23	PTB7	15.0	0.80	0.68	8.1	[52a]
23	PTB7-Th	15.1	0.80	0.68	8.3	[52a]
24a	PBDTTT-C-T	9.5	0.76	0.46	2.8	[54]
24a	PTB7-Th	13.1	0.79	0.60	6.4	[55]
24b	PTB7-Th	12.9	0.79	0.54	5.5	[55]
25	PBDT-TS1	16.5	0.73	0.60	7.3	[56]
26	PBDTTT-C-T	7.83	0.77	0.45	2.7	[57]
27 SF(DPPB)₄	P3HT	8.29	1.14	0.55	5.2	[28]
28 O-IDTBR	P3HT	13.9	0.72	0.60	6.3	[62]
29 S4	<i>p</i> -DTS(FBTTh ₂) ₂	-3.39	0.87	0.42	1.2	[58]
30a ITIC	PTB7-Th	-14.2	0.81	0.59	6.8	[60]
30a	J61	-18.0	0.90	0.65	10.6	[9b]
30b m-ITIC	J61	-18.3	0.91	0.71	11.8	[9b]
31 Trux-Dimer	PTB7	-7.16	1.04	0.40	3.0	[63]
32 Trux-Trimer	PTB7				1.2	[63]
33 TIPS-TAP-2T	PTB7	-7.51	0.85	0.36	2.5	[64]
34 ATT-1	PTB7-Th	-16.48	0.87	0.70	10.1	[61]
35 DIR-2EH	P3HT	-4.29	1.22	0.58	3.1	[65]
36 Cor-NI	P3HT	-2.75	0.82	0.46	1.0	[66]
37 Cl₆-SubPc-Cl	SubNc	-10.1	1.04	0.67	6.9	[59]

1.4 Aroylenimidazole

Strukturell ähnlich zu PDI und Naphthalendiimiden (NDIs) sind Aroylenimidazole (AI) **40a/b**, denen allerdings bisher wenig Aufmerksamkeit zugetragen wurde. Sie werden analog zu den NDIs **38** ausgehend vom entsprechenden Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) **39** durch Kondensation mit einem Diamin hergestellt, wobei die beiden Isomere **40a** (*syn*-Isomer) und **40b** (*anti*-Isomer) resultieren (Schema 1).



Schema 1: Synthese von Naphthalendiimiden und Aroylenimidazolen.

Durch die Erweiterung des NDIs mit einem Imidazolring kann im Vergleich zum PDI eine Verbreiterung des Absorptionsspektrums erzielt werden (Abbildung 14). Aufgrund der Naphthaleneinheit werden auch Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen (250-400 nm) erhalten,^[67] die den π - π^* -Übergängen dieser zugeordnet werden können. Eine 1:1-Mischung aus beiden Komponenten spiegelt sich ebenso im Absorptionsspektrum wider, da ihre Größen ähnlich genug ist, um gemischte Aggregate auszubilden.^[67]

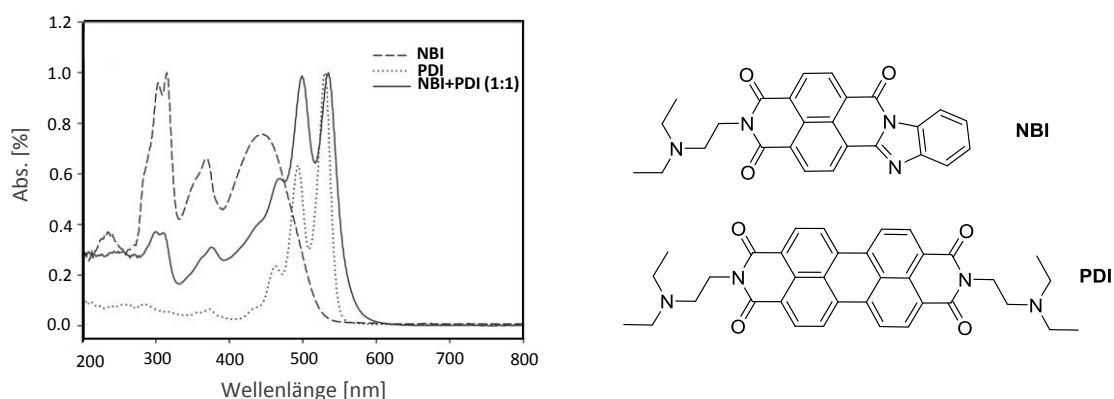


Abbildung 14: Absorptionsspektrum des PDI und NBI im Vergleich, adaptiert aus Ref.^[67] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Analog zu den PDIs zeichnen sie sich durch ihre thermische (bis 570°C),^[68] chemische und Photostabilität aus.^[69] Aufgrund ihrer intensiven Absorption im sichtbaren Spektralbereich sind sie schon seit 1964^[70] in der Farbstoffindustrie vertreten. Das Perinon (hier vor allem das

unsymmetrische Pigment Orange PO43) wird z. B. zum Färben von Kunststoff verwendet.^[71] Erwähnenswert ist auch, dass die beiden Isomere unterschiedliche Dipolmomente aufweisen, was in unterschiedlichen Absorptionsspektren und unterschiedlicher Farbigkeit resultiert. So ist das *anti*-Isomer leuchtend orange (PO43), wohingegen das *syn*-Isomer (PR194) eine rotbraune Färbung und ein im Vergleich zum *anti*-Isomer bathochromisch verschobenes Absorptionsspektrum aufweist (Abbildung 15).^[72]

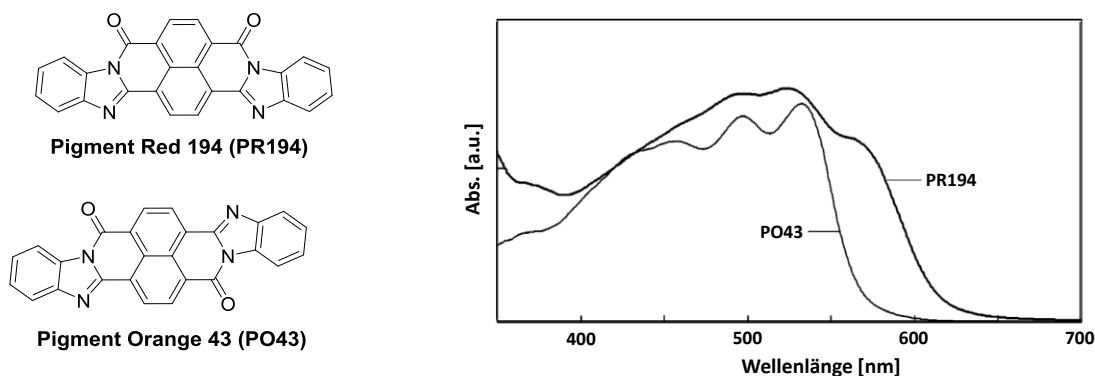


Abbildung 15: Perinone (Pigment Orange 43; Pigment Red 194) mit Absorptionsspektrum, adaptiert von Ref.^[72] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften wurden sie als Akzeptormaterial in der ersten organischen Solarzelle getestet. In Kombination mit Kupferphthalocyanin und einem planaren Aufbau, wobei ein Wirkungsgrad von fast 1% erreicht wurde, gelang Tang damit eine Pionierleistung in der organischen Photovoltaik (siehe Kapitel 1.1, Abbildung 1). Weitere Verbesserungsbemühungen wurden erst 2004 unter Verwendung eines Perinonpolymers als Akzeptor und Polyphenylvinyl (PPV) bzw. Poly(2-methoxy-5(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl (MEH-PPV) als Donor realisiert (Abbildung 16).^[73] Verwendet wurde ein Glas/ITO/Akzeptor/Al oder Au-Aufbau. Die Kombination bestehend aus PPV **42** und dem Aroylenimidazol **41** lieferte nach thermischer Nachbehandlung bei 100 °C und einer Sonneneinstrahlung von 80 mW/cm² einen Wirkungsgrad von 1.5%. Eine Erhöhung des Wirkungsgrades auf 4.6% konnte dagegen mit einer Sonneneinstrahlung von 1 mW/cm² erreicht werden. Die Verwendung von MEH-PPV **43** als Donor lieferte nach thermischer Nachbehandlung bei 125 °C schlechtere Wirkungsgrade. So wurde bei einer Sonneneinstrahlung von 80 mW/cm² eine Effizienz von 1.1% erreicht, bei einer Verminderung der Einstrahlung auf 1 mW/cm² lag dieser bei 3.7%.^[73]

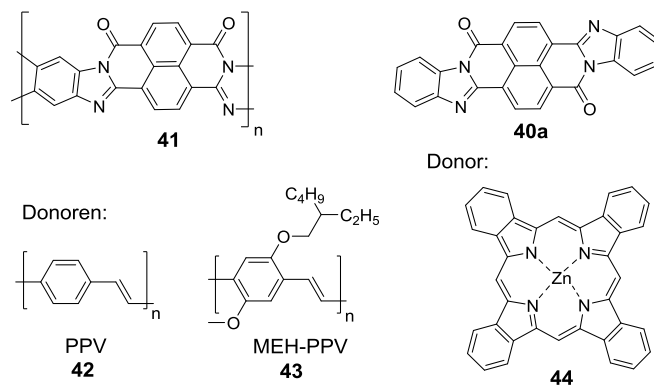
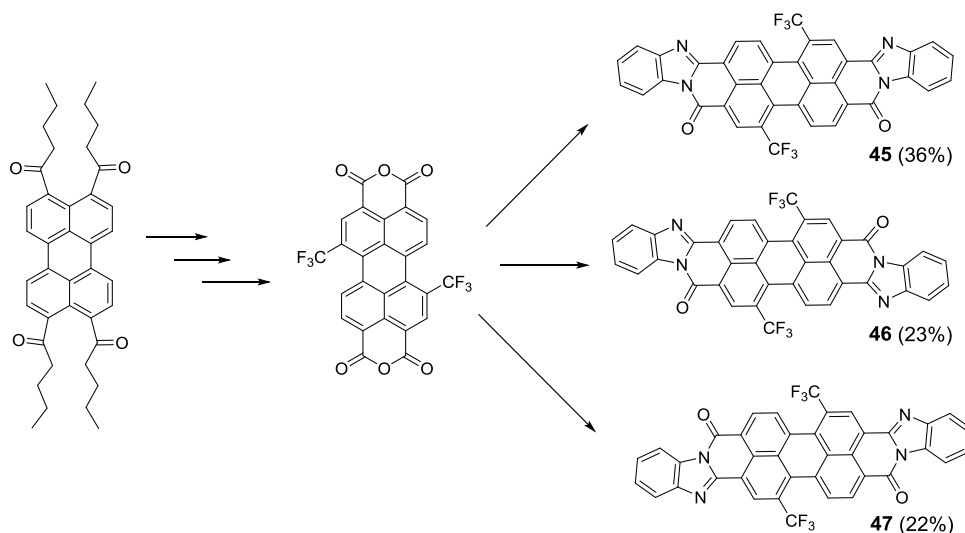


Abbildung 16: Weitere AIs mit Donoren zur Verwendung in der organischen Photovoltaik.

Die Verwendung des *anti*-Perinons **40a** und interessanterweise hier einem Zinkphthalocyanin erzielte in dem Aufbau ITO/PEDOT:PSS/Donor/Akzeptor/AI hingegen einen Wirkungsgrad von nur 0.5%.^[74]

Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sind weitere Optimierungsmöglichkeiten auch bezüglich der Verwendung einer BHJ allerdings stark limitiert. Daher wurden einige Bemühungen zur Verbesserung dieser Eigenschaft unternommen. Eine Möglichkeit ist die Einführung von Trifluormethylgruppen in der *bay*-Position („Fluoreffekt“), die zu löslichen, luftstabilen Verbindungen mit guter Elektronenmobilität führen. Die resultierenden Isomere können aufgrund ihrer unterschiedlichen Polaritäten per Säulenchromatographie voneinander getrennt werden (Schema 2).^[75]



Schema 2: Synthesesequenz zur Einführung von Trifluormethylgruppen in der *bay*-Position.

Es wurde weiterhin versucht die Löslichkeit durch das Einführen von Chlor- und Phenoxygruppen^[76] zu erhöhen, die zwar mit einer leichten bathochromen Verschiebung des

Absorptionsspektrums einhergehen, aber zu keiner Verbesserung der Löslichkeit führten (Abbildung 17).

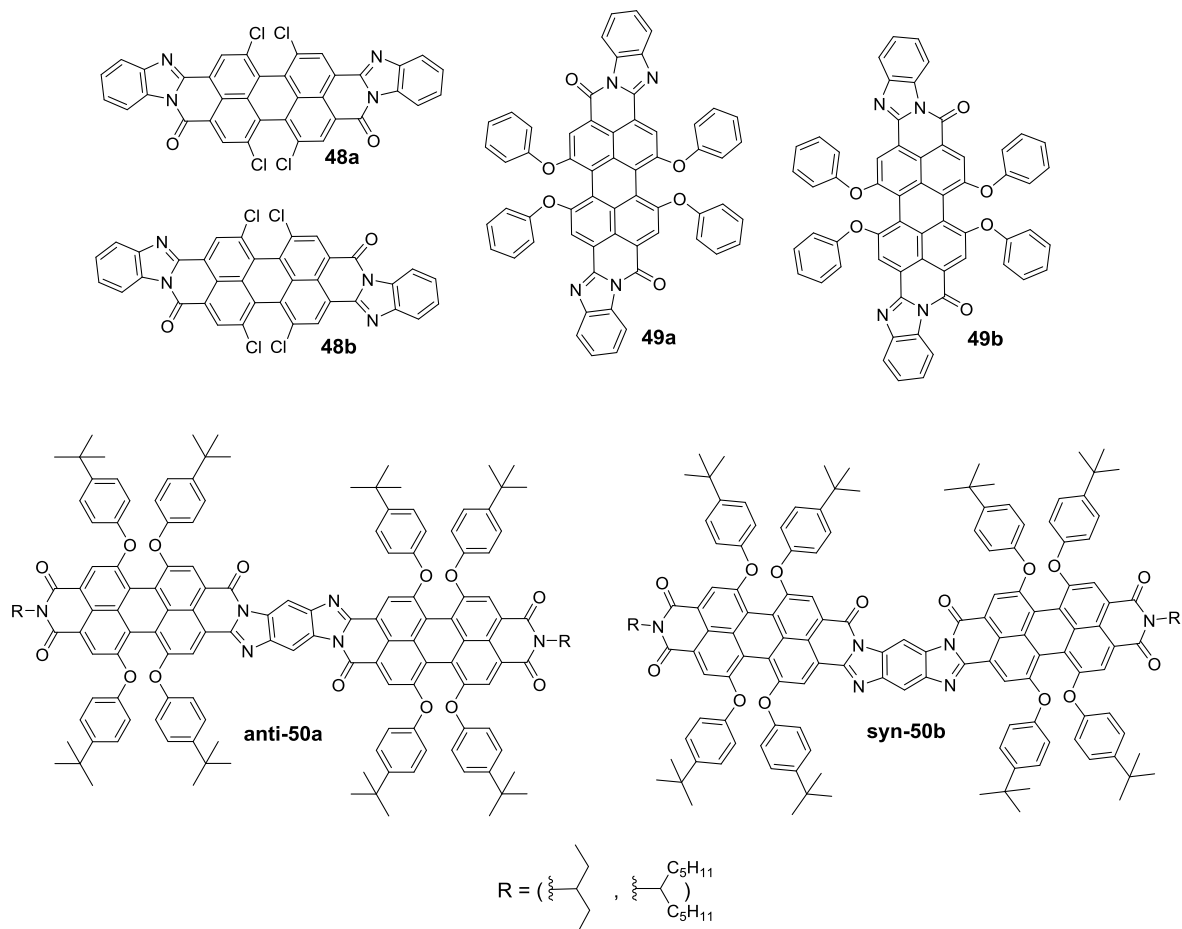


Abbildung 17: Modifizierung von Aroylenimidazolen durch die Einführung von Chlor- und Phenoxygruppen in der *bay*-Position.

Durch die Verknüpfung zweier mit Phenoxygruppen substituierter Aroylenimidazole an einen Phenylring, kann weiterhin die planare Struktur aufgehoben werden. Dabei werden die löslichen Aroylenimidazole **50a** und **50b** als Isomerenmischung erhalten (Abbildung 17). Trotz geeigneter LUMO- und HOMO-Energien ($E_{\text{LUMO}} = -4.20$ bis -4.38 eV und $E_{\text{HOMO}} = -5.55$ bis -5.73 eV) wurde dieses bisher noch nicht als Bauelement in organischen Solarzellen getestet.^[77]

In der Arbeitsgruppe von K. Müllen wurden zur Verbesserung der Löslichkeit Alkylgruppen in *bay*-Position eingeführt und außerdem das π -System der Aroylenimidazole noch weiter ausgedehnt, wobei Verbindung **51** und **52** (Abbildung 18) mit einem breiteren Absorptionsspektrum resultierten.^[78] Xiong et al. nutzten diesen löslichkeitsvermittelnden Effekt der Alkylgruppen in der *bay*-Position ebenfalls aus und verbesserten so die Löslichkeit des planaren Perinons **53**.^[79]

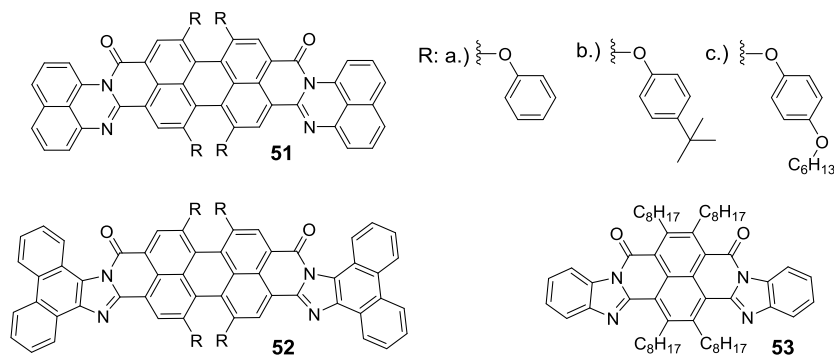


Abbildung 18: Einführung von Alkylketten am Perinon und Ausdehnung des π -Systems.

Neben der Modifizierung in der *bay*-Position, können auch löslichkeitsvermittelnde Gruppen am Benzimidazol eingeführt werden (Abbildung 19).^[80]

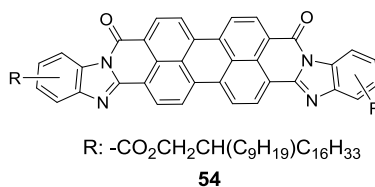


Abbildung 19: Modifizierung am Benzimidazol.

Eine wesentliche Verbesserung der Löslichkeit wird durch die Synthese von Aroylenimidazolen erreicht, wobei auf einer Seite die Imideinheit bestehen bleibt. Die Bildung schwierig trennbarer Regioisomere bleibt hier aus (Abbildung 20). Eine Möglichkeit der Darstellung verläuft ausgehend vom Monoanhydrid-Monokaliumsalz **55**. Durch Kondensation mit einem Amin wird das PDI **56** erhalten, welches mit einem Diamin zum jeweiligen Aroylenimidazol **57-59** reagiert.^[69, 81] Durch die Verwendung eines Tetrachlor-PTCDA als Ausgangsverbindung können Chlorsubstituenten an den Perylenkörper geknüpft werden (Verbindung **61**).^[82] Auch hier führt die Einführung von Alkylketten am Benzimidazolring (Verbindung **62**^[81] und **63a-d**)^[80] nochmals zu einer verbesserten Löslichkeit.

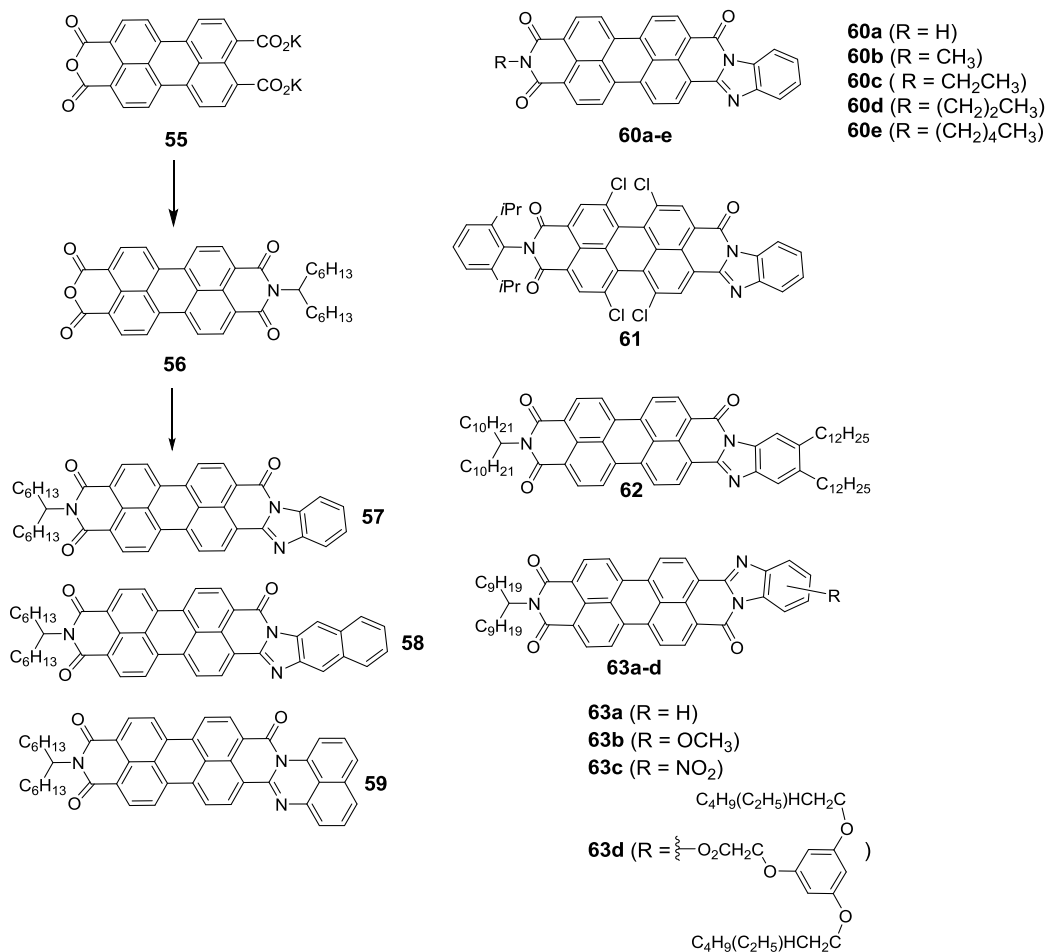


Abbildung 20: Unsymmetrische Aroylenimidazole **55-63a-d**.

Die elektronischen Eigenschaften des eingeführten Substituenten wirken sich darüber hinaus auf die Struktur des Absorptionsspektrums aus (Abbildung 21).

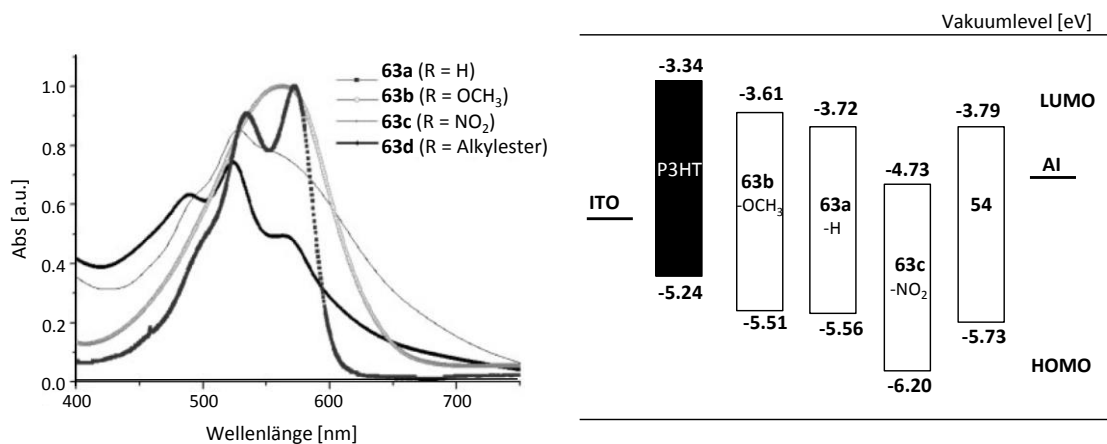


Abbildung 21: Links: Absorptionsspektrum der Aroylenimidazole **63a-d** und rechts: HOMO-/LUMO-Werte für die Aroylenimidazole **54** und **63a-d**. Das Absorptionsspektrum wurde adaptiert von Ref.^[80] mit freundlicher Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Ohne Substitution am Benzimidazol werden zwei scharfe Absorptionsmaxima bei $\lambda = 530$ nm und $\lambda = 590$ nm erhalten (AI **63a**). Diese ausgeprägte Strukturierung geht bei der Wahl der Methoxygruppe (AI **63b**) verloren, die Absorptionsbreite bleibt aber bestehen. Nitrogruppen (AI **63c**) und Alkylester (AI **63d**) führen hingegen zu einer Verbreiterung des Absorptionsspektrums. Auswirkungen haben die eingeführten Substituenten auf die HOMO- und LUMO-Lage, wobei das Aroylenimidazol **63c** aufgrund der stark elektronenziehenden Nitrogruppe die niedrigsten Werte erzielt. Trotz der Optimierung wurden diese Aroylenimidazole bisher noch nicht als Akzeptoren in organischen Solarzellen eingesetzt.^[80]

Planare, große ausgedehnte π -Systeme mit C_3 -Achse und unterschiedlichen Alkylresten am Imid-N wurden von der Arbeitsgruppe von Liu hergestellt (Abbildung 22).^[83] Aufgrund ihrer Planarität sind starke intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zu verzeichnen, die sich in einer Verbreiterung der NMR-Signale widerspiegeln. Dieser Effekt lässt sich auch beim Vergleich der Absorption in Lösung mit der im Film beobachten, wobei letzteres eine bathochromische Verschiebung um 10 nm mit sich bringt.^[83]

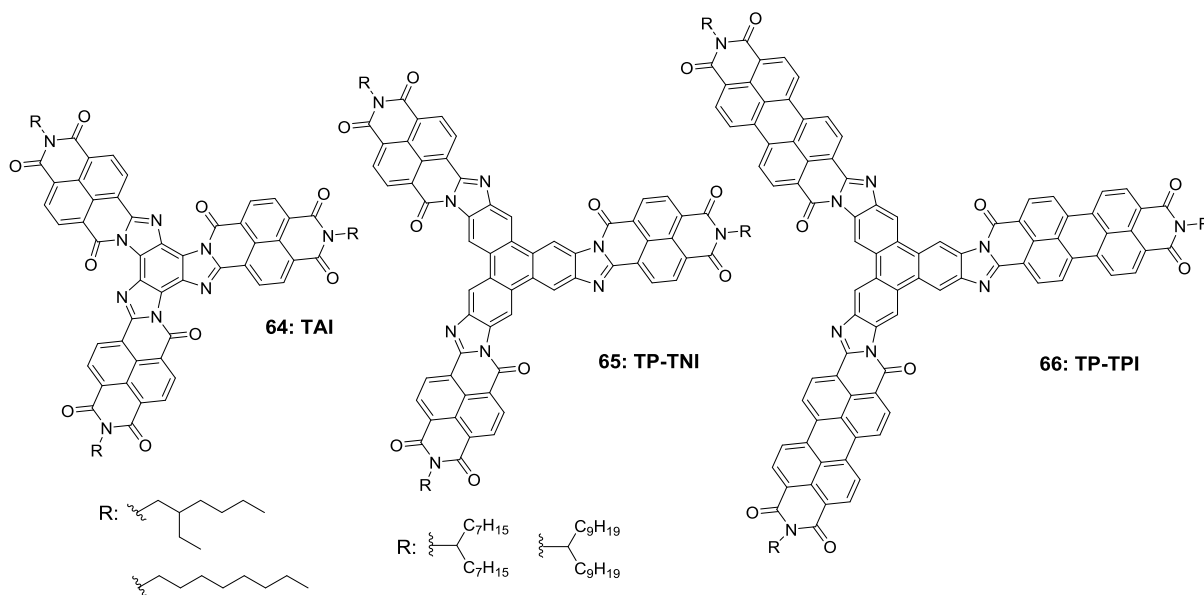


Abbildung 22: Ausgedehnte planare Aroylenimidazole mit C_3 -Achse.

Mithilfe von GIWAXS (Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering) wurden die morphologischen Eigenschaften der Verbindungen im Film untersucht. Das TAI **64** zeigt dabei kristalline Domänen, die auch höhere Temperaturen (350 °C) überstehen.^[83] Das TP-TNI **65** ist ebenfalls kristallin mit Y-förmiger, hochkantiger Anordnung, welche ideal für den Ladungstransport in OFETs wäre. Das TP-TPI **66** ist hingegen amorph, eine homogene Anordnung bleibt aus. Es handelt sich bei allen dargestellten Molekülen um elektronenarme

Verbindungen, die sich aufgrund ihrer HOMO- und LUMO-Lagen ($E_{\text{LUMO}} = -6.3$ eV bzw. $E_{\text{LUMO}} = -3.7$ eV) als Akzeptoren in organischen Solarzellen eignen würden. Laut den Autoren können pro Aroylenimidazoleinheit zwei Elektronen aufgenommen werden, wodurch ein sechs-Elektronenakzeptor resultiert. Untersuchungen bezüglich möglicher Anwendungen wurden auch hier noch nicht unternommen.^[83]

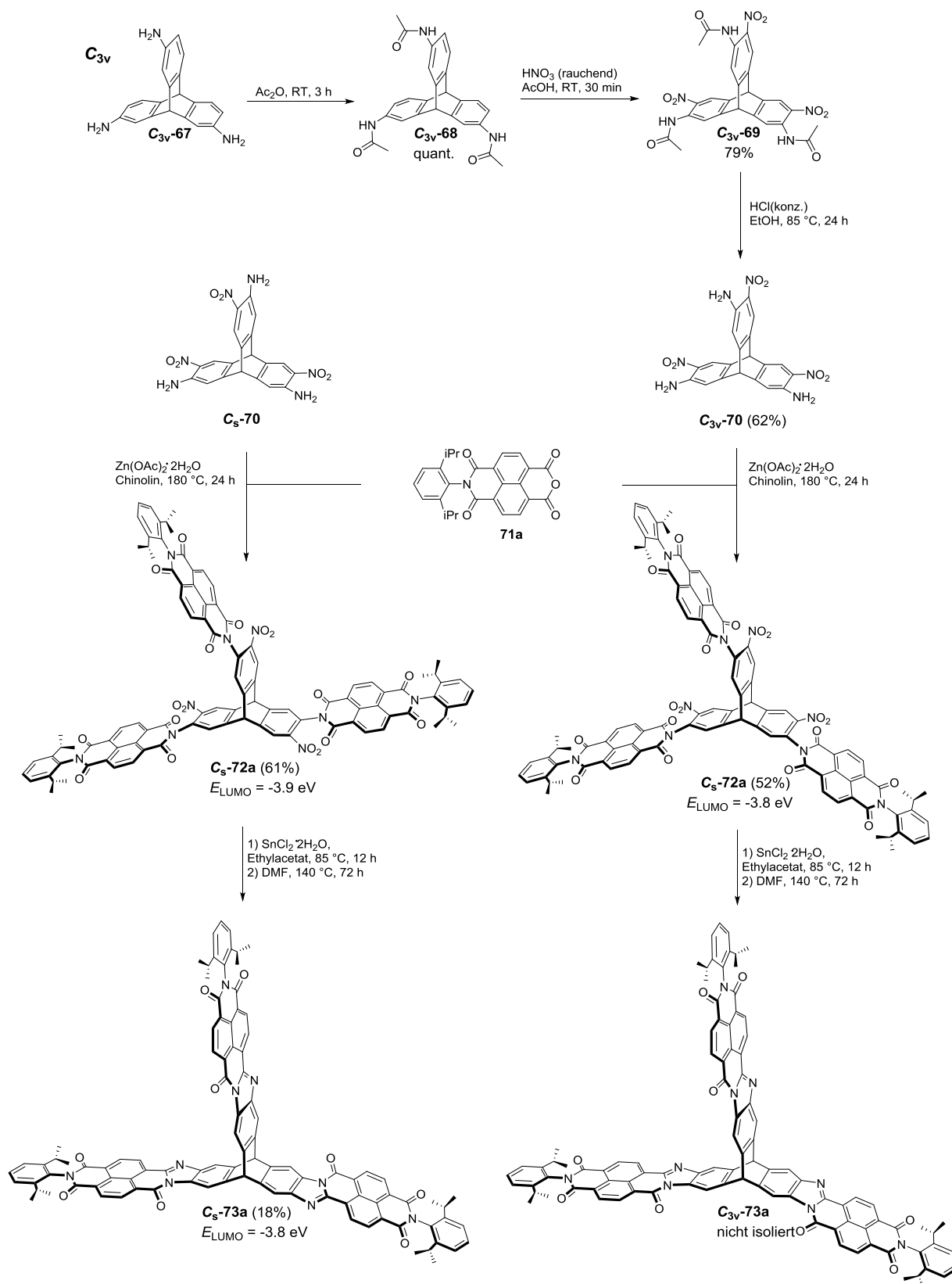
1.5 Eigene Vorarbeiten

Bereits in meiner Masterarbeit beschäftigte ich mich mit der Synthese von Aroylenimidazolen. Ziel dieser Arbeit war die isomerenreine Herstellung der triptycenenbasierten Aroylenimidazole **C_s-73a** und **C_{3v}-73a**. Darüber hinaus wurde ihre Eignung als Akzeptormaterialien mittels Cyclovoltammetrie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

Durch dreifache Kondensation des leicht herzustellenden Naphthalenmonoimids **71a** an dem isomerenreinen Trinitrotriaminotriptycenen **C_s/C_{3v}-70** konnten die Schlüsselverbindungen **C_s-72a** und **C_{3v}-72a** in vergleichbaren Ausbeuten (52-61%) hergestellt werden (Schema 3). Anders als die *C_s*-symmetrische Ausgangsverbindung **C_s-70**, dessen Synthese bereits in der Literatur^[84] beschrieben ist, war die Herstellung des *C_{3v}*-symmetrischen Isomers **C_{3v}-70** noch nicht bekannt. Hierfür wurde im Gegensatz zur Literatur für die Vorstufe **C_{3v}-69** eine zweistufige Syntheseroute verfolgt. Durch Filtration wurde das Triamidotriptycenen **C_{3v}-68** nach der Acetylierung mit quantitativer Ausbeute isoliert und anschließend mit rauchender Salpetersäure nitriert. Dabei konnte das Trinitrotriamidotriptycenen **C_{3v}-69** mit einer Ausbeute von 79% isoliert werden. Die zweistufige Syntheseroute ermöglichte im Vergleich zur Literatur^[84] eine Verkürzung der Gesamtreaktionszeit bei verbesserter Ausbeute.

Die isolierten Triptycenen-Naphthalendiimide **C_s-72a** und **C_{3v}-72a** wurden in einer nachfolgenden Reduktions-Zyklisierungssequenz zu den jeweiligen Triptycenen-Trisaroylenimidazol **C_s/C_{3v}-73a** umgesetzt. Dabei konnte das *C_s*-symmetrische Aroylenimidazol **C_s-73a** mit einer Ausbeute von 18% isoliert werden (Schema 3). Die Auftrennung des Reaktionsgemisches des *C_{3v}*-symmetrischen Isomers **C_{3v}-73a** gelang dagegen nicht.

Einführung



Schema 3: Synthetisierte Verbindungen aus der Masterarbeit mit Ausbeuten und LUMO-Energieniveau.

Durch die Reduktions-Zyklisierungssequenz konnte das Absorptionsspektrum von 320-400 nm auf 300-600 nm mit Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{Abs},1} = 329 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Abs},2} = 370 \text{ nm}$,

$\lambda_{\text{Abs},3} = 412 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Abs},4} = 486 \text{ nm}$ erweitert werden (Abbildung 23).

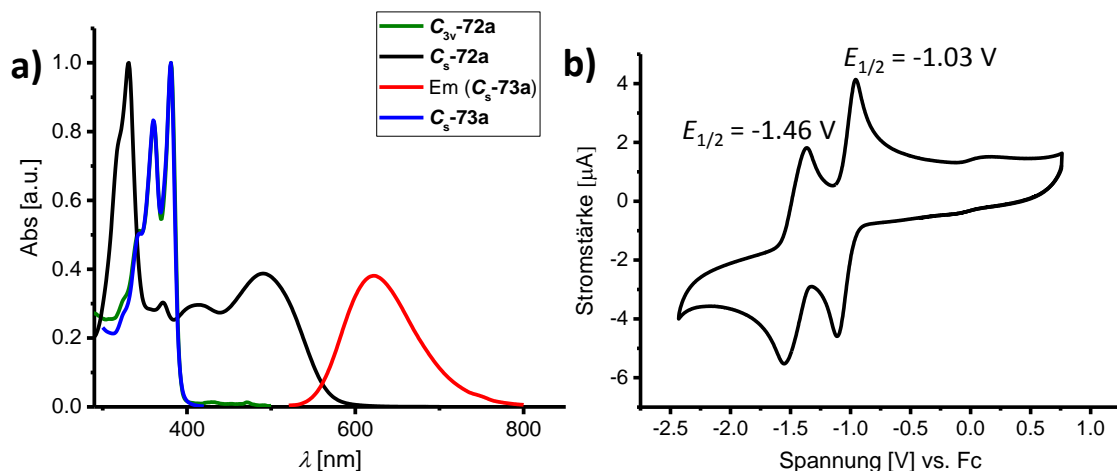


Abbildung 23: a) Absorptionsspektren von C_{3v} -72a (3.91 $\mu\text{mol/L}$), C_s -72a (3.85 $\mu\text{mol/L}$) und C_s -73a (3.29 $\mu\text{mol/L}$) sowie das Emissionsspektrum. b) Cyclovoltammogramm von C_s -73a aufgetragen gegen Ferrocen, gemessen in DCM, Rastergeschwindigkeit: 0.2 V/s, $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+ [\text{ClO}_4]^-$ als Leitsalz, Pt/Ti/Ag-Elektrode.

Die Anregung mit der Wellenlänge $\lambda_{\text{Ex}} = 496 \text{ nm}$ resultierte in einer Emission bei $\lambda_{\text{Em}} = 622 \text{ nm}$, die im Vergleich zu $\lambda_{\text{Abs},4} = 486 \text{ nm}$ um 130 nm rotverschoben ist.

Für die Bestimmung der Reduktionspotentiale wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Als Referenzsubstanz diente Ferrocen (Fc/Fc^+), dessen Oxidationspotential dabei als null gesetzt wurde. Für das Triptycenen-Trisaroylenimidazol C_s -73a konnten zwei reversible Reduktionsschritte mit Reduktionspotentialen bei $E_{1/2}^{\text{red},1} = -1.46 \text{ V}$ und $E_{1/2}^{\text{red},2} = -1.03 \text{ V}$ abgelesen werden. Unter Verwendung von Gleichung 2^[85] und des ersten Reduktionspotentials wurde eine energetische Lage des LUMO von $E_{\text{LUMO}} = -3.8 \text{ eV}$ berechnet.

$$E_{\text{LUMO}} = -\left(E_{1/2}^{\text{red}} + 4.8\right) [\text{eV}] \quad (2)$$

Durch Subtraktion der optischen Bandlücke von 2.2 eV, die sich aus dem Steigungsbeginn des längerwelligen Absorptionsmaximum ergibt ($\lambda_{\text{onset}} = 562 \text{ nm}$), wird eine energetische Lage des HOMO von $E_{\text{HOMO}} = -6.0 \text{ eV}$ erhalten (Gleichung 3).

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - \Delta E_{\text{opt}} \quad (3)$$

Die Energien des LUMO und HOMO sind damit mit denen von PCBM (-3.70 eV)^[86] vergleichbar, weshalb sich das Triptycenen-Trisaroylenimidazol C_s -73a als Fulleren-Substitut in der organischen Photovoltaik eignen würde.

2 Aufgabenstellung

Basierend auf den eigenen Vorarbeiten sollen weitere ausgedehnte π -Systeme unter Verwendung der molekularen Grundgerüste des Triptycens, Tetraphenylmethans und des Propellans (Abbildung 24) hergestellt und ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Die Kristallisationstendenz und folglich ihre Morphologie wird dabei durch Variation der Substituenten am Imid-N des ausgedehnten π -Systems feineingestellt.

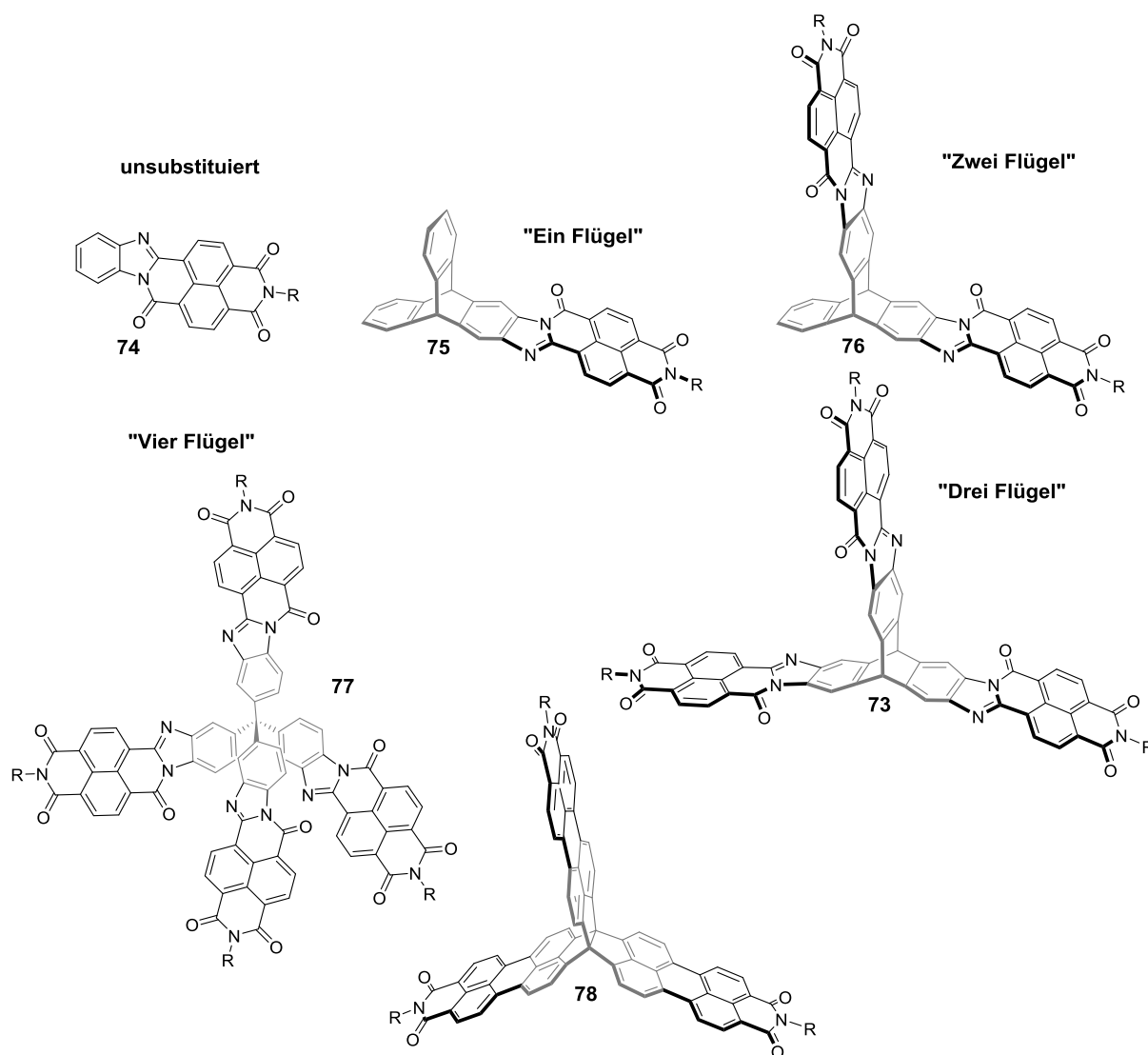


Abbildung 24: Zielstrukturen der Dissertation.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Yana Vaynzof sollen die hergestellten Verbindungen schließlich als Elektronenakzeptoren in organischen BHJ-Solarzellen untersucht werden. Primärziel ist es, ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen Molekül und Material zu erlangen.

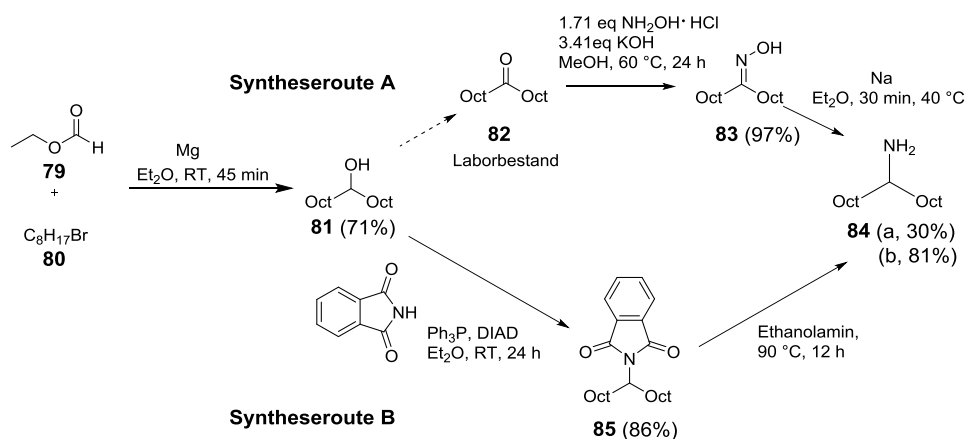
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Aroylenimidazole

Die Synthese der unsymmetrischen Aroylenimidazole erfolgt durch Kondensation zwischen dem kommerziell erhältlichen Phenylendiamin und einem Naphthalenmonoimid-Derivat (NMI). Dabei werden die morphologischen Eigenschaften durch Variation der Substituenten am Imid-*N* beeinflusst. Zur Synthese der auf triptycenbasierten Aroylenimidazole dienen hingegen die entsprechenden Nitroaminotriptycen- oder Tetraphenylmethanverbindungen als Ausgangsmaterial. Dadurch kann analog zu Schema 3 (S. 25) eine isomerenreine Synthese verfolgt werden.

3.1.1 Synthese der Naphthalenmonoimide

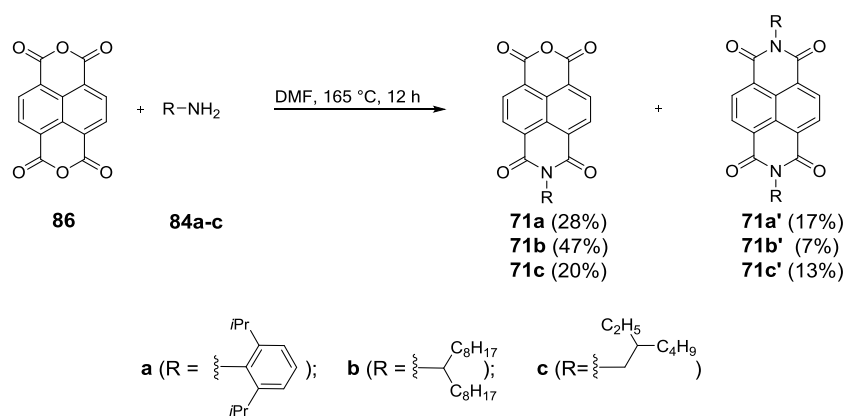
Die Naphthalenmonoimide werden durch Kondensation zwischen einem Amin und dem Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) hergestellt. Um eine Bandbreite an morphologischen Eigenschaften der Zielverbindungen abdecken zu können, wurden die beiden kommerziell erhältlichen Amine, Diisopropylphenylamin sowie das racemische 2-Ethylhexylamin und für eine verbesserte Löslichkeit der Systeme das Heptadecan-9-amin **84** als Substituent verwendet. Letzteres kann in einer dreistufigen Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen Ethylformiat **79** und *n*-Octylbromid **80** dargestellt werden. In einer Grignard-Reaktion wird daraus der sekundäre Alkohol **81** mit einer Ausbeute von 71% erhalten.^[87] Anschließend wurden zwei Syntheserouten getestet (Schema 4).



Schema 4: Synthese des Heptadecan-9-yl-amins **84**.

Im Arbeitskreis Mastalerz (Dr. Daniel Beaudoin) wurde der sekundäre Alkohol mithilfe des Jones-Reagenz zum Keton **82** oxidiert^[88] und mir zur Verfügung gestellt. Durch Zugabe von Hydroxylamin und Kaliumhydroxid wird das Keton anschließend nach Literaturvorschrift zum Oxim **83** umgesetzt.^[89] Die nachfolgende Reduktion mit Natrium lieferte schließlich das gewünschte Amin **84** mit einer Ausbeute von 30%.^[90] Bei Reaktionsführung **B** kann das Heptadecan-9-amin **84** hingegen in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden. Nach Literaturvorschrift^[87] wurde der sekundäre Alkohol mithilfe einer Mitsunobu-Reaktion unter Zugabe von Azodicarbonsäurediisopropylester, Triphenylphosphin und Phthalimid in das substituierte Imid **85** mit einer Ausbeute von 86% überführt. Durch anschließendes Rühren in Ethanolamin bei 90 °C konnte das Heptadecan-9-amin **84** mit 81% Ausbeute erhalten werden.^[91] Die Gesamtausbeute liegt bei Reaktionsführung **B** mit rund 70% deutlich höher als die von Reaktionsführung **A** (29%). Sie ist in großem Maßstab durchführbar und vermeidet außerdem die Verwendung des giftigen Natriumdichromats.

Die Synthese der Naphthalenmonoimide (NMI) **71a-c** erfolgte ausgehend vom käuflich erwerbbaaren Naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) **86** und wurde analog zu Literaturvorschriften durchgeführt (Schema 5).^[92]

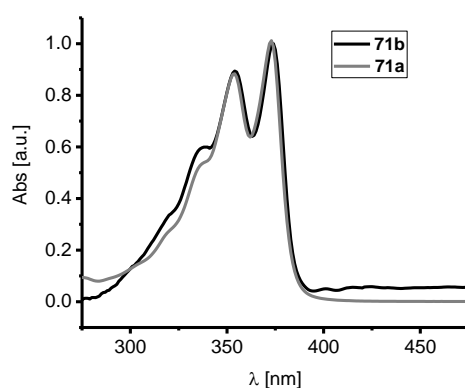


Schema 5: Synthese der Naphthalenmonomide.

Während die Synthese des NMI **71a** mit Diisopropylphenyl-Substitution bzw. das 2-Ethylhexyl-NMI **71c** bereits von anderen Arbeitsgruppen publiziert wurde,^[92a, 92b] war die Synthese des Heptadecan-9-yl-NMI **71b** bis dato unbekannt. Die Synthese erfolgte analog zu den beiden anderen Derivaten. Zur Darstellung wird das NTCDA **86** in Dimethylformamid (DMF) suspendiert und 2 h Stunden bei 165 °C erhitzt. Dann wird das entsprechende Amin in verdünnter Lösung zugegeben und über Nacht bei selbiger Temperatur gerührt. Als problematisch stellt sich bei der Reaktionsführung die deutlich bessere Löslichkeit des entstandenen NMIs **71a-c** im Vergleich zum eingesetzten NTCDA **86** heraus. Da das

zugegebene Amin ebenfalls gelöst vorliegt, wird dadurch die Weiterreaktion zum unerwünschten Bisimid begünstigt, was zu verminderten Ausbeuten der NMIs führt. Dabei konnten die NMIs mit Diisopropylphenyl-Substitution **71a** und 2-Ethylhexyl-Kette **71c** in einer ähnlichen Ausbeute von 20-28% isoliert werden. Die Ausbeute des Heptdecyl-NMI **71b** lag mit 47% höher. Die resultierenden NMIs **71a-c** konnten im Vergleich zu den entstandenen NDIs **71a-c'** durch das Verhältnis der Integrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Bei NMI **71b** stehen die Protonen am Naphthalenring ($\delta = 8.80$ ppm) zu denen der Methingruppe im Verhältnis vier zu eins, beim NDI **71b'** dagegen im Verhältnis vier zu zwei. Aufgrund des elektronenziehenden Stickstoffatoms erfährt das Signal der daran gebundenen Methingruppe eine Tieffeldverschiebung und weist daher eine chemische Verschiebung von $\delta = 5.15$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf.

Die optischen Eigenschaften der synthetisierten NMIs **71a** und **71b** wurden mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Für beide NMIs wird ein nahezu identisches Absorptionsspektrum erhalten, die eingeführten Substituenten am Imid-N haben – wie erwartet – keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Moleküls (Abbildung 25).



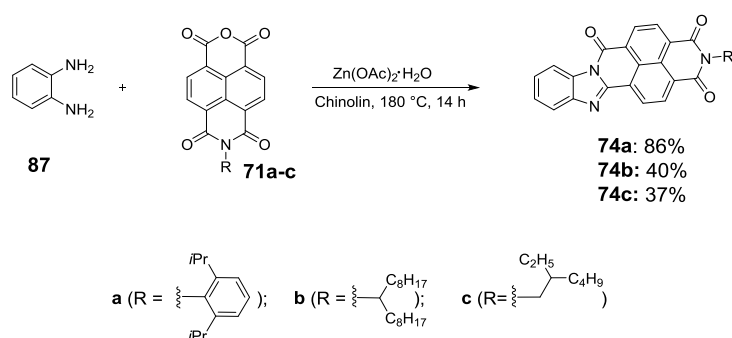
Diisopropyl-NMI 71a [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Bisooctyl-NMI 71b [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]
ϵ_1 (354 nm) = 19953	ϵ_1 (354 nm) = 19931
ϵ_2 (371 nm) = 21923	ϵ_2 (371 nm) = 21900

Abbildung 25: Absorptionsspektren des Bisooctyl-NMI **71b** (DCM, 3.51 $\mu\text{mol/L}$) und des Diisopropyl-NMIs **71a** (DCM, 6.09 $\mu\text{mol/L}$) im Vergleich und die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten.

Die Spektren zeigen drei charakteristische Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max } 1} = 336$ nm und $\lambda_{\text{max } 2} = 354$ nm und $\lambda_{\text{max } 3} = 371$ nm, bei denen es sich um π - π^* -Übergänge handelt.^[93] Die dazu gehörigen Extinktionskoeffizienten stimmen für beide NMIs **71a** und **71b** innerhalb der Messgenauigkeit überein.

3.1.2 Unsubstituierte Aroylenimidazole

Um den Effekt des zentralen Moleküls (Triptycen bzw. Tetraphenylmethan) auf das Packungsverhalten zu demonstrieren, wurden die planaren Aroylenimidazol-Derivate **74a-c** hergestellt. Chinolin erwies sich für die Kondensation der NMIs an Diaminen oder *ortho*-Nitrophenylaminen als das beste Lösungsmittel.^[92c] Durch Suspension des kommerziell erhältlichen *ortho*-Phenylendiamins und dem entsprechenden NMI **71a-c** in Chinolin bei 180 °C konnten die drei planaren Aroylenimidazol-Derivate **74a-c** in Ausbeuten zwischen 40-86% hergestellt werden (Schema 6).



Schema 6: Synthese der Diisopropylphenyl-, Bisooctyl- und Ethylhexylaroylenimidazole **74a-c**.

Während bei der Reaktionsführung zur Herstellung des Aroylenimidazols **74a** und des Aroylenimidazols **74c** das jeweilige NMI im Überschuss (1.5 eq) eingesetzt wurde, konnte das Heptadecan-9-ylaroylenimidazol **74b** unter diesen Bedingungen nicht rein isoliert werden. In diesem Falle wurde das Phenylendiamin **87** im Überschuss verwendet, welches durch saure Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden konnte. Bei der Auftrennung des Reaktionsgemisches zur Synthese des Ethylhexylaroylenimidazols **74c** wurde hingegen die schlechte Löslichkeit des Produktes im Vergleich zum NMI **71c** in Dichlormethan ausgenutzt, wobei letzteres durch Waschen des Reaktionsgemisches mit kaltem DCM entfernt wurde. Stellvertretend für alle hergestellten planaren Aroylenimidazole ist in Abbildung 26 ein Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Ethylhexylaroylenimidazoles **74c** dargestellt. Im Bereich von $\delta = 8.69$ ppm bis $\delta = 8.87$ ppm sind die Signale der Protonen H^e , H^f , H^g , H^h der Naphthalenimideinheit zu sehen, die jeweils als Dublett ($J = 7.7$ Hz) aufgespalten sind. Das Signal von Proton H^a , das sich aufgrund der Planarität des Aroylenimidazols in der Nähe der elektronenziehenden Carbonylgruppe befindet, ist im Vergleich zum Signal von Proton H^d tieffeldverschoben ($\delta = 7.82$ ppm). Die Signale für Proton H^b und H^c werden hingegen bei $\delta = 7.48$ ppm erhalten.

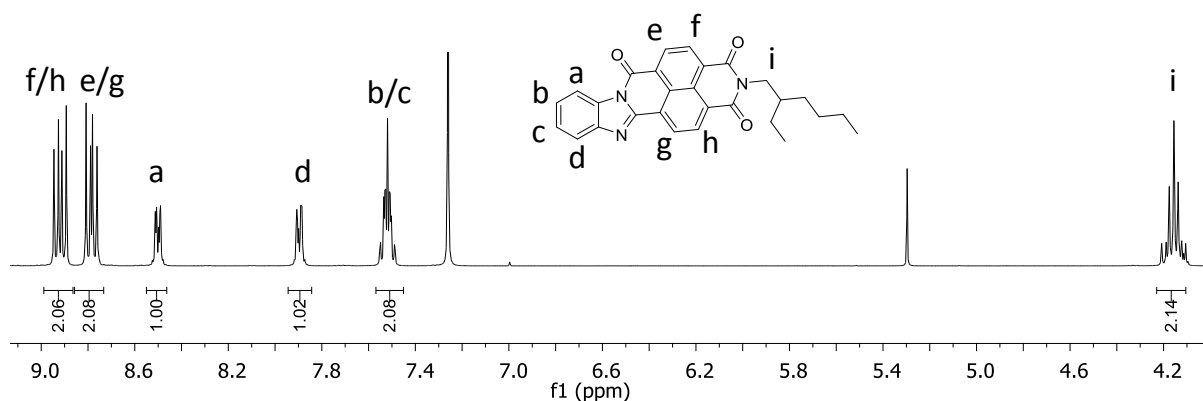


Abbildung 26: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Aroylenimidazol **74c** in CDCl_3 (400 MHz).

Zur Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften der planaren Aroylenimidazole wurden UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie durchgeführt (Abbildung 27).

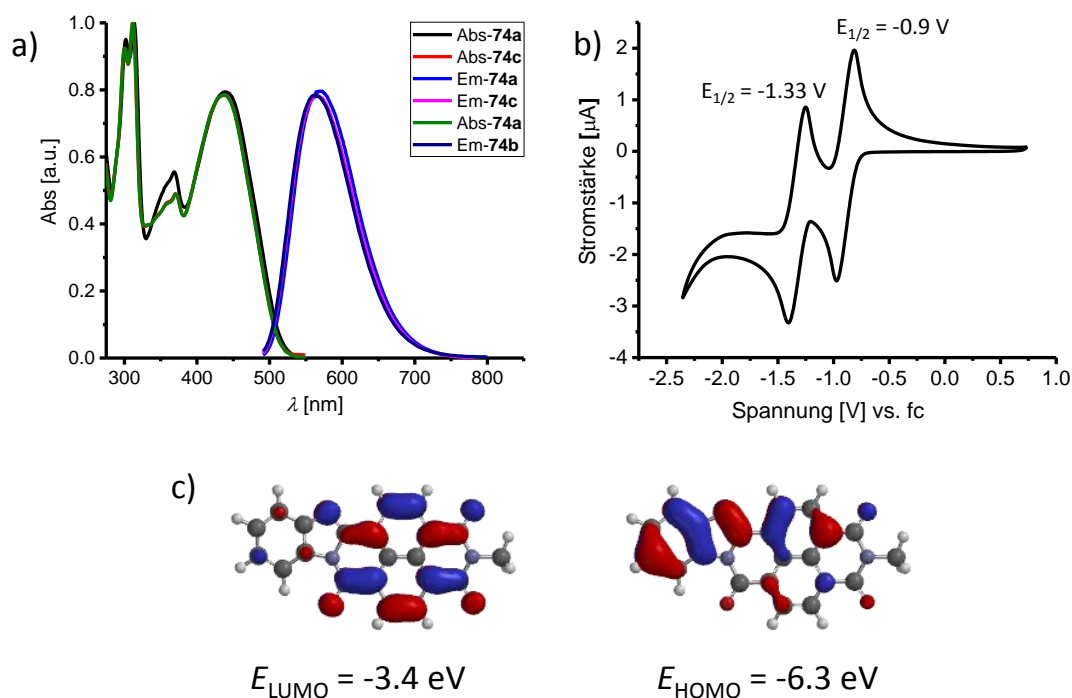


Abbildung 27: a) Absorptionsspektren von **74a** ($c = 2.72 \mu\text{mol/L}$), **74b** ($c = 2.12 \mu\text{mol/L}$) und **74c** ($c = 4.07 \mu\text{mol/L}$) in Dichlormethan sowie die Emission ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$). b) Cyclovoltammogramm in Dichlormethan mit Fc/Fc^+ als interne Referenz, Scangeschwindigkeit: 0.1 mV s^{-1} . Verwendete Elektroden: $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{Ag}$; Elektrolyt: $[\text{nBu}_4\text{N}]^+[\text{OCl}]^-$. c) Theoretisch berechnete energetische Lagen und molekulare Strukturen des LUMOs und HOMOs des Aroylenimidazols resultierend aus DFT-Berechnungen (density functional theory) mit B3LYP/6-31G**-Level.

Die aufgenommenen Absorptionsspektren der Aroylenimidazol-Derivate **74a-c** unterscheiden sich kaum voneinander. Dies steht im Einklang mit der Literatur^[43] und kann aufgrund fehlender Lokalisation der Orbitale am Imid- N in den Darstellungen des HOMOs und LUMOs in der DFT-Rechnung (Abbildungen 27c) erklärt werden. Das Aroylenimidazol zeigt π - π^* -Übergänge^[94] bei $\lambda_{\text{Abs},1} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Abs},2} = 310 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Abs},4} = 442 \text{ nm}$ und laut

Literatur einen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang^[95] bei $\lambda_{\text{Abs},3} = 370 \text{ nm}$ (Abbildung 27a). Die Fluoreszenzmaxima aller hergestellten Aroylenimidazole liegen zwischen $\lambda_{\text{Em}} = 561\text{-}569 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$) und weisen damit im Vergleich zum Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{Abs},4}$ eine Stokes-Verschiebung von $\Delta\lambda = 119 \text{ nm}$ ($\Delta\tilde{\nu} = 4879 \text{ cm}^{-1}$) auf. Mittels Cyclovoltammetrie wurde die Elektronaffinität der planaren Aroylenimidazole bestimmt. Es sind zwei reversible Reduktionspotentiale bei $E_{1/2}^{\text{red},1} = -0.90 \text{ V}$ und $E_{1/2}^{\text{red},2} = -1.33 \text{ V}$ zu sehen (Abbildung 27b). Aus dem ersten Potential kann die Elektronenaffinität bestimmt werden, die mit der energetischen Lage des LUMOs korreliert. Unter Verwendung von Gleichung 2 (S. 26) wurde eine energetische Lage des LUMOs von $E_{\text{LUMO}} = -3.9 \text{ eV}$ berechnet. Durch Subtraktion der optischen Bandlücke ($\lambda_{\text{onset}} = 517 \text{ nm}$, 2.4 eV) wird für das HOMO eine energetische Lage von $E_{\text{HOMO}} = -6.7 \text{ eV}$ erhalten. Die experimentell ermittelten Werte stehen damit im Einklang zu den theoretisch berechneten Energien mit $E_{\text{LUMO}} = -3.4 \text{ eV}$, deren Orbitale sich überwiegend über der elektronenarmen Naphthalenimideinheit erstrecken und $E_{\text{HOMO}} = -6.3 \text{ eV}$ (Abbildung 27c). Hier sind die Orbitale dagegen überwiegend über dem Triptycylen lokalisiert.

3.1.3 Triptycen-Aroylenimidazole

Troisi et al. führten theoretische Untersuchungen über die besonderen Eigenschaften von Fullerenen als Akzeptor durch und extrahierten daraus notwendige Kriterien für Akzeptoren.^[96] So fanden sie heraus, dass für eine schnelle und effiziente Ladungsübertragung niedrig angeregte Zustände notwendig sind.^[96] Dies kann in einer Verbindung dadurch realisiert werden, dass mindestens zwei identische Einheiten über eine kurze gesättigte Brücke wie zum Beispiel einer Methinbrücke, die die Konjugation unterbricht, verbunden sind.^[96] Mit Triptycen als Grundkörper wäre dies gewährleistet. Durch seine dreidimensionale Struktur wird ferner die Planarität der Aroylenimidazole, die zu starken intermolekularen Aggregationen und damit zu einer hohen Fernordnung im Kristall führen würde, unterbrochen.^[45a] Eine Besonderheit am Triptycen ist darüber hinaus die beobachtete Homokonjugation,^[97] die je nach Substitution unterschiedlich stark ausgeprägt ist.^[98] Talipov et al. untersuchten diesen Effekt ausführlich und fanden heraus, dass auch die Position der eingeführten Substituenten entscheidend für das Ausmaß der elektronischen Kopplung ist (Abbildung 28).^[99]

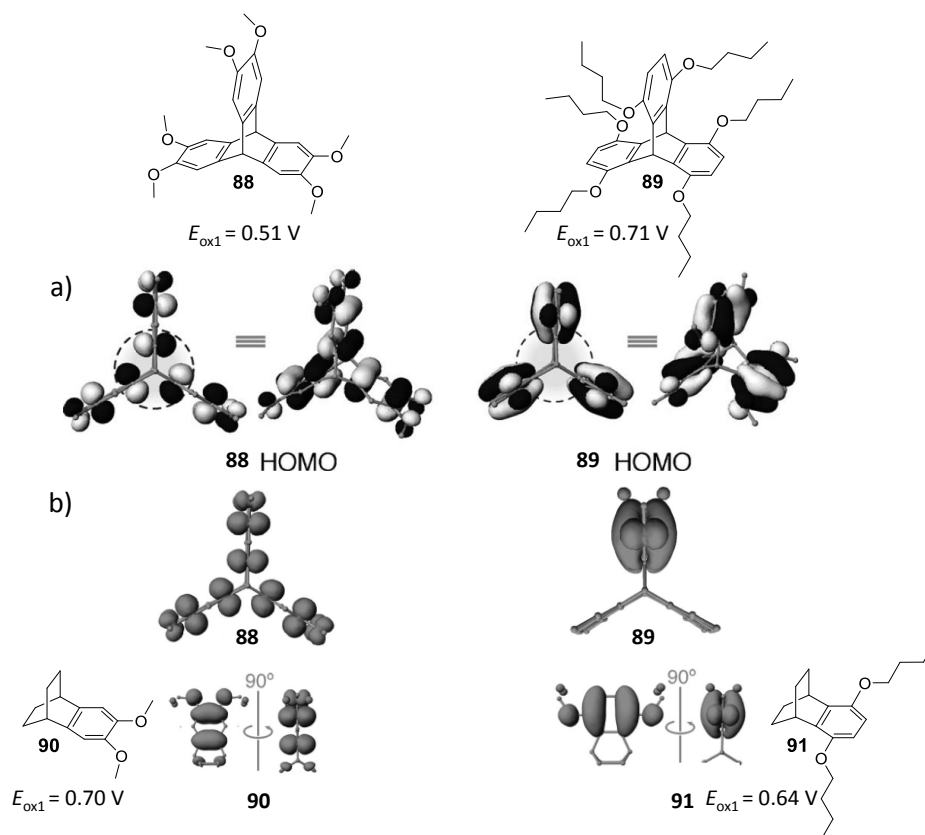


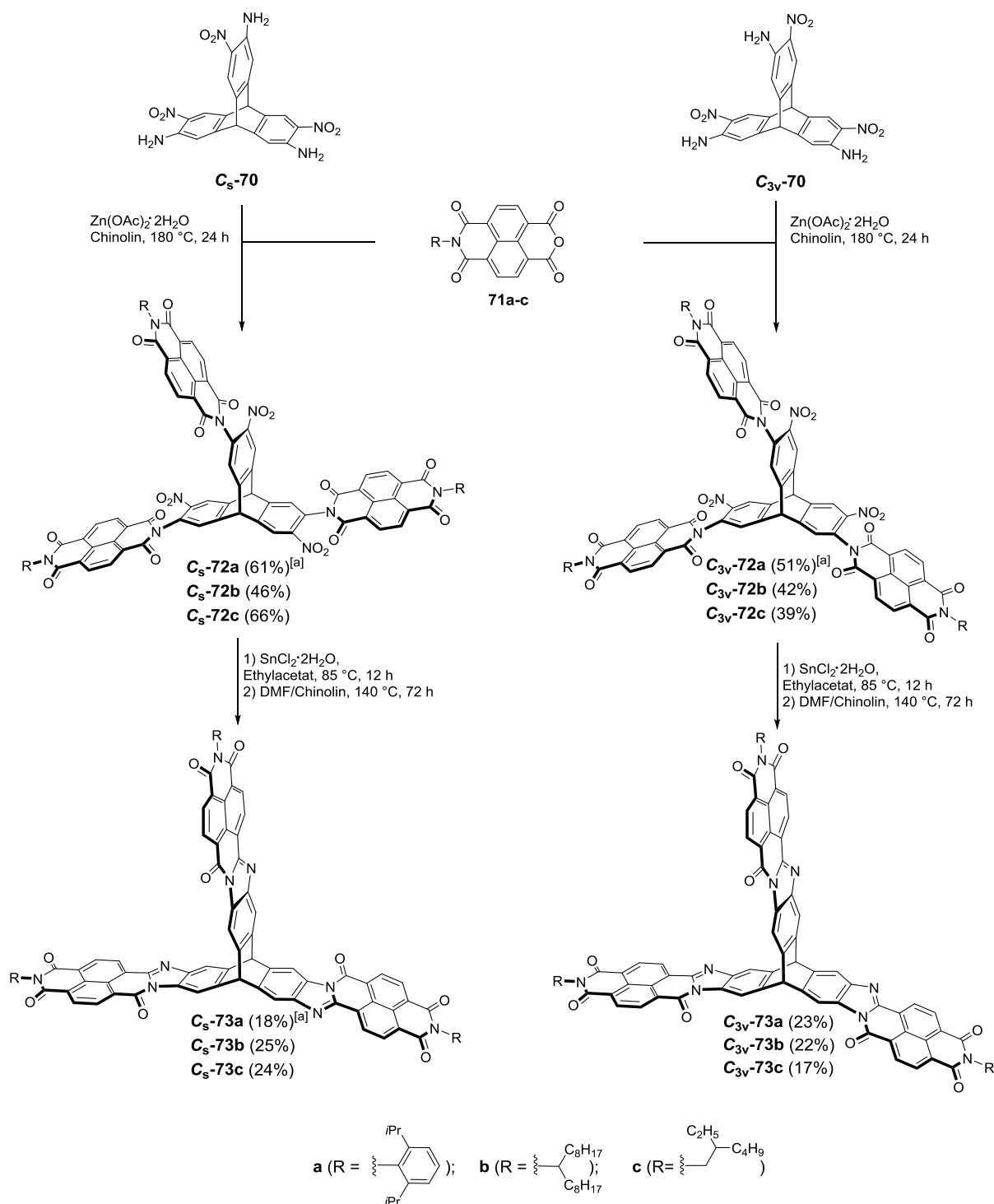
Abbildung 28: Auswirkung der unterschiedlichen Substitution auf Homokonjugation am Triptycen **88** und **89**. a) HOMOs berechnet mit BILYP-40/6-31G. b) Spindichte-Diagramm der Verbindungen **88⁺**, **89⁺**, **90⁺** und **91⁺**. Beide Graphiken wurden adaptiert aus Ref.^[99] mit freundlicher Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

So weist das substituierte Triptycens **88** eine starke Homokonjugation auf, was experimentell mittels Cyclovoltammetrie (CV), UV/Vis-Spektroskopie und theoretisch mithilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Hückel-Theorie bewiesen werden konnte. Das Triptycens **88** zeigt mit $E_{\text{ox},1} = 0.51 \text{ V}$ ein deutlich niedrigeres Oxidationspotential als die Modellverbindung **90** mit $E_{\text{ox},1} = 0.70 \text{ V}$ auf. Bei dem Triptycens **89** und der Modellverbindung **91** sind die Werte mit $E_{\text{ox},1} = 0.71 \text{ V}$ (**89**) und $E_{\text{ox},1} = 0.64 \text{ V}$ (**91**) hingegen recht ähnlich. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die elektronische Kopplung am Triptycens **89** schwächer ausgeprägt ist. Unterstützt wurde die Erkenntnisse durch DFT-Rechnungen. Während das Triptycens **88** Wellenfunktionen mit alternierenden Vorzeichen aufweist, die über das gesamte Molekül delokalisiert sind, sind die Orbitale beim Triptycens **89** nur am Phenylring des Triptycens lokalisiert.^[99]

3.1.3.1 Synthese der Triptycens-Grundkörper

Die Synthesesequenz beginnt mit der Herstellung des Triptycens **94**, welches nach Literaturvorschrift^[100] in einer Diels-Alder-Reaktion ausgehend vom kommerziell erhältlichen Anthracen **92** und der Anthranilsäure **93** erhalten wird. Unter Zugabe von Isoamylnitrit wird die Anthranilsäure **93** diazotiert und in einer anschließenden Eliminierungsreaktion ein Arin generiert. Dieses reagiert *in situ* mit Anthracen **92** zum Triptycens **94**, wobei das Produkt aus dem Reaktionsgemisch ausfällt und nach Umkristallisation als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 52% gewonnen werden konnte (Schema 7).^[100] Zur Synthese der Triaminotrinitrotriptycene C_s - und C_{3v} -**70** folgt eine dreifache Nitrierung mit rauchender Salpetersäure. Hieraus resultiert das C_s - und C_{3v} -symmetrische Trinitrotriptycens **95** als Isomerengemisch in einem statistischen Verhältnis von 3:1 ($C_s:C_{3v}$). Aufgrund unterschiedlicher Polaritäten lassen sie sich durch Säulenchromatographie voneinander trennen. Nach Literaturvorschrift^[84a] werden beide Isomere mit frisch hergestelltem Raney-Nickel und Hydrazinmonohydrat zu den Triaminotriptycenen C_s -**67** und C_{3v} -**67** mit quantitativer Ausbeute reduziert. Zur weiteren Umsetzung wurden die Bedingungen aus meiner Masterarbeit verwendet.^[92c] In einer zweistufigen Synthese durch Rühren der Triaminotriptycene C_s -**67** bzw. C_{3v} -**67** in Essigsäureanhydrid, gefolgt von einer zweiten Nitrierung werden die beiden Triamidotrinitrotriptycene C_s -**69** und C_{3v} -**69** in ähnlichen Ausbeuten (86% für das C_s -**69** und 79% für das C_{3v} -**69**) isoliert. Im letzten Schritt wurden die Amidogruppen aufgrund schlechter Erfahrungswerte im Arbeitskreis im Gegensatz zur Vorschrift^[84a] nicht im basischen, sondern saurem Milieu gespalten, wobei die beiden Isomere C_s -**70** und C_{3v} -**70** mit Ausbeuten von 62% (C_{3v} -**70**) und 90% (C_s -**70**) isoliert wurden.

in einer vergleichbaren Größenordnung wie die während der Masterarbeit^[92c] hergestellten diisopropylphenylsubstituierten Triptycen-Naphthalendiimide **C_s-72a** und **C_{3v}-72a**.



Schema 8: Synthese der Triptycen-Trisaroylenimidazole **C_s-73a-c** und **C_{3v}-73a-c**.^[a]Verbindungen wurden bereits während meiner Masterarbeit hergestellt.^[92c]

Durch Reduktion der Nitrogruppen mit Zinnchlorid Dihydrat und anschließendem Rühren in DMF oder Chinolin bei 140 °C wurden die Triptycen-Naphthalendiimide **C_s-72a-c** und **C_{3v}-72a-c** zu den entsprechenden Triptycen-Trisaroylenimidazolen umgesetzt. Da für die Synthese

eine ausreichende Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel notwendig ist, erfolgte die Synthese der diisopropylphenylsubstituierten Triptycen-Trisaroylenimidazole (C_5 -**73a** und C_{3v} -**73a**) in Dimethylformamid (DMF), die der vier anderen Derivate C_5 -**73b-c** und C_{3v} -**73b-c** dagegen in Chinolin. Darüber hinaus glückte auch die Isolierung des C_{3v} -symmetrischen Triptycen-Trisaroylenimidazol-Derivates C_{3v} -**73a** durch Auftrennung des Reaktionsgemisches per HPLC (SiO₂, DCM/EE *V/V* 90:10). Die Ausbeuten für die isolierten Trisaroylenimidazole C_5 - und C_{3v} -**73a-c** liegen mit 17-25% in ähnlicher Größenordnung wie die vergleichbarer Systeme aus der Literatur.^[83]

Die beiden isomeren Vorläuferverbindungen C_5 -**72** und C_{3v} -**72** lassen sich anhand der unterschiedlichen Aufspaltung der aromatischen Signale des Triptycenkerns im ¹H-NMR-Spektrum voneinander unterscheiden (Abbildung 29).

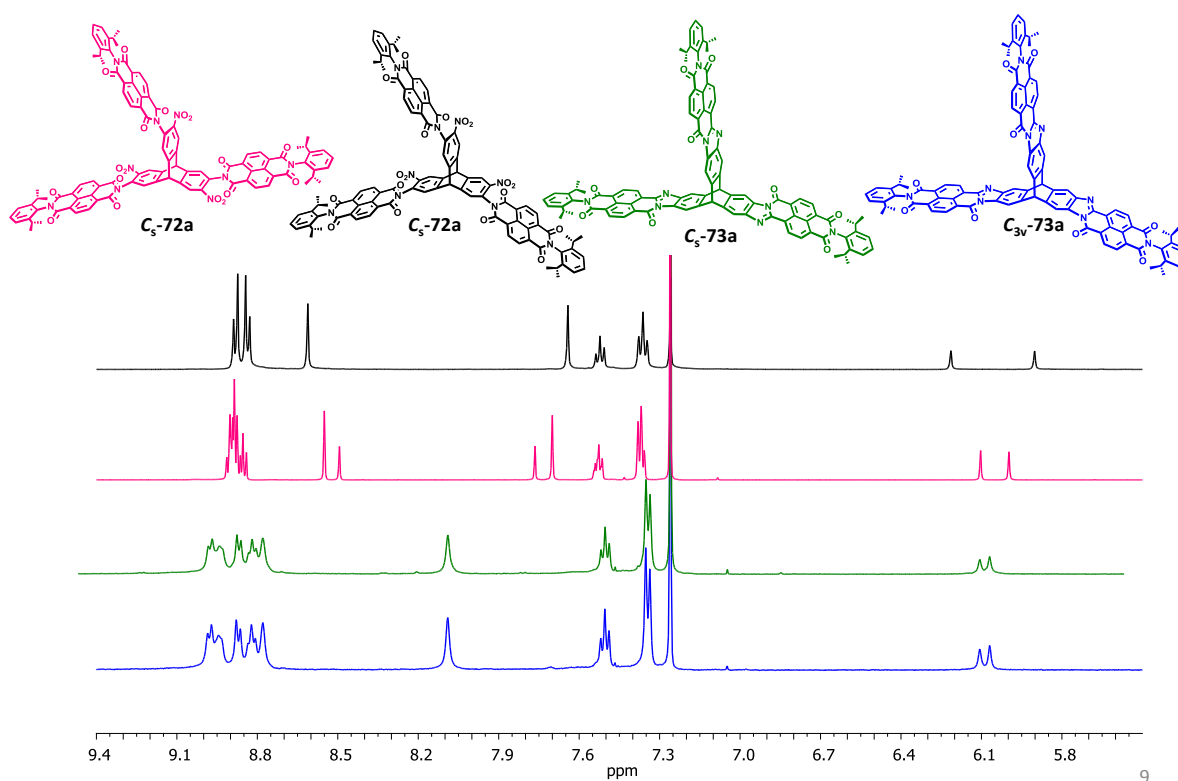


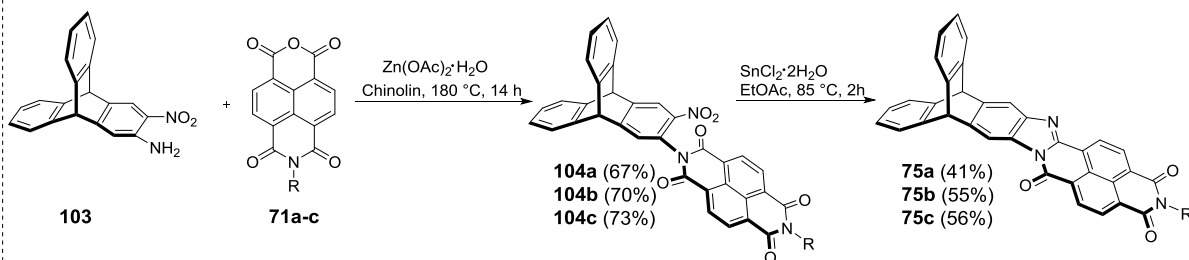
Abbildung 29: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren der C_5 - und C_{3v} -symmetrischen Vorläuferverbindungen C_5 -**72a** und C_{3v} -**72a** sowie der Trisaroylenimidazole **73a** in CDCl₃, 25 °C, schwarzes, grünes und blaues Spektren gemessen bei 500 MHz, rosafarbenes Spektren wurde bei 600 MHz aufgenommen.

Aufgrund der dreizähligen Achse des C_{3v} -symmetrischen Diimids C_{3v} -**72a** und der damit verbundenen höheren Symmetrie werden für die beiden Protonen, die sich in *ortho*-Positionen zur Nitro- bzw. des NDIs befinden, zwei Singulets erhalten. Das Proton H^a , welches sich in *ortho*-Position zur Nitrogruppe befindet, ist tieffeldverschoben und erscheint mit einem Integral von drei (im Verhältnis zum Integral der Brückenkopfprotonen) bei $\delta = 8.62$ ppm.

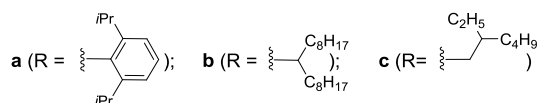
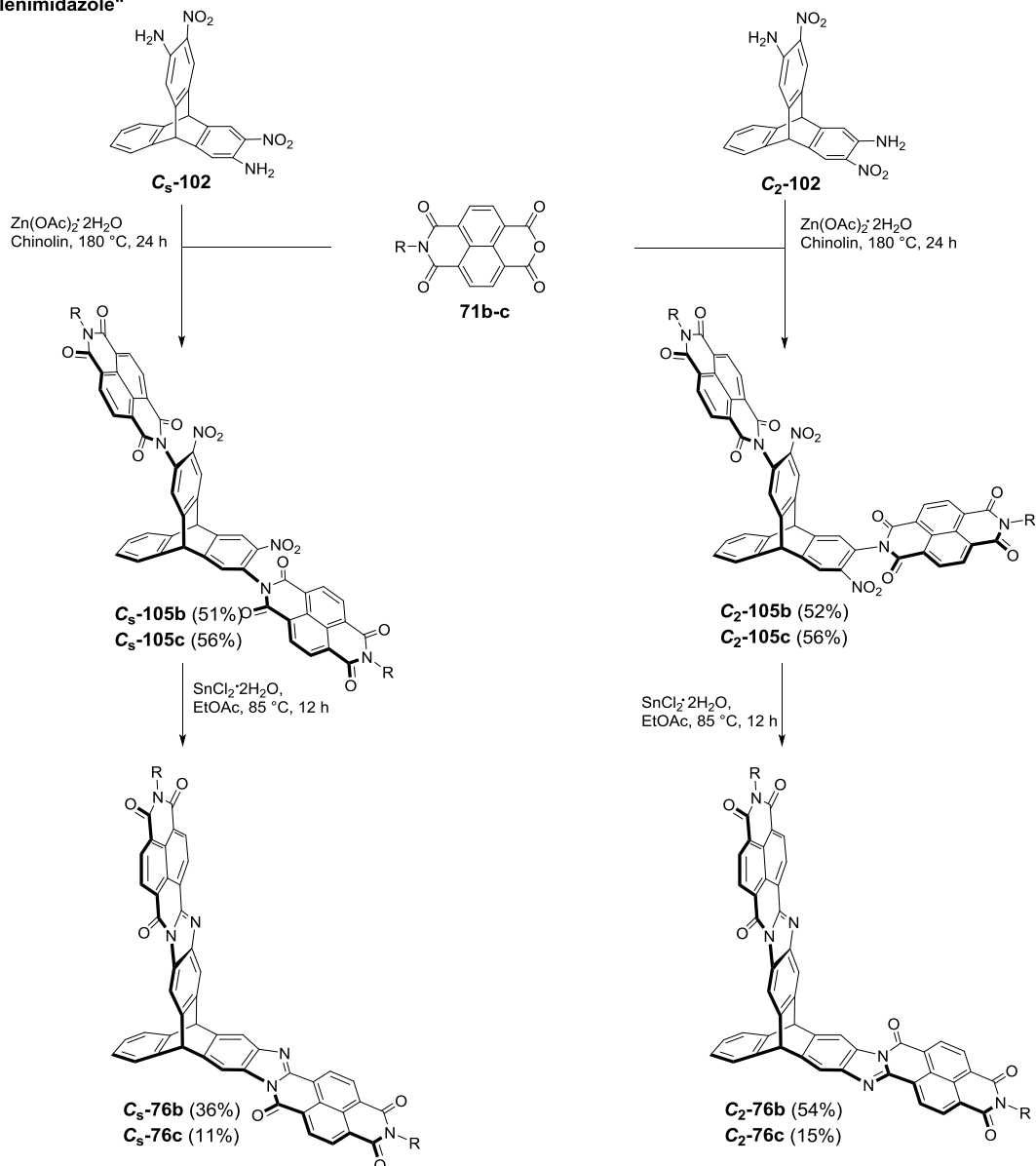
Proton H^b befindet sich hingegen in *ortho*-Position zur Naphthalendiimideinheit, weshalb das korrespondierende Signal im Vergleich zum Signal des Proton- H^a hochfeldverschoben ist ($\delta = 7.66$ ppm). Bei dem C_5 -symmetrischen Diimid **C₅-72a** sind hingegen zwei Nitrogruppen auf einer Seite situiert, die dritte auf der anderen, was in einer Aufspaltung der Signale zu zwei Singulett resultiert, die in einem Integralverhältnis von 2:1 stehen. Die resultierenden Signale erscheinen bei $\delta = 8.55$ ppm (Protonen H^a) und $\delta = 8.49$ ppm (H^a). Die Signale der Protonen, die sich in *ortho*-Position zur Naphthalendiimid-Einheit befinden, weisen eine chemische Verschiebung von $\delta = 7.50$ ppm für H^b und $\delta = 7.77$ ppm für H^b auf. Anhand der Brückenkopfsignale kann ebenfalls das jeweilige Isomer identifiziert werden. Für das C_5 -symmetrische Diimid **C₅-72a** werden diese bei $\delta = 6.10$ ppm und $\delta = 6.00$ ppm erhalten, bei dem C_{3v} -symmetrischen **C_{3v}-72a** liegen sie dagegen mit $\delta = 6.21$ ppm und $\delta = 5.90$ ppm deutlich weiter auseinander. Bei den finalen Triptycen-Trisaroylenimidazolen **C₅-73a** und **C_{3v}-73a** nimmt die chemische Diskrepanz der Systeme im Vergleich zu den Vorstufen ab, was in nahezu ununterscheidbaren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren resultiert. Die Signale der Brückenkopfprotonen rücken nun deutlich zusammen und werden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.09$ ppm und $\delta = 6.11$ ppm erhalten. Aufgrund der Nähe zur Carbonylgruppe ist das Signal zu Proton H^b jetzt deutlich tieffeldverschoben und wird in einem ähnlichen Bereich wie die Protonen der Naphthaleneinheit erhalten ($\delta = 8.78$ ppm). Proton H^a erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.09$ ppm.

Die Triptycen-Monoaroylenimidazole **75** und die Diaroylenimidazole **C₅-76** und **C_{3v}-76** konnten ausgehend von den Triptycen-Derivaten **103** bzw. **C₅-102/ C₂-102** auf ähnliche Weise wie die Trisaroylenimidazole **C₅/C_{3v}-73** hergestellt werden (Schema 9). Die diisopropylphenylsubstituierte Vorläuferverbindung **104a** wurde bereits in der Bachelorarbeit von A. P. Ullrich^[102] mit einer Ausbeute von 3% isoliert. Diese konnte auf 67% verbessert werden. Bei der Synthese der Vorläuferverbindungen des Diaroylenimidazols lagen die Ausbeuten mit 51-56% in ähnlicher Größenordnung. Die Reduktion der Nitrogruppe erfolgte ebenfalls durch Zinnchlorid-Dihydrat, wobei hier die entsprechenden Aroylenimidazole ohne weitere Reaktionszeit isoliert werden konnten. Die Ausbeuten für die Monoaroylenimidazole und Diaroylenimidazole mit Heptadecan-9-yl-Substitution lagen mit 36-56% fast doppelt so hoch wie die der Trisaroylenimidazole **C₅-73a-c** und **C_{3v}-73a-c**. Die ethylhexylsubstituierten Diaroylenimidazole **C₅-76c** und **C₂-76c** konnten dagegen aufgrund der schlechten Löslichkeit (2 mg/mL in Chloroform) in Ausbeuten von nur 11-15% isoliert werden.

"Monoarylenimidazole"



"Diarylenimidazole"



Schema 9: Synthese der Monoarylenimidazole **75a-c** und Diarylenimidazole **C₂-/C₅-76b-c**.

Durch Abdampfen eines DCM/Ethylacetat-Lösungsmittelgemisches wurden von dem Triptycen-Naphthalendiimid **C₂-105c** gelbe Kristalle mit ausreichend hoher Qualität für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 30). Die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen wurde nicht beobachtet, allerdings waren die Alkylreste aufgrund ihrer Flexibilität fehlgeordnet und konnten daher nicht im Detail gelöst werden. Das Diimid **C₂-105c** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die Naphthalenbisimideinheiten sind leicht verdrillt, sodass sich bei der π - π -Stapelung (3.39 Å),^[103] die Imidfunktionen aufgrund dipolarer Wechselwirkungen zwischen der positiv polarisierten C_{Carbonyl} -Gruppe und dem negativ polarisierten O_{Carbonyl} näher kommen (3.21 Å).^[104]

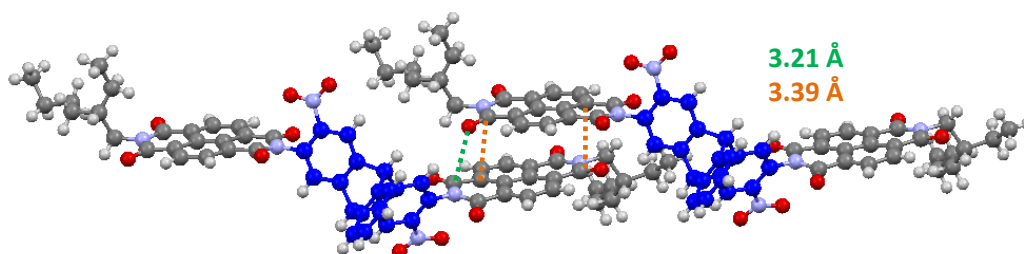


Abbildung 30: π - π -Stapelung in der Kristallstruktur des Triptycen-Naphthalendiimides **C₂-105c** in der Kugel-Stab-Darstellung. Blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff und weiß: Wasserstoff. Der Triptycen-Grundkörper ist in blau markiert.

Dispersionswechselwirkungen (CH - π -Wechselwirkung^[105]) sind außerdem zwischen der Alkylkette und der Triptyceneinheit mit einem Mindestabstand von 2.79 Å zu sehen (Abbildung 31). Die gestapelten Naphthalendiimide sind weiterhin aus sterischen Gründen leicht gegeneinander verschoben, wobei nur ein Dreiviertel der Fläche der Naphthalenaromaten überlappt.

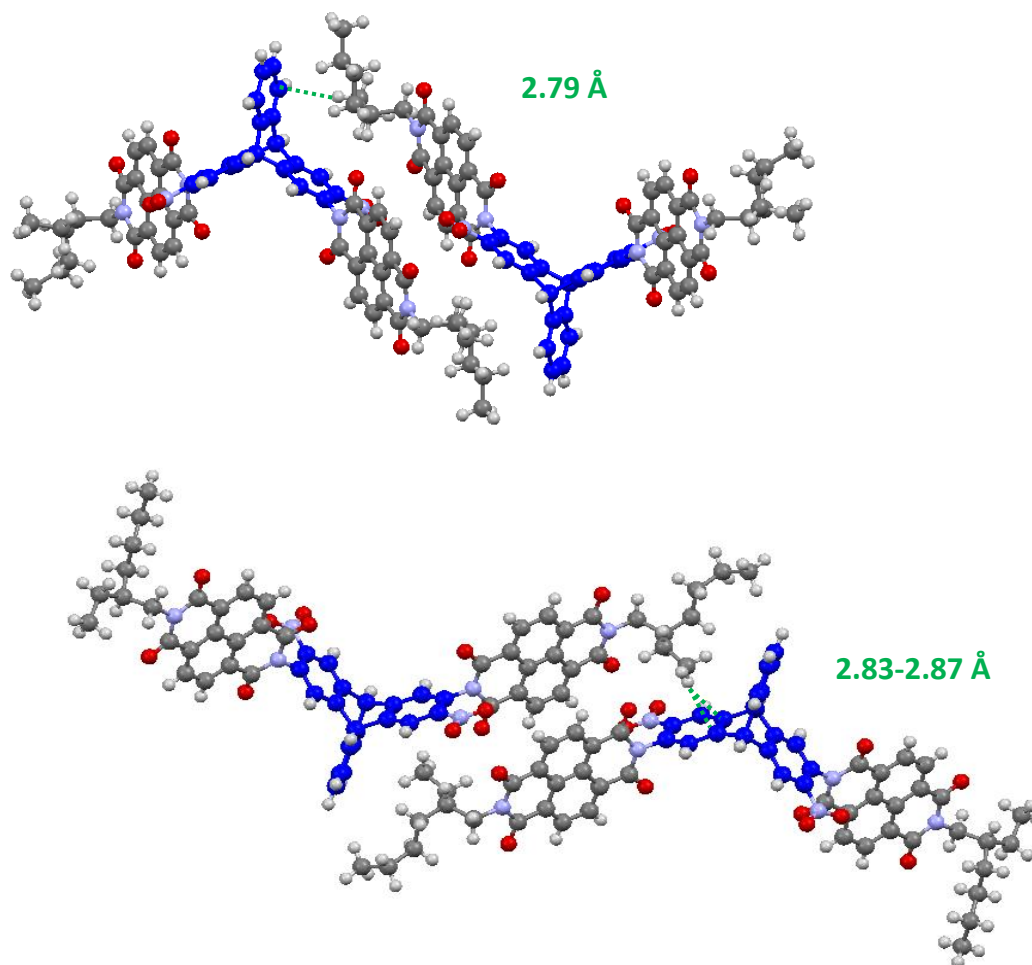


Abbildung 31: Dispersionswechselwirkungen ($CH-\pi$) zwischen Alkylkette und Triptyceneinheit in der Kugel-Stab-Darstellung. Blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff und weiß: Wasserstoff. Der Triptycenen-Grundkörper ist in blau markiert.

3.1.3.3 Optoelektronische Eigenschaften der Triptycenen-Aroylenimidazole

Mittels UV/Vis-, Fluoreszenzspektroskopie und Cyclovoltammetrie wurden die optoelektronischen Eigenschaften der Triptycenen-Aroylenimidazole bestimmt. Das Absorptionsspektrum zeigt $\pi-\pi^*$ -Übergänge^[94] bei $\lambda_{\text{Abs},1} = 329 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Abs},4} = 486 \text{ nm}$ (Abbildung 32). Darüber hinaus sind Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{Abs},2} = 370 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Abs},3} = 412 \text{ nm}$ zu sehen, die aufgrund ihrer niedrigeren Extinktionskoeffizienten vermutlich den verbotenen $n-\pi^*$ -Übergängen zuzuordnen sind.^[95] Aus dem Steigungsbeginn des langwelligsten Absorptionsmaximums resultiert eine optische Bandlücke von $E_{\text{opt}} = 2.20 \text{ eV}$. Verglichen mit dem UV/Vis-Spektrum im Film (Abbildung 32a) ist das längerwelligste Absorptionsmaximum um ca. 25 nm bathochrom verschoben, was durch die stärkere $\pi-\pi$ -Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper erklärt werden kann. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ konnte ein breites Emissionssignal bei $\lambda_{\text{em}} = 622 \text{ nm}$

erhalten werden, das in einer orangefarbenen Fluoreszenz resultiert und einer Stokes-Verschiebung von 130 nm (5152 cm^{-1}) entspricht. Für die Triptycyl-Trisärolylenimidazole wurde dabei eine Quantenausbeute von $(12 \pm 3)\%$ für **C_s-73a** und $(10 \pm 3)\%$ für **C_{3v}-73a** gemessen. Innerhalb der Triptycyl-Arolylenimidazole wird je Arolylenimidazoleinheit eine Erhöhung der Extinktionskoeffizienten von $30.000\text{--}40.000 \text{ dm}^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Im Vergleich zum planaren Arolylenimidazol **74b** führt die Einführung des Triptycyls außerdem zu einer bathochromen Verschiebung des langwelligsten Maximums um ca. 30 nm unter Halbierung der Extinktion (Abbildung 32b).

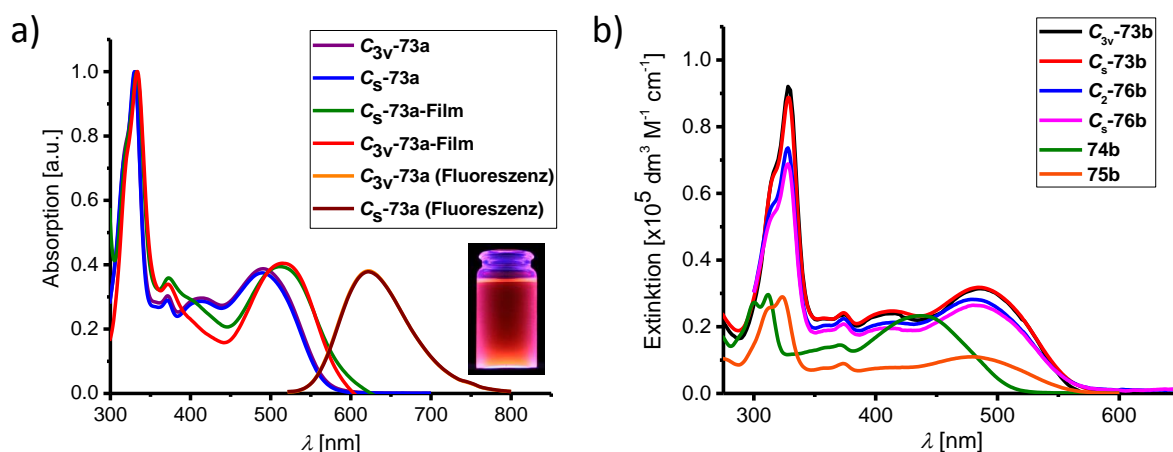


Abbildung 32: a): Normierte UV/Vis- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$) von **C_s-73a** ($c = 2.6 \mu\text{M}$)^[92c] und **C_{3v}-73a** ($c = 3.3 \mu\text{M}$) in DCM und im Film (gemessen von Vincent Lami, AG Vaynzof, Kirchhoff Institut für Physik und Center for Advanced Materials, Universität Heidelberg). b) Absorptionsspektren von **C_s-73b** ($c = 0.6 \mu\text{M}$), **C_{3v}-73b** ($c = 5.5 \mu\text{M}$), **C_s-76** ($c = 1.0 \mu\text{M}$), **C₂-76b** ($c = 3.6 \mu\text{M}$), **74b** ($c = 3.6 \mu\text{M}$), **75b** ($c = 2.9 \mu\text{M}$) in DCM.

Im Cyclovoltammogramm weisen alle Triptycyl-Arolylenimidazole zwei reversible Reduktionspotentiale auf, wobei das erste Potential zwischen $E_{1/2} = -0.94 \text{ V}$ (Diaroylenimidazol **C₂-76b**) und $E_{1/2} = -1.19 \text{ V}$ (Monoaroylenimidazol **75a**) liegt. Für das zweite Reduktionspotential wurden hingegen Werte zwischen $E_{1/2} = -1.70 \text{ V}$ (Monoaroylenimidazol **75b**) und $E_{1/2} = -1.38 \text{ V}$ erhalten (Abbildung 33). Aus dem ersten Reduktionspotential wird die Elektronenaffinität bestimmt, die mit der LUMO-Energie korreliert. Unter Verwendung von Gleichung 2 (S. 26) ergibt sich damit $E_{\text{LUMO}} = -3.9 \text{ eV}$ (**C₂-76b**) und $E_{\text{LUMO}} = -3.6 \text{ eV}$ (**75a**). Unter Berücksichtigung der optischen Bandlücke von $E_{\text{opt}} = 2.2 \text{ eV}$ resultieren für das HOMO der Triptycyl-Arolylenimidazole Energien zwischen $E_{\text{HOMO}} = -5.8 \text{ eV}$ und -6.1 eV .

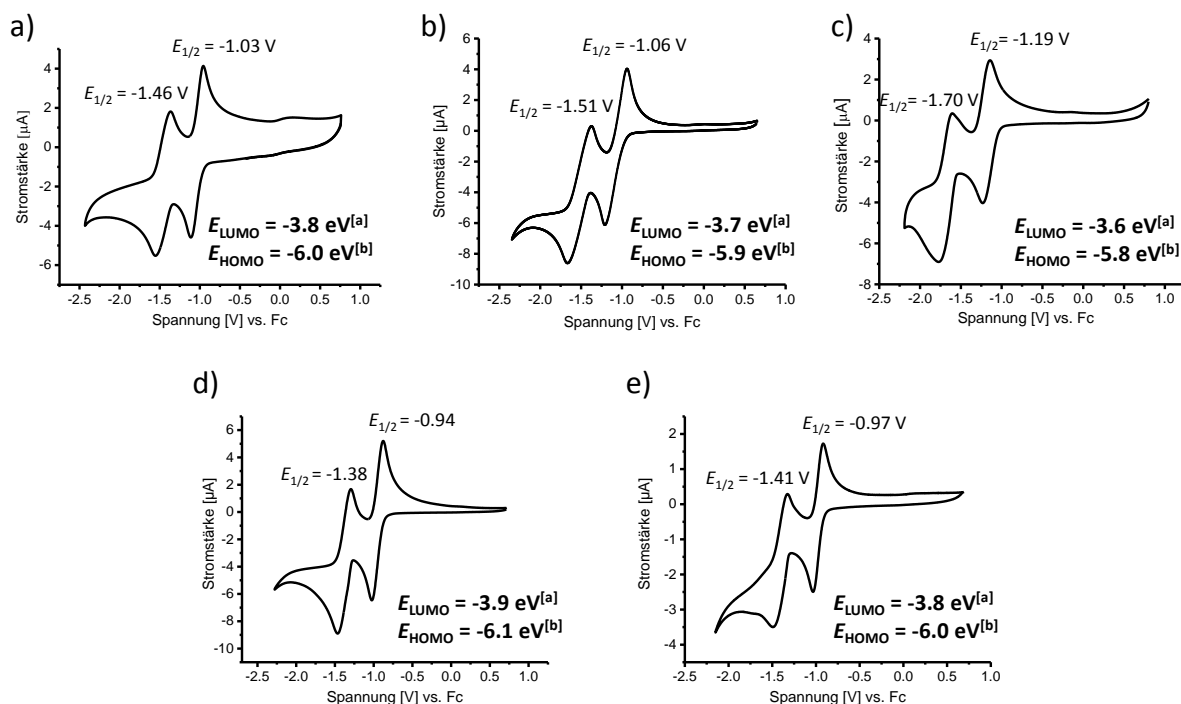


Abbildung 33: Cyclovoltammogramme für a) C_5 -73a,^[92c] b) C_{3v} -73a, c) 75a, d) C_2 -76b, und e) C_5 -76b aufgetragen gegen Ferrocen, gemessen in DCM, Rastergeschwindigkeit: 0.2 V/s, $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+ [\text{ClO}_4]^-$ als Leitsalz, Pt/Ti/Ag-Elektroden. ^[a] $E_{LUMO} = -\left(E_{1/2}^{red} + 4.8\right)$ [eV]. ^[b] $E_{HOMO} = E_{LUMO} - \Delta E_{opt}$.

Die energetischen Lagen der Grenzorbitale wurden darüber hinaus theoretisch mittels Dichtefunktionaltheorie bestimmt (Abbildung 34). Für das LUMO werden für die Di- und Triaroylenimidazole zwei entartete Orbitale bei $E_{LUMO} = -3.4$ eV erhalten. Bei dem Monoaroylenimidazol 75 ist das energetische Niveau des LUMOs hingegen mit $E_{LUMO} = -3.3$ eV im Vergleich zu den Di- und Triaroylenimidazolen leicht destabilisiert. Während sich das LUMO vorwiegend über den elektronenarmen Naphthalenaroylenimidazoleinheiten erstreckt, ist das HOMO hauptsächlich über dem Triptycenkern lokalisiert. Dieses liegt bei allen Triptycendaroylenimidazolen bei $E_{HOMO} = -5.9$ eV. Die Phasenänderung der Wellenfunktionen ist weiterhin ein Indiz für eine Homokonjugation am Triptycencore. Aufgrund fehlender Lokalisation der Orbitale am Imid-N ist darüber hinaus davon auszugehen, dass diese keinen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften ausüben, was im Einklang mit den experimentell erhaltenen Daten steht.

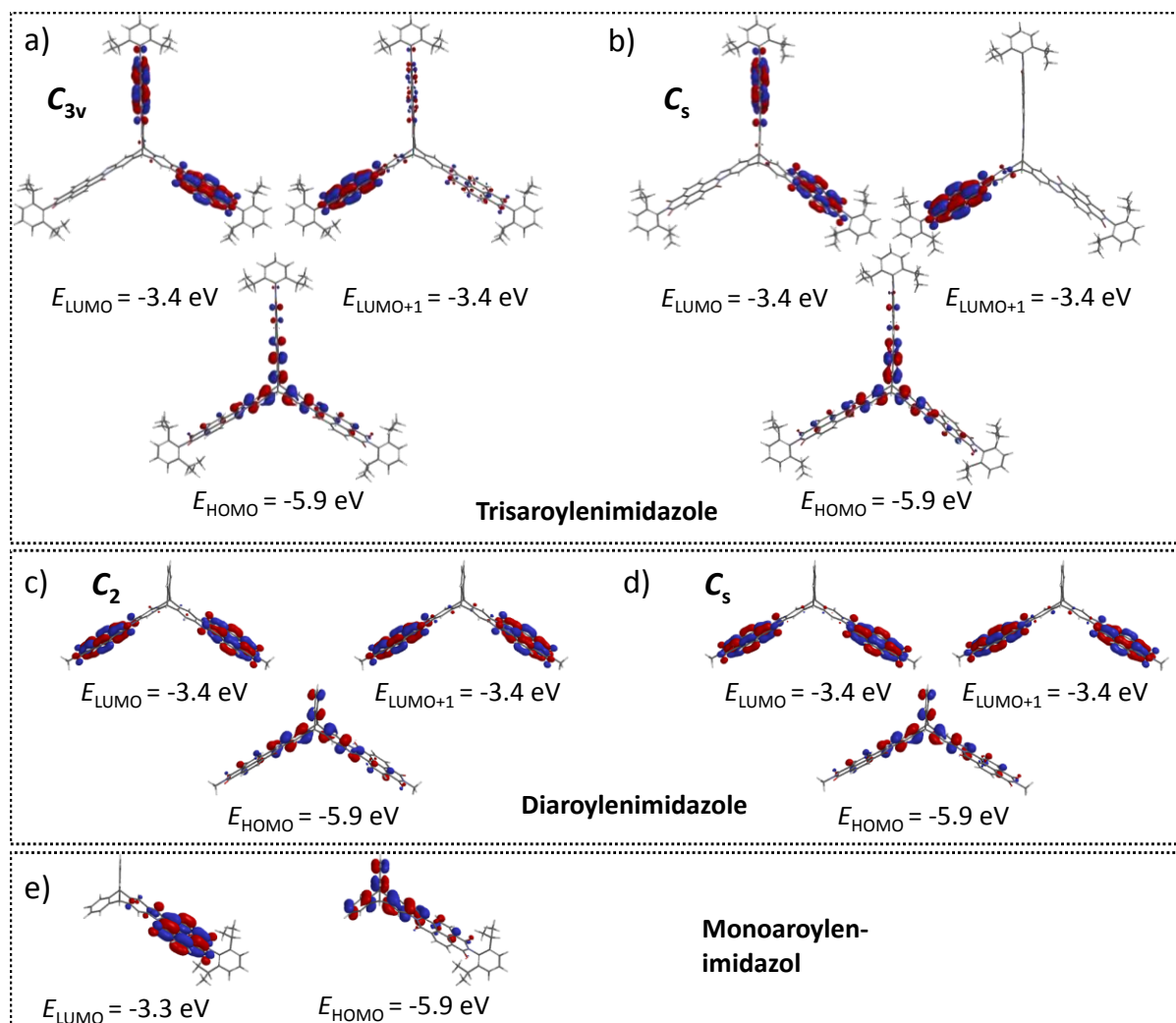
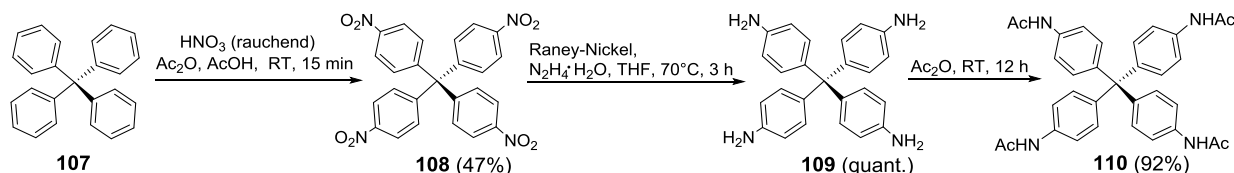


Abbildung 34: Berechnete energetische Lagen der Grenzorbitale. a) Triptycyl-Trisaroylenimidazole C_s -73 und C_{3v} -73. c) Triptycyl-Diaroylenimidazole C_2 -76 und C_s -76. e) Triptycyl-Monoaroylenimidazol 75. Berechnet mit Spartan (DFT, B3LYP/6-31G**).

3.1.4 Tetraphenylmethan-Tetraaroylenimidazole

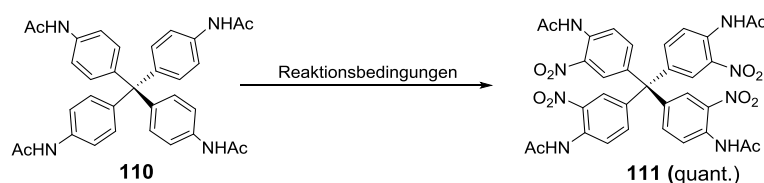
Durch die Verwendung von Tetraphenylmethan als Grundgerüst kann ein Akzeptor bestehend aus vier Aroylenimidazoleinheiten hergestellt werden. Im Gegensatz zu den triptycenbasierten Aroylenimidazolen sind diese, da sie durch eine Einfachbindung an ein zentrales Kohlenstoffatom geknüpft wurden, flexibel und können sich daher in einer organischen Solarzelle in Richtung des Donors ausrichten.

Die auf tetraphenylmethanbasierten Aroylenimidazole bestehen aus dem Tetraaminotetranitrophenylmethan **106** und vier daran kondensierten Naphthalenmonomiden **71a-b**. Die Herstellung des Grundgerüsts beginnt ausgehend vom Tetraphenylmethan **107** (hergestellt von Michael Mastalerz), welches mit rauchender Salpetersäure mit einer Ausbeute von 47% nitriert wurde (Schema 10).^[106]



Schema 10: Synthese des Tetraacetamidophenylmethans **110**.

Durch Hydrierung mit Hydrazin-Hydrat unter katalytischer Zugabe von frisch hergestelltem Raney-Nickel wird das Tetraaminophenylmethan **109** mit quantitativem Umsatz hergestellt.^[107] In der Literatur erfolgt die Schützung mittels Acetylchlorid und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und anschließender Umkristallisation in einem DMF/Nitrobenzol-Gemisch, eine Ausbeute ist nicht angegeben.^[108] Inspiriert durch die Herstellung des Triptycentriacetamidotriptycens **C_s-68** und **C_{3v}-68** ist die Schützung durch Rühren in Essigsäureanhydrid und anschließendes Filtrieren des Feststoffes einfacher. Das Produkt **110** wird dabei mit einer Ausbeute von 92% als farbloser Feststoff erhalten. Zur anschließenden vierfachen Nitrierung des Tetraacetamidophenylmethans **110** wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet (Schema 11).



Schema 11: Vierfache Nitrierung des Tetraacetamidophenylmethans **110**. a) HNO₃ (fum.), -5 °C (5 min) → RT (5 min): 87% **111**, 0% dreifach, 13% fünffach; b) HNO₃ (fum.), -5 °C, 10 min: 95% **111**, 0% dreifach, 5% fünffach; c) HNO₃ (fum.), -10 °C, 10 min: 97% **111**, 0% dreifach, 3% fünffach; d) HNO₃/AcOH (V/V = 1:1.75), RT, 30 min, RT: 41% **111**, 59% dreifach, 0% fünffach; e) HNO₃ (fum.)/ AcOH (V/V = 1.14:1), RT, 60 min: >99% **111**, 0% dreifach, 0% fünffach. Der jeweilige Umsatz wurde anhand der Integrale im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt.

Bei Reaktionsführung A wurde das Tetraacetamidophenylmethan **110** bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu rauchender Salpetersäure gegeben und anschließend fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei als Nebenprodukt das fünffach nitrierte Tetraacetamidophenylmethan erhalten wurde. Es folgte die Reaktionsdurchführung bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne Rühren bei Raumtemperatur (Reaktionsbedingung B) bzw. anschließendes Rühren bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Reaktionsbedingung C), wodurch die Bildung an fünffach nitriertem Produkt gesenkt werden konnte. Bei Reaktionsführung D wurde eine analoge Reaktionsbedingung zur Nitrierung des Triacetamidotriptycens **68** verwendet, die am Tetraacetamidophenylmethan allerdings zu einer Unternitrierung führte. Die Verdoppelung der Reaktionszeit sowie der Volumenmenge an Salpetersäure ergab die Bildung des gewünschten Produktes **111** mit nahezu quantitativem Umsatz (Reaktionsbedingung E). Die Produktbildung der getesteten Reaktionsbedingungen wurde dabei mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektiert, wobei das Amid-NH zwischen $\delta = 10.0$ und 10.6 ppm als charakteristisches Signal verwendet wurde (Abbildung 35).

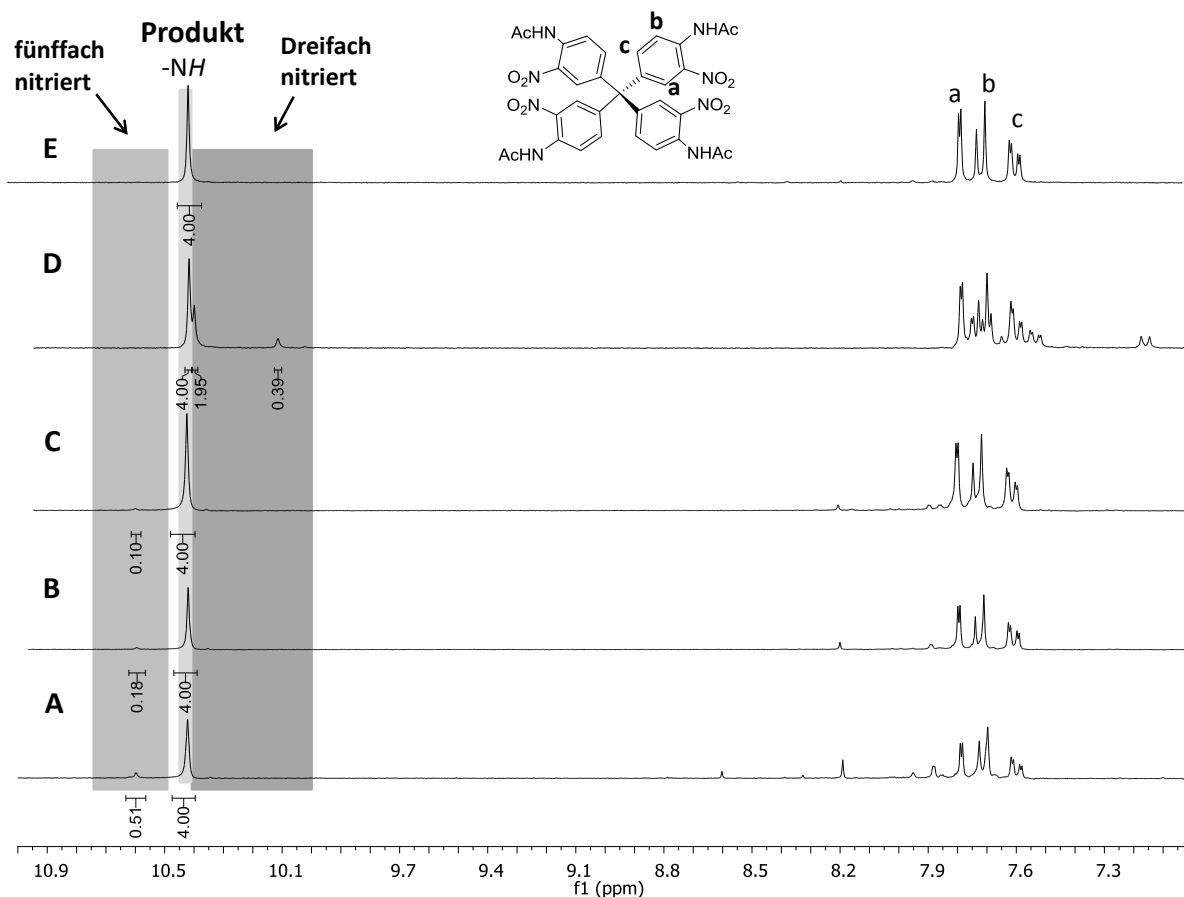
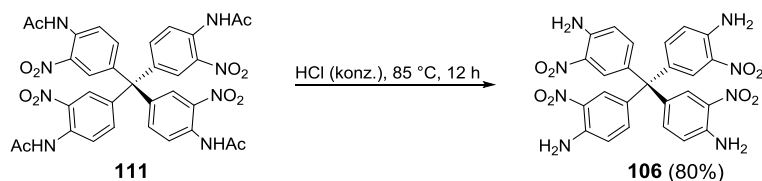


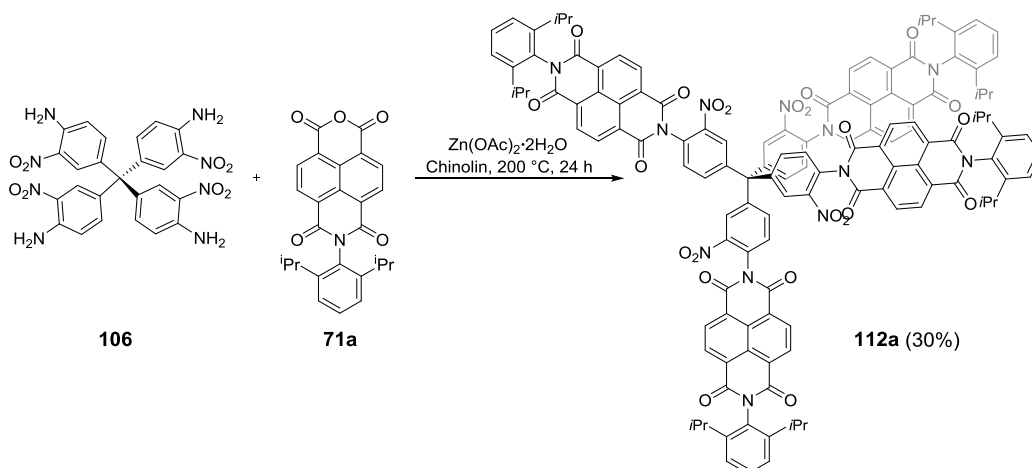
Abbildung 35: Erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu den getesteten Reaktionsbedingungen aus Tabelle 4. A) HNO_3 (fum.), $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min) \rightarrow RT (5 min); B) HNO_3 (fum.), $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min; C) HNO_3 (fum.), $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min; D) HNO_3/AcOH ($V/V = 1:1.75$), RT, 30 min; E) HNO_3 (fum.)/ AcOH ($V/V = 1.14:1$), RT, 60 min.

Im letzten Schritt erfolgt die Entschützung des Tetraacetamidotetranitrophenylmethans **111** unter sauren Bedingungen (Schema 12).



Schema 12: Entschützung des Tetraamidotetranitrophenylmethans **111**.

Im Vergleich zur analogen Reaktion am Triptycyl-Grundgerüst ist zur Kondensation des Naphthalenmonoimids **71a** am Tetranitrotetraaminophenylmethan **106** eine höhere Temperatur notwendig (Schema 13).



Schema 13: Vierfache Kondensation des Diisopropylphenyl-NMI **71a** am Tetraaminotetranitrophenylmethan **106** zum Tetranitrophenyldiimid **112a**.

Nach Entfernen des Chinolins durch saures Waschen, säulenchromatographischer Trennung und dem Separieren nach Molekülgröße per Größenausschlusschromatographie konnte eine vollständige Isolierung des Produktes durch Umkristallisation in einer Chloroform/Hexan-Lösung erreicht werden, wobei dieses in einer Ausbeute von 28% erhalten wurde. Das hieraus resultierende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 36 gezeigt. Wie erwartet ist das Signal für Proton H^a , welches sich in *ortho*-Position zur elektronenziehenden Nitrogruppe befindet, aufgrund der elektronenarmen Umgebung am weitesten tieffeldverschoben ($\delta = 8.41$ ppm mit einem Integral von vier). Dann folgen die Signale für die Protonen H^c (in *ortho*-Position zur Methylensubstitution) bei $\delta = 7.92$ ppm mit einem Integral von vier und schließlich H^b ($\delta = 7.77$ ppm mit einem Integral von vier), die beide als Dublett aufgespalten sind.

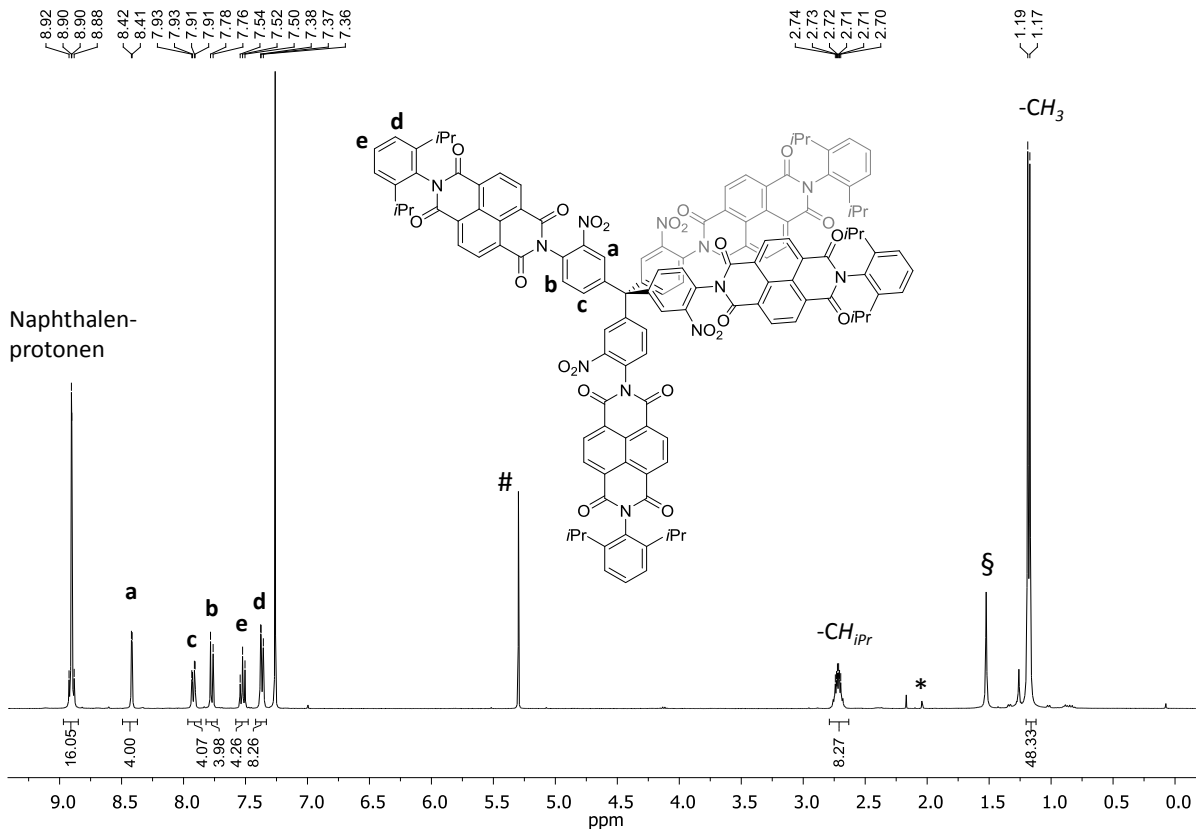
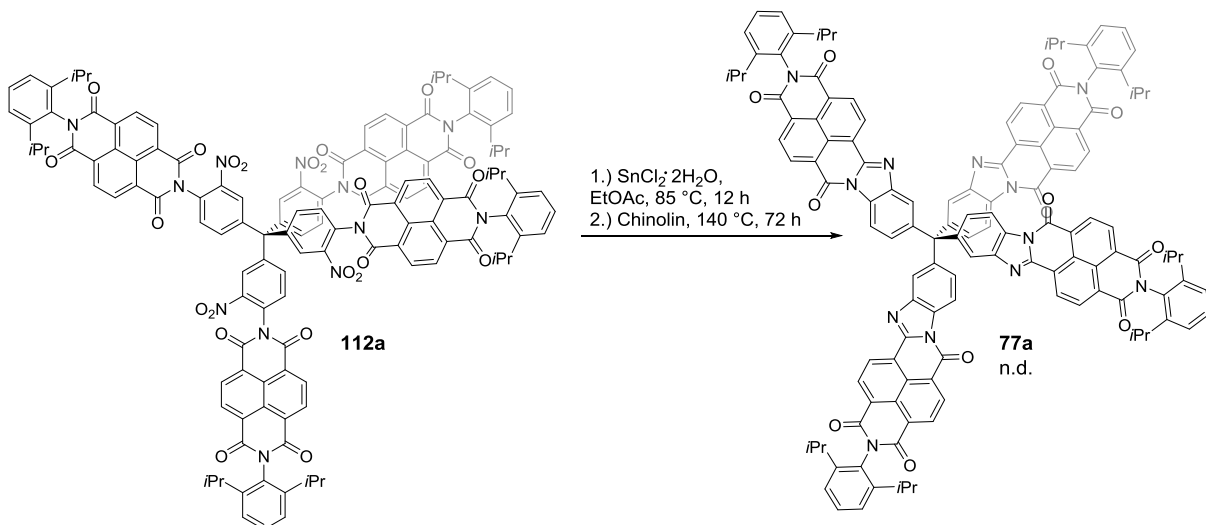


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Tetraphenylmethan(tetra(naphthalendiimides)) **112a** in CDCl_3 (400 MHz). #DCM, *Aceton, § H_2O .

Anschließend sollte in einer Reduktions-Zyklisierungssequenz die jeweilige Zielverbindung hergestellt werden. Die Reaktionsbedingung wurde analog zum Triptycen-Trisaroylenimidazol gewählt (Schema 14). Das Naphthalendiimid **112a** wurde mit Zinnchlorid-Dihydrat reduziert und anschließend nach Entfernen des Reduktionsmittels durch basische Aufarbeitung drei Tage lang in Chinolin bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.



Schema 14: Synthese des Tetraphenylmethan-Tetraaroylenimidazol **77a**.

In der Literatur werden für eine dreifache Zyklisierung Ausbeuten von etwa 20% erhalten.^[83] Aufgrund des hier zu erwartenden geringeren Umsatz (vierfache Zyklisierung), war eine Isolierung des Aroylenimidazol **77a** nicht möglich, jedoch konnte nach säulenchromatographischer Trennung eine deutliche Verbesserung der Sauberkeit durch Umkristallisation aus einer CHCl₃/MeOH-Lösung erreicht werden (Abbildung 37). Die Anzahl der aromatischen Signale stimmen mit der benötigten Protonenmenge der Verbindung **77a** überein. Allerdings treten für die Protonen *H^c* und *H^a* jeweils zwei Signalsets auf, wobei auch die Aufnahme des Spektrums bei hoher Temperatur zu keiner Verbesserung führte. Aus DFT-Rechnungen mittels Gaussian09d, B3LYP, LANL2DZ (durchgeführt von Jürgen Schulmeister, Arbeitskreis Hashmi, Universität Heidelberg) konnte weiterhin eine Rotationsbarriere von ca. 28 kJ/mol um die Einfachbindung berechnet werden, weshalb eine eingeschränkte Rotation bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden kann.

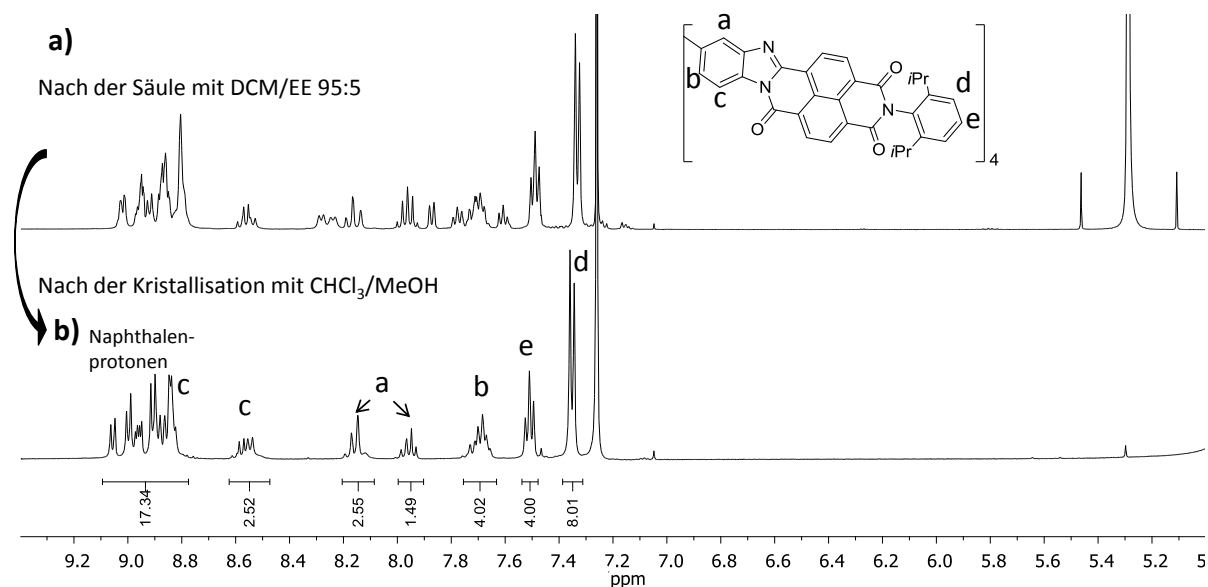


Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum des Tetraaroylenimidazols **77a**, 300 MHz, 25 °C. a) Nach säulenchromatographischer Trennung mit DCM/EA *V/V* 95:5; b) Nach Umkristallisation mit MeOH/CHCl₃.

Mittels Massenspektrometrie (HR-MALDI⁻) wurde die erfolgreiche Entstehung des Tetraaroylenimidazols **77a** nachgewiesen (Abbildung 38). Dieses zeigt als Hauptsignal ein Masse zu Ladungsverhältnis von $m/z = 2005.723$, was mit dem theoretisch berechneten $m/z = 2005.730$ übereinstimmt.

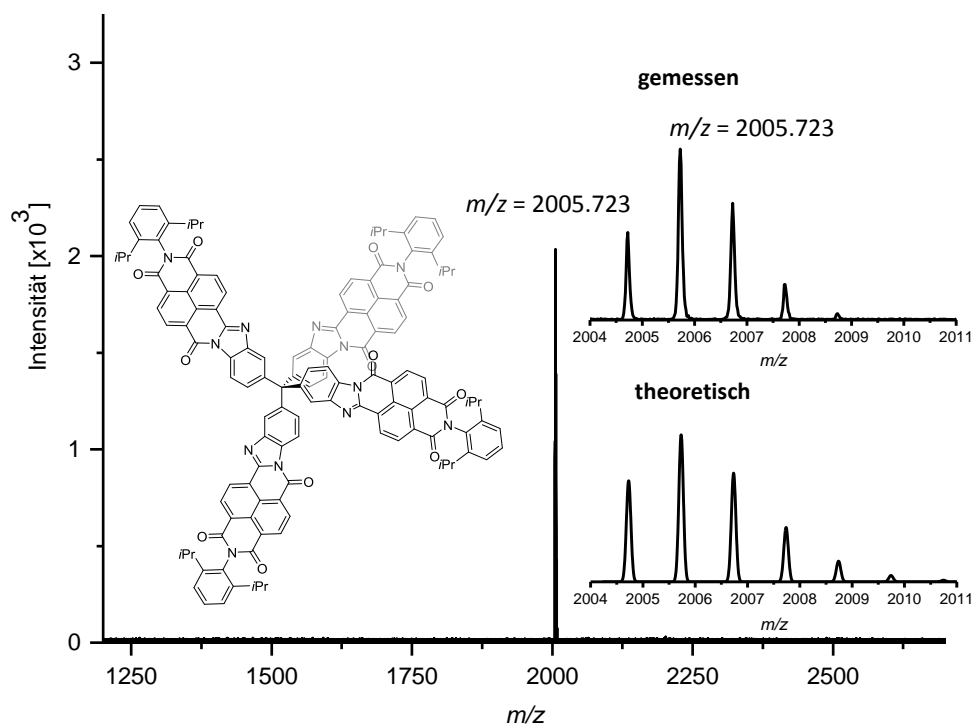


Abbildung 38: Massenspektrum (HR-MALDI) von Tetraaroylimidazol **77a**.

Es wurden die optischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt, wobei das resultierende Absorptionsspektrum π - π^* -Übergänge^[94] bei $\lambda_{\text{Abs},1} = 320$ nm und $\lambda_{\text{Abs},3} = 459$ nm zeigt. Das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{Abs},2} = 365$ nm ist vermutlich einem n - π^* -Übergang^[95] zuzuordnen, der im Vergleich zu den anderen beiden Absorptionsmaxima schwächer ausgeprägt ist. Darüber hinaus konnte bei einer Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm ein Emissionssignal bei $\lambda = 597$ nm erhalten werden, was einer Stokes-Verschiebung von 147 nm (5826 cm^{-1}) entspricht.

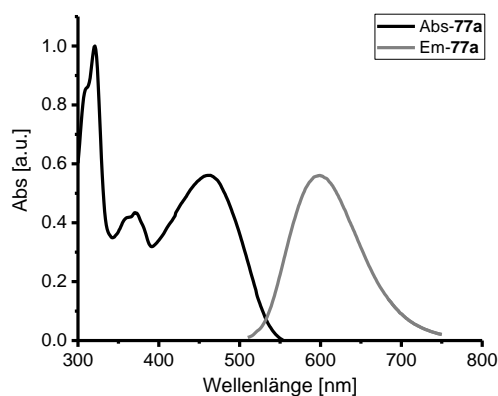


Abbildung 39: Absorptionsspektrum von **77a** in DCM ($c = 0.91 \mu\text{mol/L}$) sowie das Fluoreszenzspektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm.

3.1.5 Vom Molekül zum Material – Aroylenimidazole als Akzeptoren in der organischen Photovoltaik

Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften der hergestellten Aroylenimidazole hinsichtlich ihrer Optoelektronik (breites Absorptionsspektrum und vergleichbare energetische LUMO-Lagen zu Fulleren) (Abbildung 40, Tabelle 3) wurden diese als Akzeptoren in organischen Solarzellen getestet.

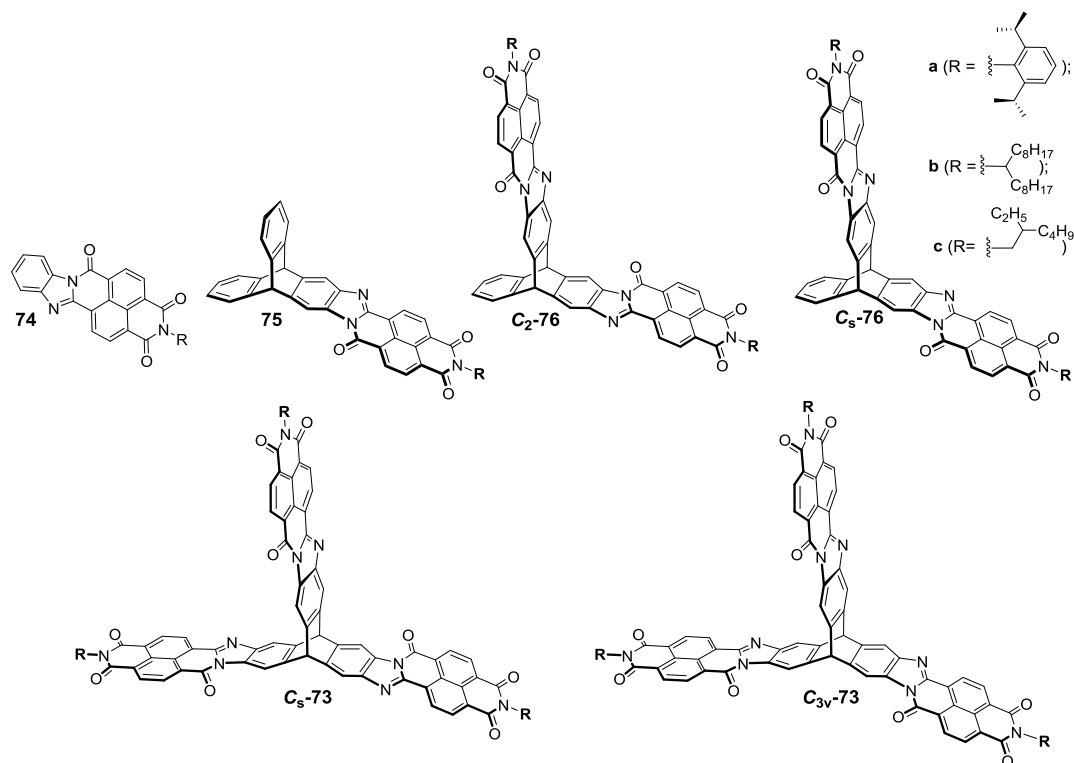


Abbildung 40: Übersicht über alle hergestellten Aroylenimidazole.

Tabelle 3: Übersicht der optoelektronischen Eigenschaften der hergestellten Aroylenimidazole.

Subst.	$\lambda_{\max}^{[a]}$ (lg ϵ) [nm]	$\lambda_{\text{cm}}^{[a]}$ (λ_{ex}) [nm]	E_g (opt) ^[b] [eV]	$E_{1/2}^{[c]}$ [V]	$E_{1/2}^{[c]}$ [V]	$E_{\text{LUMO,CV}}^{[d]}$ [eV]	$E_{\text{HOMO,CV}}^{[e]}$ [eV]
74a	302 (4.4), 314 (4.4), 368 (4.2), 440 (4.3)	569 (450)	2.4	-0.90	-1.33	-3.90	-6.3
75a	324 (4.4), 372 (3.9), 476 (4)	620 (450)	2.2	-1.19	-1.70	-3.61	-5.8
C₂-76	328 (4.7), 374 (4.1), 412 (4.1), 483 (4.2)	615 (450)	2.2	-0.94	-1.41	-3.8	-6.0
C_s-76	328 (4.7), 374 (4.1), 412 (4.1), 483 (4.2)	615 (450)	2.2	-0.97	-1.38	-3.8	-5.9
C_{3v}-73	329 (4.8), 370 (4.3), 412 (4.3), 486 (4.4)	620 (450)	2.2	-1.04	-1.45	-3.7	-5.9
C_s-73	331 (4.8), 372 (4.3), 412 (4.3), 490 (4.4)	620 (450)	2.2	-1.07	-1.51	-3.7	-5.9

^[a]gemessen in DCM bei RT. ^[b]aus dem Steigungsbeginn des längerwelligeren Absorptionsmaximums berechnet.

^[c]gemessen in DCM mit 0.1 M [nBu₄N]⁺[Cl₄]⁻ als Elektrolyt und Fc/Fc⁺ als interner Standard.

^[d] $E_{\text{LUMO}} = -(E_{1/2} + 4.8 \text{ eV})$. ^[e] $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{g(\text{opt})}$.

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Vaynzof, die zum Kirchhoff-Institut für Physik und dem Centre for Advanced Materials der Universität Heidelberg gehört, produziert. Zur Vervollständigung der Projekte sollen diese trotzdem in dieser Dissertation diskutiert werden. Die Experimente wurden von M. Sc. Vincent Lami^[109] und M. Sc. David Leibold^[110] jeweils im Rahmen ihrer Masterarbeiten

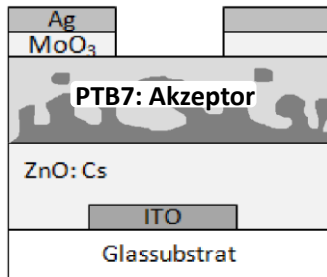


Abbildung 41: Invertierte Struktur einer organischen Solarzelle mit „Bulk-heterojunction“, die in der AG Vaynzof verwendet wurde.

durchgeführt. Für die organischen Solarzellen wurde eine invertierte Architektur verwendet, bei der Indiumtitanoxid mit Zinkoxid die Kathode und Molbydänoxid mit Silber die Anode bilden. Dazwischen befindet sich die photoaktive Schicht (Abbildung 41). In Vorversuchen zeigte sich, dass die Dotierung der Zinkoxidschicht mit Cäsium zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades führt.^[111] Aufgrund der

guten Löslichkeit der hergestellten Aroylenimidazole in Chloroform wurde dieses zur Prozessierung verwendet. Als Donor wurde PTB7 2 ($E_{\text{LUMO,UPS}} = -3.3 \text{ eV}$) gewählt. Das HOMO liegt bei $E_{\text{HOMO,UPS}} = -5.2 \text{ eV}$, wodurch verglichen mit dem Energieniveau des LUMOs vom Akzeptor ein maximaler $V_{\text{OC,theo}}$ von $\sim 1 \text{ V}$ erreicht werden kann. Ein Vergleich der Absorptionsspektren von PTB7 2 mit denen der Akzeptoren zeigt weiterhin, dass PTB7 2 durch seine Banden bei $\lambda = 550\text{-}800 \text{ nm}$ den Absorptionsbereich der Aroylenimidazole ergänzt (Abbildung 42).

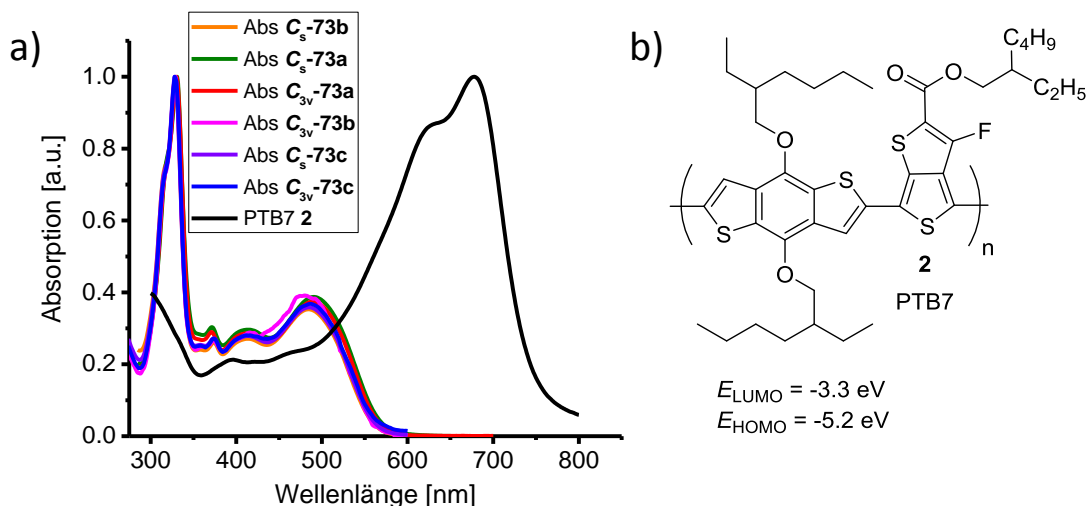


Abbildung 42: a) Vergleich der Absorptionsspektren von PTB7 2 mit dem der Trisäroylenimidazole 73 in DCM. b) Molekülstruktur von PTB7 2 mit den energetischen Lagen der Grenzorbitale.

Die erhaltenen Maximalwerte der organischen Solarzellen der verwendeten Akzeptoren sind in Tabelle 4 dargestellt. Um eine Korrelation zwischen Packungsverhalten und Wirkungsgrad

zu erlangen, werden die Akzeptoren mit gleicher Substitution (hier exemplarisch die Heptadecan-9-ylkette) untereinander verglichen. Die Einführung des Triptycens, welches zu einer Unterbrechung der planaren Struktur führt, bewirkt eine Steigerung des Wirkungsgrades von $PCE_{\max} = 0.2\%$ (**74b**) auf $PCE_{\max} = 0.9\%$ (**75b**). Innerhalb der Triptycena-Aroylenimidazole (**73**, **75** und **76**) wird pro eingeführte Aroylenimidazoleinheit eine weitere Steigerung von knapp einem Prozent beobachtet. Damit konnte der höchste Wirkungsgrad von $PCE_{\max} = 2.8\%$ für das Triptycena-Trisaroylenimidazol **73** erhalten werden.

Tabelle 4: Mittelwerte der jeweils am besten funktionierenden organischen Solarzellen mit den Maximalwerten in Klammer. Verwendet wurden die entsprechenden Aroylenimidazole als Akzeptoren und PTB7 **2** als Donor.

AI	Löslichkeit in $CHCl_3$ [mg/mL] ^[a]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
74a	12	0.82 ± 0.01	-3.6 ± 0.2	40 ± 1	1.2 ± 0.1 (1.2) ^[b]
74b	33	0.78 ± 0.03	-1.0 ± 0.03	29 ± 1	0.2 ± 0.1 (0.2) ^[c]
74c	5	0.81 ± 0.02	-1.3 ± 0.1	34 ± 1	0.3 ± 0.1 (0.4) ^[d]
75a	10	0.89 ± 0.01	-5.9 ± 0.1	42 ± 1	2.2 ± 0.1 (2.3) ^[e]
75b	32	0.92 ± 0.02	-2.4 ± 0.1	38 ± 2	0.8 ± 0.1 (0.9) ^[f]
75c	20	0.87 ± 0.02	-1.6 ± 0.1	30 ± 1	0.4 ± 0.1 (0.4) ^[g]
C_s-76b	20	0.96 ± 0.01	-5.3 ± 0.2	39 ± 1	2.0 ± 0.1 (2.1) ^[h]
C₂-76b	22	0.92	-4.45	46	1.9 ^[i]
C_s-76c	<2	0.86 ± 0.03	-3.6 ± 0.5	34 ± 2	1.0 ± 0.1 (1.1) ^[j]
C₂-76c	<2	0.78 ± 0.01	-1.9 ± 0.3	47 ± 1	0.7 ± 0.1 (0.8) ^[k]
C_s-73a	16	0.75 ± 0.01	-3.51 ± 0.17	37 ± 1	1.0 ± 0.1 (1.0) ^[l]
C_s-73b	30	0.91 ± 0.01	-6.76 ± 0.31	42 ± 1	2.6 ± 0.1 (2.8) ^[l]
C_s-73c	22	0.84 ± 0.01	-8.03 ± 0.11	44 ± 1	3.0 ± 0.1 (3.2) ^[l]
C_{3v}-73a	16	0.76 ± 0.01	-3.33 ± 0.10	35 ± 1	0.9 ± 0.1 (0.9) ^[l]
C_{3v}-73b	30	0.91 ± 0.01	-6.87 ± 0.19	42 ± 1	2.6 ± 0.1 (2.8) ^[l]
C_{3v}-73c	22	0.83 ± 0.01	-7.63 ± 0.19	44 ± 1	2.8 ± 0.1 (3.0) ^[l]

^[a]in $CHCl_3$ [mg/mL], ^[b]D/A 2:3, (51 ± 3) nm; ^[c]D/A 1:2, (24 ± 3) nm, ^[d]D/A 1:1, (22 ± 3) nm; ^[e]D/A 1:1, (126 ± 2) nm; ^[f]D/A 2:3, (20 ± 4) nm; ^[g]D/A 1:1, (10 ± 1) nm. ^[h] $c = 10$ mg/mL, D/A 1:1; ^[i] $c = 5$ mg/mL, D/A 1:1; ^[j] $c = 2$ mg/mL, D/A 1:1; ^[k] $c = 2$ mg/mL, D/A 2:1. ^[l] $c = 5$ mg/mL, D/A 1:1. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die getrennt hergestellten Donor-/ Akzeptorlösungen.

Bei den Diaroylenimidazolen **C_s-76** und **C₂-76** sowie den Trisaroylenimidazolen **C_s-73** und **C_{3v}-73** wurde weiterhin eine Korrelation zwischen Löslichkeit der Verbindung in Chloroform und erreichtem Wirkungsgrad festgestellt, wobei ähnliche Löslichkeiten der jeweiligen Aroylenimidazole im Vergleich zu PTB7 **2** (~25 mg/mL) zu höheren Wirkungsgraden führten. Das heptadecan-9-ylsubstituierte Diaroylenimidazol **C_s-76b** weist mit einer Löslichkeit von 20 mg/mL eine deutlich bessere Löslichkeit auf als das ethylhexylsubstituierte Derivat **C_s-73c** (<2 mg/mL). Dies resultierte in einem doppelt so hohen Wirkungsgrad von $PCE = 2.1\%$. Bei

dem Trisaroylenimidazol besitzt das ethylhexylsubstituierte Derivat mit 22 mg/mL eine ähnliche Löslichkeit zu PTB7 **2**. Hier liegt der maximale Wirkungsgrad bei rund 3%. Interessanterweise ist die Leerlaufspannung, die aus der Differenz zwischen HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors resultiert, und daher, aufgrund ähnlicher HOMO/LUMO-Energieniveaus der Akzeptoren konstant sein sollte (1.1 ± 0.05 eV), im Falle der ethylhexyl- **C_s-73c** und heptadecan-9-ylsubstituierten Trisaroylenimidazole **C_s-73b** ebenfalls leicht verbessert. Dies kann mithilfe der Arbeit von Durrant et al. erklärt werden, in der herausgefunden wurde, dass durch die Optimierung der Mikrostrukturen in einer BHJ die Leerlaufspannung um bis zu 200 mV erhöht werden kann. Der Grund dafür liegt in der Unterdrückung des Rekombinationsverlustes in der aktiven Schicht.^[112]

Bei dem Monoaroylenimidazol **74** sowie den planaren Aroylenimidazolen **75** wurde ein umgekehrter Trend beobachtet. Hier lieferten die Derivate mit Diisopropylphenylsubstitution **75a** und **74a** mit einem Wirkungsgrad von PCE = 1.2% (**74a**) und PCE = 2.3% (**75a**) verglichen mit den anderen beiden Derivaten die höchste Effizienz.

Bei einem Vergleich der unterschiedlichen Symmetrien fällt weiterhin auf, dass die Verbindungen mit kleinerer Symmetriezahl einen geringfügig höheren Wirkungsgrad zeigen, was im Einklang mit der Literatur steht.^[113] Bei den Trisaroylenimidazolen beträgt die Symmetrieanzahl für das C_{3v} -symmetrische Isomer $h = 6$ und der Wirkungsgrad für das Aroylenimidazol **C_{3v}-73c** liegt bei PCE = 3.0%. Mit $h = 2$ ist die Symmetrieanzahl bei dem C_s -symmetrischen Isomer deutlich kleiner, wobei bei gleicher Substitution ein geringfügig höherer Wirkungsgrad von PCE = 3.2% erreicht wurde. Die Anzahl an Symmetrieelementen bei den Diaroylenimidazol-Isomeren beträgt $h = 2$. Da es sich bei den C_2 -symmetrischen Verbindungen **C₂-76** allerdings um chirale Moleküle handelt und so zwei Enantiomere vorliegen, verdoppelt sich die Symmetrieanzahl. Für das C_s -symmetrische Isomer lag der Wirkungsgrad im Vergleich zum C_2 -symmetrischen mit PCE = 2.1% (**C_s-76b**) um 0.2% höher. Gleicher Trend ist auch in den EQE- und J/V -Kurven widerspiegelt (Abbildung 43). Die Quantenausbeute (EQE, englisch: „external quantum efficiency“) definiert sich dabei durch die erzeugten Ladungsträger pro eingestrahlt Photon bei einer bestimmten Wellenlänge. Die in Abbildung 43 dargestellten Kurven zeigen weiterhin deutlich, dass sowohl Akzeptor als auch Donor das eingestrahlt Licht absorbieren und damit für den Photostrom verantwortlich sind.

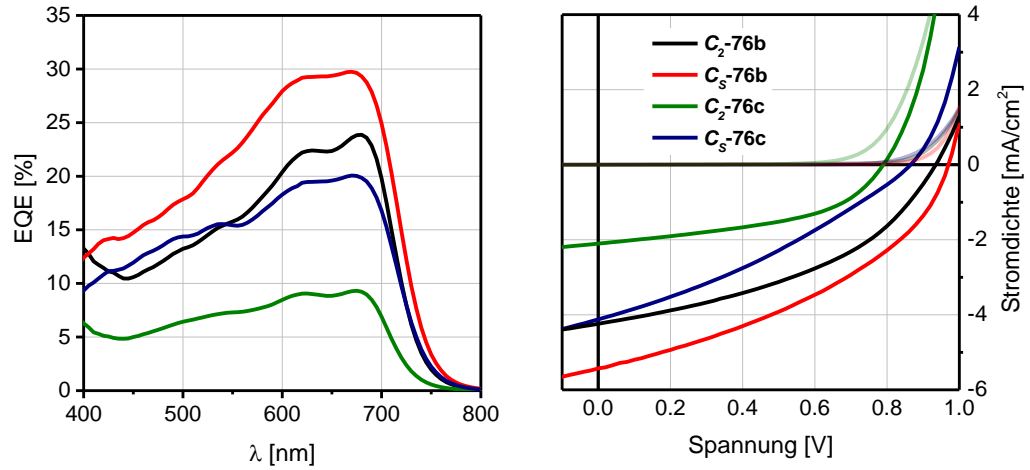


Abbildung 43: Links: EQE-Kurve. Rechts: J/V-Kurve der Triptycyl-Diaroylenimidazole der am besten funktionierenden Zellen. Parameter: PTB7: C₂-76b, D:A=1:1, $c = 5$ mg/ml; PTB7: C_s-76b, D:A=1:1, $c = 10$ mg/ml; PTB7: C₂-76c, D:A=2:1, $c = 2$ mg/ml; PTB7: C_s-76c, D:A=1:1, $c = 2$ mg/ml.

3.2 Konstruktion von Porenstrukturen in Kristallen

Die erhaltene Kristallstruktur des C_{3v} -symmetrischen Triptycen-Naphthalendiimides **C_{3v}-72a** in Acetonitril weist eine Kristallstruktur mit extrinsischer Porosität auf, wobei der Durchmesser der Pore 16-18 Å beträgt (Abbildung 44).^[92c] Im Folgenden wurde der Einfluss der Substituenten am Triptycenkern auf die Ausbildung der Porenstruktur untersucht, in dem diese durch Substituenten unterschiedlicher elektronischer Natur ersetzt wurden. So soll festgestellt werden, ob zur Ausbildung der Porenstruktur Substituenten am Triptycenkern aus sterischen Gründen notwendig oder ob auch deren Elektronik von Bedeutung ist. Es wurden Derivate mit Bromsubstituenten, Methoxygruppen und ohne Substitution synthetisiert und ihre Kristallstrukturen miteinander verglichen.

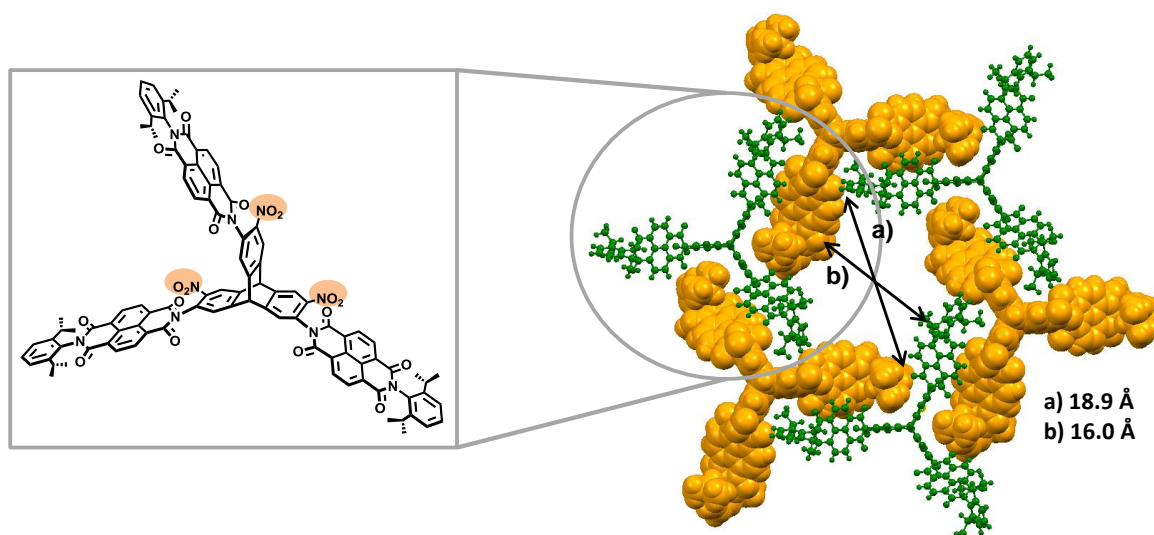
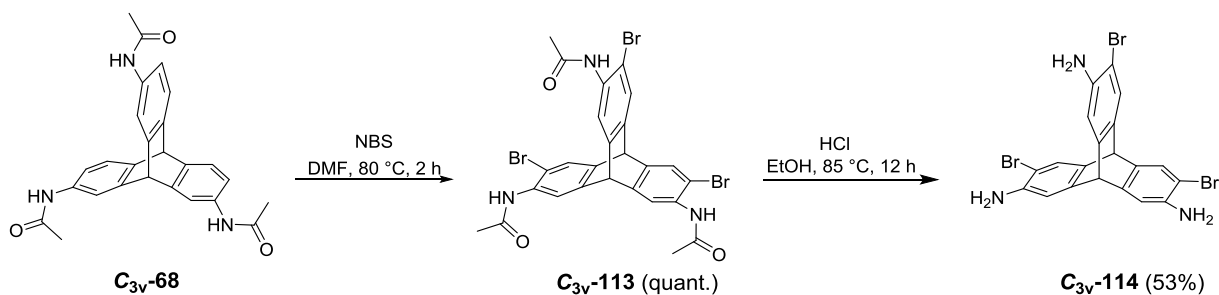


Abbildung 44: Kristallstruktur von **C_{3v}-72a** mit extrinsischer Porenstruktur (kristallisiert aus Acetonitril).

3.2.1 Synthese der Grundkörper

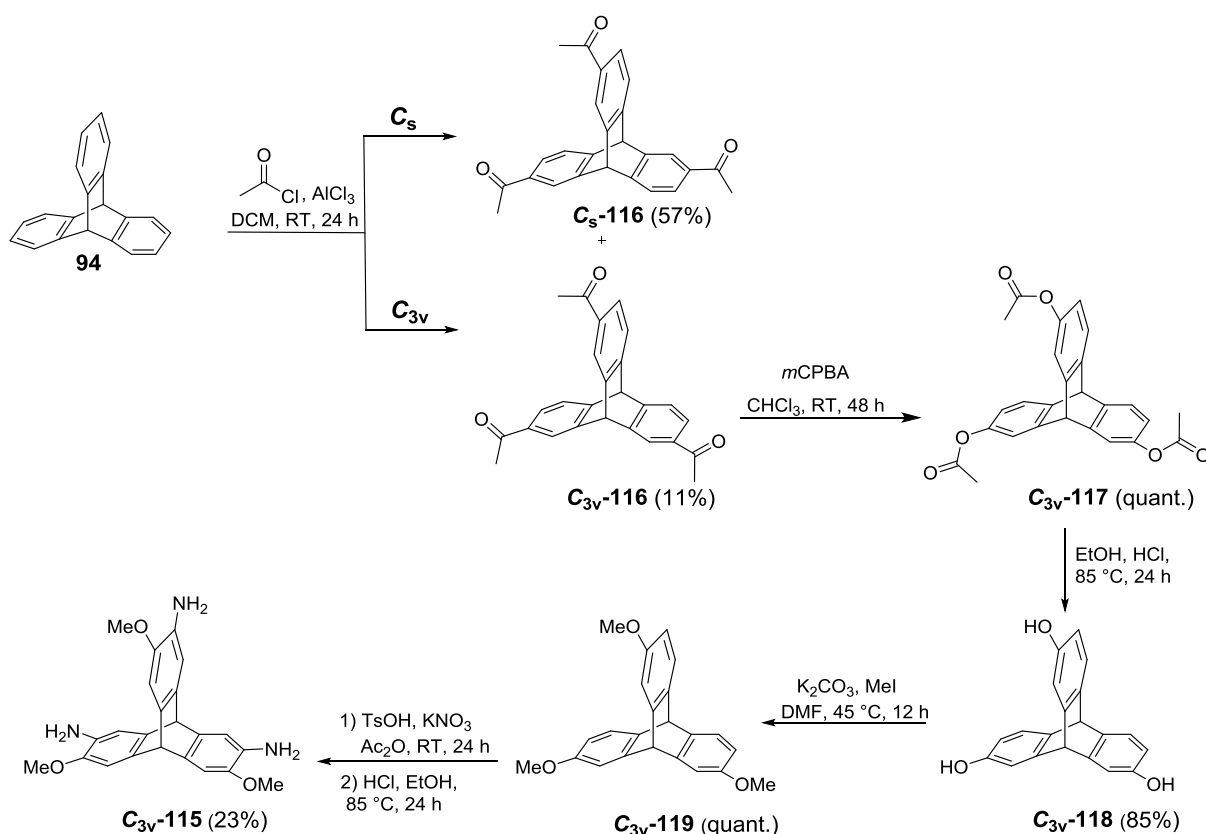
Die Herstellung des Tribromotriaminotriptycens erfolgte nach arbeitskreisinterner Vorschrift^[114] (Schema 15).



Schema 15: Synthese des C_{3v} -Tribromotriaminotriptycens **C_{3v}-114**.

Durch dreifache Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) ausgehend vom C_{3v} -symmetrischen Triacetamidotriptycens C_{3v} -**68** konnte das Triacetamidotribromotriptycens C_{3v} -**113** in quantitativer Ausbeute hergestellt werden, welches unter sauren Bedingungen zum Triaminotribromotriptycens C_{3v} -**114** mit einer Ausbeute von 53% umgesetzt wurde.

Die Synthesesequenz zur Herstellung des Trimethoxytriaminotriptycens C_{3v} -**115** ist in Schema 16 dargestellt. Zentrale Verbindung ist das Trihydroxytriptycens C_{3v} -**118**, welches über zwei Syntheserouten hergestellt werden kann. Literaturbekannt ist eine Synthese ausgehend vom Triaminotriptycens C_{3v} -**67**, wobei dieses durch Diazotierung und Phenolverkochung in das Trihydroxytriptycens C_{3v} -**118** transformiert wird.^[115] Dieser Reaktionsschritt führte im Arbeitskreis bereits zu Problemen, weshalb stattdessen die in Schema 16 dargestellte Syntheseroute eingeschlagen wurde.



Schema 16: Synthese des Triaminotrimethoxytriptycens C_{3v} -**115**.

Sie beginnt mit einer Friedel-Crafts-Acylierung am Triptycens **94**,^[84b] wobei das Triacetyltriptycens **116** laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Isomerengemisch C_{3v} -**116** und C_5 -**116** in einem statistischen Verhältnis von $C_5:C_{3v} = 3:1$ entstand. Das Isomerenverhältnis kann durch Integration der Brückenkopfsignale der beiden Isomere im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt werden. Während diese bei der C_5 -symmetrischen Verbindung C_5 -**116** bei $\delta = 6.07$ ppm und $\delta = 6.05$ ppm liegen, sind sie bei der C_{3v} -symmetrischen Verbindung C_{3v} -**116** bei

$\delta = 6.08$ ppm und $\delta = 6.03$ ppm zu sehen. Die Trennung der beiden Isomere erfolgt durch Säulenchromatographie, wobei diese in Ausbeuten von 57% für das C_s -symmetrische Isomer **C_s-116** und 11% für das C_{3v} -symmetrische Isomer **C_{3v}-116** isoliert wurden.^[84b] Das C_{3v} -Triacetyltryptycen **C_{3v}-116** wurde anschließend nach Literaturvorschrift^[84b] in einer Baeyer-Villiger-Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) zum Ester **C_{3v}-117** mit quantitativem Umsatz überführt. Die anschließende Spaltung des Esters **C_{3v}-117** erfolgte unter sauren Bedingungen, wobei das Trihydroxytryptycen **C_{3v}-118** nach säulenchromatischer Auftrennung auf SiO₂ mit einer Ausbeute von 85% isoliert werden konnte. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[115] Die Darstellung des Trihydroxytryptycens **C_{3v}-118** konnte dabei anhand des entstandenen Singulets bei $\delta = 8.02$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum, die der Hydroxylgruppe zugeordnet werden konnte sowie der *O-H*-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 3253$ cm⁻¹ im IR-Spektrum, verifiziert werden. Es folgt die Methylierung des Trihydroxytryptycens **C_{3v}-118** unter Verwendung von Methyljodid und Kaliumcarbonat in DMF, wobei das bisher literaturunbekannte Trimethoxytryptycen **C_{3v}-119** nach Ausfällen in Wasser und Trocknen unter vermindertem Druck mit quantitativer Ausbeute isoliert werden konnte. Als charakteristische Signale dienen die der Methoxygruppen, welche im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 3.73$ ppm erscheinen. Die fehlende *O-H*-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum ist ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Transformation. Zur Nitrierung des Trimethoxytryptycens **C_{3v}-119** wurde die Bedingung zur Nitrierung des Triacetamidotryptycens **C_{3v}-68** nach MacLachlan et al.^[84a] verwendet, bei der Kaliumnitrat in Kombination mit *p*-Toluolsulfonsäure als Nitrierungsreagenz eingesetzt wird (Schema 17). Es resultierte eine Mischung aus zweifach und dreifach nitriertem

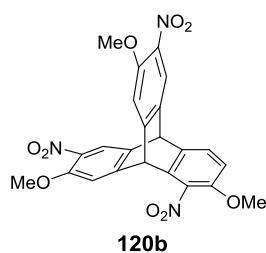


Abbildung 45: Nitrierung in *ortho*-Position zum Brückenkopf.

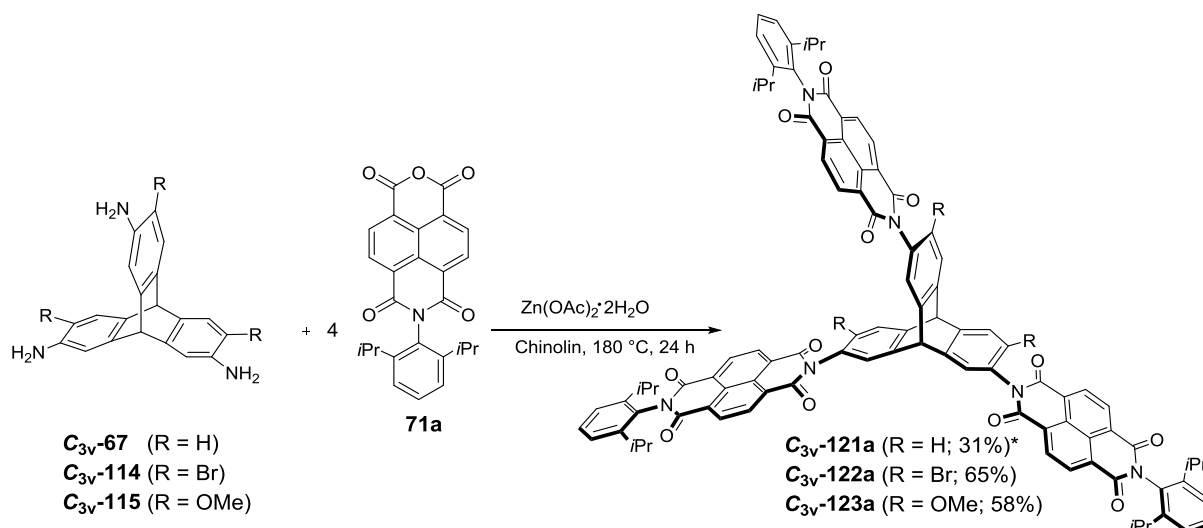
Trimethoxytryptycen. Durch Waschen mit Methanol konnte ein farbloser Feststoff herausgelöst werden, der laut den NMR-Spektren dem dreifach nitrierten Produkt **120b** zugeordnet werden konnte, wobei jedoch auch in *ortho*-Position zum Brückenkopf nitriert wurde (Abbildung 45). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Reaktionsprodukte wurde in dieser Stufe auf eine Auftrennung

verzichtet und die Mischung stattdessen mit Zinnchlorid Dihydrat zu den entsprechenden Aminen reduziert (Schema 17). Nach der Auftrennung des Reaktionsgemisches konnten drei Fraktionen erhalten werden, wobei das gewünschte Produkt **C_{3v}-116** mit einer Ausbeute von 23%, **115b** mit 4% und das zweifache Diaminotrimethoxytryptycen **115c** mit 18% isoliert werden konnten. Alle Verbindungen stellten sich als oxidationslabil heraus und zersetzten sich daher zum Teil

die Protonen H^c bzw. H^d bei $\delta = 6.76$ ppm bzw. $\delta = 6.89$ ppm drei weitere Signale bei $\delta = 7.16$ ppm, $\delta = 6.93$ ppm und $\delta = 6.42$ ppm. Mittels 2D-NMR-Spektroskopie wurden diese den Protonen H^e , H^f und H^g zugeordnet, wobei auch hier die Darstellung massenspektrometrisch (HR-DART⁺) mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von $m/z = 374.1625$ (berechnet: $m/z = 374.1630$) untermauert werden konnte.

3.2.2 Synthese der substituierten Triptycen-Tris(naphthalendiimide)

Die Synthese der substituierten Diimide **C_{3v}-121a**, **C_{3v}-122a** und **C_{3v}-123a** erfolgte durch dreifache Kondensation des Diisopropylphenyl-NMI **71a** am jeweiligen substituierten Triaminotriptycens **C_{3v}-67a**, **C_{3v}-114a** und **C_{3v}-115a** (Schema 18). Lediglich bei der Synthese des unsubstituierten Derivats **C_{3v}-121a** wurde in Vorversuchen festgestellt,^[92c] dass die Verwendung von Imidazol anstelle von Chinolin zu einem höheren Umsatz führt, weshalb zur Synthese von **C_{3v}-121a** Imidazol als Lösungsmittel verwendet wurde.



Schema 18: Dreifache Kondensation des Diisopropylphenyl-NMI **71a** an den Triptycenen **C_{3v}-120a**, **C_{3v}-121a** und **C_{3v}-122a**. *Imidazol, 180 °C, 180 min.

Nach säulenchromatischer Auftrennung und nachfolgender Größenausschlusschromatographie mit Chloroform konnten die jeweiligen Triptycen-Naphthalendiimide **C_{3v}-121a**, **C_{3v}-122a** und **C_{3v}-123a** in Ausbeuten zwischen 31-65% isoliert werden. Auswirkung hat die Elektronik der unterschiedlichen Substituenten – wie erwartet – auf die Verschiebung der beiden Singulets für die aromatischen Protonen sowie die Verschiebung der Signale der Brückenkopfatom am Triptycen in den ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 47). Die Nitrogruppe stellt im Vergleich zu den anderen Substituenten die elektronegativste Gruppe dar, weshalb hier beide Singulets der aromatischen Protonen im Vergleich zu den anderen Derivaten am weitesten tieffeldverschoben sind. Proton H^b , welches sich in *ortho*-Position zur

Naphthalendiimid-Einheit befindet, erscheint bei $\delta = 7.64$ ppm. Proton H^a ist dagegen in *ortho*-Position zur Nitrogruppe situiert und wird bei $\delta = 8.61$ ppm erhalten. Die Einführung der Bromsubstituenten führt im Vergleich dazu zu einer geringeren Tieffeldverschiebung der Protonen H^a und H^b . Beim Derivat **C_{3v}-122a** wird Proton H^a bei $\delta = 7.98$ ppm detektiert, Proton H^b hingegen bei $\delta = 7.43$ ppm. Ähnliches lässt sich auch bei den Signalen für die Brückenkopfprotonen beobachten. Beim nitrosubstituierten Derivat **C_{3v}-72a** liegen die beiden Singulets bei $\delta = 6.21$ und $\delta = 5.91$ ppm und beim bromosubstituierten Derivat **C_{3v}-122** hingegen bei $\delta = 5.49$ und $\delta = 5.70$ ppm.

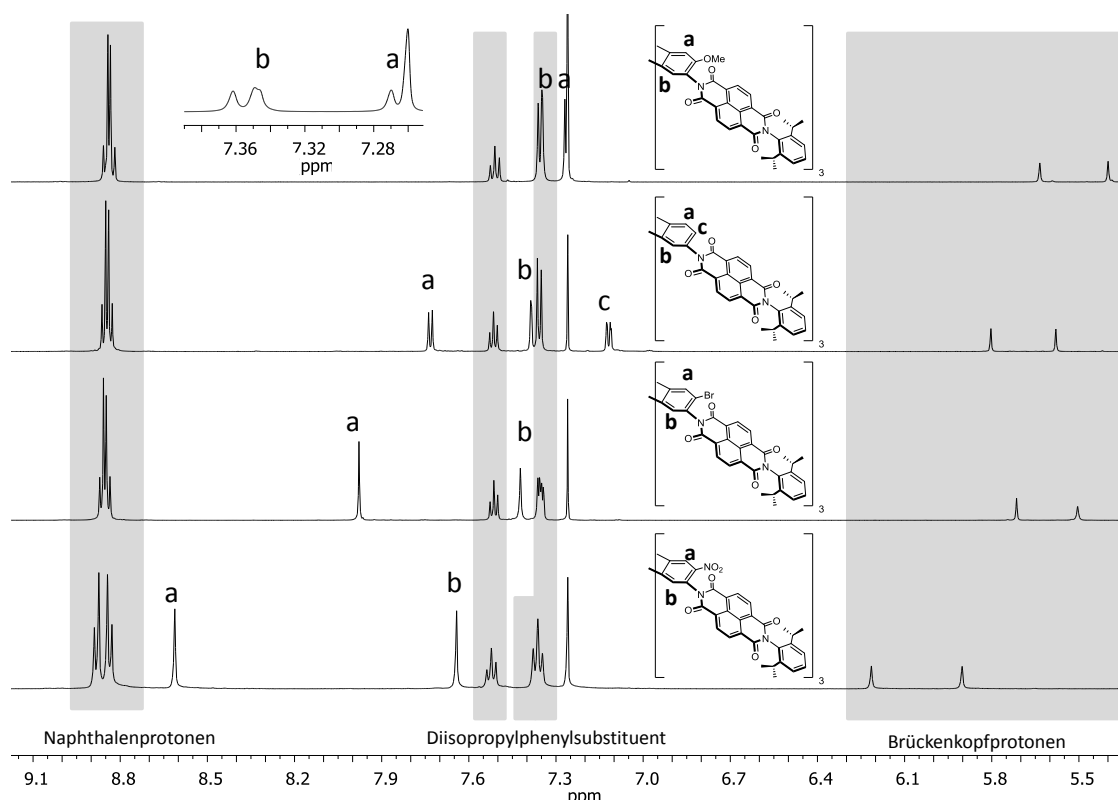


Abbildung 47: ¹H-NMR-Spektren von Diimid **C_{3v}-72a** (500 MHz), Diimid **C_{3v}-122a** (600 MHz), Diimid **C_{3v}-121a** (600 MHz) und Diimid **C_{3v}-123a** (500 MHz) jeweils in CDCl₃ gemessen.

Demgegenüber sind die beiden aromatischen Triptycensignale des methoxysubstituierten Derivates **C_{3v}-123** hochfeldverschoben. Proton H^a erscheint hier bei $\delta = 7.27$ ppm und Proton H^b bei $\delta = 7.34$ ppm. Die dazugehörigen Brückenkopfsignale werden bei $\delta = 5.64$ und 5.40 ppm erhalten. Das unsubstituierten Derivat **C_{3v}-121** weist neben den beiden Signalen bei $\delta = 7.39$ ppm (Proton H^b) und 7.73 ppm (Proton H^a) noch ein weiteres Signal für Proton H^c auf, welches bei $\delta = 7.12$ ppm erscheint. Die Brückenkopfsignale sind im Gegensatz zum methoxysubstituierten Derivat **C_{3v}-123** tieffeldverschoben und liegen bei $\delta = 5.58$ ppm und $\delta = 5.80$ ppm. Die unterschiedliche elektronische Natur der Substituenten und ihr Effekt auf

die intermolekulare Wechselwirkung in der Kristallstruktur soll im Folgenden diskutiert werden.

3.2.3 Kristallstrukturen der substituierten Triptycen-Naphthalendiimide

Das Diimid C_{3v} -72a kristallisiert in einem trigonalen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{3}$ mit jeweils zwei Molekülen der Verbindung sowie vier Lösungsmittelmolekülen in der Elementarzelle ($Z = 2$). Zwischen den drei Naphthalendiimid-Einheiten kann ein Winkel von 120° gemessen werden (Abbildung 48a).^[92c] Für die Ausbildung der Kristallstruktur und die daraus resultierende Porenstruktur sind zwei Typen kurzer Kontakte verantwortlich. Zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe des Diisopropylsubstituenten und der Carbonylgruppe herrschen dipolare Wechselwirkungen^[116] mit Abständen zwischen 2.4-2.6 Å (Abbildung 48b). Eine wichtige Rolle für die Ausbildung der Porenstruktur spielt auch die Nitrogruppe, die mit den Protonen der Naphthalendiimid-Einheit interagiert (Abstand 2.6 Å,^[116] Abbildung 48c).

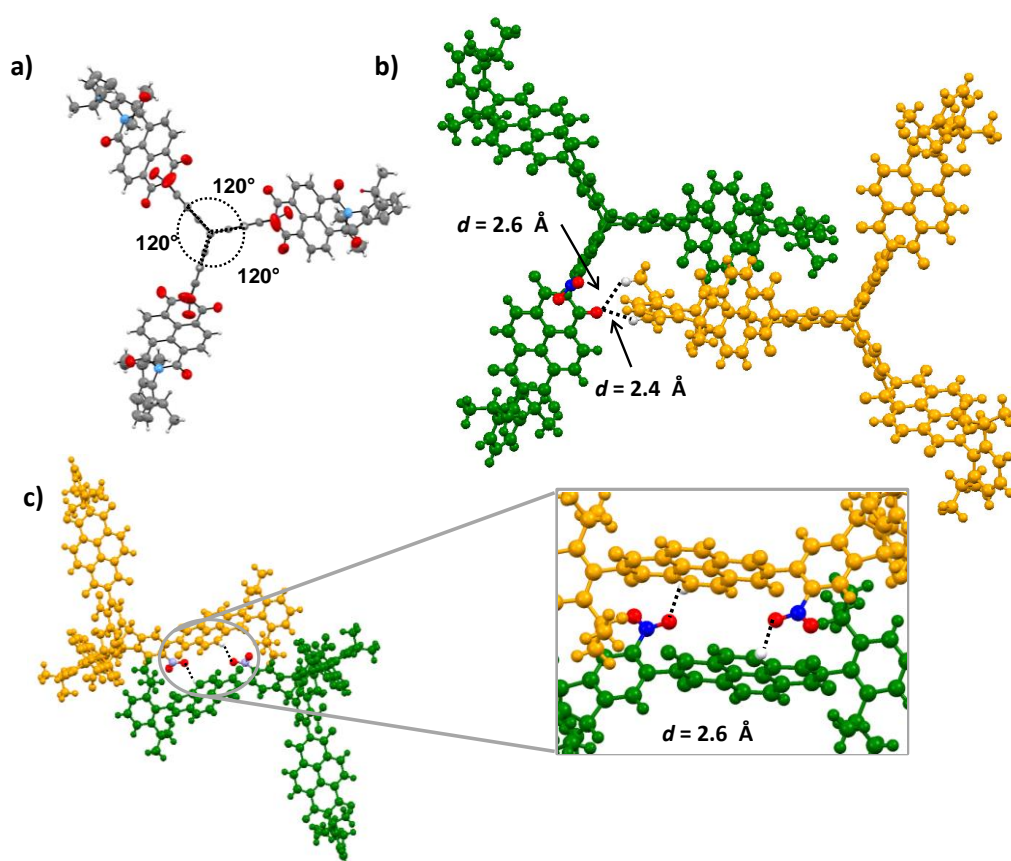


Abbildung 48: Einkristallstrukturanalyse des in Acetonitril kristallisierten Triptycentrisnaphthalendiimids C_{3v} -72a. a) ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide beschreiben 50%-ige Wahrscheinlichkeit. Sicht entlang der c-Achse, die durch die Brückenköpfe führt. b) Kugelstab-Darstellung, Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe und der Methylgruppe der Diisopropylphenylsubstituenten. c) Kugelstab-Darstellung, Wechselwirkung zwischen der Nitrogruppe des Triptycens und der CH-Gruppe der Naphthalendiimideinheit. Die einzelnen Moleküle sind in den Abbildungen 48b und c zur besseren Übersicht in gelb bzw. grün dargestellt. Rot: Sauerstoff, Blau: Stickstoff, Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff.

Eine weitere Lage der Porenstruktur stabilisiert sich durch die Ausbildung von Dispersionswechselwirkungen (CH- π -Wechselwirkung) zwischen der Methylgruppe des Diisopropylsubstituenten und der Naphthalendiimideinheit mit einem Abstand von 2.8-2.9 Å^[116] (Abbildung 49).

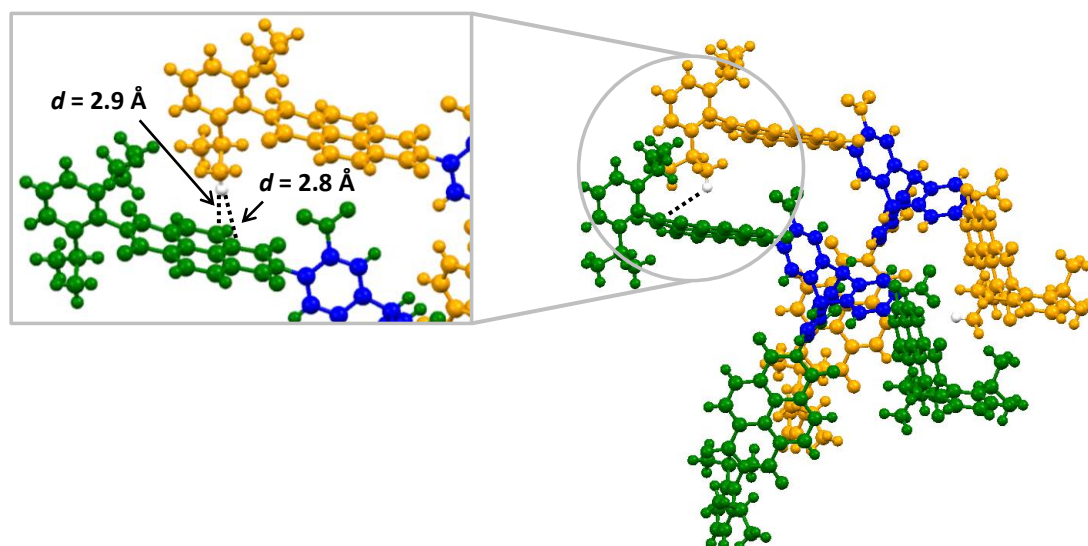


Abbildung 49: Dispersionswechselwirkung (CH- π -Wechselwirkung) zwischen Diisopropylphenylsubstituenten und der Naphthalendiimideinheit der Verbindung **C_{3v}-72a** in der Kugelstab-Darstellung. Zur besseren Übersicht ist der Triptycen-Grundkörper in blau eingefärbt und die Naphthalendiimideinheiten in gelb bzw. grün. Das an der Wechselwirkung beteiligte Wasserstoffatom ist weiß gekennzeichnet.

Im Gegensatz dazu kristallisiert die bromsubstituierte Verbindung **C_{3v}-122a** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Zentrale Rolle bei der Anordnung der Moleküle im Kristall spielt die Carbonylgruppe. Diese wechselwirkt sowohl mit den Wasserstoffatomen am Phenylring des Triptycens ($d = 2.6$ Å,^[116] Abbildung 50b) als auch mit den Wasserstoffatomen der Methylgruppe ($d = 2.4$ Å,^[116] Abbildung 50a). Außerdem interagiert sie mit dem Bromsubstituenten ($d = 2.9$ Å, Abbildung 50b), wobei der Winkel zwischen C-Brom und Carbonylsauerstoff mit 160° etwas kleiner als der für eine Halogenbrücke ist (180°).^[117] Ein Kontakt mit einem Abstand von $d = 2.8$ Å^[116] konnte darüber hinaus zwischen dem Bromsubstituenten und den Wasserstoffatomen der Methylgruppe ausgemacht werden (Abbildung 50c).

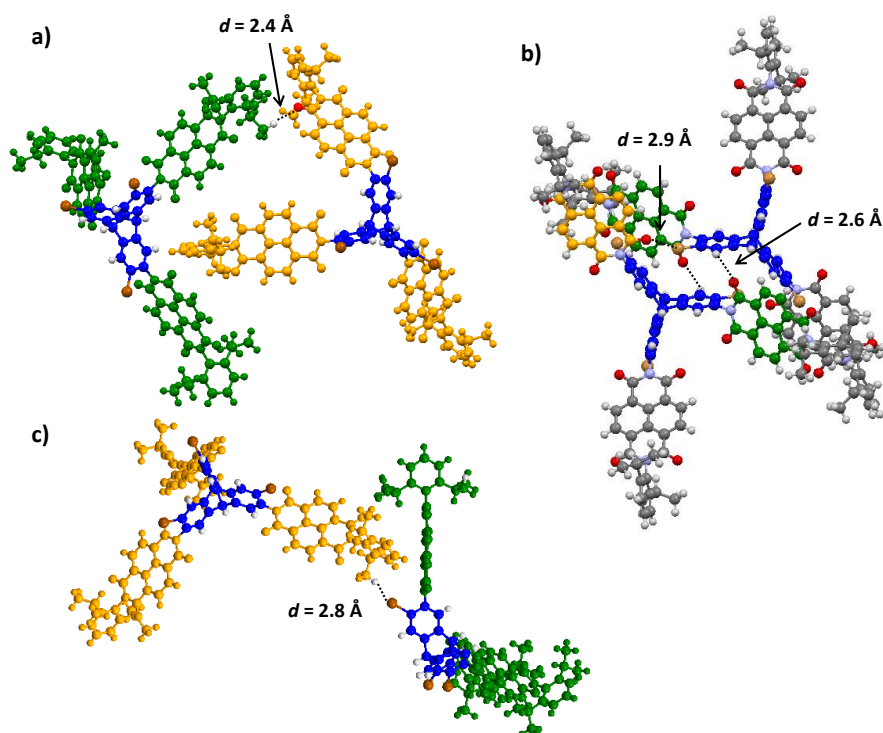


Abbildung 50: Kristallstruktur vom Tribromotriptycennaphthalendiimid C_{3v} -122a in der Kugel-Stab-Darstellung. Kristallisiert aus Acetonitril. a) CH-CO-Wechselwirkung mit einem Abstand von $d = 2.4 \text{ \AA}$, die Naphthalendiimideinheiten sind grün bzw. gelb, die an der Wechselwirkung beteiligten Atome sind rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff gefärbt b) CH-O-Wechselwirkung mit einem Abstand von $d = 2.6 \text{ \AA}$ sowie O-Br-Wechselwirkung mit einem Abstand $d = 2.6 \text{ \AA}$ mit an der Wechselwirkung beteiligten Naphthalendiimide in grün bzw. gelb, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, Weiß: Wasserstoff, grau: Kohlenstoff und c) H-Br-Wechselwirkung mit einem Abstand von $d = 2.8 \text{ \AA}$ mit den Naphthalendiimideinheiten in grün bzw. gelb. Zur besseren Übersicht ist der Triptycencern blau eingefärbt. Die Bromsubstituenten sind in gold markiert.

Aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen wird ein porenartiger Hohlraum mit einem Durchmesser von $d = 7.1 \text{ \AA}$ in der vertikalen und $d = 15.6 \text{ \AA}$ in der horizontalen Ausrichtung erhalten, der sich entlang der kristallographischen B-Achse öffnet (Abbildung 51).

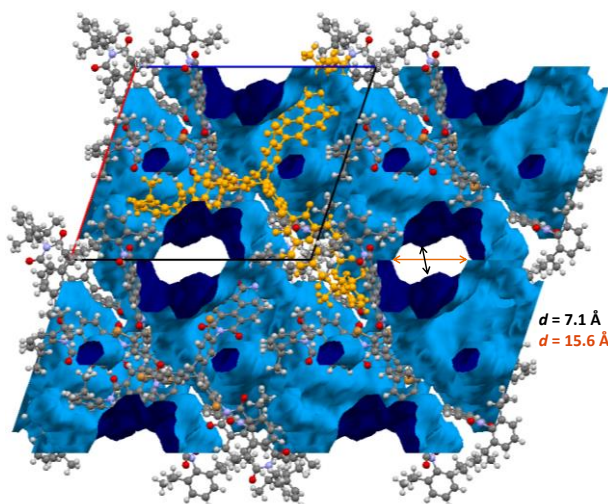


Abbildung 51: Packungsmotiv der Bromotriptycen-Naphthalendiimide C_{3v} -122a. Porenartiger Hohlraum entlang der kristallographischen B-Achse einer Matrix bestehend aus $1.8 \times 0.9 \times 1.7$ -Elementarzellen mit den gemessenen Durchmessern von $d = 7.1 \text{ \AA}$ und $d = 15.6 \text{ \AA}$. Ein Molekül ist zur Orientierung in gelb hervorgehoben. Rot: Sauerstoff, Blau: Sauerstoff, Weiß Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff.

Die starke Fehlordnung der Acetonitrilmoleküle im Kristall des unsubstituierten Diimids **C_{3v}-121a** ist verantwortlich für die schlechte Auflösung der resultierenden Kristallstruktur. Eine grobe Struktur konnte dennoch erhalten werden, aus der die Packung mit Bedacht interpretierbar ist. Wechselwirkungsabstände können jedoch nicht angegeben werden. Das Diimid **C_{3v}-121a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (*Z* = 4). Zur Ausbildung der Kristallstruktur konnten hauptsächlich kurze Kontakte zwischen der Carbonylgruppe und den Wasserstoffatomen^[116] am Naphthalendiimid ausgemacht werden (Abbildung 52). Daneben spielen Dispersionswechselwirkungen (*CH*- π -Kontakte)^[105] eine wichtige Rolle.

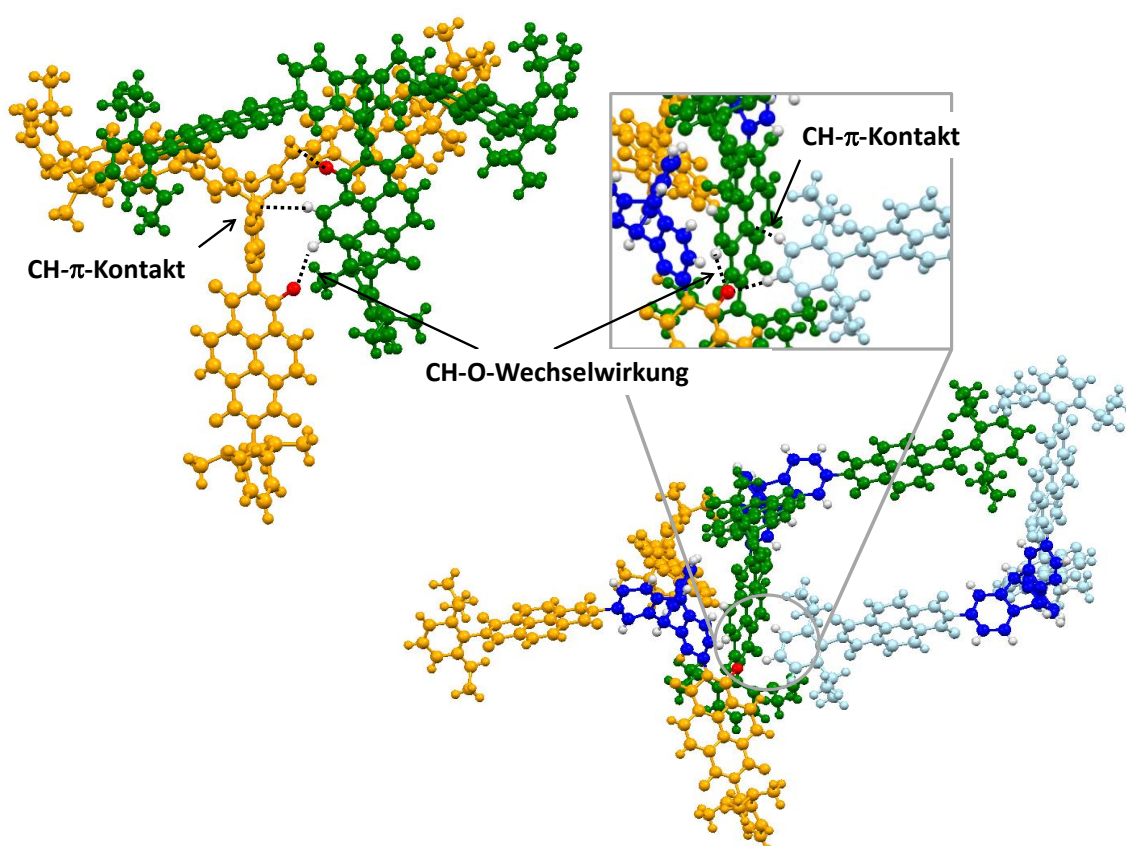


Abbildung 52: Kristallstruktur von Verbindung **C_{3v}-121a** in Acetonitril, ausgebildet hauptsächlich durch *CH*- π -Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen in der Kugel-Stab-Darstellung. Zur besseren Übersicht sind die Triptycengrundkörper blau, die Naphthalendiimideinheiten grün, gelb bzw. hellblau dargestellt. Die an der Wechselwirkung beteiligten Atome sind weiß: Wasserstoff bzw. rot: Sauerstoff.

Die Packung der Kristallstruktur des Diimids **C_{3v}-121a** weist in der kristallographischen *C*-Achse ebenfalls eine Porenstruktur mit einem Porendurchmesser von 11.3 Å bis 12.1 Å auf (Abbildung 53).

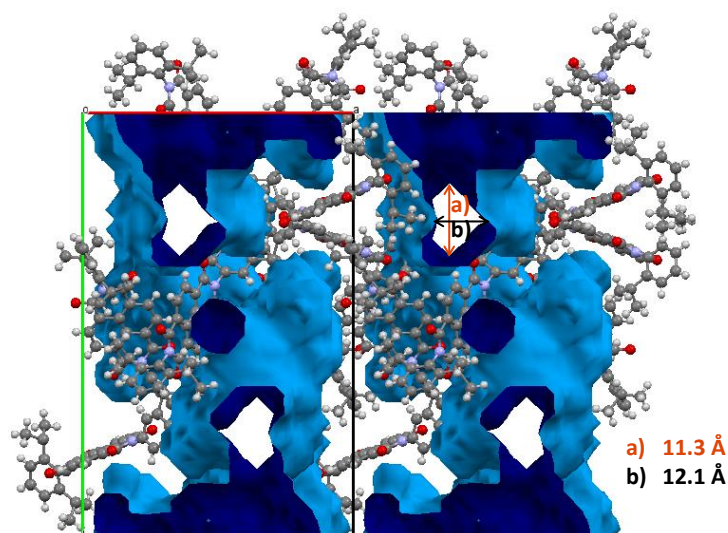


Abbildung 53: Kristallstrukturanalyse der Verbindung C_{3v} -121a aus Acetonitril in der Kugel-Stab-Darstellung mit Poren entlang der kristallographischen C-Achse einer Matrix bestehend aus $1.8 \times 0.9 \times 1.7$ Elementarzellen. Durchmesser der Pore: a) $d = 11.3 \text{ \AA}$ und b) $d = 12.1 \text{ \AA}$.

Durch das Lösen von C_{3v} -123a in einer Acetonitril/Chloroform-Mischung, anschließendem Erhitzen und langsamen Abkühlen innerhalb von drei Wochen konnten zwar Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden, allerdings war hier die Auflösung zu schlecht, um auswertbare Daten zu erhalten. Es konnte nur erkannt werden, dass diese Verbindung analog zum unsubstituierten Derivat C_{3v} -123a in einer monoklinen Raumgruppe kristallisiert und zwei Moleküle pro Elementarzelle enthalten sind.

Mithilfe des Programms „Crystal Explorer“,^[118] der Methode „Crystal Voids“ und einem Isowert von 0.0003 wurden die spezifischen Oberflächen der Kristallstrukturen theoretisch bestimmt. Diese variieren zwischen $SO_{\text{theo}} = 1784 \text{ m}^2/\text{g}$ (C_{3v} -72a), $SO_{\text{theo}} = 2237 \text{ m}^2/\text{g}$ (C_{3v} -121a) und $SO_{\text{theo}} = 4190 \text{ m}^2/\text{g}$ für C_{3v} -122a. Die hier auftretende Porosität wird als extrinsisch bezeichnet, wobei im Gegensatz zu intrinsischer Porenbildung (z.B. bei Calixarenen oder organischen Käfigen)^[119] ein Hohlraum erst durch intermolekulare Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrücken erreicht wird. In der Literatur konnten bzgl. extrinsischer Porosität BET-Oberflächen von $SO_{\text{BET}} = 2796 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[120] und $SO_{\text{BET}} = 3425 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[121] gemessen werden. Die theoretisch ermittelten spezifischen Oberflächen der Verbindungen C_{3v} -72a und C_{3v} -121a liegen damit geringfügig bis deutlich unter den experimentell ermittelten BET-Oberflächen aus der Literatur.^[120-121] Die theoretisch berechnete spezifische Oberfläche der Verbindung C_{3v} -122a ist mit $SO_{\text{theo}} = 4190 \text{ m}^2/\text{g}$ jedoch deutlich höher.

Eine Zusammenfassung der Kristallstrukturen der Triptycyl-Trisnaphthalendiimide C_{3v} -72a, C_{3v} -121a und C_{3v} -122a ist in Abbildung 54 dargestellt, wobei alle drei Verbindungen Poren aufweisen. Die Porendurchmesser liegen dabei mit $d = 16.0$ - 18.9 Å (C_{3v} -72a), $d = 7.1$ - 15.6 Å (C_{3v} -122a) und $d = 11.3$ - 12.1 Å (C_{3v} -121a) in ähnlichen Größenordnungen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Ausbildung der jeweiligen Poren unabhängig von der Elektronik des eingeführten Substituenten ist. Auch sterische Effekte konnten durch die Kristallstruktur von C_{3v} -121a ausgeschlossen werden.

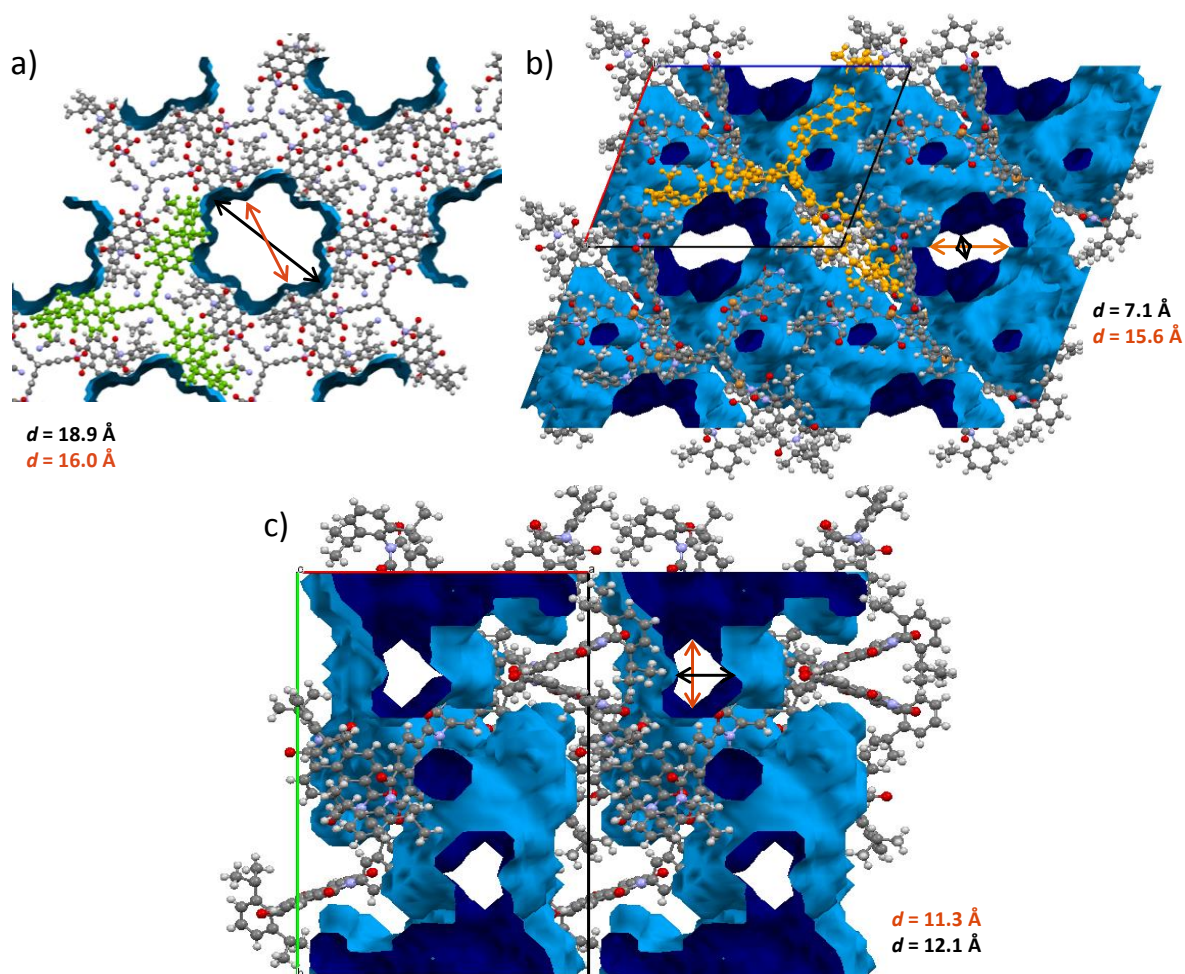
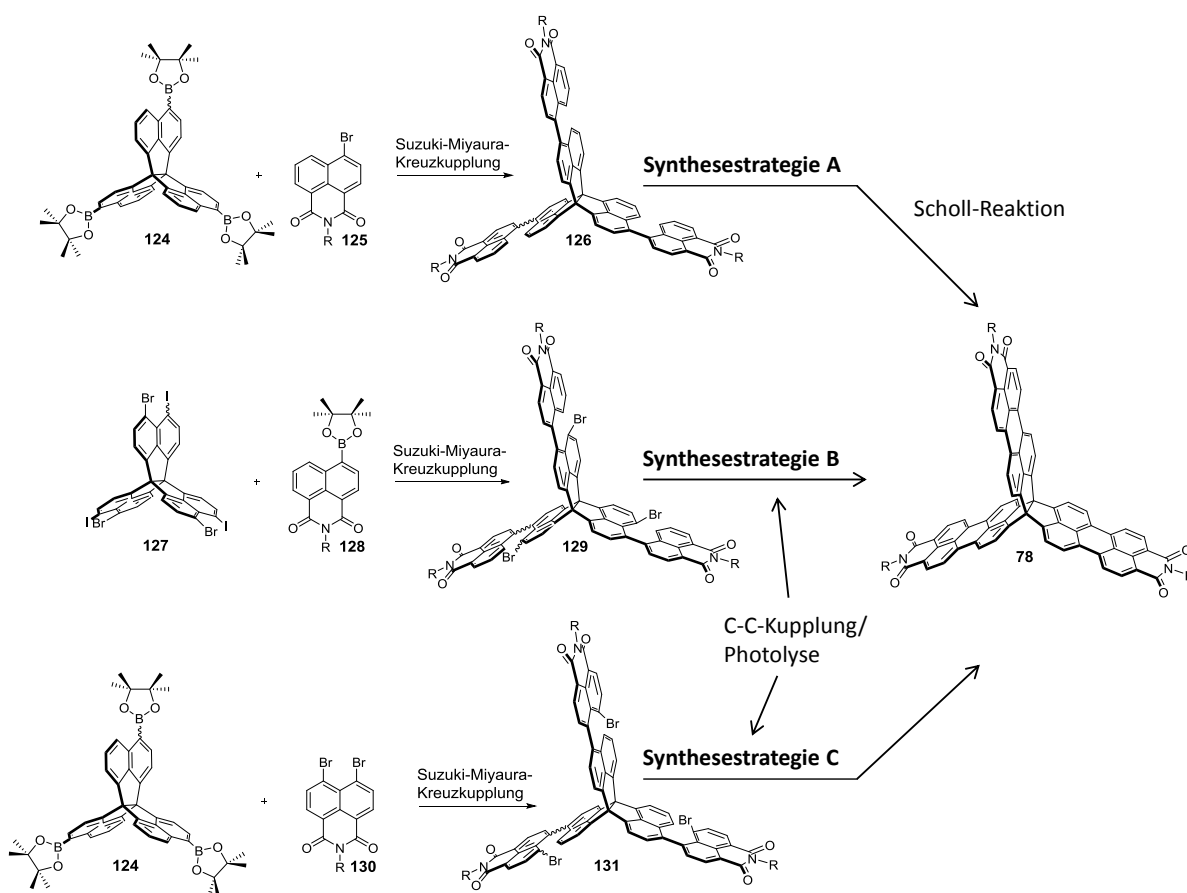


Abbildung 54: Kristallstrukturen von a) C_{3v} -72a: Porenstruktur einer Matrix aus $1.7 \times 1.7 \times 2$ -Elementarzellen. Ansicht entlang der kristallographischen c-Achse. Durchmesser: 1) 16.0 Å, 2) 18.9 Å. b) C_{3v} -122a: Porenstruktur einer Matrix aus $2 \times 2 \times 2$ -Elementarzellen mit einem Durchmesser von 1) 7.5 Å und 2) 46.1 Å. Ansicht entlang der kristallographischen B-Achse. c) C_{3v} -121a, Matrix aus $2 \times 2 \times 2$ -Elementarzellen. Ansicht entlang der kristallographischen A-Achse. Blau: Stickstoff, Rot: Sauerstoff, Grau: Kohlenstoff, Weiß: Wasserstoff.

3.3 Propellanbasierte dreidimensionale Perylenimide

In der Literatur fanden bisher hauptsächlich Perylendiimide als Akzeptoren in der organischen Photovoltaik Verwendung, welche durch eine Einfachbindung an einen Grundkörper geknüpft sind.^[122] Hieraus resultieren relativ flexible Akzeptorsysteme, die sich in Richtung des Donors ausrichten können. Hingegen wurden rigide Systeme und ihre Anwendung in der organischen Photovoltaik wenig untersucht. In diesem Kapitel wird die Synthese von rigiden Perylenimiden, die an einen Propellan-Grundkörper geknüpft sind, diskutiert. Zur Darstellung wurden drei Synthesewege getestet (Schema 19).



Schema 19: Synthesestrategien zur Herstellung propellanbasierter ausgedehnter π -Systeme.

In der ersten Synthesestrategie soll durch eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen dem dreifachen Boronsäureester **124** und dem Bromnaphthalenmonoimid **125** die Vorläuferverbindung **126** hergestellt werden. Unter Verwendung von Aluminiumchlorid (Scholl-Reaktion)^[123] wird die anschließende Planarisierung zur Zielverbindung **78** realisiert. In den beiden anderen Synthesestrategien (B und C) soll letzteres mithilfe von C-C-Kupplung oder Photolyse erzielt werden, wobei allerdings ein zweites Halogenid in α -Position des Naphthalens benötigt wird. In Synthesestrategie B geschieht dies durch die Einführung eines

Iodsubstituenten neben dem Bromid am Propellangerüst und bei der Route C wird das Dibromnaphthalenmonoimid **130** verwendet.

Zur Realisierung der Synthesestrategie A wurde die Vorstufe **126** mittels Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung aus einem Boronsäureester und einem Arylbromid synthetisiert. Elektronisch begünstigt ist die Kreuzkupplung zwischen dem Propellanboronsäureester **124** und dem elektronenarmen Bromnaphthalenmonoimid **125c**, da dies die nukleophile Transmetallierung erleichtert.^[124]

Die Herstellung des Propellan-Grundgerüsts erfolgt in einer vierstufigen Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen Naphthalenbromid **132** (Schema 20). Entsprechend der Literaturvorschrift nach Kubo et al.^[125] wird dieses mit dem Acenaphthochinon **133** in einer Grignard-Reaktion in das Diol **134** mit einer Ausbeute von 66% transformiert. Dabei erwies sich die Zugabe von Lithiumchlorid für die Bildung der Organomagnesiumspezies als essentiell, da der Br/Li-Austausch wesentlich schneller als der Br/Mg-Austausch ist und so zu einer Beschleunigung der heterogenen Magnesiuminsertion führt.^[126] Da hier drei Isomere (*RR*, *SS*, beide *meso*-Formen *RS*, *SR*) zu erwarten sind, die ein komplexes NMR-Spektrum ergeben, wurde die Bildung der Substanz per UPLC-MS verfolgt. Das Signal bei $t_R = 4.03$ min mit $m/z = 477.231$ $[M+K]^+$ konnte dem Diol **134** zugeordnet werden (Abbildung 55).

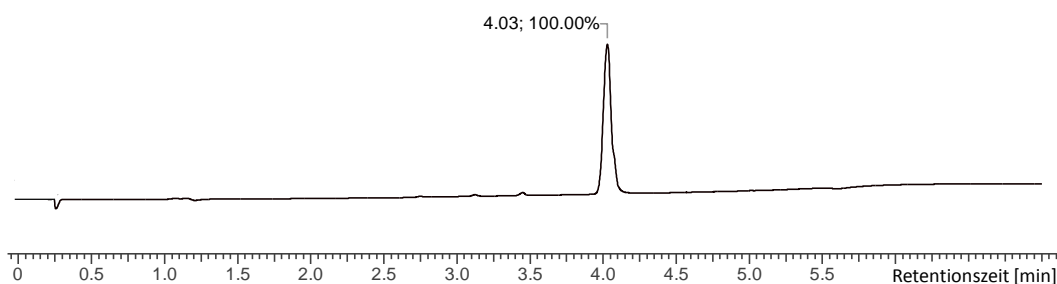
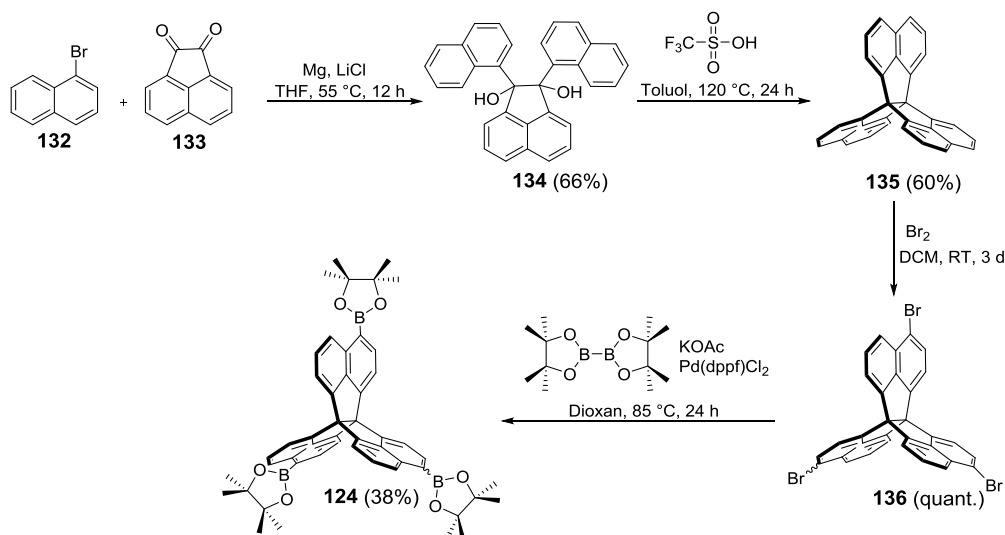


Abbildung 55: UPLC-UV-Chromatogramm von Diol **134** in MeCN (BEH C-18, MeCN: H₂O/ 10-100, APCI⁺).

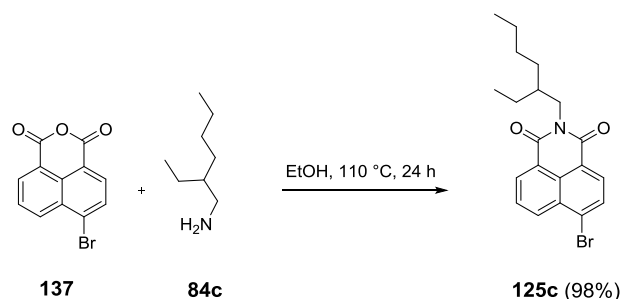
Durch zweifache H₂O-Eliminierung unter Zugabe von Trifluormethansulfonsäure erfolgt die Zyklisierung zum Propellan **135** mit einer Ausbeute von 60% (Lit.: 57%),^[125] wobei sich das resultierende ¹H-NMR-Spektrum aufgrund der Eliminierung der chiralen Zentren nun deutlich vereinfacht. Es werden drei Dubletts bei $\delta = 8.02$, 7.60 und 7.53 ppm mit jeweils einem Integral von sechs im ¹H-NMR-Spektrum erhalten, das in Übereinstimmung mit dem Spektrum aus der Literaturquelle steht.^[125] Das Propellan **135** wird in einer verdünnten Brom/DCM-Lösung dreifach bromiert und das Tribrompropellan **136** als Isomerenmischung mit quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 20).



Scheme 20: Synthese des Propellanboronsäureesters **124**.

In einer Miyaura-Borylierung wurde das Tribrompropellan **136** zum dreifachen Boronsäureester **124** mit einer Ausbeute von 38% umgesetzt. Das Singulett bei $\delta = 1.34$ ppm mit einem Integral von 36 im Vergleich zu den anderen aromatischen Protonen kann den Methylgruppen der Boronsäureestergruppe zugeordnet werden und so als diagnostisches Signal für die Bildung von Verbindung **124** dienen. Alle weiteren aromatischen Signale sind im Vergleich zum eingesetzten Edukt verschoben und ihre Integralverhältnisse stimmen mit der zu erwartenden Protonenanzahl überein. Unterstützt wurde der Strukturvorschlag auch mittels Massenspektrometrie (HR-MALDI⁺), wobei das gemessene Masse- zu Ladungsverhältnis von $m/z = 780.405$ [M]⁺ mit dem theoretisch berechneten ($m/z = 780.397$ [M]⁺) übereinstimmt.

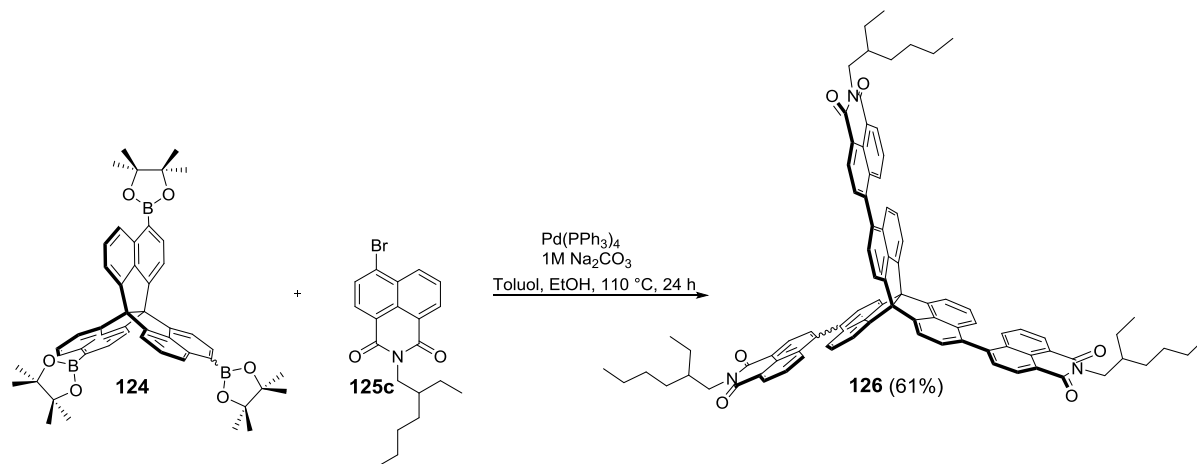
Die Kondensation des Ethylhexylamins **84c** am kommerziell erhältlichen Bromnaphthalenanhydrid **137** erfolgt nach Literaturvorschrift und lieferte **125c** in einer Ausbeute von 98% (Schema 21).^[127]



Scheme 21: Kondensation des Ethylhexylamins **84c** am Bromnaphthalenanhydrid **137**.

Die Bedingungen zur nachfolgenden Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen dem Propellan-Boronsäureester **124** und dem ethylhexylsubstituierten Bromnaphthalenmonoimid

125c wurden von Literaturquellen^[125, 128] adaptiert, wobei Pd(PPh₃)₄ als Katalysator und Na₂CO₃ als Base verwendet wurde (Schema 22). Die Isolation des isomeren Propellantrisnaphthalenmonoimid **126** erfolgte mittels Säulen- und Größenausschlusschromatographie mit einer Ausbeute von 61%.



Schema 22: Suzuki-Kupplung zwischen dem Propellantriboronsäureester **124** und dem ethylhexylsubstituierten Bromnaphthalenimid **125c**.

Da es sich um eine Isomerenmischung handelt, wurde ein komplexes ¹H-NMR-Spektrum erhalten (Abbildung 56), wobei die Signale der Methylengruppe *H^k* am Imid-*N* als diagnostisches Signal gesehen werden können. Aufgrund der stark elektronenziehenden Imidgruppe erscheint *H^k* bei $\delta = 4.45 - 4.50$ ppm und ist damit im Vergleich zum Bromnaphthalenmonoimid **125c** ($\delta = 4.18 - 4.05$ ppm) deutlich tieffeldverschoben. Im Verhältnis dazu können die Integrale aller anderen aromatischen Signale gesetzt werden, die mit der zu erwartenden Anzahl (30) übereinstimmen. Aufgrund der elektronenziehenden Imidgruppe sind die beiden Signale der aromatischen Protonen *H^a* und *H^c* am weitesten tieffeldverschoben und erscheinen bei $\delta = 8.69 - 8.68$ ppm (Proton *H^a*) und $\delta = 8.62 - 8.60$ ppm (*H^c*) mit jeweils einem Integral von drei. Die Zuordnung konnte anhand der Wechselwirkung dieser Signale zum Carbonylkohlenstoff im ¹H, ¹³C-HMBC-NMR-Spektrum ausgemacht werden (Abbildung 57). Auffällig ist auch das Signal zwischen $\delta = 79.5 - 80.4$ ppm, die den quartären C-Atomen am Propellan-Kern zugeordnet werden konnten. Diese wechselwirken über eine ³*J*-Kopplung mit den Protonen *H^d* und *Hⁱ*. Eine schwache Wechselwirkung lässt sich außerdem zwischen dem quartären C-Atom und den Signalen bei $\delta = 7.70 - 7.62$ ppm und $\delta = 7.58 - 7.49$ ppm beobachten, die aufgrund einer ⁴*J*-Kopplung zustande kommt und damit den Protonen *H^c* und *H^{fi}* zugeordnet werden können.

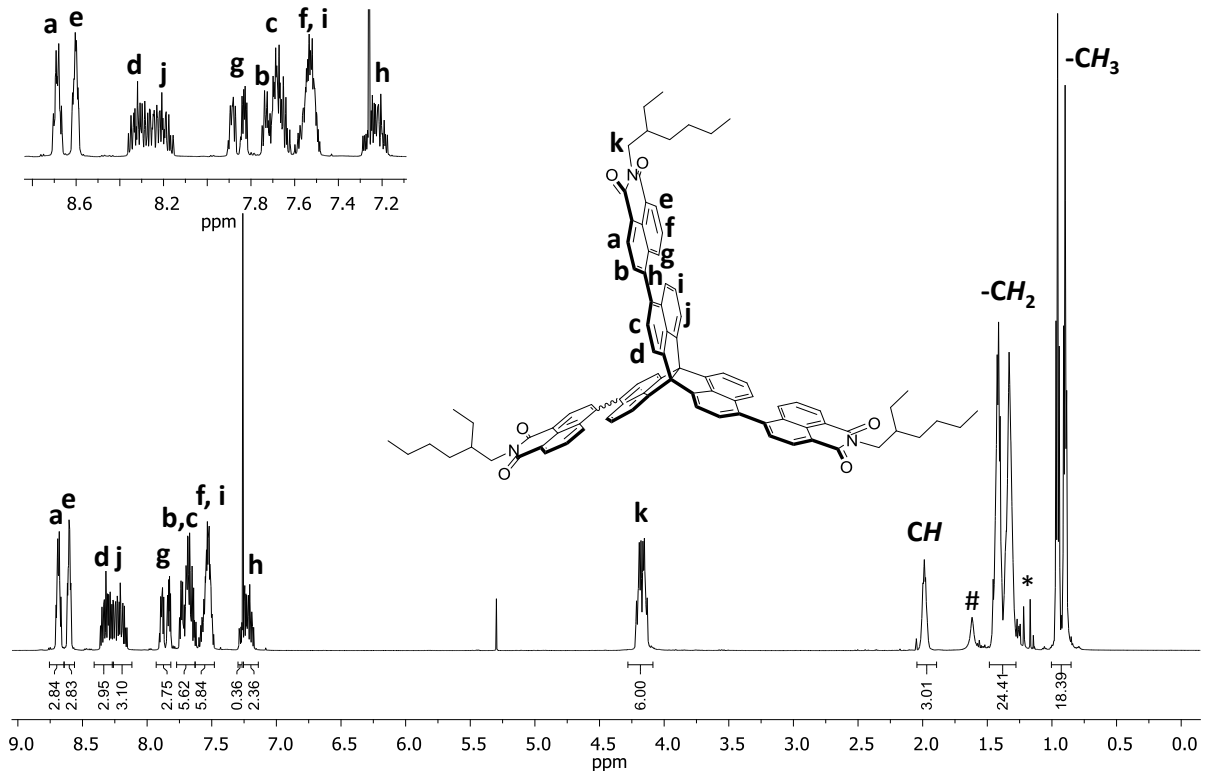


Abbildung 56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Vorläuferverbindung **126** in CDCl_3 (600 MHz). # H_2O , * Petrolether.

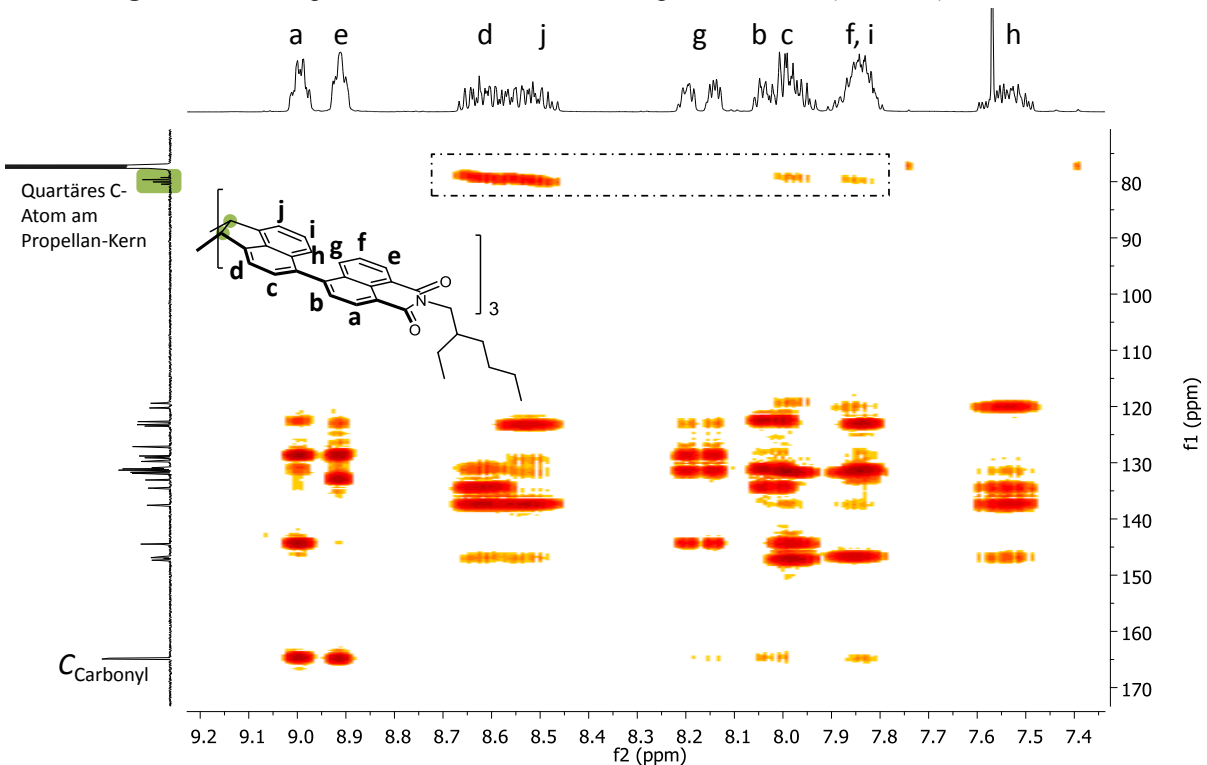


Abbildung 57: $^1\text{H},^{13}\text{C-HMBC-NMR}$ -Spektrum der Vorläuferverbindung **126** in CDCl_3 (600 MHz, 150 MHz).

Unter Berücksichtigung des $^1\text{H},^1\text{H-COSY}$ -Spektrums (Abbildung 58) wurden die *ortho*-ständigen Protonen von H^a und H^c (H^b und H^f) ausgemacht, die zwischen $\delta = 7.75 - 7.71$ ppm bzw. $\delta = 7.51 - 7.49$ ppm erscheinen. Die Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

erfolgte unter Verwendung des ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrums und jede weitere Zuordnung der Signale wurde mittels ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektroskopie realisiert. Proton H^i wechselwirkt sowohl mit Proton H^j als auch mit Proton H^h , H^c hingegen nur mit Proton H^d . Das Signal für das Kohlenstoff-Atom- C^j liegt bei $\delta = 120.2$ ppm und wechselwirkt mit dem ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 7.29 - 7.18$ ppm, welches somit Proton H^h zugeordnet werden konnte. Durch Wechselwirkung der Signale von Proton $H^{f/i}$ mit denen zwischen $\delta = 7.91 - 7.82$ ppm sowie $\delta = 7.29 - 7.18$ ppm (H^h) konnte Proton H^g ($\delta = 7.91 - 7.82$ ppm) zugewiesen werden.

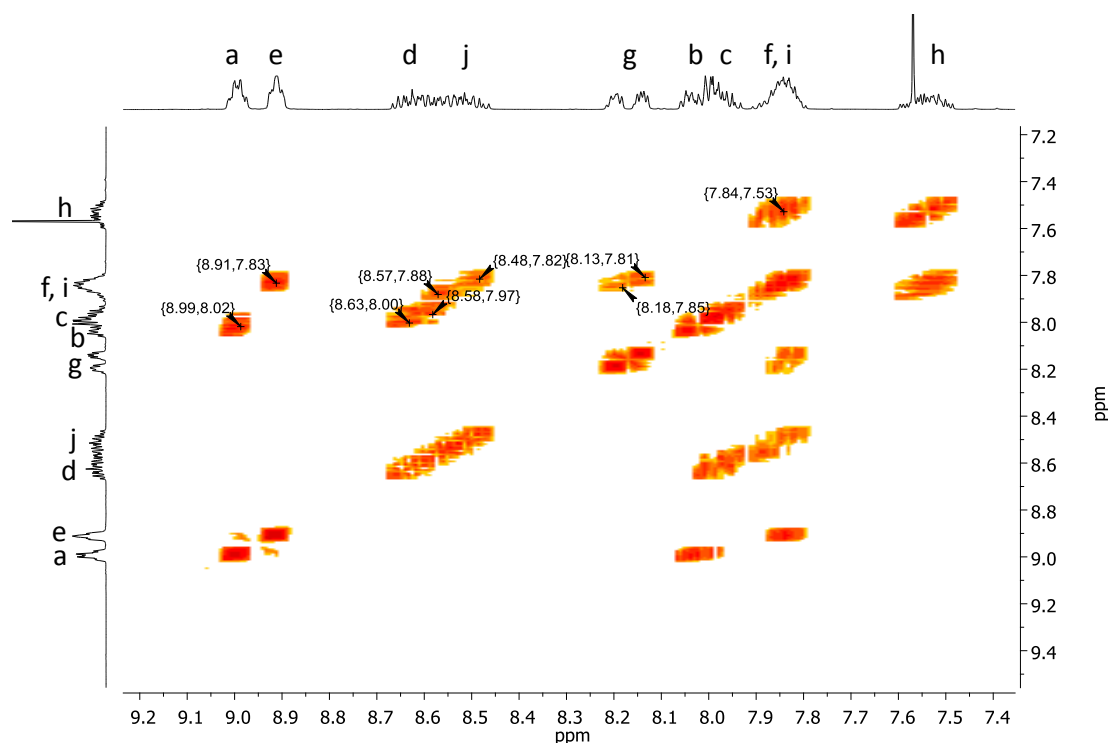


Abbildung 58: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum der Vorläuferverbindung **126** in CDCl_3 (600 MHz).

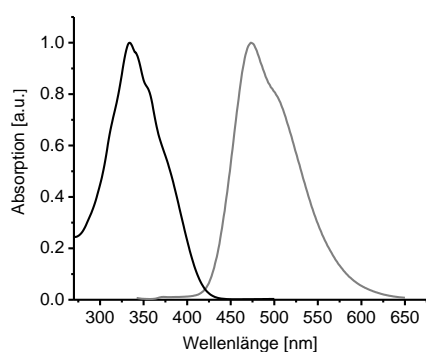
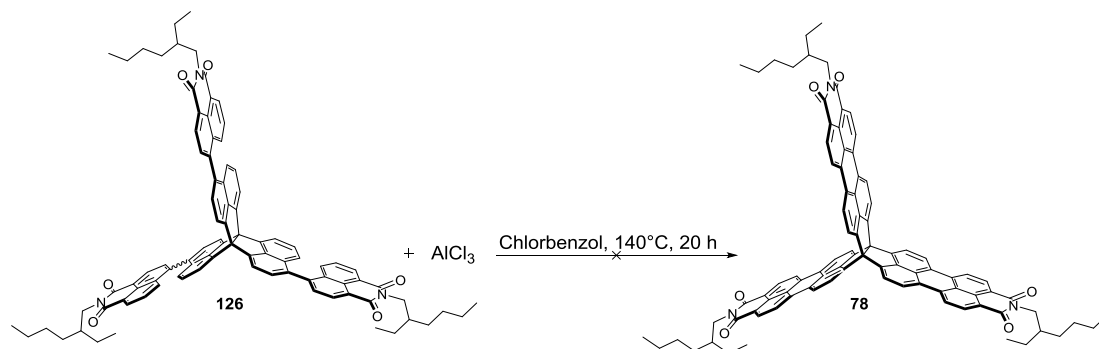


Abbildung 59: UV-/Vis- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 342$ nm) des Imids **126** in Dichlormethan ($c = 11.3 \mu\text{mol/L}$).

Die Herstellung der Vorläuferverbindung **126** wurde weiterhin mittels hochauflösender Massenspektroskopie (HR-MALDI) mit einem Masse- zu Ladungsverhältnis von $m/z = 1323.623$ für $[\text{M}]^-$ (berechnet: $m/z = 1323.613$ für $[\text{M}]^-$) bestätigt. Darüber hinaus wurden die optischen Eigenschaften des Imids **126** mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In DCM wird eine blassgelbe Lösung erhalten, die ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}} = 332$ nm aufweist und bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 342$ nm orange

fluoresziert ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 473$ nm, Abbildung 59).

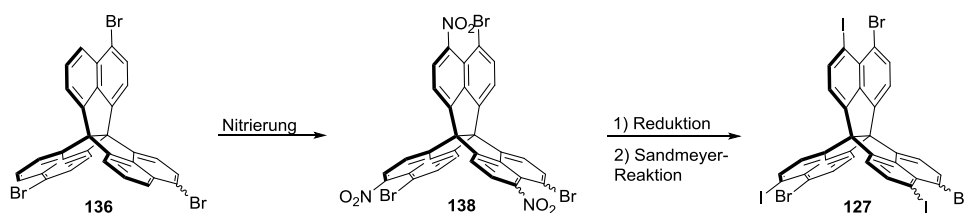
Zur Zyklisierung des Imids **126** wurden die Bedingungen von Segura et al. verwendet.^[123a] Diese untersuchten den Ringschluss an Acenaphthennaphthalimiden, die einen Flügel des Imids **126** repräsentieren, und fanden heraus, dass dies durch die Verwendung von Aluminiumchlorid erreicht werden kann. Die Bedingungen wurden an der Vorläuferverbindung **126** getestet, wobei diese zu einer Suspension aus überstöchiometrisch eingesetztem Aluminiumchlorid in getrocknetem Chlorbenzol zugetropft und über Nacht bei 140 °C gerührt wurde (Schema 23).



Schema 23: Zyklisierung der Ethylhexyl-Vorläuferverbindung **126** mit Aluminiumchlorid.

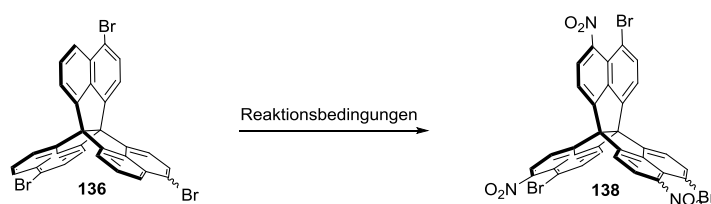
Nach säulenchromatischer Auftrennung des Reaktionsgemisches auf Kieselgel mit DCM, später DCM/EE (*V/V* 1:3) als Eluent und anschließender massenspektrometrischer Analyse (HR-MALDI) konnte eine Produktmischung aus hauptsächlich einfach (erhalten: $m/z = 1321.621$, berechnet: $m/z = 1321.5969$), aber auch zweifach zyklisiertem Produkt mit geringerer Signalintensität detektiert werden. Allerdings führten weder die Erhöhung der Äquivalente an Aluminiumchlorid noch eine Verlängerung der Reaktionszeit zu einer Verbesserung, weshalb diese Synthesestrategie nicht weiter verfolgt wurde.

In der zweiten Syntheseroute wurde ein weiteres Halogenid in α -Position am Propellan mittels Sandmeyerreaktion eingeführt (Schema 24). Diese Modifizierungen am Propellan sind bisher noch literaturunbekannt. Daher mussten zunächst geeignete Bedingungen zur dreifachen Nitrierung des Tribrompropellans **136** gefunden werden. Dieses wird reduziert und in einer Sandmeyerreaktion diazotiert und anschließend mit Jod versetzt, um das Tribromtriiodpropellan **127** zu erhalten.



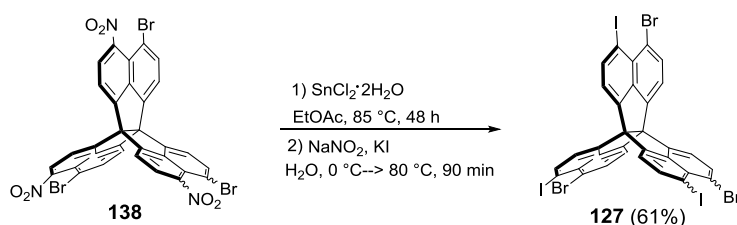
Schema 24: Syntheseweg zur Herstellung des isomeren Tribromtriiodpropellans **127**.

Zur Nitrierung des Tribrompropellans **136** wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet (Schema 25). Während unter Verwendung von Kaliumnitrat und *p*-Toluolsulfonsäure als Nitrierungsreagenz lediglich das Edukt zurück gewonnen werden konnte, führte der Einsatz von 82 Äquivalenten rauchender Salpetersäure zu einer Produktmischung aus einfach und zweifach nitriertem Propellan. Erst durch das Rühren in einer 2:1-Mischung (*V/V*) aus Eisessig und rauchender Salpetersäure konnte das gewünschte Produkt **138** erhalten werden, wobei dieses nach säulenchromatographischer Auftrennung in einer Ausbeute von 49% isoliert wurde.



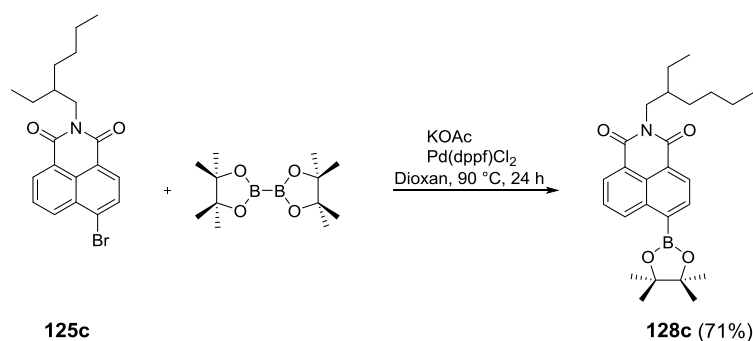
Schema 25: Nitrierung des Tribromopropellan **136**, a) KNO_3 (4 eq), *p*-TsOH, Ac_2O , RT, 48 h (0% Ausbeute); b) HNO_3 (rauchend, 82 eq), AcOH, RT, 2 h (0% Ausbeute); c) HNO_3 (rauchend, 244 eq), AcOH, RT, 2 h, Ausbeute: 49%.

Zur nachfolgenden Reduktion wurde das nitrierte Produkt **138** unter Verwendung von Zinn(II)chlorid-Dihydrat als Reduktionsmittel in Ethylacetat bei 85 °C umgesetzt. Nach Entfernen des Reduktionsmittels durch Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde die Verbindung direkt weiter umgesetzt. Durch Diazotierung der reduzierten Spezies und nachfolgender Jodierung konnte nach wässriger Aufarbeitung das Tribromtriiodpropellan **127** mit einer Ausbeute von 61% isoliert werden (Schema 26). Aufgrund der schlechten Löslichkeit war keine weitere Auftrennung des Reaktionsgemisches möglich. Trotzdem wurde die nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kupplung an dem Grundkörper **127** getestet (Schema 28).



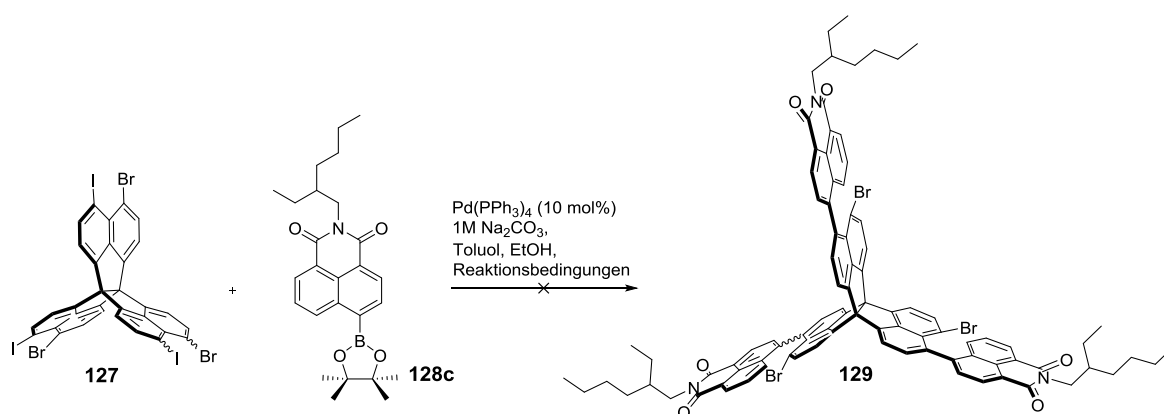
Schema 26: Synthese des isomeren Tribromtriiodpropellans **127**.

Der hierzu notwendige Ethylhexylnaphthalenboronsäureester **128c** wurde nach Literaturvorschrift^[129] in einer Miyaura-Borylierung aus dem Ethylhexylbromnaphthalenimid **125c** und Bis(pinakolato)diboran in einer Ausbeute von 71% hergestellt (Schema 27).



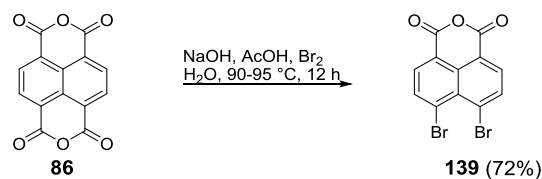
Schema 27: Miyaura-Borylierung am ethylhexylsubstituierte Bromnaphthalenimid **125c**.

Zur nachfolgenden Suzuki-Miyaura-Kupplung zwischen dem hergestellten Tribromtriiodpropellan **127** und dem Boronsäureester **128c** wurden sowohl die Äquivalente an Boronsäureester (3.1 eq und 4.1 eq) als auch die Temperatur (90 °C und 100 °C) variiert (Schema 28), wobei mittels massenspektrometrischer Analyse (HR-MALDI) eine Mischung aus zweifach, dreifach und vierfach gekuppeltem Produkt detektiert wurde, die nicht aufgetrennt werden konnte. Das Bromid war außerdem partiell abgespalten.



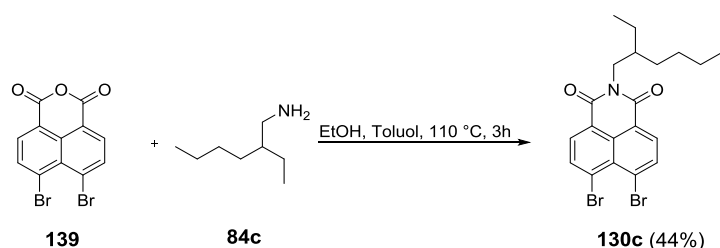
Schema 28: Suzuki-Miyaura-Kupplung zwischen dem Tribromtriiodpropellan **127** und dem Ethylhexylboronsäureester **128c**. a) **128c** (3.1 eq), 100 °C, 24 h; b) **128c** (4.1 eq), 90 °C, 24 h.

In der dritten Syntheseroute wurde dagegen ein zweites Halogenid am Naphthalenanhydrid eingeführt. Zur Synthese des Dibromnaphthalenanhydrids **139** wurde nach literaturbekannter Synthesevorschrift verfahren.^[130] Zunächst wurde das Anhydrid basenkatalysiert einseitig gespalten und die entstandene Carbonsäure unter Zugabe von Brom in einer Hunsdiecker-artigen Reaktion unter Decarboxylierung in einen Bromsubstituenten transformiert (Schema 29). Für eine vollständige Umsetzung ist eine schnelle Brom-Zugabe notwendig.



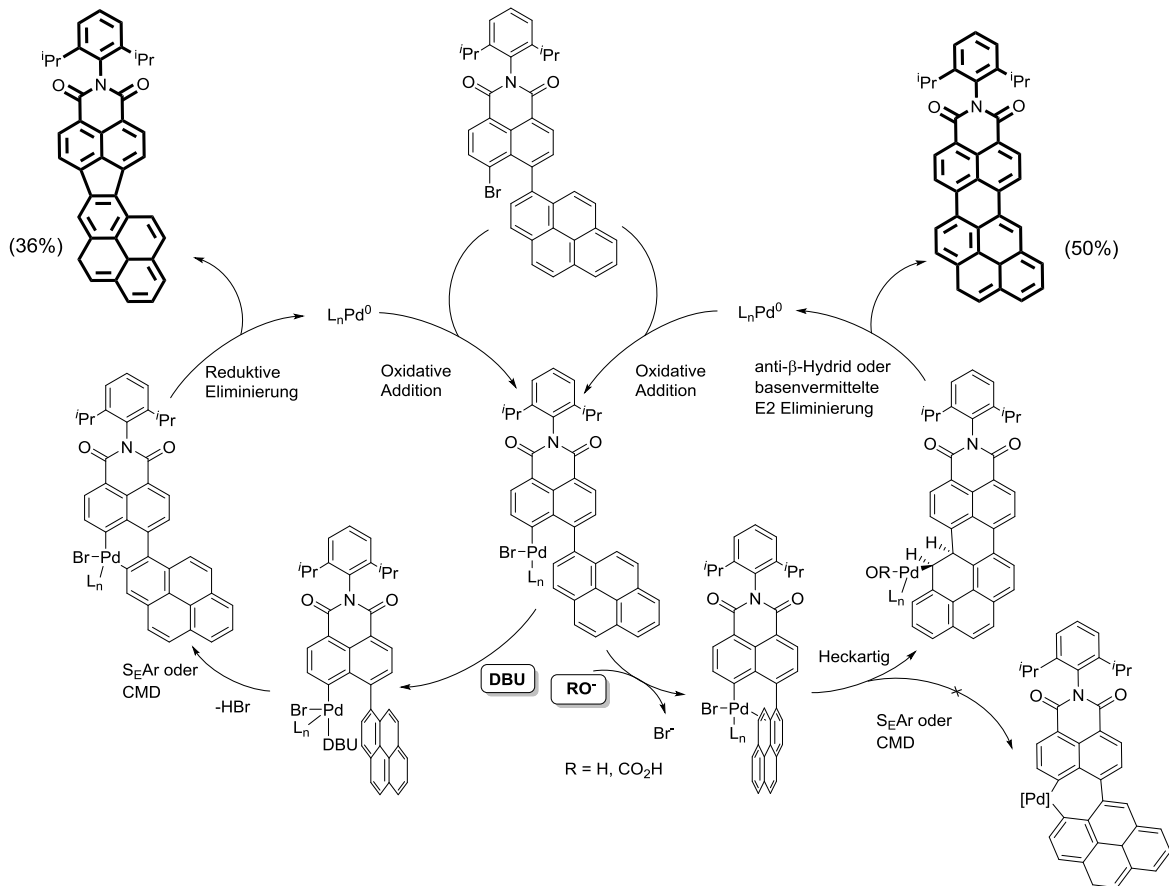
Schema 29: Synthese des Dibromonaphthalenimid **139**.

Zur Kondensation des Ethylhexylamins **84c** an das Dibromnaphthalenimid wurden Literaturbedingungen^[131] adaptiert, wobei das ethylhexylsubstituierte Dibromnaphthalenimid **130c** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 44% isoliert werden konnte (Schema 30).



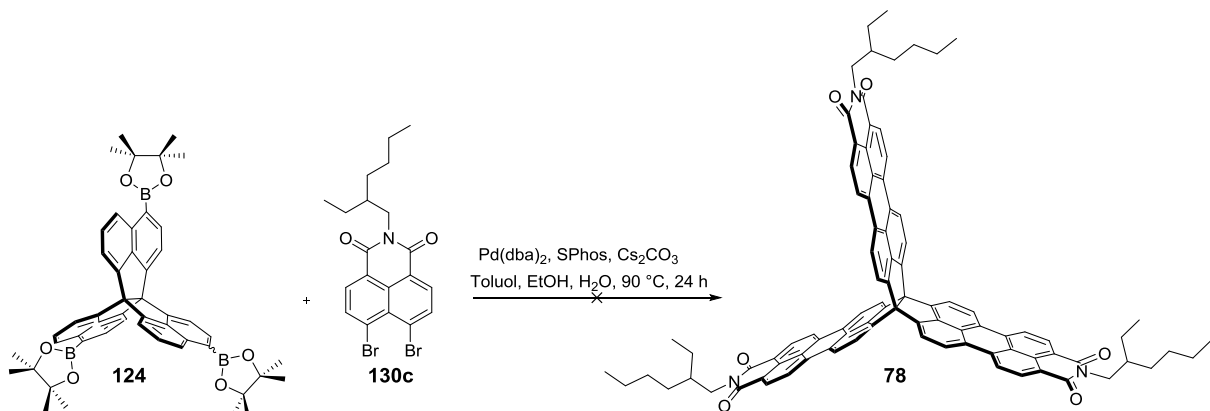
Schema 30: Synthese des Dibromnaphthalenmonoimids **130c**.

Nach Seifert et al. kann die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung sowie die CH-Aktivierung in einem Schritt erfolgen, wobei das Entstehen zweier Konstitutionsisomere möglich ist.^[132] Die Verwendung von Cäsiumcarbonat in Kombination mit Pd(dba)₂ führt nach laut den Autoren in einem Heck-artigen Mechanismus zur Bildung von Sechsringen. Im Gegensatz dazu ist unter Zugabe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base die Ausbildung von Fünfringen favorisiert. Diese fungiert als neutraler σ -Donor, weshalb hier die Ausbildung des π -Komplexes unterbunden ist. Nach der Bildung der sechsgliedrigen Palladiumzwischenstufe, erfolgt stattdessen eine elektrophile aromatische Substitution oder konzertierte Metallierung Deprotonierung (engl.: concerted metallation deprotonation = CMD) und schließlich die reduktive Eliminierung (Schema 31).^[132]



Schema 31: Steuerung der Produktbildung bei einer Palladium-katalysierten C-C-Kupplung durch Variation der zugegebenen Base nach Seifert et al.^[132]

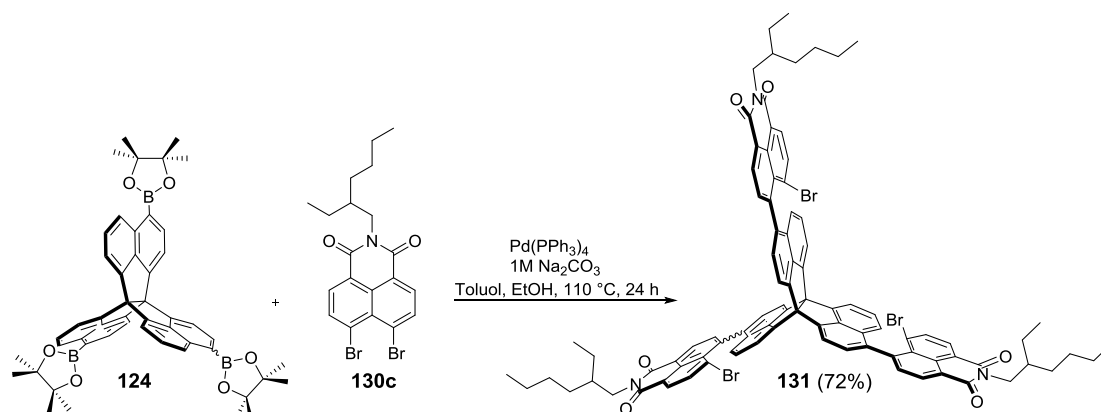
Da die einstufige Synthese zwischen dem Propellanboronsäureester **124** und dem ethylhexylsubstituierten Dibromonaphthalenimid **130c** unter Zugabe von 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos), Pd(dba)₂ und Cäsiumcarbonat nicht zur gewünschten Produktbildung führte (Schema 32), wurde zur Realisierung der Zielverbindung **78** eine zweistufige Syntheseroute verfolgt (Schema 33).



Schema 32: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung bei gleichzeitiger CH-Aktivierung zwischen dem Propellanboronsäureester **124** und ethylhexylsubstituierten Dibromnaphthalenmonoimid **130c**.

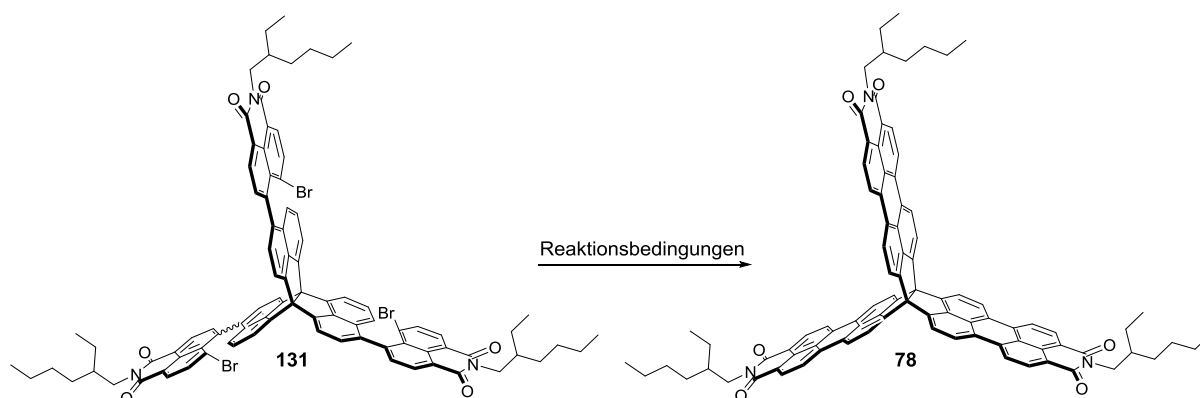
In einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen dem Dibromnaphthalenmonoimid **130c**

und dem Propellanboronsäureester **124** konnte das gekuppelte Produkt in einer Ausbeute von 72% isoliert werden (Schema 33).



Schema 33: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen dem Dibromnaphthalenimid **130c** und dem Propellan-Boronsäureester **124**.

Zur Zyklisierung wurden zunächst die Reaktionsbedingungen von Schema 32 zur CH-Aktivierung an der isolierten Verbindung **131** getestet, aus der eine weinrote Reaktionsmischung hervorging. Unter Verwendung von SPhos, Cs_2CO_3 und $\text{Pd}(\text{dba})_2$ konnte nach säulenchromatographischer Auftrennung und massenspektrometrischer Analyse der erhaltenen Fraktionen nur einfach- und zweifach geschlossenes Produkt detektiert werden (Schema 34, Reaktionsbedingung a). Daher wurde die Palladiumquelle zu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gewechselt (Reaktionsbedingung b), welches in Kombination mit Kaliumcarbonat und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluorborat in Dioxan bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C eingesetzt wurde. Daraus resultierte ebenfalls eine Produktmischung aus ein- und zweifach geschlossenen Systemen sowie dreifach zyklisiertes Produkt mit geringer Intensität, was per Massenspektrometrie festgestellt wurde.



Schema 34: CH-Aktivierung an Verbindung **131**. a) SPhos (3.3eq), Cs_2CO_3 (3 eq), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (1.5 eq), Toluol/ H_2O (V/V 4:1), 90°C, 72 h, 0% Ausbeute; b) K_2CO_3 (9 eq), $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (9 eq), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 eq), Dioxan, 110°C, 24 h, 0% Ausbeute; c) Cs_2CO_3 (6 eq), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 eq), Toluol/ H_2O (V/V 4:1), 100 °C, 24 h, 11% Ausbeute.

Schließlich konnte unter Verwendung von Cäsiumcarbonat als Base und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ dreifach

geschlossenes Produkt mittels hochauflösender Massenspektrometrie (erhalten: $m/z = 1317.5650$, berechnet: $m/z = 1317.5656$) detektiert werden (Abbildung 60).

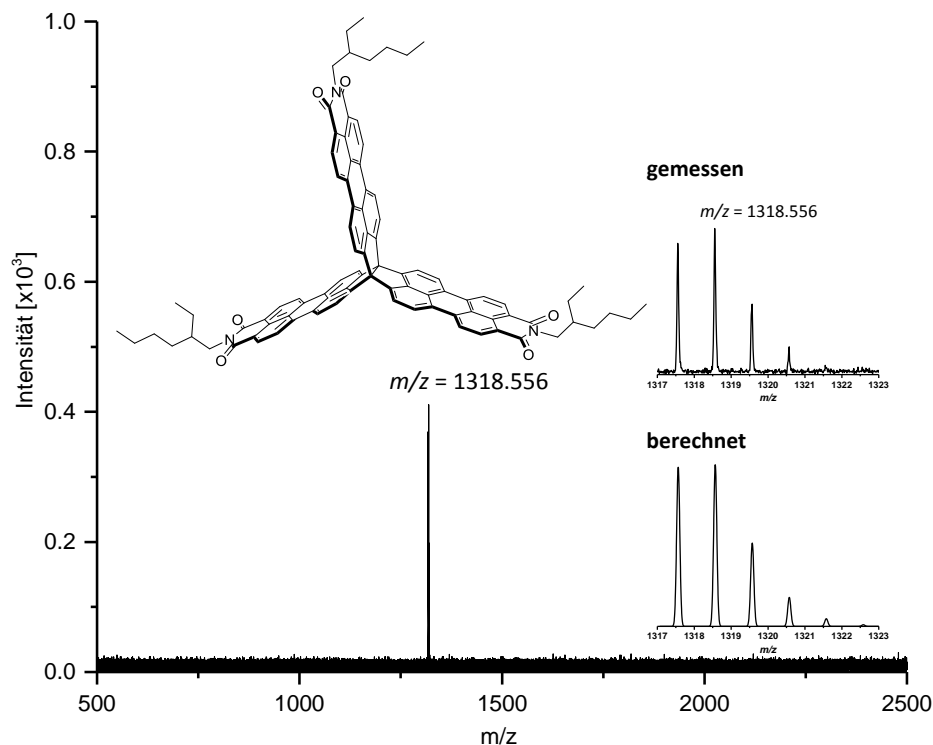
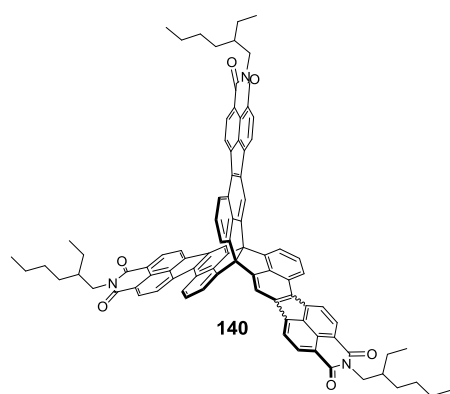


Abbildung 60: Ausschnitt des HR-MALDI-Massenspektrums von Verbindung **78**, inklusive gemessenem und berechnetem Isotopenmuster.

Nach der Durchführung mehrerer Säulenchromatographien und anschließendem Waschen mit Methanol und *n*-Pentan konnte das gewünschte Produkt **78** aus dem Reaktionsgemisch mit



einer Ausbeute von 11% isoliert werden. Während die Ausbildung der indenfluorenoiden Struktur (Fünfring, Verbindung **140**) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sechs verschiedenen Dubletts, einem Singulett und einem Triplett sowie einem zweiten Signalsatz mit der doppelten Anzahl an Signalen für das unsymmetrische Isomer führen würde, vereinfacht sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund der D_{3h} -Symmetrie bei der Ausbildung der

perylenoiden Struktur **78** deutlich. Hier werden im aromatischen Bereich vier Dubletts für die vier Protonen am Perylenimid erwartet. Diese erscheinen bei $\delta = 8.25$, $\delta = 8.32$, $\delta = 8.48$ und $\delta = 8.55$ ppm mit jeweils einem Integral von sechs im Vergleich zur Methylengruppe (Abbildung 61). Proton H^a erfährt durch die elektronenziehende Amidgruppe eine Tieffeldverschiebung, weshalb das zugehörige Signal bei $\delta = 8.55$ ppm erhalten wird. Das Signal für Proton H^b erscheint bei $\delta = 8.48$ ppm, das für H^c bei $\delta = 8.32$ ppm und schließlich

das Signal für H^d , auf welches die Amidgruppe nur noch einen geringen Einfluss ausübt, bei $\delta = 8.25$ ppm.

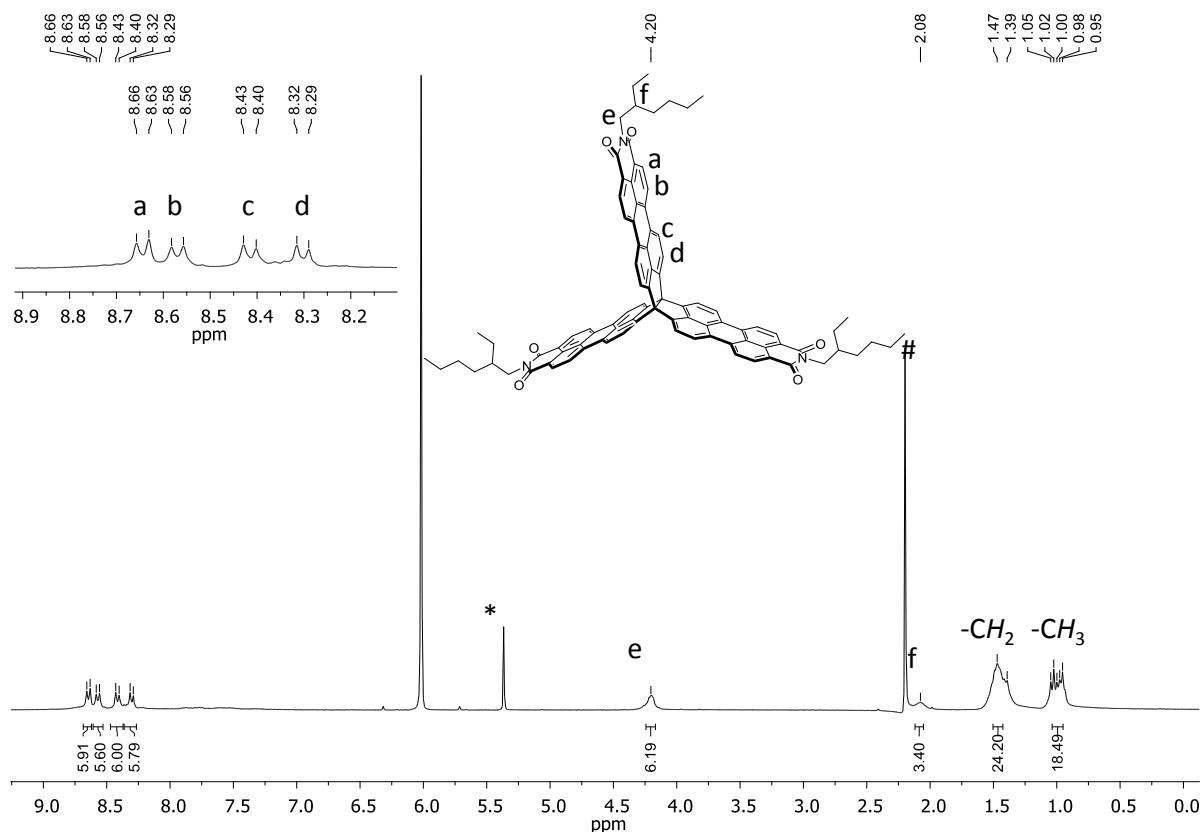


Abbildung 61: Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tris(acenaphthennaphthalenimid) **78** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (300 MHz, 130°C).

Ein weiteres Indiz für die Ausbildung der perylenoiden Struktur bietet die Absorptionsspektroskopie. Ein Vergleich mit der Literatur^[132] zeigt, dass die Perylenimiduntereinheit eine charakteristische Absorptionsbande zwischen $\lambda_{\text{Abs}} = 400\text{-}600$ nm aufweist (Abbildung 62a und 62b), was auf die $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Peryleneinheit zurückzuführen ist. Ein ähnliches Absorptionsspektrum wird auch für das Dodecyl-PDI mit einem Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{Abs},1} = 455$ nm, $\lambda_{\text{Abs},2} = 485$ nm und $\lambda_{\text{Abs},3} = 523$ nm erhalten (Abbildung 62c). Das Trisacenaphthennaphthalenimid **78** weist neben den $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen bei $\lambda_{\text{Abs},2} = 514$ nm und $\lambda_{\text{Abs},3} = 546$ nm auch Absorptionsbanden im nahen ultravioletten Bereich mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{Abs},1} = 339$ nm auf. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 558$ nm konnte darüber hinaus ein Emissionssignal bei $\lambda_{\text{Em}} = 579$ nm detektiert werden, welches im Vergleich zum längerwelligen Absorptionsmaximum eine Stokesverschiebung von $\lambda = 33$ nm ($\tilde{\nu} = 1353$ cm^{-1}) aufweist (Abbildung 62c).

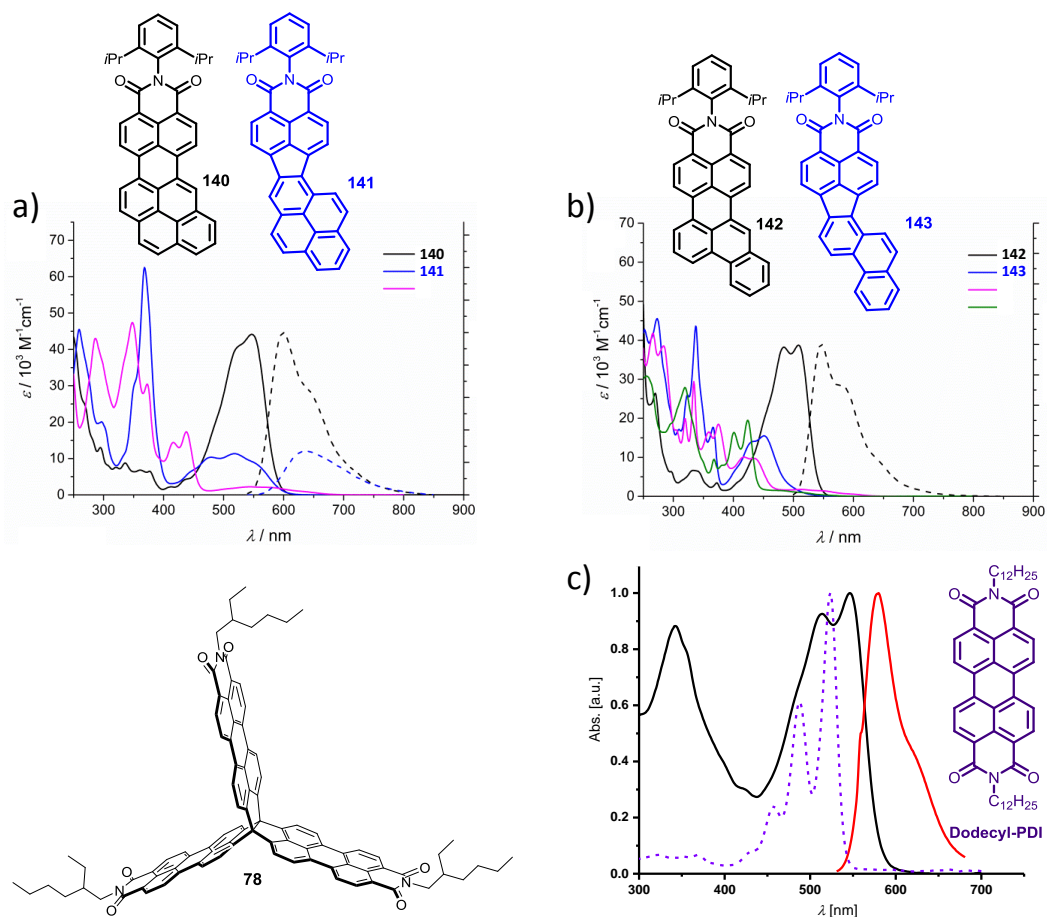


Abbildung 62: a) und b) Vergleich der Absorptionsspektren aus Ref.^[132] adaptiert mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. c) UV/Vis- und Emissionsspektrum des Trisacenaphthennaphthalenimids **78** in DCM ($c = 1.79 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 558 \text{ nm}$) im Vergleich zum UV/Vis-Spektrums des Dodecyl-PDI in DCM ($c = 1.07 \mu\text{mol/L}$).

Mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS, Abbildung 63), durchgeführt von Vincent Lami (AG Vaynzof, CAM und KIP, Universität Heidelberg), konnte darüber hinaus ein Ionisationspotential, das mit der energetischen Lage des HOMO korreliert, von $E_{\text{HOMO}} = -6.1 \text{ eV}$ erhalten werden. Über den Steigungsbereich des Absorptionsspektrums im Film lässt sich weiterhin eine optische Bandlücke von 2.0 eV bestimmen, wodurch eine LUMO-Energie von $E_{\text{LUMO}} = -4.1 \text{ eV}$ resultiert. Aufgrund seiner Elektronenaffinität und seiner starken Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich würde sich das Propellan-Trisperylenimid **78** als Akzeptor in der organischen Photovoltaik eignen.

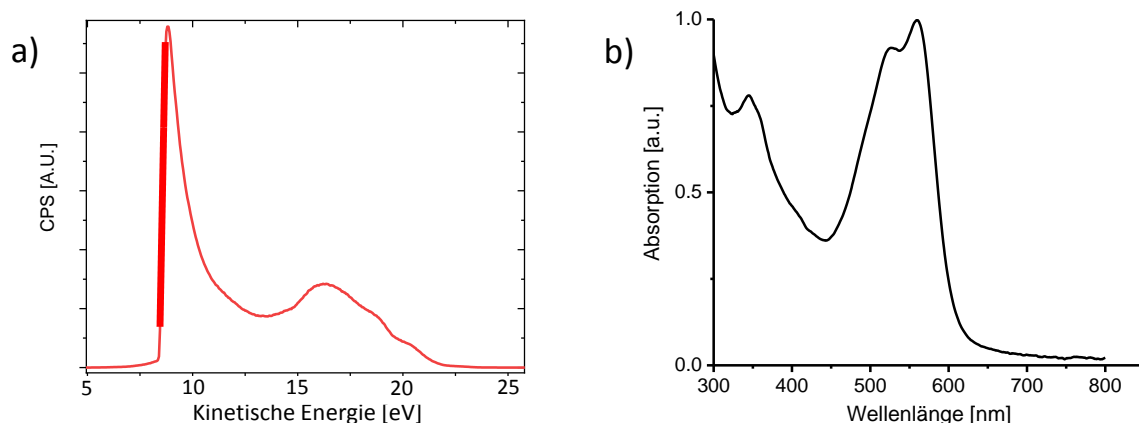


Abbildung 63: a) UPS-Spektrum von Verbindung **78**, gemessen von Vincent Lami, (AG Vaynzof, CAM und KIP, Universität Heidelberg); b) Absorptionsspektrum im Film.

Die Energieniveaus der Grenzorbitale des Trisacenaphthennaphthalenimids **78** wurden weiterhin mittels Dichtefunktionaltheorie theoretisch berechnet. Die zugehörigen Orbitale sind in Abbildung 64 dargestellt. Ähnlich zu dem Triptycen-Trisaroylenimidazol **73** werden auch hier zwei entartete LUMO-Energieniveaus bei $E_{\text{LUMO}} = -3.4$ eV erhalten, die bevorzugt auf den elektronenarmen Imideinheiten lokalisiert sind. Die Orbitale des HOMO liegen bei $E_{\text{HOMO}} = -5.7$ eV und sind über das gesamte Molekül delokalisiert. Aufgrund der alternierenden Phasen der Wellenfunktionen könnte auch hier eine Homokonjugation über alle Propellanflügel vorliegen.

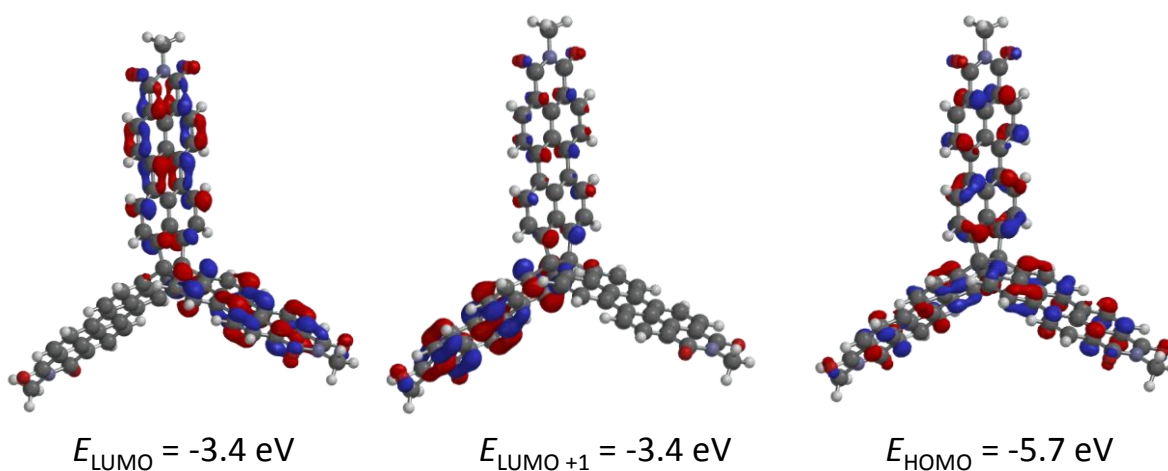


Abbildung 64: Theoretische Bestimmung der Grenzorbitale der Zielverbindung **78** mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und dem Basissatz B3LYP +6-31 G*.

4 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von löslichen, isomerenreinen und dreidimensionalen π -Elektronenakzeptoren basierend auf Aroylenimidazolen und Perylenimiden. Zur Unterbrechung ihrer Planarität, die zu einer verbesserten Phasenseparation in der organischen Solarzelle führen soll, wurden diese an einen molekularen, rigiden Grundkörper geknüpft. Im Falle der Aroylenimidazole wurde Triptycyl gewählt und für das Perylenimid ein Propellan-Grundkörper. Die Anzahl an Aroylenimidazoleinheiten pro Triptycyl wurde sukzessive erhöht und die Eigenschaften der resultierenden Verbindungen untereinander verglichen. Die Einführung des Triptycyls bewirkt eine bathochrome Verschiebung des längerwelligen Absorptionsmaximums im Vergleich zum planaren Aroylenimidazol **74** (Abbildung 65). Mit einer Absorption von $\lambda = 300\text{-}600\text{ nm}$ decken die Triptycyl-Aroylenimidazole **73**, **75** und **76** nahezu den gesamten sichtbaren Teil des Sonnenlichtspektrums ab, wobei sich diese lediglich durch ihre Extinktionskoeffizienten unterscheiden (Abbildung 65). Durch das Einführen unterschiedlicher Substituenten am Imid-*N* (Diisopropylphenyl-, Ethylhexyl- und Heptadecan-9-yl) konnten die morphologischen Eigenschaften variiert werden, wohingegen die optoelektronischen Eigenschaften der Systeme aufgrund fehlender Orbitalkoeffizienten am Imid-*N* davon unberührt blieben. Die ermittelten Elektronenaffinitäten, die mit der energetischen Lage des LUMOs korrelieren ($E_{\text{LUMO}} = -3.6\text{ eV}$ bis -3.9 eV), machen die synthetisierten Verbindungen zu idealen Kandidaten als Akzeptoren für die organische Photovoltaik. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit stellen sie damit die ersten Aroylenimidazole dar, die in BHJ-Solarzellen verwendet werden können.

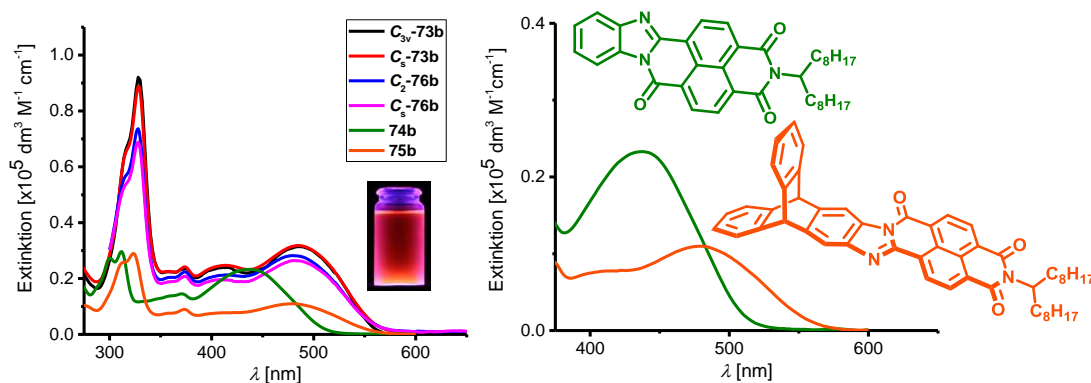


Abbildung 65: Links: Absorptionsspektrum von C_s -73b ($c = 0.6\ \mu\text{M}$), C_{3v} -73b ($c = 5.5\ \mu\text{M}$), C_s -76b ($c = 1.0\ \mu\text{M}$), C_2 -76b ($c = 3.6\ \mu\text{M}$), 74b ($c = 3.6\ \mu\text{M}$), 75b ($c = 2.9\ \mu\text{M}$) in DCM. Rechts: Vergleich der Absorptionsspektren von 74b ($c = 3.6\ \mu\text{M}$), 75b ($c = 2.9\ \mu\text{M}$) in DCM. Die Verbindungen sind in Abbildung 66 gezeigt.

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Y. Vaynzof an der Universität Heidelberg (KIP, CAM) wurden die Aroylenimidazole als Akzeptoren in Kombination mit PTB7 als Donor getestet. Dabei konnte eine Wirkungsgradsteigerung (von 0.2% auf 0.9%) durch die Einführung eines Triptyczen-Grundkörpers erreicht werden. Innerhalb der Triptyczen-Aroylenimidazole korrelieren Anzahl der Aroylenimidazoleinheiten und Wirkungsgrad, wobei jede weitere Aroylenimidazoleinheit zu einer Verbesserung um jeweils knapp einem Prozent führte. Der höchste Wirkungsgrad von 2.8% wurde damit für das Triptyczen-Trisaroylenimidazol **73b** erreicht (Abbildung 66).

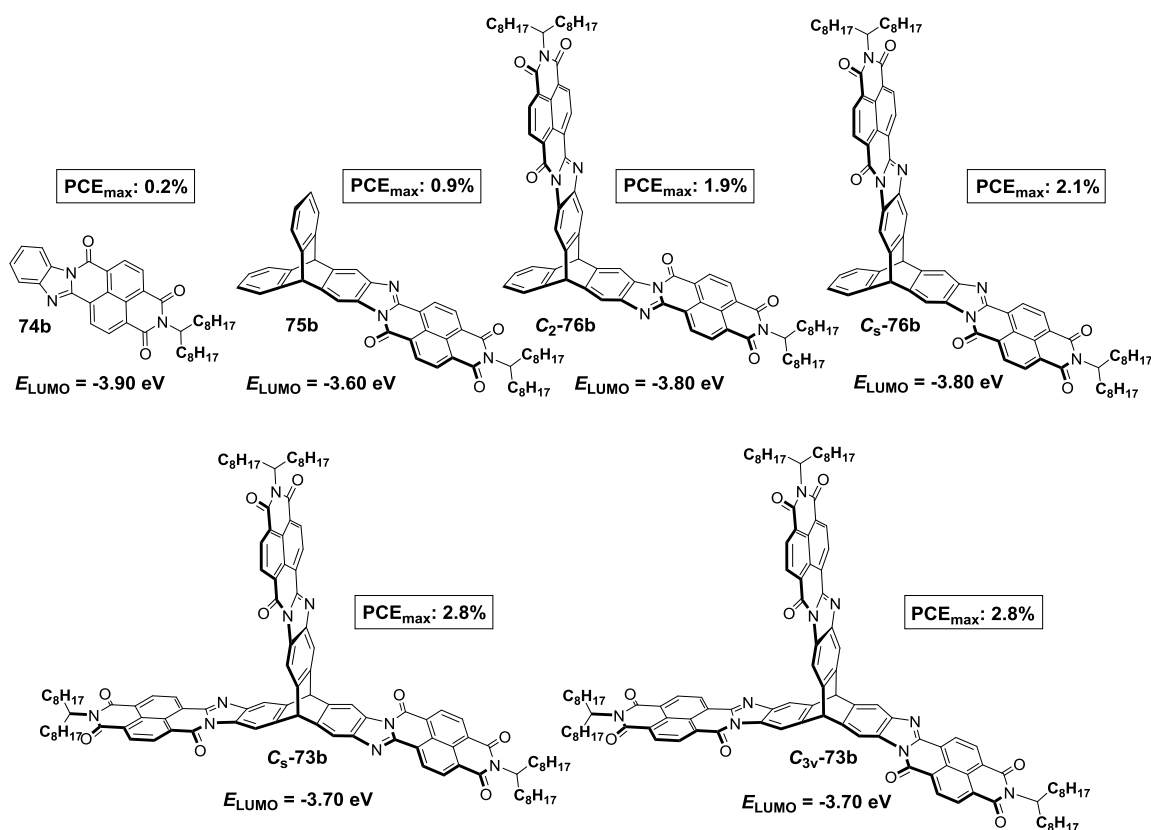
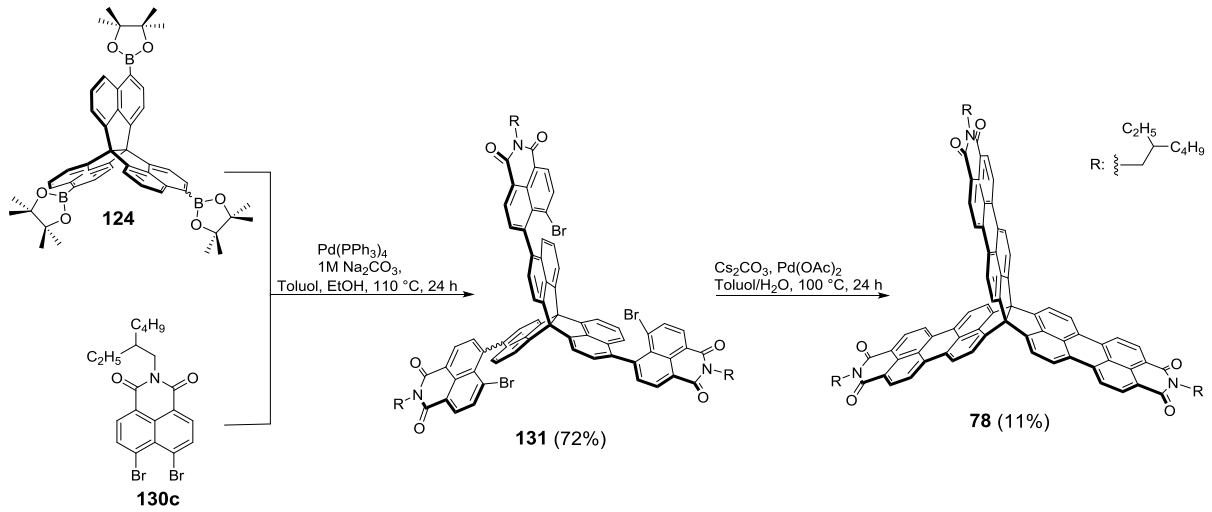


Abbildung 66: Überblick über die hergestellten Aroylenimidazol-Strukturen mit erreichtem Wirkungsgrad in der organischen Solarzelle unter Verwendung von PTB7 **2** als Donor. Für eine bessere Übersicht sind jeweils nur die Aroylenimidazole mit Heptadeca-9-yl-Substitution dargestellt.

Der zweite Teil der Dissertation befasst sich mit der Synthese und den Eigenschaften von propellanbasierten Perylenimiden. Ausgehend vom Propellanboronsäureester **124** konnte unter Verwendung einer zweistufigen Syntheseroute mittels Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und anschließender C-C-Kupplung die Zielstruktur **78** hergestellt werden (Schema 35). Diese weist die für Perylenimide typische $\pi-\pi^*$ -Übergänge bei $\lambda_{\text{Abs},1} = 514$ nm und $\lambda_{\text{Abs},2} = 546$ nm auf. Die ermittelte Elektronenaffinität, die mit der energetischen Lage des LUMOs korreliert, liegt mit $E_{\text{LUMO}} = -4.1$ eV im gleichen Bereich wie die der Triptyczen-Aroylenimidazole, was das Propellan-Trisperylenimid **78** zu einem vielversprechenden Akzeptormaterial für die

organische Photovoltaik macht. Sie würden damit die ersten dreidimensionalen, rigiden Perylenimide darstellen, die als Akzeptoren in der organischen Photovoltaik eingesetzt werden können.



Schema 35: Darstellung von Propellan-Trisacenaphthennaphthalenimids **78**.

5 Experimenteller Teil/ Experimental Section

5.1 General Remarks

For thin layer chromatography silica gel 60 F254 plates from Merck were used and examined under UV-light irradiation (254 nm and 365 nm). Flash column chromatography was performed on silica gel from Sigma-Aldrich (particle size: 0.04-0.063 mm) using light petroleum ether, dichloromethane and/or ethyl acetate. Size Exclusion Chromatography (SEC) was performed on BioBeads SX1 from BioRad Laboratories, Inc. using chloroform as solvent. Ultra-Performance Liquid Chromatography (UPLC) 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 15-5% H₂O/MeCN and a flow of 20.0 mL/min was used. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) was performed on an Agilent Technologies 1200 machine with a Macherey-Nagel VP 250/21 Nucleodur C8 Gravity, 5 μm or a Macherey-Nagel VP 250/21 Nucleosil column. For the normal phase, a Nucleosil 100-7 from Macherey-Nagel (VP 250/21, Cat.No. 715275.210) and a flow of 20.0 mL/min. were used. Recycle High-Performance Liquid Chromatography (rHPLC) was performed on Shimadzu LC-20AP machine with Ultra Silica, 5 μm, 250x 21.2 mm (Cat.No.: #9100578) using a flow of 20.0 mL/min. Melting points (not corrected) were measured with a Büchi Melting Point B-545. IR-Spectra were recorded on a Ge ATR crystal with a Bruker Lumos spectrometer. NMR spectra were taken on a Bruker DRX 400 (400 MHz), Bruker DRX 500 (500 MHz), Bruker Avance 300 (300 MHz) and Bruker Avance 500 (500 MHz) spectrometer. Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) relative to traces of CHCl₃, acetone, tetrachlorethane, DMSO in the corresponding deuterated solvent. HRMS experiments were carried out on a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) 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 with DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile), CCA (α -cyano-4-hydroxycinnamic acid) or dithranol as matrix. Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-VIS V-660 or Jasco UV-VIS V-670. Emission spectra were recorded on a Jasco FP-6500. Electrochemical data were obtained in DCM containing 1 mM experimental compound and 0.1 M NBu₄OCl₄, as indicated. 1 mM ferrocene was used as an internal standard. Cyclic voltammograms were obtained at a scan rate of 0.1 mV/s using Pt as working electrode, a Pt/Ti counter electrode and an Ag reference electrode. Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL machine. Calculations were carried out by Spartan'14, Version 1.1.8 with DFT B3LYP +6-31 G*. Crystal structure analysis was carried out with a Bruker APEX-II Quazar ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$), Bruker APEX-II Quazar area detector ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$), Agilent SuperNova ES2 ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$) and a Stoe Stadivari ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54186 \text{ \AA}$).

5.2 Chemicals

Chemical	Purities	source
Acenaphthene	>99%	TCI
Acenaphthenequinone	95%	Alfa Aesar
Acetic acid	n.d.	VWR
Acetic anhydride	>99%	Grüssing
Acetone	>99.5%	Honeywell
Acetonitrile	HPLC-grade	Sigma Aldrich
Ammonium chloride	n.d.	VWR
Anthracene	97%	Sigma Aldrich
Anthranilic acid	>98%	Merck
Acetyl chloride	n.d.	Merck
1,1'- Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloro- palladium	99%	Carbolution
Bis(pinacolato)diboron	98%	Carbolution
Bromine	n.d.	Sigma Aldrich
1-Bromonaphthalene	97%	Alfa Aesar
4-Bromonaphthalene-1,8-naphthalic anhydride	>95%	TCI
1-Bromooctane	99%	Sigma Aldrich
Chloroform	Stab. 2% EtOH	Merck
1,2-Dichloroethane	<99%	Honeywell
Dichloromethane	Stab. 2% EtOH	VWR
Diethylether	>99.5%	Honeywell
Diethylglycoldiethylether	99%	Sigma Aldrich
2,6-Diisopropylaniline	90%	Sigma Aldrich
Diisopropyl azodicarboxylate	98%	Sigma Aldrich

Experimenteller Teil/ Experimental Section

Dimethylformamide	99.8%	Fisher
Dioxane	99.8%	Sigma Aldrich
1-Dodecylamine	>98%	Alfa Aesar
Ethanol	96%	Sigma Aldrich
Ethanolamine	n.d.	J.J. Baker
Ethyl acetate	>99.5%	Sigma Aldrich
Ethylene Glycol	>99.5%	Fluka
2-Ethylhexylamine	>98%	TCI
Ethylformate	>98%	Merck
Heptadecane-9-ol		Laborbestand
Hexane	HPLC-grade	Fisher Chemicals
Hydrazine Monohydrate	98%	Merck
Hydrochloric acid	36.5-38%	Sigma Aldrich
Imidazole	99%	Merck
Isoamylnitrite	>95%	TCI
Lithium chloride	n.d.	n.d.
Magnesium	>99%	Merck
Maleic anhydride	>99%	Merck
<i>M</i> -Chlorperbenzoic acid	>77%	Sigma Aldrich
Methanol	>99.8%	Honeywell
Methyl iodide	>99%	Sigma Aldrich
Naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride	>95%	TCI
Nitric acid conc.	64-66%	Sigma Aldrich
Nitric acid fum.	100%	Merck
<i>N</i> -Bromosuccinimide	98%	Carbolution
Chlorobenzene	n.d.	Sigma Aldrich

Experimenteller Teil/ Experimental Section

<i>N</i> -Chlorosuccinimide	~98%	Fluka
Palladium(II) acetate	contains 47% Pd, reinst.	Fluka Analytics
Palladium on activated charcoal (5%)	n.d.	Degussa.
Pentane	98%	Sigma Aldrich
Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride	97%	Sigma Aldrich
Petrolether	n.d.	Sigma Aldrich
Phthalimide	>99%	Sigma Aldrich
Potassium acetate	>99%	Sigma Aldrich
Potassium carbonate	99%	Grüssing
Potassium hydroxide	99.9%	Sigma Aldrich
Potassium iodide	n.d.	n.d.
Potassium nitrate	99%	Grüssing
Quinoline	>97%	TCI
Raney-Nickel-Alloy	50% nickel, 50% aluminium	Degussa
Sand	n.d.	Fisher
Sodium carbonate	n.d.	BASF
Tetrahydrofurane	>99.9%	Honeywell
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium	99%	Sigma Aldrich
Tetraphenylmethane	n.d.	Laborbestand
Tin chloride Dihydrate	98%	Alfa Aesar
Toluene	>99.7%	Honeywell
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid monohydrate	97%	aber
1,3,5-Trichlorobenzene	99%	Sigma Aldrich
Triethylamine	>99.9%	Sigma Aldrich
Trifluormethanesulfonic acid	97%	TCI
Triphenylphosphine	n.d.	Sigma Aldrich

Zinc acetate dihydrate

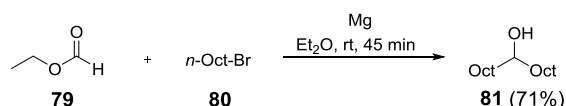
n.d.

Merck

5.3 Syntheses

5.3.1 Synthesis of amines

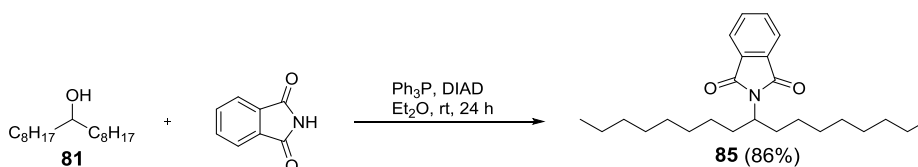
5.3.1.1 Synthesis of heptadecan-9-ol (**81**)



Magnesium (7.58 g) was stirred in diethylether (40 mL) for 20 min at rt. A solution of octylbromide **80** (49.4 mL, 286 mmol) in diethylether (150 mL) was added dropwise. After stirring the reaction mixture for 45 min at rt, ethylformiate **79** (10.5 mL, 130 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for another 45 min. This was cooled to 0 °C and half conc. HCl-solution (140 mL) was added slowly. The crude product was extracted three times with diethylether and the organic phases were washed with water and brine and dried over Na₂SO₄. After filtration and evaporating the solvent (50°C, 700 mbar), the residue was recrystallized from acetonitrile to obtain compound **81** as colorless solid (23.7 g, 92.4 mmol, 71% (Lit.: 82%).^[133] M.p. = 62°C (Lit.: 61°C),^[133] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.58 (s, 1H), 1.43-1.26 (m, 28H), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H) ppm.

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[133]

5.3.1.2 Synthesis of 2-(heptadecan-9-yl)isoindoline-1,3-dione (**85**)

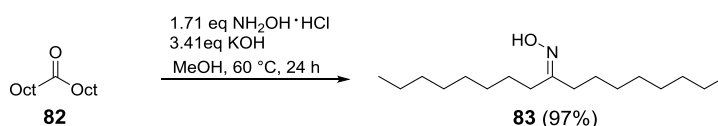


To a suspension of heptadecan-9-ol **81** (10 g, 39.0 mmol), Ph₃P (10.2, 39.0 mmol) and phthalimide (5.74 g, 39.0 mmol) in dry diethylether was added dropwise a solution of DIAD (7.65 mL, 39.0 mmol) in diethylether (30 mL). The reaction mixture was stirred overnight at rt and the resulting white precipitate was collected and washed thoroughly with diethylether (50 mL). After removal of solvent by evaporation, the crude product was purified by column chromatography (PE/DCM 4:1, v/v, *R_f* = 0.25) to give compound **85** as viscous colorless oil (12.9 g, 86%, Lit.: 72%),^[87] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 ppm (dd, *J* = 5.4 Hz;

3.1 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.70 (dd, $J = 5.5$ Hz; 3.0 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.18 (tt, $J = 10.1$ Hz; 5.2 Hz, 1H, CH_{Alkyl}), 1.99-2.10 (m, 2H, CH_{Alkyl}), 1.74-1.65 (m, 2H, CH_{Alkyl}), 1.21 (m, 24 H, CH_{Alkyl}), 0.84 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH_{Alkyl}).

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[87, 91]

5.3.1.3 Synthesis of heptadecane-9-oxime (**83**)

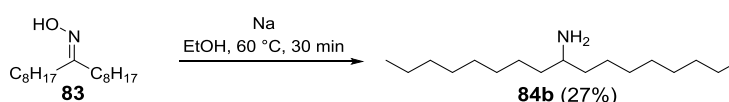


Heptadecan-9-one **82** (1.0 g, 3.93 mmol), hydrazine hydrochloride (466, 98 mg, 6.72 mmol) and KOH (68.4 mg, 13.4 mmol) were suspended in MeOH (20 mL) and stirred overnight at 60 °C. The reaction mixture was filtered and the solvent was removed by reduced pressure. The HCl-solution (2 N, 20 mL) was added and the reaction mixture was extracted with diethylether (50 mL) and washed with HCl-solution (2 N, 20 mL) and brine. After drying with MgSO_4 and removing the solvent under reduced pressure the oxime **83** was obtained as yellow oil (1.05 g, quant., Lit: >99%).^[134] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33$ ppm (t, $J = 7.9$ Hz, 4H, CH_{Alkyl}), 2.17 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H, CH_{Alkyl}), 1.50 (m, 4H), 1.27 (m, 20H, CH_{Alkyl}), 0.88 (t, $J = 5.9$ Hz, 6H, CH_{Alkyl}).

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[134]

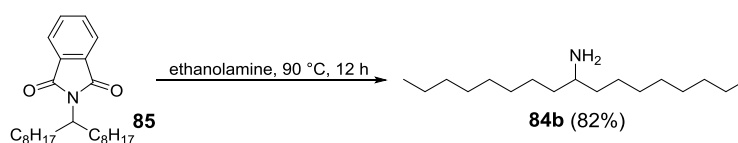
5.3.1.4 Synthesis of heptadecane-9-amine (**84b**)

Synthesis procedure A:



Oxime **83** (1.00 g, 3.71 mmol) was dissolved in ethanol and heated to 60 °C. Sodium (1.40 g, 60.7 mmol) was added carefully and the mixture was kept at reflux for 30 min. Unreacted sodium was removed by adding MeOH. The obtained foggy suspension was filtered and the solvent evaporated. The residue was extracted with diethylether (50 mL), was washed with brine (30 mL) and dried over MgSO_4 . After removal of solvent under reduced pressure and vacuum distillation ($7.4 \cdot 10^{-1}$ mbar, 230 °C) the desired amine **84b** (255 mg, 1.00 mmol, 27%) was obtained as colorless oil.

Synthesis procedure B.^[91]



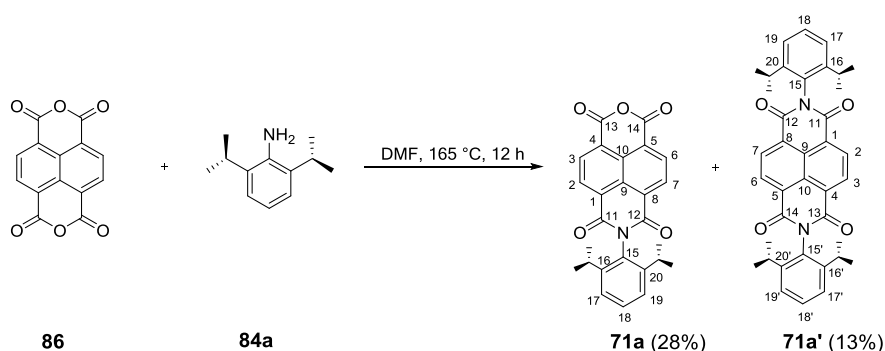
A solution of 2-(heptadecan-9-yl)isoindoline-1,3-dione **85** (12.93 g, 33.5 mmol) in ethanolamine (21 mL) was stirred at 90 °C for 4 h. The reaction mixture was quenched with water (170 mL) and extracted with DCM (2 x 30 mL). The obtained organic layers were washed with water, dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. After vacuum distillation (7.4·10⁻¹ mbar, 230 °C) amine **84b** was obtained as colorless oil (6.98 g, 27.3 mmol, 82%, Lit: quant.).^[91]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.66 ppm (s, 1H, CH_{Alkyl}), 1.39-1.27 (m, 28H, CH_{Alkyl}), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 6H, CH_{Alkyl}).

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[91]

5.1.1. Synthesis of naphthalenemonoimides

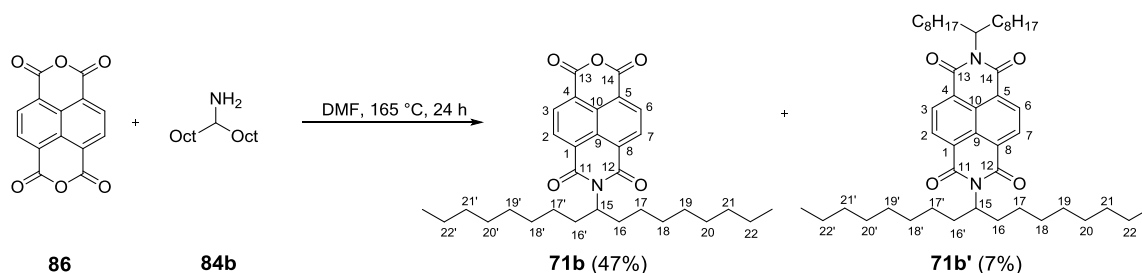
5.3.1.5 Synthesis of *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4,5,8-naphthalenecarboxylic-1,8-anhydride-4,5-imide (**71a**)^[135]



A suspension of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride **86** (3.00 g, 11.2 mmol) in DMF (18.0 mL) was heated to 165 °C for 3 h. A solution of 2,6-diisopropylaniline **84a** (661 mg, 3.73 mmol) in DMF (12.0 mL) was added dropwise within 5 min and the reaction mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, the solvent was removed by evaporation, DCM (30 mL) was added to the residue and the mixture was filtered. After removing solvents by evaporation, the residue was dissolved in chloroform (60 mL) and washed twice with water (50 mL). The organic phase was separated and dried

with MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with DCM as eluent. TLC (DCM): $R_f = 0.53$ (**71a'**), 0.35 (**71a**). Separation by flash column chromatography gave after drying in vacuum: 1. fraction with $R_f = 0.53$: 214 mg (13%) of *N,N'*-(di-2,6-diisopropylphenyl)-naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid bisimide (**71a'**) as colorless solid. M.p. = >400 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.89$ ppm (s, 4H, Ar-*H*-2,3,6,7), 7.53 (t, $J = 7.49$ Hz, 2H, Ar-*H*-18,18'), 7.36 (d, $J = 7.49$ Hz, 4H, Ar-*H*-17,17',19,19'), 2.70 (dt, $J = 13.6$ Hz; 6.8 Hz, 4H, Ar-*CH*-CH₃), 1.17 (d, $J = 6.77$ Hz, 24H, -*CH*-CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 163.0$ ppm (C-O-11,12,13,14), 145.5 (Ar-C-16,16',20,20'), 131.6 (Ar-C-2,3,6,7), 130.0 (Ar-C-15,15'), 130.0 (Ar-C-18,18'), 127.7 (Ar-C-1,4,5,8), 126.9 (Ar-C-9,10), 124.3 (Ar-C-17,17',19,19'), 29.3 (C_{isopropyl}), 24.0 (-CH₃). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2966$ cm⁻¹ (m), 2930 (w), 2871 (w), 1713 (s), 1674 (w), 1580 (s), 1444 (w), 1385 (m), 1363 (s), 1339 (s), 1245 (s), 1210 (s), 1197 (s), 1139 (m), 1122 (m), 1056 (m), 981 (m), 938 (m), 879 (w), 852 (m), 804 (m), 768 (m), 738 (m), 718 (m), 693 (s). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\max,1}$ (lg ϵ) = 362 nm (4.2), $\lambda_{\max,2}$ (lg ϵ) = 382 nm (4.4). MS (HR-EI⁺): m/z (%) = 586.28 (100) [M]⁺⁺, 543.20 (34) [M-C₃H₇]⁺⁺. Anal. calcd. for C₄₃H₃₈N₂O₂ · $\frac{1}{4}$ CH₂Cl₂: C 75.57%, H 6.38% N 4.61%, found: C 75.86%, H 6.32% N 4.52%. 2. fraction with $R_f = 0.35$: 450 mg (28%) of *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4,5,8-naphthalentetracarboxylic acid-1,8-anhydride-4,5-imide (**71a**) as yellow solid with a melting point of 342 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.88$ ppm (m, 4H, Ar-*H*-2,3,6,7), 7.52 (m, 1H, Ar-*H*-18), 7.36 (d, $J = 7.78$ Hz, 2H, Ar-*H*-17,19), 2.67 (dt, $J = 13.7$ Hz; 6.9 Hz, 2H, -*CH*-CH₃), 1.15 (d, $J = 6.84$ Hz, 12H, -CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 162.5$ ppm (C-O-11,12), 159.0 (Ar-C-13,14), 145.7 (Ar-C-16,20), 133.4 (Ar-C-2,7), 131.9 (Ar-C-3,6), 130.3 (Ar-C-18), 129.9 (Ar-C-15), 129.3 (Ar-C-1,8), 128.0 (Ar-C-4,5), 127.7 (Ar-C-9), 124.5 (Ar-C-17,19), 123.3 (Ar-C-10), 29.5 (CH-CH₃), 24.1 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2964$ cm⁻¹ (m), 2929 (m), 2871 (w), 1790 (s), 1744 (s), 1720 (s), 1680 (s), 1625 (s), 1581 (s), 1515 (m), 1463 (w), 1444 (m), 1389 (w), 1365 (s), 1336 (s), 1284 (s), 1242 (w), 1193 (w), 1154 (w), 1137 (m), 1104 (w), 1055 (w), 1021 (s), 939 (w), 876 (m), 840 (m), 800 (w), 760 (s), 707 (s). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 354 nm (4.3), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 371 nm (4.3). MS (HR-EI⁺): m/z (%) = 427.14 (100) [M]⁺⁺, 384.10 (51) [M-CH₃]⁺⁺, 412.10 (11) [M-C₃H₇]⁺⁺. Anal. calcd. for C₂₅H₁₈NO₅ · $\frac{1}{3}$ CH₂Cl₂: C 69.40%, H 4.79%, N 3.07%, found: C 69.38%, H 4.85%, N 3.07%.

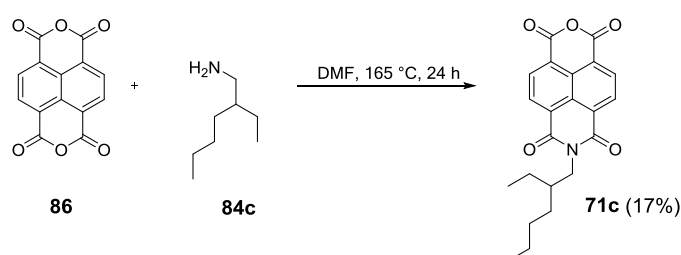
5.3.1.6 Synthesis of *N*-(2-octylonyl)-1,4,5,8-naphthalenecarboxylic-1,8-anhydride-4,5-imide (**71b**)



A suspension of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride **86** (3.00 g, 11.9 mmol) in DMF (20.0 mL) was heated to 165 °C for 3 h. A solution of octylnonylamine **84b** (1.43 g, 5.59 mmol) in DMF (6.0 mL) was added dropwise within 5 min and the reaction mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, the solvent was removed by evaporation, DCM (30 mL) was added to the residue and the mixture was filtered. After removing solvents by evaporation, the residue was dissolved in chloroform (60 mL) and washed twice with water (50 mL). The organic phase was separated and dried with MgSO₄. Separation by flash column chromatography on silica gel with DCM gave after drying in vacuum 1. Fraction: $R_f = 0.8$: 290 mg of *N,N'*-(di-2-octylonyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid bisimide (**71b'**) as beige solid with a melting point of 57 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.74$ -8.70 ppm (m, 4H, Ar-*H*-2,3,6,7), 5.16-5.14 (mm, 2H, *H*-15), 2.23-2.19 (m, 4H, *H*-16/16'), 1.84-1.82 (m, 4H, *H*-16/16'), 1.29-1.19 (m, 24H, H-17/17'-22/22'), 0.83 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.3$ ppm (C-O), 163.1 (C-O), 133.9 (C_q), 131.5 (C-2,3,6,7), 130.8 (C-2,3,6,7), 127.2 (C-1, 8), 126.9 (C-4, 5), 126.4 (C-9), 123.2 (C-10), 55.3 (C-15), 32.4 (C-16'), 31.9 (C-16), 29.6 (-CH₂), 29.3 (-CH₂), 27.0 (-CH₂), 22.8 (-CH₂), 14.2 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3085$ cm⁻¹ (vw), 2920 (s), 2851 (m), 1704 (m), 1660 (w), 1578 (w), 1459 (m), 1400 (w), 1372 (w), 1327 (s), 1277 (w), 1247 (s), 1212 (m), 1186 (m), 1091 (m), 975 (w), 887 (w), 855 (w), 796 (w), 772 (m), 727 (m). MS (HR-MALDI⁺): m/z (%) = 742.5643 [M]⁺. Anal. calcd. for C₄₈H₇₄N₂O₄: C 77.58%, H 10.04%, N 3.77%, found: C 77.63%, H 10.13%, N 3.35%. 2.fraction: $R_f = 0.35$: 1.32 g (47%) of *N*-(2-octylonyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid-1,8-anhydride-4,5-imide (**71b**) as beige solid with a melting point of 96 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.80$ ppm (m, 4H, Ar-*H*-2,3,6,7), 5.15 (tt, $J = 9.3$ Hz, 5.8 Hz, 1H, *H*-15), 2.23-1.86 (m, 2H, *H*-16/16'), 1.85-1.81 (m, 2H, *H*-16/16'), 1.29-1.20 (m, 24H, H-17/17'-22/22'), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 159.1$ ppm (C-O), 133.3 (C-2,3,6,7), 131.2 (C-1, 8), 129.0 (C-4, 5), 128.1 (C-9), 122.8 (C-10), 55.8 (C-15), 32.4 (C-16') 32.0 (C-16), 29.6 (-CH₂),

29.4 (-CH₂), 27.1 (-CH₂), 22.8 (-CH₂), 14.22 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925 cm⁻¹ (m), 2856 (m), 1786 (s), 1747 (s), 1710 (s), 1628 (s), 1628 (s), 1584 (s), 1466 (m), 1450 (w), 1401 (s), 1365 (s), 1331 (s), 1281 (s), 1249 (m), 1181 (m), 1151 (m), 1104 (m), 1020 (m), 883 (w), 848 (w), 767 (s), 713 (m), 621 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (ϵ) = 354 nm (19931), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (ϵ) = 371 nm (21900). MS (HR-ESI⁺): m/z (%) = 505.2828 (29) [M]⁺⁺, 392.1541 (9) [M-C₈H₁₇]⁺⁺. Anal. calcd. for C₃₁H₃₉NO₅: C 73.64%, H 7.77%, N 2.77%, found: C 73.68%, H 7.80%, N 2.80%.

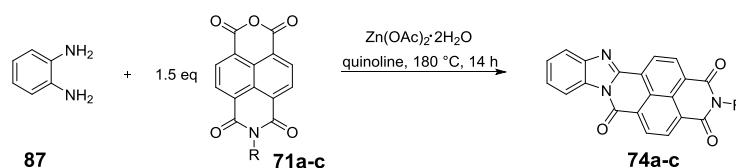
5.3.1.7 Synthesis of *N*-(2-ethylhexyl)-1,4,5,8-naphthalenecarboxylic-1,8-anhydride-4,5-imide (**71c**)^[107]



A suspension of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride **86** (3.00 g, 11.9 mmol) in DMF (20.0 mL) was heated to 165 °C for 3 h. A solution of 2-ethylhexylamine **84c** (723 mg, 5.59 mmol) in DMF (6.0 mL) was added dropwise within 5 min and the reaction mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, the solvent was removed by evaporation, DCM (30 mL) was added to the residue and the mixture was filtered. After removing solvents by evaporation, the residue was dissolved in chloroform (60 mL) and washed twice with water (50 mL). The organic phase was separated and dried with MgSO₄. Separation by flash column chromatography on silica gel with DCM gave after drying in vacuum $R_f = 0.33$: 975 μmol , 370 mg, 17%, Lit: 25%)^[107] of *N*-(2-ethylhexyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid-1,8-anhydride-4,5-imide (**71c**) as beige solid with a melting point of 172 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.82-8.76 ppm (m, 4H, Ar-*H*), 4.15 (m, 2H, CH_{Alkyl}), 1.94 (m, 1H, CH_{Alkyl}), 1.36 (m, 8H, CH_{Alkyl}), 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, -CH₃).

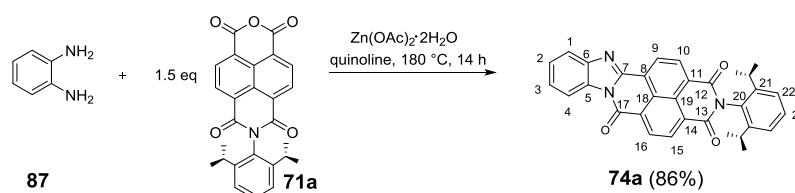
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[107]

5.3.2 General procedure A (GPA) for the synthesis of arolyleneimidazoles (74a-c)



Phenylenediamine **87**, NMI **71a-c** and $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were suspended in quinoline (400 μL) and heated at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h under argon. The resulting brownish solution was cooled to room temperature, HCl (18%, aq) (80 mL) was added and the organic phase was extracted with DCM (2x 40 mL). The combined organic phase was dried over Na_2SO_4 and solvent was removed by rotary evaporation. The crude product was purified by flash column chromatography on silica gel.

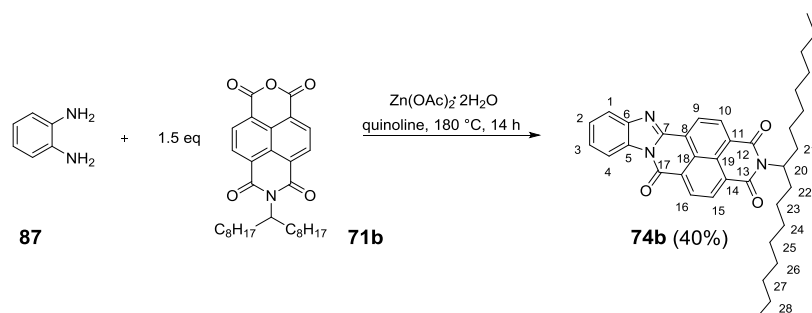
5.3.2.1 Synthesis of 2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzimidazo[2,1-*b*]benzo-*[lmn]*[3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione (74a)



According to GPA, phenylenediamine **87** (50 mg, 462 μmol , 1 eq), NMI **71a** (297 mg, 694 μmol , 1.5 eq) and $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 mg) in quinoline (400 μL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (DCM, $R_f = 0.26$) gave **74a** as orange solid (199 mg, 398 μmol , 86%). Mp. = $333\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.99$ ppm (d, $J = 3.8$ Hz, 1H, Ar-*H*-15), 8.95 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-*H*-10), 8.87 (d, $J = 7.6$ Hz, *H*-16), 8.84 (d, $J = 4.2$ Hz, *H*-9), 8.57-8.50 (m, 1H, *H*-4), 7.94-7.92 (m, 1H, *H*-1), 7.52-7.49 (m, 3H, *H*-2, 3, 23), 7.36 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, *H*-22), 2.75 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H, -CH), 1.19 (dd, $J = 6.8$ Hz, 1.8 Hz, 12H, - CH_3) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.2$ ppm (C-O-13), 163.1 (C-O-12), 159.4 (C-O-17), 147.9 (Ar-C-7), 145.8 (Ar-C-21), 144.2 (Ar-C-6), 132.4 (Ar-C-5), 131.7 (C_{Naph}), 131.7 (C_{Naph}), 131.5 (C_{Naph}), 130.1 (C-23), 127.3 (C_{Naph}), 126.9 (C-2/3), 126.8 (C-2/3), 124.8 (C_q), 124.4 (C-22), 121.2 (C-4), 116.2 (C-1), 29.5 (CH), 24.2 (- CH_3). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071\text{ cm}^{-1}$ (w), 2965 (m), 2929 (w), 2870 (w), 1712 (s), 1673 (vs), 1614 (w), 1599 (w), 1579 (m), 1551 (w), 1509 (w), 1466 (m), 1445 (m), 1403 (m), 1375 (m), 1345 (vs), 1312 (m), 1242 (s), 1193 (m), 1153 (m), 1127 (w), 1008 (w), 987 (m), 939 (w), 913 (vw), 878 (w), 847

(w), 817 (w), 803 (m), 761 (s), 725 (m), 702 (w), 651 (vw). UV/VIS (DCM): λ_{abs} ($\lg \epsilon$) = 302 nm (4.4), 314 nm (4.4), 368 nm (4.2), 440 nm (4.3). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 569 nm (450). MS (MALDI-TOF): m/z = 499.192 [M]⁻. Anal. calcd. for C₃₂H₂₅N₃O₃· $\frac{1}{8}$ CHCl₃: C 75.63%, H 4.99%, N 8.24%, found: C 75.69%, H 5.07%, N 7.96%.

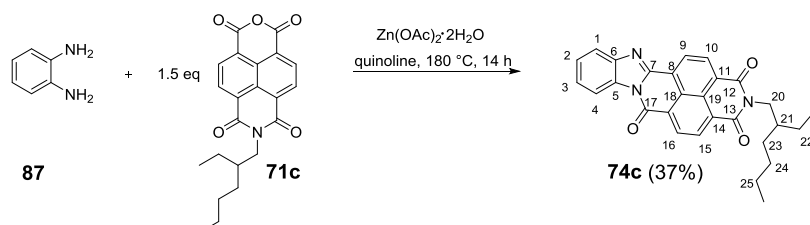
5.3.2.2 Synthesis of 2-(heptadecan-9-yl)benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*][3,8]-phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione (**74b**)



According to GPA, phenylenediamine **87** (50 mg, 462 μmol , 1 eq), NMI **71b** (351 mg, 694 μmol , 1.5 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O (20 mg) in quinoline (400 μL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (PE/DCM 1:1, *v/v*, R_f = 0.3) followed by desolving the compound in CHCl₃ (1 mL) and precipitation with MeOH gave after filtration **74b** as orange solid (71 mg, 123 μmol , 40%). M.p. = 225 °C (decomposition). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.92 ppm (d, J = 7.6 Hz, 1H, Ar-*H*-15), 8.88 (d, J = 7.5 Hz, 1H, Ar-*H*-10), 8.81-8.70 (m, 2H, *H*-9,16), 8.48 (d, J = 7.1 Hz, 1H, *H*-4), 7.88 (d, J = 7.0 Hz, 1H, *H*-1), 7.51 (m, 2H, *H*-2, 3), 5.24-5.06 (m, 1H, *H*-20), 2.33-2.00 (m, 2H, *H*-21/22), 1.87-1.86 (m, 2H, *H*-21/22), 1.45-1.12 (m, 24H, *H*-23-27), 0.82 (t, 6H, -CH₃) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 164.1 ppm (C-O-13), 163.2 (C-O-12), 159.5 (C-O-17), 147.9 (Ar-C-7), 144.0 (Ar-C-6), 132.3 (Ar-C-5), 132.1 (C_{Naph}), 131.5 (C_{Naph}), 131.4 (C_{Naph}), 131.1 (C_q), 130.8 (C_q), 127.7 (C_q), 127.3 (C_q), 127.6 (C_q), 127.1 (C_{Naph}), 126.9 (C-2/3), 126.7 (C-2/3), 125.9 (C_q), 125.5 (C_q), 120.0 (C-1), 116.1 (C-4), 55.4 (C-20), 32.5 (C-21), 32.0 (C-22/23), 29.7 (C-24), 29.7 (C-25), 29.4 (C-26), 27.1 (C-27), 22.8 (C-28), 14.3 (-CH₃), 10.8 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m) cm⁻¹, 2923 (s), 2854 (m), 1702 (vs), 1658 (vs), 1618 (m), 1580 (m), 1547 (m), 1510 (w), 1447 (s), 1408 (m), 1376 (s), 1342 (vs), 1308 (s), 1242 (s), 1197 (m), 1171 (m), 1109 (m), 1040 (w), 1012 (w), 985 (m), 938 (vw), 869 (w), 826 (vw), 762 (s), 744 (m), 734 (m), 723 (w), 708 (w), 658 (vw). UV/VIS (DCM): λ_{abs} ($\lg \epsilon$) = 299 nm (4.4), 312 nm (4.4), 370 nm (4.1), 435 nm (4.3). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 561 nm (450). MS (MALDI-TOF):

$m/z = 577.332$ [M]. Anal. calcd. for $C_{37}H_{43}N_3O_3 \cdot \frac{1}{4}CH_2Cl_2$: C 74.69%, H 7.32%, N 7.02%, found: C 74.76%, H 7.25%, N 6.65%.

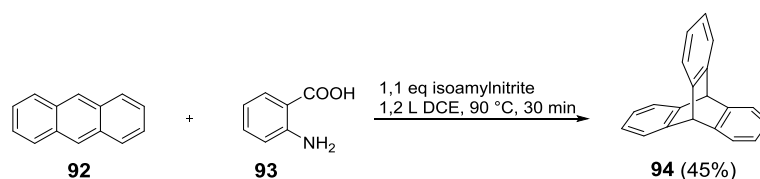
5.3.2.3 Synthesis of 2-(2-ethylhexyl)benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione (74c)



According to GPA, phenylenediamine **87** (50 mg, 462 μ mol, 1 eq), NMI **71c** (264 mg, 694 μ mol, 1.5 eq) and $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (20 mg) in quinoline (400 μ L) were reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (PE/ DCM 1:1, $R_f = 0.17$) afforded an orange solid which still contains NMI **71c**. This mixture was suspended in DCM (4 mL), the precipitate was collected and washed with cold DCM (10 mL) giving the desired product **74c** as orange solid (78.2 mg, 173 μ mol, 37%). M.p. = 232 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.94$ ppm (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-*H*-15), 8.90 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-*H*-10), 8.80 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, *H*-16), 8.77 (d, $J = 7.7$ Hz, *H*-9), 8.53-8.40 (m, 1H, *H*-4), 7.95-7.84 (m, 1H, *H*-1), 7.58-7.46 (m, 2H, *H*-2,3), 4.41-3.82 (m, 2H, *H*-20), 1.91-1.86 (m, 1H, *H*-21), 1.35-1.32 (m, 8H, *H*-22, 23, 24, 25), 0.90-0.80 (m, 6H, - CH_3) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 163.5$ ppm (C-O-13), 163.3 (C-O-12), 159.4 (C-O-17), 147.9 (Ar-C-7), 144.2 (Ar-C-6), 132.2 (Ar-C-5), 131.9 (C_{Naph}), 131.4 (C_{Naph}), 131.2 (C_{Naph}), 127.9 (C_q), 127.7 (C_q), 127.6 (C_q), 127.2 (C_{Naph}), 126.9 (*C*-2/3), 126.7 (*C*-2/3), 126.1 (C_q), 125.8 (C_q), 124.9 (C_q), 120.1 (*C*-1), 116.2 (*C*-4), 44.8 (*C*-20), 38.2 (*C*-21), 31.0 (*C*-23), 28.9 (*C*-24), 24.3 (*C*-22), 23.3 (*C*-25), 14.3 (- CH_3), 10.8 (- CH_3). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3079$ cm^{-1} (w), 2953 (m), 2925 (m), 2869 (w), 1960 (w), 1700 (vs), 1665 (vs), 1613 (m), 1579 (m), 1552 (m), 1507 (m), 1446 (m), 1405 (m), 1379 (s), 1367 (m), 1341 (vs), 1324 (s), 1307 (s), 1284 (m), 1233 (s), 1207 (m), 1174 (m), 1149 (w), 1133 (m), 1086 (m), 1051 (w), 1031 (w), 1010 (w), 991 (w), 947 (w), 878 (m), 856 (vw), 827 (vw), 798 (vw), 761 (vs), 727 (w), 709 (vw), 645 (vw), 623 (w), 611 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} ($lg \epsilon$) = 300 nm (4.4), 310 nm (4.4), 370 nm (4.1), 442 nm (4.3). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 565 nm (450). MS (MALDI-TOF): $m/z = 451.186$ [M]. Anal. calcd. for $C_{98}H_{71}N_9O_{18} \cdot \frac{1}{8}CH_2Cl_2$: C 73.10%, H 5.51%, N 9.09%, found: C 73.24%, H 5.37%, N 9.37%.

5.3.3 Triptycene-core structure

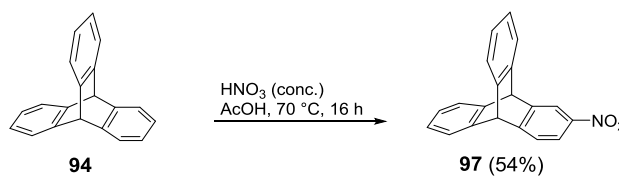
5.3.3.1 Synthesis of triptycene (**94**)^[100]



Anthracene **92** (50.0 g, 281 mmol, 1.00 eq) and isoamyl nitrite (41.6 mL, 309 mmol, 1.10 eq) were dissolved in 1,2-dichloroethane (800 mL) and heated to 80 °C. A filtered solution of anthranilic acid **93** (40.4 g 295 mmol) in diethylglycoldiethylether (200 mL) was added dropwise within 30 min. The resulted black solution was kept under reflux conditions for 30 min before removal of dichloroethane by distillation. To the residue maleic anhydride (40.0 g, 408 mmol, 0.97 eq) was added and heated for four min at reflux. The solution was cooled to 0 °C before H₂O (335 mL), MeOH (670 mL) as well as powdered KOH (80.4 g) was added. The resulted brownish precipitate was collected and washed with MeOH/H₂O (4:1, v/v) (4x 100 mL). Further purification was received by recrystallization in acetone (400 mL) yielding colorless crystals (16.3 g, 64 mmol). The mother liquor was concentrated several times to half of his volume to obtain the second fraction (15.8 g). Total yield of triptycene **85** was 32.1 g, 126 mmol, 45% (Lit: 57-60%)^[100] with a melting point of 252-254 °C (Lit.: 251-254 °C).^[100] ¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃): δ = 7.43-7.40 ppm (m, 6H, Ar-H), 7.03-7.00 (m, 6H, Ar-H), 5.45 (s, 2H, bridgehead).

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[100]

5.3.3.2 Synthesis of 2-nitrotriptycene (**97**)^[84a]

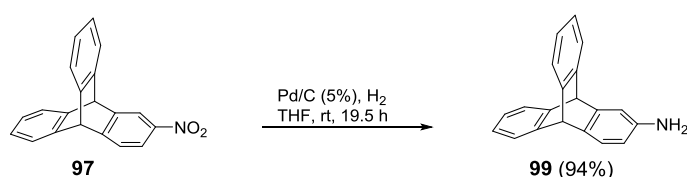


Triptycene **94** (15.0 g, 59 mmol, 1 eq) was suspended in acetic acid (400 mL) and heated to 50 °C. HNO₃ (conc.) (164 mL) was added in one shot and it was kept at 70°C overnight. The yellow suspension was quenched with H₂O (700 mL) and the formed yellow solid was collected, washed with sat. Na₂CO₃-solution (200 mL) and dissolved in DCM. The organic phase was separated and dried over MgSO₄. After Evaporation of solvent, the mixture was purified by column chromatography on SiO₂ (PE/DCM 3:1) giving 1. fraction: colorless 2-nitrotriptycene **97** (9.49 g, 31.7 mmol, 54% (Lit: 58%),^[84a] R_f = 0.54), 2. fraction: pale yellow

dinitrotritycene **96** (1.38 g, 4.0 mmol, 7%, $R_f = 0.42$) and 3.fraction: colorless triptycene **94** (6.85 g, 26.9 mmol, $R_f = 0.61$). M.p. = 271 °C (Lit: M.p. = 274-277°C).^[84a] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.22$ ppm (d, $J = 8.22$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.92-7.95 (dd, $J = 7.93$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.48-7.51 (d, $J = 7.50$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.39-7.45 (m, 4 H, Ar-*H*), 7.02-7.08 (m, 4H, Ar-*H*), 5.55 (s, 1H, bridgehead), 5.54 (s, 1H, bridgehead).

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]

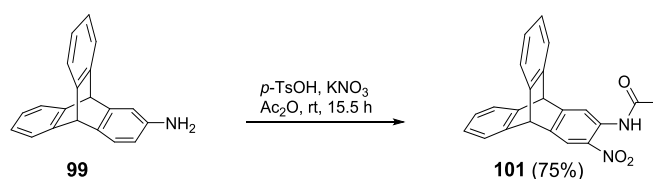
5.3.3.3 Synthesis of 2-aminotriptycene (**99**)^[84a]



2-Nitrotritycene **97** (5.70 g, 19.0 mmol, 1 eq) and Pd/C (5%) (0.86 g) was suspended in THF (130 mL) and stirred overnight at rt under H_2 -atmosphere. Pd/C was removed by filtration. After removal of the solvent, 2-aminotriptycene **99** was given as pale yellow solid (4.83 g, 17.9 mmol, 94%, Lit.: 75%).^[84a] M.p.: 244 °C (decomp.) (Decomp.: 246°C).^[84a] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32$ -7.36 ppm (m, 4H, Ar-*H*), 7.12-7.15 (d, $J = 7.15$ Hz, 1H, Ar-*H*), 6.95-7.00 (m, 4H, Ar-*H*), 6.79-6.80 (d, $J = 6.80$ Hz, 1H, Ar-*H*), 6.27-6.30 (dd, $J = 6.28$ Hz, 1H, Ar-*H*), 5.32 (s, 1H, bridgehead), 5.29 (s, 1H, bridgehead), 3.37 (s, 2H, $-\text{NH}_2$).

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]

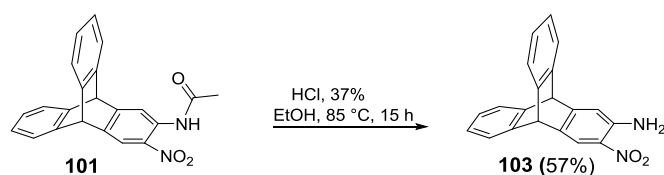
5.3.3.4 Synthesis of 2-acetamido-3-nitrotritycene (**101**)^[84a]



2-Aminotriptycene **99** (4.75 g, 17.6 mmol, 1 eq) was suspended in Ac_2O (130 mL) and stirred at rt for 100 min. After addition of *p*-toluenesulfonic acid (3.74 g, 19.7 mmol, 1.1 eq) the reaction mixture was cooled to 0 °C and KNO_3 (1.77 g, 17.5 mmol, 1 eq) was added. This was stirred overnight at rt. The obtained suspension was poured into H_2O (600 mL), stirred at rt for 5.5 h, the yellow solid was collected and dried in vacuum. This was recrystallized in a mixture of ethanol (150 mL) and chloroform (10 mL). The solution was cooled to 0 °C and the obtained yellow solid was collected. The filtrate was concentrated to half and the forming

solid was again collected giving 1) 4.0 g, 2) 400 mg and 3) 300 mg. The total yield of 2-acetamido-3-nitrotriptycene **101** was 4.70 g (13.2 mmol, 75%, Lit: 98%).^[84a] M.p.: 244 °C (Lit: M.p. = 244-247 °C).^[84a] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.51 ppm (s, 1H, -NHAc), 8.89 (s, 1H, Ar-H), 8.18 (s, 1H, Ar-H), 7.38-7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.02-7.08 (m, 4H, Ar-H), 5.52 (s, 1H, bridgehead), 5.45 (s, 1H, bridgehead), 2.25 (s, 3H, -CH₃). The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]

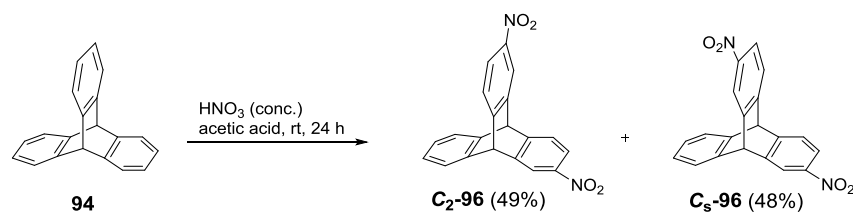
5.3.3.5 Synthesis of 2-amino-3-nitro-triptycene (**103**)^[84a]



2-Acetamido-3-nitrotriptycene **101** (4.0 g, 11.2 mmol, 1 eq) was suspended in a mixture of HCl (conc.) (60 mL) and ethanol (60 mL) and heated to 85 °C overnight. The suspension was poured into H₂O (200 mL), filtered and washed with sat. NaHCO₃-solution (100 mL) and H₂O (100 mL). After drying in vacuum, the yellow solid was purified by column chromatography on SiO₂ (PE/EA 1:1, v/v) yielding 2-amino-3-nitrotriptycene **103** as yellow solid (2.0 g, 6.4 mmol, 57%, Lit: 92%,^[84a] R_f = 0.82). M.p. = 305 °C (Lit: M.p.: >300°C).^[84a] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.05 ppm (s, 1H, Ar-H), 7.35-7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.03-7.06 (m, 4H, Ar-H), 6.82 (s, 1H, Ar-H), 6.11 (s, 2H, -NH₂), 5.34 (s, 1H, bridgehead), 5.31 (s, 1H, bridgehead).

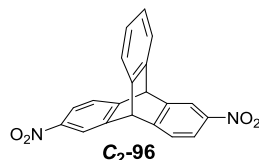
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]

5.3.3.6 Synthesis of 2,6-dinitrotriptycene and 2,7-dinitrotriptycene (**96**)^[136]



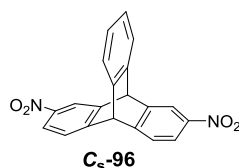
Triptycene **94** (7.00 g, 27.5 mmol, 1 eq) was suspended in Ac₂O (210 mL) and HNO₃ (conc.) (9.8 mL, 149 mmol, 5.4 eq) was added dropwise within 2 h at 0 °C. The mixture was stirred at rt for 30 h. This was poured into H₂O (700 mL) and the suspension was stirred vigorously for 5 h at rt. The formed pale yellow solid was collected and dried under vacuum. Purification by column chromatography on SiO₂ (PE/DCM 2:1) gave 2-mononitrotriptycene **97** (494 mg,

1.65 mmol, 6%, $R_f = 0.3$), dinitrotritycene **96** (4.09 g, 11.9 mmol, 43%, Lit: 49%,^[136] $R_f = 0.1$) and trinitrotritycene **95** (428 mg, 1.1 mmol, 4%, $R_f = 0.0$). For the separation of the isomeric mixture, 3.2 g (34%) of **C_s-96** and **C₂-96** was suspended in toluene (150 mL) and heated at reflux for 20 min. The insoluble white solid was collected (760 mg, 2,6-dinitrotritycene **C₂-96**). The filtrate was concentrated and again suspended in toluene (70 mL) for 20 min, heated at reflux for 20 min. and filtrated. This was repeated several times until 2,6-dinitrotritycene **C₂-96** (4.62 mmol, 1.59 g, 17%), was fully removed.



Decomposition: 360 °C (Lit: >350°C),^[136] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.27$ ppm (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-*H*), 8.00 (dd, $J = 8.1$ Hz, 2.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.46-7.48 (m, 2H, Ar-*H*), 7.09-7.12 (m, 2H, Ar-*H*), 5.67 (s, 2H, bridgehead).

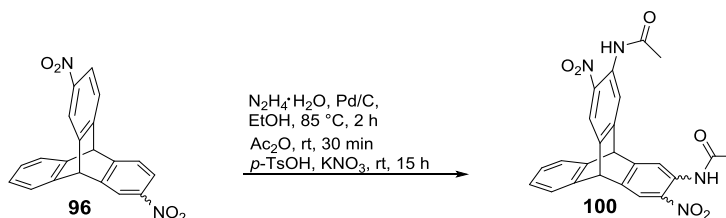
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[136]



M.p. = 254 °C, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.28$ ppm (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.99 (dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.54-7.57 (m, 2H, Ar-*H*), 7.45-7.50 (m, 2H, Ar-*H*), 7.09-7.12 (m, 2H, Ar-*H*), 5.68 (s, 1H, bridgehead), 5.67 (s, 1H, bridgehead).

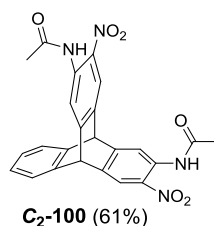
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[136]

5.3.3.7 Synthesis of 2,6-diacetamido-3,7-dinitrotritycene and 2,7-diacetamido-3,6-dinitrotritycene (**100**)(GPB)^[101]



Respective dinitrotritycene **96** and Pd/C (5%) was suspended in ethanol and kept under reflux conditions and argon. Hydrazine hydrate was added dropwise within 10 min and the mixture was kept at reflux for another 2 h. After cooling to rt, the mixture was filtered and the

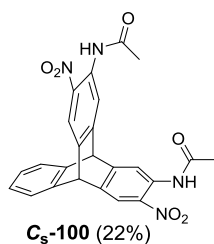
filtrate was concentrated under reduced pressure giving the respective diaminotriptycene as colorless solid. This was dissolved in Ac₂O and kept for 30 min at rt, *p*-TsOH, KNO₃ was added and the mixture was kept at rt under argon overnight. The reaction mixture was poured into H₂O (150 mL) and stirred vigorously at rt for 1 h. The formed solid was collected, washed with H₂O (3x 20 mL) and dried under reduced pressure. Purification by column chromatography (SiO₂, PE/EA 2:1, *v/v*) gave 2,6-diacetamido-3,7-dinitrotriptycene **C₃-100** (*R_f* = 0.31) and 2,6-diacetamido-3,7-dinitrotriptycene **C₂-100** (*R_f* = 0.38).



According to GPB, 2,6-dinitrotriptycene (2.00 g, 5.80 mmol, 1 eq) was reduced in ethanol (60 mL) by adding Pd/C (400 mg, 5%) and hydrazine hydrate (2.00 mL). After acetylation in Ac₂O (58 mL) and nitration with *p*-TsOH (2.43 g, 12.8 mmol, 2.2 eq) and KNO₃ (1.23 g, 12.2 mmol, 2.1 eq) 2,6-diacetamido-3,7-dinitrotriptycene **C₂-100** (1.62 g, 3.53 mmol, 61%, Lit: 78%)^[101] was obtained as yellow solid.

M.p. = 298 °C (Lit: >260 °C).^[101] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.49 ppm (s, 2H, NHAc), 8.92 (s, 2H, Ar-*H*), 8.22 (s, 2H, Ar-*H*), 7.41-7.44 (m, 2H, Ar-*H*), 7.09-7.12 (m, 2H, Ar-*H*), 5.55 (s, 2H, bridgehead), 2.26 (s, 6H, NHAc).

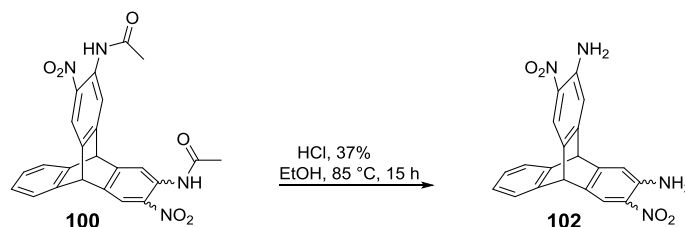
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[101]



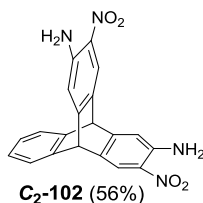
According to general procedure B, 2,7-dinitrotriptycene **C_s-96** (800 mg, 2.32 mmol, 1 eq) was reduced in ethanol (25 mL) by adding Pd/C (160 mg, 5%) and hydrazine hydrate (800 μL). After acetylation in Ac₂O (35 mL) and nitration with *p*-TsOH (972 mg, 5.10 mmol, 2.2 eq) and KNO₃ (492 mg, 4.87 mmol, 2.1 eq) 2,6-diacetamido-3,7-dinitrotriptycene (230 g, 502 μmol, 22%, Lit: 78%)^[101] was obtained as yellow solid. M.p. = 203 °C (Lit: 197-200 °C).^[101] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.45 ppm (s, 2H, NHAc), 8.92 (s, 2H, Ar-*H*), 8.19 (s, 2H, Ar-*H*), 7.39-7.45 (m, 2H, Ar-*H*), 7.08-7.11 (m, 2H, Ar-*H*), 5.62 (s, 2H, bridgehead), 5.48 (s, 2H, bridgehead), 2.26 (s, 6H, CH₃).

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[101]

5.3.3.8 General procedure C: Synthesis of 2,6-diamino-3,7-dinitrotritycene and 2,7-diamino-3,6-dinitrotritycene (**102**)

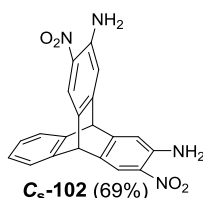


Respective diacetamidodinitrotritycene **100** was suspended in a mixture of ethanol/ HCl (conc.) and stirred overnight at 85 °C under argon. The reaction mixture was poured into H₂O and stirred vigorously at rt for 1 h. The obtained orange solid was collected and dried in vacuum. Purification by column chromatography (SiO₂, PE/EA 2:1, v/v) gave the desired product.



According to GPC, 2,6-diacetamido-3,7-dinitrotritycene **C₂-102** (1.62 g, 3.55 mmol, 1 eq) was suspended in ethanol (5 mL) and HCl (conc.) (15 mL) yielding 2,6-diacetamino-3,7-dinitrotritycene **C₂-102** as orange solid (739 mg, 1.97 mmol, 56%, Lit: 82%).^[101] Decomposition: 341 °C (Lit: >260 °C).^[101] ^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.99 (s, 2H, Ar-*H*), 7.55 (s, 4H, Ar-*H*), 7.42-7.45 (m, 2H, Ar-*H*), 7.06-7.11 (m, 2H, Ar-*H*), 5.54 (s, 2H, bridgehead).

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[101]

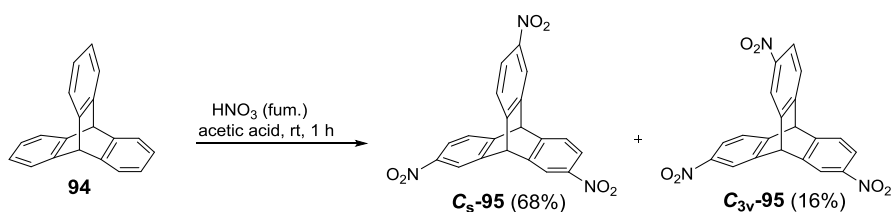


According to GPC, 2,7-diacetamido-3,6-dinitrotritycene **C_s-102** (1.27 g, 2.76 mmol, 1 eq) was suspended in ethanol (4 mL) and HCl (conc.) (12mL) yielding 2,7-diacetamino-3,6-dinitrotritycene **C_s-102** as orange solid (717 mg, 1.92 mmol, 69%, Lit: 82%).^[101]

Decomposition: 347 °C (Lit: >260 °C).^[101] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 (s, 2H, Ar-*H*), 7.39-7.35 (m, 2H, Ar-*H*), 7.14-7.08 (m, 2H, Ar-*H*), 6.83 (s, 2H, Ar-*H*), 6.11 (s, 4H, Ar-*H*), 5.27 (s, 1H, bridgehead), 5.20 (s, 1H, bridgehead).

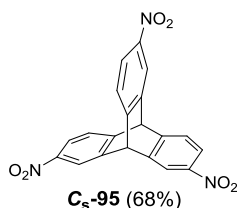
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[101]

5.3.3.9 Synthesis of 2,6,14-trinitrotritycene (**C_s-95**) and 2,7,14-trinitrotritycene (**C_{3v}-95**)



Triptycene **94** (16.0 g, 62.9 mmol) was suspended in glacial acetic acid (90.0 mL) and fuming nitric acid (80.0 mL) was added within 30 sec at 0 °C. The resulted brownish solution was stirred at rt for 1 h. The resulting mixture was quenched with H₂O (1.20 L) and the colorless precipitate collected and washed with H₂O, saturated Na₂CO₃-solution (aq). This was dissolved in DCM, the aqueous phase was separated and the organic phase was washed with H₂O and dried over anhydrous sodium sulfate. After evaporating the solvent a yellow solid was obtained. DC (PE/EA 3:1, v/v): R_f = 0.4 (**C_s-95**), 0.2 (**C_{3v}-95**). The isomers were separated by column chromatography on SiO₂ (PE/EA 3:1, v/v) yielding after drying in vacuum:

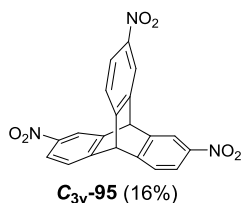
1. Fraction mit R_f = 0.4: 14.8 g (68%, Lit: 33%)^[84a] des 2,6,14-Trinitrotritycene (**C_s-95**) as yellow solid with m.p. = 185 °C (Lit.: 173-176 °C,^[84a] 180°C).^[137]



¹H NMR (300.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.34-8.33 ppm (m, 3H, Ar-*H*), 8.07-8.03 (m, 3H, Ar-*H*), 7.64 (m, 3H, Ar-*H*), 5.83 (s, 1H, bridgehead), 5.82 (s, 1H, bridgehead).

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]

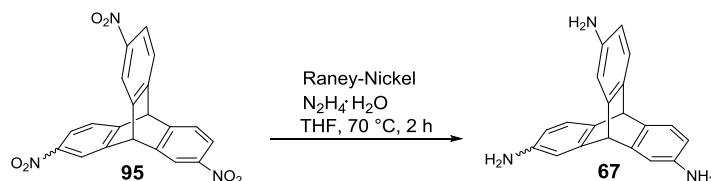
2. Fraction with R_f = 0.1: 3.50 g (16%, Lit: 21%)^[115] of 2,7,14-trinitrotritycene (**C_{3v}-95**) as colorless solid with m.p. = 330 °C (Lit.: >310 °C).^[137]



¹H NMR (300.51 MHz, CDCl₃): δ = 8.34 ppm (d, J = 2.1 Hz, 3H, Ar-*H*), 8.04 (dd, J = 8.1, 2.2 Hz, 3H, Ar-*H*), 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 3H, Ar-*H*), 5.81 (s, 1H, bridgehead), 5.84 (s, 1H, bridgehead).

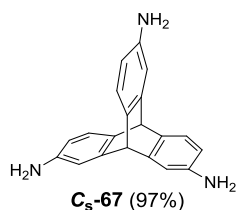
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[115, 137]

5.3.3.10 General procedure D: Synthesis of 2,6,14-triaminotriptycene (**C_s-67**) and 2,7,14-Triaminotriptycene (**C_{3v}-67**)^[84a]



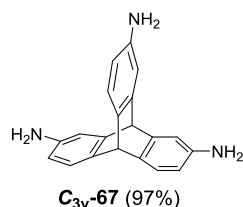
Synthesis procedure of Raney nickel:^[138] 313 mg of Raney nickel aluminium alloying were suspended in H₂O (4.00 mL) and powdered sodium hydroxide was added until no new gas formation was noticed. The suspension was stirred at 70 °C for 30 min and subsequently washed with H₂O (50.0 mL) and THF (50.0 mL).

The freshly synthesized Raney-nickel was added to a solution of trinitrotriptycene **95** in THF and kept under argon. Then hydrazine monohydrate was added slowly before the suspension was heated to 70 °C for 2 h. The Raney-Nickel collected and the filtrate was concentrated under reduced pressure.



According to GPD, Raney nickel (3.13 g) and **C_s-95** (10.0 g, 25.7 mmol) in THF (125 mL) was used. To this suspension hydrazine monohydrate (8.30 mL, 170 mmol) was added within 15 min. After removal of solvent under reduced pressure, 8.51 g (97%, Lit: 93%)^[84a] of 2,6,14-triaminotriptycene **C_s-67** was obtained. M.p. = 279 °C (Lit: M.p. = 279-283 °C,^[84a] 290-292 °C).^[115] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.07 ppm (d, J = 7.7 Hz, 3H, Ar-*H*), 7.06

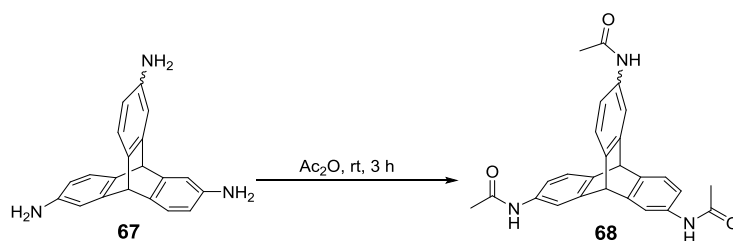
(d, $J = 7.7$ Hz, 2H, $J = 7.7$ Hz, Ar-*H*), 6.72-6.71 (m, 3H, Ar-*H*), 6.26-6.23 (dd, $J = 7.7$ Hz, $J = 2.3$ Hz, 3H, Ar-*H*), 5.04 (s, 1H, bridgehead), 5.02 (s, 1H, bridgehead), 3.47 (s, 6H, NH_2). The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]



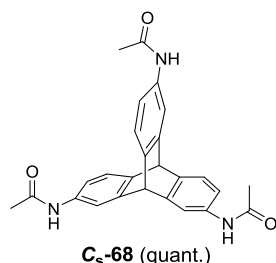
Trinitrotriptycene **C_{3v}-95** (500 mg, 1.28 mmol) in THF (15 mL) was used. To this suspension, hydrazine monohydrate (415 mL, 8.50 μmol) was added within 30 sec. 384 mg (97%, Lit: quantitative)^[115] of 2,7,14-triaminotriptycene (**C_{3v}-67**) were obtained as yellow solid with M.p. = 150 °C (Lit.: 152-154 °C).^[115] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.07$ -7.00 ppm (d, $J = 7.69$ Hz, 3H, Ar-*H*), 6.72-6.71 (d, $J = 2.40$ Hz, 3H, Ar-*H*), 6.26-6.23 (m, 3H, Ar-*H*), 5.07 (s, 1H, bridgehead), 5.00 (s, 1H, bridgehead), 3.47 (s, 6H, NH_2).

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[115]

5.3.3.11 General procedure E: Synthesis of 2,6(7),14-triacetamidotriptycene (**68**)



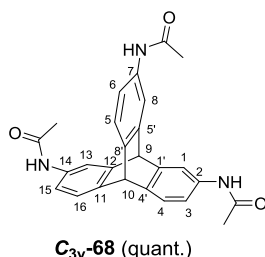
Triaminotriptycene **67** was dissolved in acetic anhydride and stirred at rt for 3 h. The formed precipitate was collected by filtration and dried in vacuum.



According to GPE, triaminotriptycene **C_s-67** (3.85 g, 12.8 mmol) in acetic anhydride (100 mL) was transformed. The formed precipitate was collected by filtration and dried in vacuum to give 5.33 g of **C_s-68** (quant.) as colorless solid. M.p. = 208 °C. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 9.79$ ppm (s, 3H, Ar-*H*), 7.72 (s, 3H, Ar-*H*), 7.32-7.26 (m, 3H, Ar-

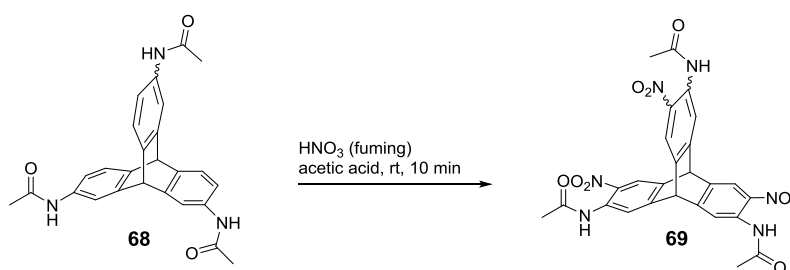
H), 7.06-7.08 (m, 3H, Ar-*H*), 5.43 (s, 1H, bridgehead), 5.40 (s, 1H, bridgehead), 1.98 (s, 9H, CH₃).

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84b]



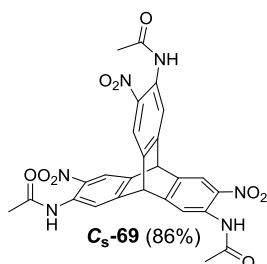
According to GPE, triaminotriptycene **C_{3v}-67** (1.12 g, 3.72 mmol) was dissolved in acetic anhydride (100 mL) and stirred at room temperature for 3 h. The formed precipitate was collected by filtration and dried in vacuum to give 1.6 g of **C_{3v}-68** (quant.) as colorless solid. M.p. = 212 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.79 ppm (s, 3H, -NH), 7.72 (s, 3H, Ar-*H*-1,8,13), 7.32-7.26 (m, 3H, Ar-*H*-3,6,15), 7.06-7.08 (m, 3H, Ar-*H*-4,5,16), 5.45 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.41 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 1.98 (s, 9H, -CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 168.1 ppm (C-O), 145.6 (Ar-C-1',5',12), 140.4 (Ar-C-4',8',11), 136.1 (Ar-C-2,7,14), 123.2 (Ar-C-4,5,16), 115.4 (Ar-C-3,6,15), 115.2 (Ar-C-1,8,13), 52.9 (bridgehead-C-9), 50.9 (bridgehead-C-10), 23.9 (CH₃). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3297 cm⁻¹ (m), 3130 (w), 3076 (w), 1660 (s), 1601 (s), 1542 (s), 1476 (s), 1416 (s), 1370 (s), 1336 (s), 1305 (s), 1270 (w), 1185 (w), 1143 (w), 1013 (m), 979 (w), 886 (w), 849 (m), 809 (m), 780 (w), 649 (m). MS (HR-ESI⁺): *m/z* (%) = 426.18 (12.4) [M+H]⁺, 443.21 (35.8) [M+NH₄]⁺, 464.14 (9.3) [M+K]⁺.

5.3.3.12 General procedure F: Synthesis of 2,6,14-triacetamido-3,7,15-trinitrotriptycene (**69**)



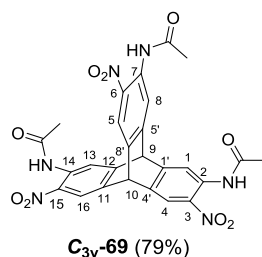
To a suspension of triacetamidotriptycene **68** in acetic acid fuming nitric acid was added at 0 °C within one min. The resulting brownish solution was stirred at room temperature for 10 min, before it was poured into H₂O (500 mL). The yellow precipitate was collected and

washed with H₂O (100 mL), sat. Na₂CO₃-solution (aq) (100 mL) and H₂O (100 mL).



According to GPF, to a suspension of triacetamidotriptycene **C_s-69** (3.00 g, 7.05 mmol) in acetic acid (240 mL) fuming nitric acid (25.0 mL, 575 mmol) was added at 0 °C within one min. Purification by flash chromatography (PE/EA 1:1, *v/v*, *R_f* = 0.31) gave after drying in vacuum 3.40 g (86%, Lit: 92%)^[84a] of 2,6,14-triacetamido-2,7,15-trinitrotriptycene **C_s-69** as yellow solid. M.p. = 240 °C, ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.28 ppm (s, 3H, NHAc), 8.13 (s, 1H, Ar-*H*), 8.11 (s, 2H, Ar-*H*), 7.90 8.13 (s, 1H, Ar-*H*), 7.89 (m, 2H, Ar-*H*), 6.32 (s, 1H, bridgehead), 6.29 (s, 1H, bridgehead), 2.21 (s, 9H, CH₃).

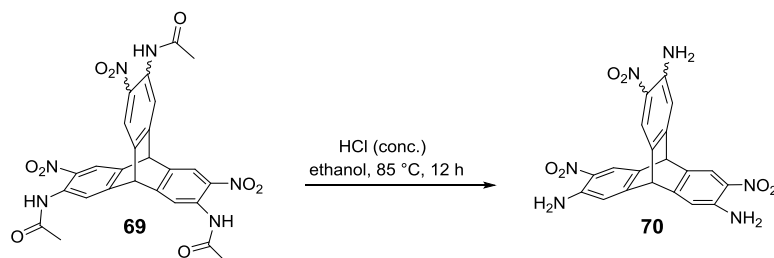
The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]



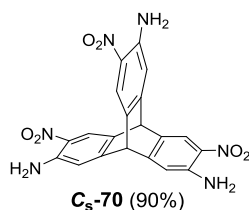
According to GPF, to a suspension of triacetamidotriptycene **C_{3v}-68** (1.6 g, 3.76 mmol) in acetic acid (44.0 mL) fuming nitric acid (12.8 mL, 294 mmol) was added. Purification by flash chromatography (PE/EA 1:1, *v/v*, *R_f* = 0.33) gave after drying in vacuum 1.67 g (79%) of 2,7,14-triacetamido-2,6,15-trinitrotriptycene **C_{3v}-69** as yellow solid. M.p. = 255 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.50 ppm (s, 3H, -NH), 8.29-8.26 (m, 3H, Ar-*H*-4,5,16), 8.06-8.05 (m, 3H, Ar-*H*-1,8,13), 6.33 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 6.28 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 2.21 (s, 9H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 168.7 ppm (C-O), 148.1 (Ar-C-1',5',12), 139.9 (Ar-C-3,6,15), 139.0 (Ar-C-4',8',11), 130.1 (Ar-C-2,7,14), 121.2 (Ar-C-4,5,16), 120.6 (Ar-C-1,8,13), 51.0 (bridgehead-C-10), 49.0 (bridgehead-C-9), 23.5 (CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3361 cm⁻¹ (m), 1689 (s), 1618 (s), 1588 (m), 1495 (s), 1475 (s), 1417 (m), 1332 (s), 1315 (s), 1263 (s), 1231 (s), 1143 (s), 1038 (m), 999 (m), 906 (m), 861 (m), 829 (m), 763 (w), 748 (w), 664 (w). MS (HR-MALDI⁺): *m/z* (%) = 561.1372 (4) [M+H]⁺, 583.1254 (100) [M+Na]⁺, 599.0998 (57) [M+K]⁺. Anal. calcd. for C₂₆H₂₀N₆O₉·H₂O: C

53.98%, H 3.83%, N 14.53%, found: C 54.13%, H 4.07%, N 14.13%.

5.3.3.13 General procedure G: Synthesis of 2,6,14-triamino-3,7,15-trinitrotriptycene (70)

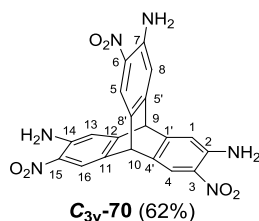


Triacetamidotrinitrotriptycene **69** was dissolved in a mixture of HCl (conc.) and ethanol and stirred at 85 °C overnight under argon. The brownish solution was poured into H₂O (500 mL) and the resulting brownish solid was collected and washed with H₂O (100 mL), Na₂CO₃ (sat. aq, 100 mL) and again with H₂O (100 mL) and dried under vacuum.



According to GPG, triacetamidotrinitrotriptycene **C_s-69** (2.23 g, 3.97 mmol) dissolved in a mixture of HCl (conc.) (31 mL) and ethanol (5 mL) was transformed. Purification by flash chromatography on SiO₂ (PE/EA 2:1, v/v, *R_f* = 0.17) gave after drying under vacuum 1.55 g (3.56 mmol, 90%, Lit: 92%)^[84a] of 2,6,14-triacetamino-3,7,15-trinitrotriptycene (**C_s-70**) as orange solid. M.p. = 359 °C, ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.03 ppm (s, 1H, Ar-*H*), 7.95 (s, 2H, Ar-*H*), 7.58 (s, 6H, Ar-*H*), 7.05 (s, 3H, Ar-*H*), 7.03 (s, 1H, Ar-*H*), 5.50 (s, 1H, bridgehead), 5.49 (s, 1H, bridgehead).

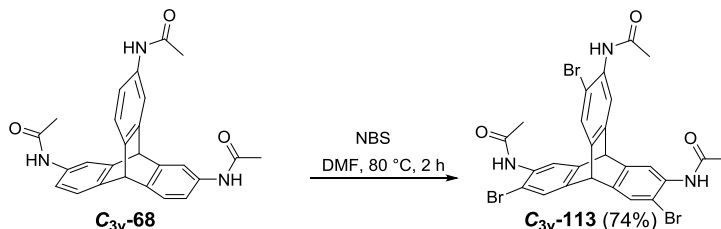
¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84a]



According to GPG triacetamidotrinitrotriptycene **C_{3v}-69** (1.00 g, 1.78 mmol) dissolved in a mixture of conc. HCl (16 mL) and ethanol (10 mL) was transformed. The brownish solution

was poured into H₂O (300 mL) and the resulting brownish solid was collected and washed with H₂O (50 mL), Na₂CO₃ (sat. aq, 50 mL) and again with H₂O (50 mL) and dried under vacuum. Purification by flash chromatography on SiO₂ (PE/EA 2:1, v/v, R_f = 0.20) gave after drying in vacuum 481 mg (62%) of 2,7,14-triacetamino-3,6,15-trinitrotriptycene (**C_{3v}-70**) as orange solid. M.p. = 376 °C, ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.90 ppm (s, 3H, Ar-*H*-4,5,16), 7.55 (s, 6H, -NH₂), 7.10 (s, 3H, Ar-*H*-1,8,13), 5.59 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.48 (s, 1H, bridgehead-*H*-9). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 148.7 ppm (Ar-*C*-3,6,15), 145.5 (Ar-*C*-4',8',11), 130.9 (Ar-*C*-2,7,14), 127.3 (Ar-*C*-1',5',12), 118.9 (Ar-*C*-4,5,16), 114.8 (Ar-*C*-1,8,13), 50.8 (bridgehead-*C*-10), 46.75 (bridgehead-*C*-9). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3480 cm⁻¹ (m), 3365 (m), 1635 (m), 1592 (m), 1494 (s), 1457 (m), 1424 (m), 1391 (m), 1316 (s), 1241 (s), 1196 (m), 1145 (m), 1063 (m), 891 (m), 801 (m), 764 (m), 732 (m), 678 (m), 656 (m), 616 (m). MS (HR-ESI⁺): *m/z* (%) = 435.1051 (7.1) [M+H]⁺, 457.0871 (42.5) [M+Na]⁺, 891.1847 (37.9) [2M+Na]⁺. Anal. calcd. for C₂₀H₁₄N₆O₆ · $\frac{1}{4}$ C₄H₈O₂: C 55.27%, H 3.53%, N 18.41%, found: C 55.59%, H 3.68%, N 18.65%.

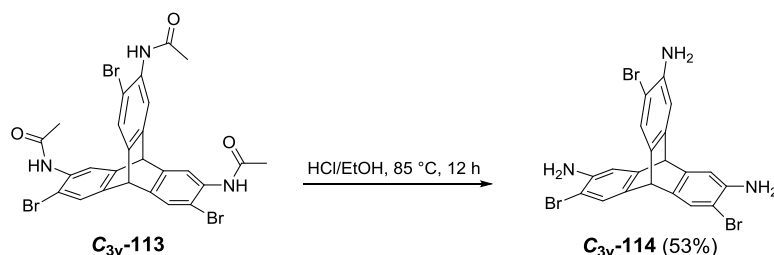
5.3.3.14 Synthesis of 2,7,14-triacetamido-3,6,15-tribromotriptycene (**C_{3v}-113**)



2,7,14-triacetamidotriptycene **C_{3v}-68** (200 mg, 470 μmol) and *N*-bromosuccinimide (259 mg, 1.46 mmol) were dissolved in DMF (4.6 mL) and heated to 80 °C for 2 h. After cooling to room temperature, water (30 mL) was added and extracted with ethyl acetate (3x 30 mL). After separation, the combined organic phases were washed with water and brine (each 20 mL) and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvent, **C_{3v}-113** was obtained as pale yellow solid (232 mg, 350 μmol, 74%). Decomposition: 330 °C, ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.40 ppm (s, 1H, NHAc), 7.71 (s, 3H, Ar-*H*), 7.67 (s, 3H, Ar-*H*), 5.73 (s, 1H, bridgehead), 5.68 (s, 1H, bridgehead), 2.04 (s, 9H, NHAc).

¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[114]

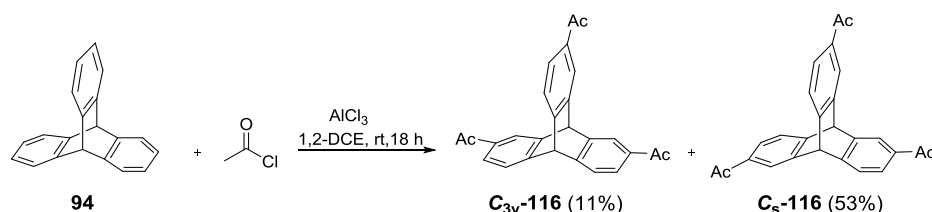
5.3.3.15 Synthesis of 2,7,14-triacetamido-3,6,15-tribromotriptycene (C_{3v} -114)



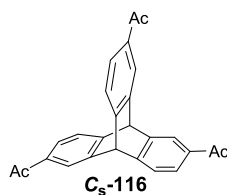
2,7,14-triacetamido-3,6,15-tribromotriptycene C_{3v} -113 (225 mg, 343 μmol) was dissolved in a mixture of HCl (conc.) (2 mL) and ethanol (500 μL) and stirred overnight at 85 $^\circ\text{C}$ under argon. The solution was poured into H_2O (30 mL) and extracted with ethyl acetate (30 mL). After separation, the organic phase was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure which resulted in colorless solid C_{3v} -114 (98 mg, 183 μmol , 53%). M.p. = 274 $^\circ\text{C}$, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 7.27 ppm (s, 1H, Ar-H), 6.86 (s, 3H, Ar-H), 5.09 (s, 1H, bridgehead), 5.05 (s, 1H, bridgehead).

$^1\text{H NMR}$ data are in agreement with those reported in literature.^[114]

5.3.3.16 Synthesis of 2,(6)7,14-triacetyltriptycene (116)^[84b]

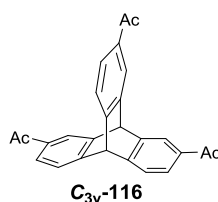


Aluminiumchloride (80 g, 600 mmol, 10 eq.) was suspended in 1,2-DCE (300 ml) under inert gas atmosphere. The solution was cooled to 0 $^\circ\text{C}$ and freshly distilled acetyl chloride (54 ml, 756 mmol, 13 eq) was added dropwise. Triptycene **94** (15.3 g, 60 mmol), dissolved in 1,2-DCE (100 mL), was added slowly at rt. After full addition, the solution was stirred at rt for another 18 h and then poured into a mixture of ice water (600 mL) and HCl-solution (conc., 100 mL). The mixture was extracted with DCM (3x 250 mL) and the combined organic layers were washed with water (250 mL), sodium hydroxide solution (2%) (2x 250 mL) and brine (2x 250 mL). The combined organic extract was dried over Na_2SO_4 . After removing the solvent under reduced pressure, the obtained brown solid was purified by flash column chromatography (SiO_2 , DCM/EA 19:1, v/v) yielding the C_s -symmetrical isomer C_s -116 (R_f = 0.42, 13.0 g, 34.2 mmol, 57%, Lit: 53%)^[84b] as yellow solid. and the C_{3v} -symmetrical isomer C_{3v} -116 as yellow solid in a second fraction (R_f = 0.28, 2.43 g, 6.39 mmol, 11%, Lit: 17%).^[84b]



M.p. = 140 °C (Lit: 133-136°C).^[84b] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.07 ppm (s, 3H, Ar-*H*), 7.70 (dd, J = 7.7 Hz, 1.7 Hz, 3H, Ar-*H*), 7.64 (d, J = 7.7 Hz, 3H, Ar-*H*), 6.07 (s, 1H, bridgehead), 6.05 (s, 1H, bridgehead), 2.52 (s, 9H, CH₃).

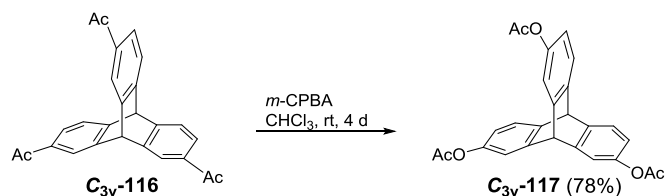
¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84b]



M.p. = 248 °C (Lit: 241-243°C).^[84b] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 ppm (d, J = 1.5 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.69 (dd, J = 7.7 Hz, 1.6 Hz, 3H, Ar-*H*), 7.50 (d, J = 7.7 Hz, 3H, Ar-*H*), 5.67 (s, 1H, bridgehead), 5.63 (s, 1H, bridgehead), 2.55 (s, 9H, CH₃).

¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84b]

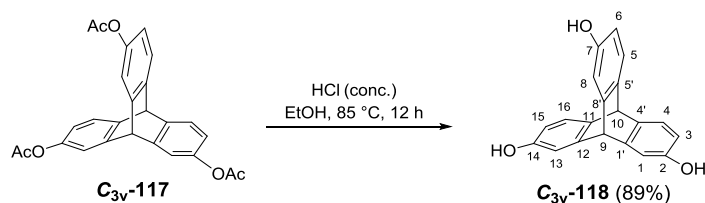
5.3.3.17 Synthesis of 2,7,14-triacetoxytryptycene (C_{3v}-117)



m-CPBA (10.98 g, 47.75 mmol, 12 eq.) was added to a solution of isomeric pure 2,7,14-triacetyltryptycene **C_{3v}-116** (1.5 g, 3.95 mmol, 1 eq) in chloroform (50 mL). The resulting mixture was stirred for four days at rt. After confirming the completion of the reaction via TLC, the mixture was washed with an aqueous, saturated sodium hydrogen carbonate solution (3x 100 mL) and brine (1x 100 mL). The organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (SiO₂, DCM/EA: 30:1, *v/v*, *R*_f = 0.3) gave **C_{3v}-117** as colorless solid (1.32 g, 3.08 mmol, 78%, Lit: 93%).^[84b] M.p. = 130°C (Lit: 124-126°C),^[84b] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.33 ppm (d, J = 7.9 Hz, 3H, Ar-*H*), 7.11 (d, J = 2.2 Hz, 3H, Ar-*H*), 6.71 (dd, J = 8.0 Hz, 2.2 Hz, 3H, Ar-*H*), 5.39 (s, 1H, bridgehead), 5.30 (s, 1H, bridgehead), 2.24 (s, 9H, CH₃)

¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[84b]

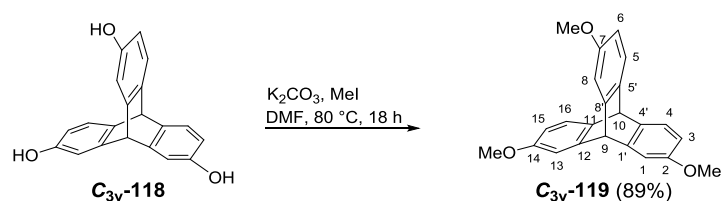
5.3.3.18 Synthesis of 2,7,14-trihydroxytriptycene (C_{3v} -118)



2,7,14-triacetoxytriptycene C_{3v} -117 (1.32 g, 3.08 mmol) was suspended in a mixture of ethanol (15 mL) and $HCl_{aq, conc}$ (20 mL). This was stirred overnight at 85 °C under inert gas atmosphere. The mixture was poured into water (125 mL), the obtained precipitate was collected and dissolved in acetone. After removal of the solvent under reduced pressure, separation by column chromatography was performed (SiO_2 , DCM/EA 2:1, v/v) giving C_{3v} -118 as beige solid (790 mg, 85%). M.p. = 370 °C (Lit: >300°C).^[115] 1H NMR (600 MHz, acetone- d_6): δ = 8.02 ppm (s, 3H, OH), 7.12 (d, J = 7.9 Hz, 3H, Ar- H -4,5,16), 6.93 (d, J = 2.3 Hz, 3H, Ar- H -1,8,13), 6.39 (dd, J = 7.8 Hz, 2.4 Hz, 3H, Ar- H -3,6,15), 5.26 (s, 1H, bridgehead- H -10), 5.25 (s, 1H, bridgehead- H -9). ^{13}C NMR (150 MHz, acetone- d_6): 155.4 ppm (Ar- C -OH-2,7,14), 148.1 (Ar- C -1',8',12), 139.1 (Ar- C -4',5',11), 124.3 (Ar- C -4,5,16), 112.7 (Ar- C -1,8,13), 111.3 (Ar- C -3,6,15), 55.1 (bridgehead- C -9), 52.3 (bridgehead- C -10). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3253 cm^{-1} (s), 2960 (w), 1599 (s), 1454 (s), 1369 (m), 1347 (m), 1294 (w), 1232 (m), 1211 (s), 1160 (m), 1112 (w), 1086 (w), 948 (m), 871 (w), 841 (s), 777 (m), 726 (w), 649 (w). MS (DART⁺): m/z (%) = 301.0872 (100) $[M-H]^+$. Anal. calcd. for $C_{20}H_{14}O_3 \cdot \frac{1}{4} C_2H_6O_2$: C 77.68%, H 4.87%, found: C 77.60%, H 5.47%.

1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[115]

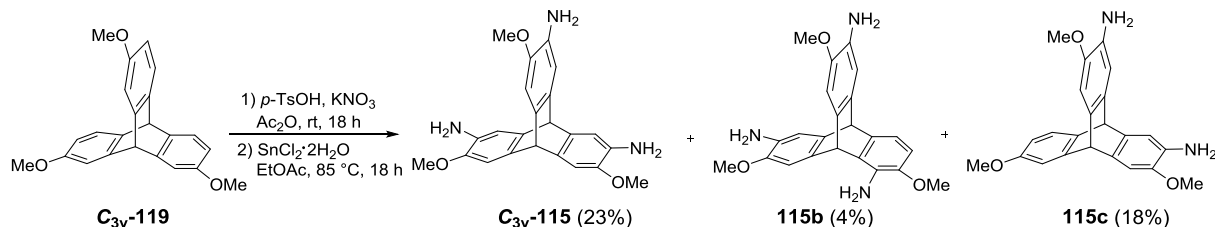
5.3.3.19 Synthesis of 2,7,14-trimethoxytriptycene (C_{3v} -119)



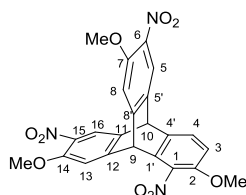
To a solution of 2,7,14-trihydroxytriptycene C_{3v} -118 (760 mg, 2.51 mmol, 1 eq.) in DMF (25 ml), K_2CO_3 (1.96 g, 14.1 mmol, 5.63 eq.) was added and stirred for 30 min at room temperature. Methyl iodide (0.54 mL, 8.58 mmol, 8 eq.) was added subsequently via syringe before the solution was stirred overnight at 50 °C under inert gas atmosphere. After cooling the reaction mixture to room temperature, triethylamine (4.5 mL) was added to remove excess

methyl iodide, and the mixture was stirred for another hour. The mixture was then poured into water (150 mL) and the resulting precipitation was filtrated. Purification by column chromatography (SiO₂, PE/EA 7:1, v/v) gave 2,7,14-trimethoxytryptycene **C_{3v}-119** as colorless solid (768.3 mg, 2.23 mmol, 89%) M.p. = 178 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 ppm (d, *J* = 8.1 Hz, 3H, Ar-*H*-4,5,16), 6.98 (d, *J* = 2.4 Hz, 3H, Ar-*H*-1,8,13), 6.48 (dd, *J* = 8.1 Hz, 2.5 Hz, Ar-*H*-3, 6, 15), 5.23 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.22 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 3.73 (s, 9H, Me). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 157.2 ppm (Ar-*C*-OMe-2,7,14), 146.6 (Ar-*C*-1',5',12), 138.7 (Ar-*C*-4',8',11), 123.7 (Ar-*C*-4,5,16), 111.1 (Ar-*C*-1,8,13), 109.4 (Ar-*C*-3,6,15), 55.6 (CH₃), 54.9 (bridgehead-*C*-10), 51.7 (bridgehead-*C*-9). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3004 cm⁻¹ (w), 2952 (m), 2902 (w), 2831 (m), 1607 (s), 1587 (w), 1496 (w), 1477 (s), 1461 (w), 1432 (m), 1330 (m), 1260 (m), 1238 (s), 1183 (m), 1160 (w), 1114 (m), 1096 (m), 1082 (m), 1030 (s), 931 (m), 865 (w), 833 (s), 813 (w), 791 (w), 777 (s), 714 (m), 655 (w). MS (HR-EI⁺): *m/z* (%) = 344.1404 (100) [M]⁺. Anal. calcd. for C₂₃H₂₀O₃ · $\frac{1}{21}$ CH₂Cl₂: C 79.44%, H 5.81%, found: C 79.64%, H 5.96%.

5.3.3.20 Synthesis of 2,7,14-trimethoxy-3,6,15-triaminotryptycene (**C_{3v}-115**)



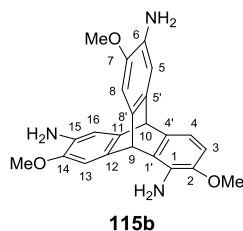
2,7,14-trimethoxytryptycene **C_{3v}-119** (726.3 mg, 2.11 mmol, 1 eq) and *p*-TSA·2 H₂O (1.48 g, 7.80 mmol, 3.7 eq) were dissolved in acetic anhydride (35 mL) and cooled to 0 °C. Potassium nitrate (650 mg, 6.43 mmol, 3.05 eq) was added to the solution and the ice bath was removed. After stirring overnight at room temperature the suspension was filtrated and washed with MeOH (30 mL). From the filtrate a colorless solid (12 mg) was obtained which could be identified as 1,6,15-Trinitro-2,7,14-Trimethoxytryptycene **120b**:



M.p. = 237 °C, ¹H NMR (400.3 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.99 ppm (s, 2H, Ar-*H*-5,16), 7.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 7.60 (s, 2H, Ar-*H*-8,13), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 5.97 (s,

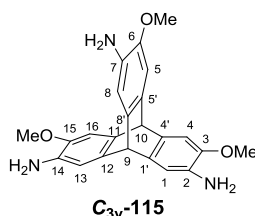
3014 (w), 2924 (s), 2853 (m), 1737 (m), 1611 (s), 1589 (s), 1482 (s), 1451 (s), 1373 (w), 1299 (s), 1267 (w), 1231 (s), 1179 (s), 1132 (w), 1106 (m), 1081 (s), 1027 (m), 1006 (w), 867(w), 821(s), 791 (m), 762 (m), 744 (m), 694 (w), 620 (s). MS (DART⁺): m/z = (25.6) 374.1625 [M]⁺, 749.3327 (100) [2M+H]⁺. Anal. calcd. for C₂₃H₁₇N₃O₃·C₂H₆CO: C 72.20%, H 6.53%, N 6.48%, found: C 72.02%, H 6.40%, N 6.56%.

2. Fraction with R_f = 0.36: 1,6,15-triamino-2,7,14-trimethoxytryptycene (30 mg, 77 μmol, 4%).



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.89 ppm (s, 2H, Ar-*H*-8,13), 6.76 (s, 2H, Ar-*H*-5,16), 6.72 (d, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 6.35 (d, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 5.19 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 4.98 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 3.79 (s, 6H, OMe-*H*-7,14), 3.74 (s, 3H, OMe-*H*-2). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 145.9 ppm (Ar-*C*_q-2), 143.9 (Ar-*C*_q-7,14), 139.7 (Ar-*C*_q-5',11), 139.6 (Ar-*C*_q-4'), 136.2 (Ar-*C*_q-8',12), 132.8 (Ar-*C*_q-6,15), 131.8 (Ar-*C*_q-1'), 130.4 (Ar-*C*_q-1), 113.1 (Ar-*C*-4), 111.7 (Ar-*C*-5,16), 107.6 (Ar-*C*-8,13), 106.1 (Ar-*C*-3), 56.0 (-CH₃), 52.8 (bridgehead-*C*-9), 47.6 (bridgehead-*C*-10). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3350 cm⁻¹ (m), 2947 (w), 2833 (w), 1725 (w), 1619 (m), 1483 (s), 1295 (s), 1271 (w), 1218 (s), 1184 (m), 1144 (s), 1083 (s), 1001 (m), 874 (m), 825 (w), 750 (m), 708 (w), 644 (w), 614 (w). MS (DART⁺): m/z (%) = 389.1736 (45) [M]⁺, 390.1814 (99) [M+H]⁺, 406.1765 (7) [M+OH]⁺, 779.3553 (100) [2M+H]⁺, 1168.53 (5) [3M]⁺. Anal. calcd. for C₂₃H₂₃N₃O₃· $\frac{2}{3}$ C₂H₆CO: C 69.31%, H 6.77%, N 8.82%, found: C 69.30%, H 6.41%, N 8.59%.

3. Fraction with R_f = 0.24: 2,7,14-triamino-3,6,15-trimethoxytryptycene (195 mg, 500 μmol, 23%).



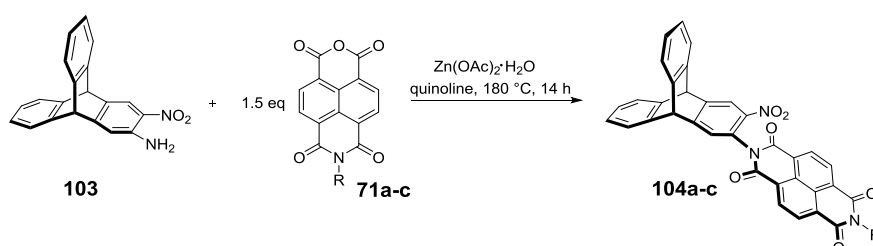
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.87 ppm (s, 3H, Ar-*H*-4,5,16), 6.75 (s, 3H, Ar-*H*-1,8,13), 5.01 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 4.93 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 3.79 (s, 9H, -CH₃), 3.56 (sbroad, 6H, NH₂). ¹³C NMR (100.7 MHz, CDCl₃): δ = 143.9 ppm (Ar-*C*_q-3,6,15), 139.4 (Ar-*C*_q-

1',8',12), 137.5 (Ar-C_q-4',5',11), 132.5 (Ar-C_q-2,7,14), 111.7 (Ar-C-1,8,13), 107.3 (Ar-C-4,5,16), 56.0 (-CH₃), 53.2 (bridgehead-C-9), 52.5 (bridgehead-C-10). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3333 cm⁻¹ (m), 2946 (w), 2832 (w), 1727 (w), 1620 (m), 1592 (m), 1482 (s), 1450 (w), 1430 (w), 1295 (s), 1229 (s), 1182 (s), 1152 (w), 1079 (s), 1002 (w), 879 (m), 789 (w), 478 (s), 711 (m). MS (DART⁺): m/z (%) = 389.1735 (49) [M]⁺, 390.1813 (74) [M+H]⁺, 779.3547 (100) [2M+H]⁺, 1168.5273 (7) [3M]⁺. Anal. calcd. for C₂₃H₂₃N₃O₃·C₂H₆CO: C 69.78%, H 6.53%, N 9.39%, found: C 70.00%, H 6.41%, N 9.20%.

It turned out, that all isolated compounds are instable under air which is accompanied by color change from colorless to green.

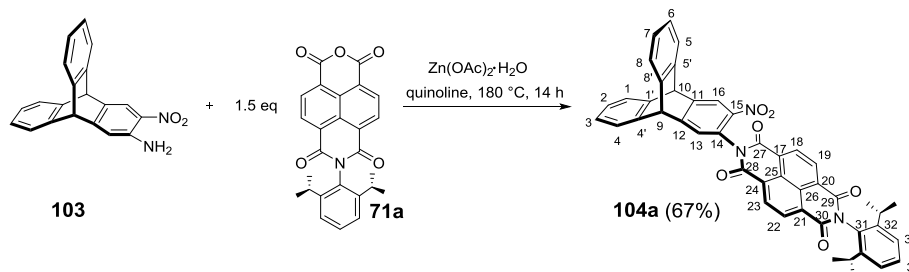
5.3.4 Triptycene-Monoaroyleneimidazoles

5.3.4.1 General procedure H (GPH) for the synthesis of triptycenenaphthalenediimides (104a-c)



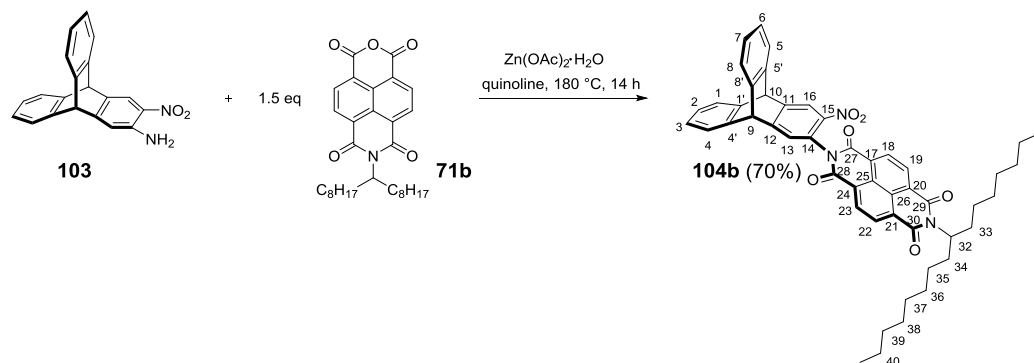
Monoaminomononitrotriptycene **103** (1 eq), NMI **71a-c** (1.5 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O were suspended in quinoline (1.0 mL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was cooled to room temperature, HCl (18%, aq, 80 mL) was added and the organic phase extracted with DCM (2x 40 mL). The combined organic phase was dried over Na₂SO₄, concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on silica gel. After removing the solvent, size exclusion chromatography (SEC) with CHCl₃ as eluent was performed giving the desired products as orange solid after drying under reduced pressure.

5.3.4.2 Synthesis of 2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]-7-(5-nitropentacyclo[6.6.6.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,20}]jicosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaen-4-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetrone (**104a**)



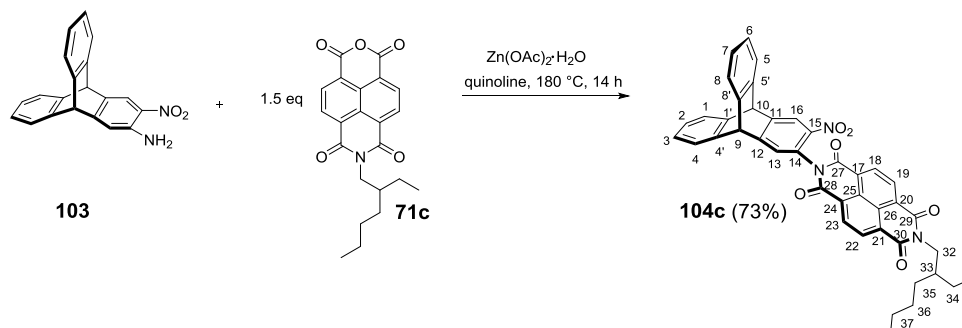
According to GPH, 2-amino-3-nitrotriptycene **103** (200 mg, 636 μmol , 1 eq), NMI **71a** (408 mg, 954 μmol , 1.5 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mg) in quinoline (1 mL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (PE/ DCM 1:1, v/v , $R_f = 0.62$), followed by SEC with CHCl_3 gave the desired product **104a** as orange solid (309 mg, 427 μmol , 67%). M.p. = 300 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.81 ppm (dd, $J = 24.8$ Hz, 7.5 Hz, 4H, Ar-*H*-18, 19, 22, 23), 8.36 (s, 1H, Ar-*H*-16), 7.54-7.47 (m, 4H, Ar-*H*-13, 33, 34), 7.42 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, Ar-*H*-1,5), 7.37 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, Ar-*H*-4,8), 7.12-7.07 (m, 4H, Ar-*H*-2,3,6,7), 5.67 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.57 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 2.74-2.69 (m, 2H, -*CH*-*CH*₃), 1.18-1.16 (m, 36H, -*CH*₃) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 163 ppm (*C*-O-27,28), 162.9 (*C*-O-29,30), 152.7 (Ar-*C*_q), 152.6 (Ar-*C*_q), 148.3 (Ar-*C*_q), 145.9 (Ar-*C*_q), 145.7 (Ar-*C*_q), 143.8 (Ar-*C*_q), 143.3 (Ar-*C*_q), 131.8 (Ar-*C*-18, 19, 22, 23), 131.7 (Ar-*C*_q), 130.2 (Ar-*C*-34), 130.1 (Ar-*C*_q), 127.8 (Ar-*C*-17, 20, 21, 24), 127.7 (Ar-*C*_q), 126.7 (Ar-*C*-14), 126.7 (Ar-*C*-4,8,13), 126.5, 126.3 (Ar-*C*-2, 3, 6, 7), 126.2 (Ar-*C*_q), 124.5 (Ar-*C*-1, 5), 124.4 (Ar-*C*-13), 121.4 (Ar-*C*-16), 54.0 (bridgehead -*C*-10), 53.8 (bridgehead -*C*-9), 29.5 (*CH*-*CH*₃), 24.2, 24.1 (-*CH*₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm^{-1} (w), 2963 (w), 2929 (w), 2870 (w), 1716 (m), 1674 (s), 1581 (m), 1527 (m), 1459 (w), 1384 (s), 1339 (s), 1246 (m), 1196 (w), 1135 (w), 1119 (w), 1057 (m), 982 (w), 938 (w), 881 (w), 857 (w), 841 (m), 799 (m), 768 (s), 745 (m), 723 (m), 699 (m), 629 (m). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 380 nm (4.6), 360 nm (4.5). MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 723.236 (100) [*M*]⁻. Anal. calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \frac{1}{5} \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 75.47%, H 4.55%, N 5.69%, found: C 75.47%, H 4.92%, N 5.25%.

5.3.4.3 Synthesis of 2-(heptadecan-9-yl)-7-(5-nitropentacyclo[6.6.6.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,20}]- icsa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaen-4-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline- 1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetrone (**104b**)



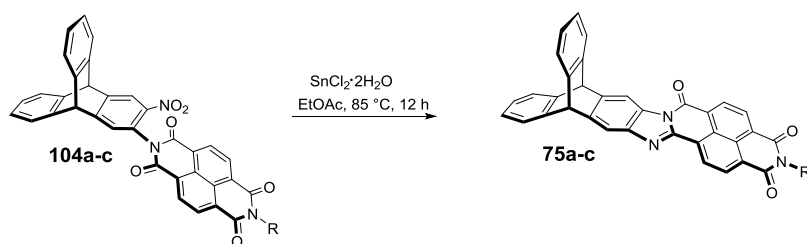
According to GPH, 2-amino-3-nitrotriptycene **103** (200 mg, 636 μmol , 1 eq), NMI **71b** (482 mg, 954 μmol , 1.5 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mg) in quinoline (1 mL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (PE/ DCM 2:1, $R_f = 0.13$), followed by SEC with CHCl_3 gave the desired product **104b** as orange solid (356 mg, 444 μmol , 70%). M.p. = 125 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.77\text{--}8.72$ ppm (m, 4H, Ar-*H*-18, 19, 22, 23), 8.33 (s, 1H, Ar-*H*-16), 7.49-7.47 (m, 2H, Ar-*H*-1,5), 7.45 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.42-7.40 (m, 2H, Ar-*H*-4, 8), 7.11-7.7.05 (m, 4H, Ar-*H*-2, 3, 6, 7), 5.64 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.54 (s, 1H, bridgehead -*H*-10), 5.19-5.13 (tt, $J = 9.3$ Hz, 5.7 Hz, 1H, *CH*-32), 2.26-2.21 (m, 2H, *CH*₂-33/34), 1.88-1.86 (m, 2H, *CH*₂-33/34), 1.31-1.27 (m, 24 H, *CH*₂-Alkyl), 0.84 (dt, $J = 13.6$, 4.8 Hz, -*CH*₃). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 163$ ppm (*C*-O-27,28), 162.9 (*C*-O-29,30), 152.6 (Ar-*C*_q), 148.2 (Ar-*C*_q), 143.8 (Ar-*C*_q), 143.3 (Ar-*C*_q), 142.9 (Ar-*C*_q), 131.1 (Ar-*C*-18, 19, 22, 23), 127.4 (Ar-*C*-17, 20, 21, 24), 127.3 (Ar-*C*_q), 126.7 (Ar-*C*-14), 126.5 (Ar-*C*-4,8,13), 126.3, 162.2 (Ar-*C*-2, 3, 6, 7), 124.5 (Ar-*C*-1, 5), 124.4 (Ar-*C*-13), 121.3 (Ar-*C*-16), 55.6 (*C*-32), 54.0 (bridgehead -*C*-10), 53.8 (bridgehead -*C*-9), 32.5 (*C*-33/34), 32.0 (*C*-33/34), 31.1 (*C*-35), 29.7 (*C*-36), 29.6 (*C*-37), 29.4 (*C*-38), 27.1 (*C*-39), 22.8 (*C*-40), 14.2 (-*CH*₃). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924$ cm^{-1} (m), 2854 (m), 1787 (m), 1706 (s), 1686 (m), 1666 (vs), 1580 (m), 1526 (s), 1453 (m), 1401 (m), 1340 (s), 1324 (vs), 1246 (vs), 1190 (s), 1102 (m), 1023 (w), 978 (w), 880 (w), 856 (w), 831 (w), 798 (w), 769 (s), 739 (s), 639 (w), 629 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 361 nm (4.4), 381 nm (4.5). MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 801.380 (100) [$\text{M}]^-$. Anal. calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_6$: C 76.38%, H 6.41%, N 5.24%, found: C 76.21%, H 6.66%, N 5.06%.

5.3.4.4 Synthesis of 2-[(2-ethylhexyl)-7-(5-nitropentacyclo[6.6.6.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,20}]- icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaen-4-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline- 1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetrone (104c)



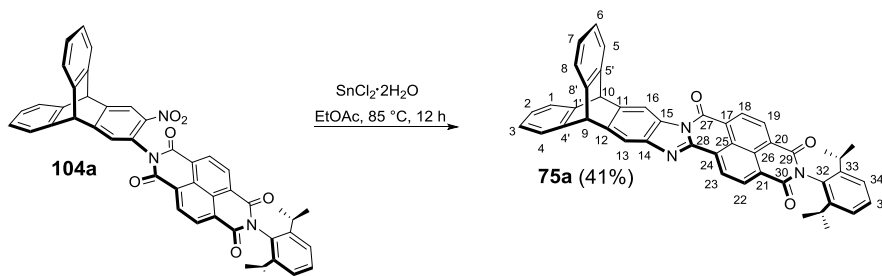
According to GPH, 2-amino-3-nitrotriptycene **103** (200 mg, 636 μmol , 1 eq), NMI **71c** (362 mg, 954 μmol , 1.5 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mg) in quinoline (1 mL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (PE/ DCM 1:1, $R_f = 0.29$), followed by SEC with CHCl_3 gave the desired product **104c** as orange solid (313 mg, 463 μmol , 73%). M.p. = 198 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.76 ppm (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-*H*-18,23), 8.74 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-*H*-19,22), 8.33 (s, 1H, Ar-*H*-16), 7.49-7.47 (m, 2H, Ar-*H*-1,5), 7.45 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.42-7.40 (m, 2H, Ar-*H*-4,8), 7.12-7.05 (m, 4H, *H*-2,3,6,7), 5.64 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.54 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 4.22-4.12 (m, 2H, *H*-32), 1.97-1.94 (m, 1H, *H*-33), 1.42-1.32 (m, 8H, *H*-34, 35, 36, 37) 0.97-0.89 (m, 6H, - CH_3) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 163.2 ppm (C-O-27,28), 162.9 (C-O-29,30), 152.6 (Ar- C_q), 148.2 (Ar- C_q), 143.8 (Ar- C_q), 143.3 (Ar- C_q), 142.9 (Ar- C_q), 131.7 (Ar-*C*-18, 23), 131.2 (Ar-*C*-19, 22), 127.5 (Ar-*C*-17, 24), 127.5 (Ar-*C*-20, 21), 127.2 (Ar- C_q), 126.7 (Ar-*C*-14), 126.5 (Ar-*C*-4,8,13), 126.4/126.2 (Ar-*C*-2, 3, 6, 7), 124.5 (Ar-*C*-1, 5), 124.4 (Ar-*C*-13), 121.3 (Ar-*C*-16), 54.0 (bridgehead-*C*-10), 53.8 (bridgehead-*C*-9), 44.9 (*C*-32), 38.2 (*C*-33), 30.9 (*C*-35), 28.8 (*C*-36), 24.3 (*C*-34), 23.2 (*C*-37), 14.2 (- CH_3), 10.8 (- CH_3). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960\text{cm}^{-1}$ (w), 2932 (w), 2870 (w), 1709 (s), 1668 (vs), 1583 (m), 1528 (m), 1459 (s), 1342 (s), 1248 (s), 1191 (s), 1157 (m), 1119 (w), 1094 (w), 984 (w), 940 (w), 881 (w), 855 (w), 831 (w), 799 (w), 768 (s), 747 (m), 629 (m). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 359 nm (4.5), 381 nm (4.5). MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 675.234 (100) [M]. Anal. calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6$: C 74.65%, H 4.92%, N 6.22%, found: C 74.20%, H 5.07%, N 5.75%.

5.3.4.5 General procedure I (GPI) for the synthesis of triptycenenaphthalendiimides (**75a-c**)



A mixture of triptycenenaphthalendiimide **104a-c** and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in ethyl acetate (4 mL) and heated at 85°C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with DCM (50 mL), an aqueous NaHCO_3 -solution (10%, 50.0 mL) was added. The mixture was extracted with DCM (2x 20 mL) and the combined organic extract was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed by rotary evaporation. The crude product was then purified by flash column chromatography on silica gel.

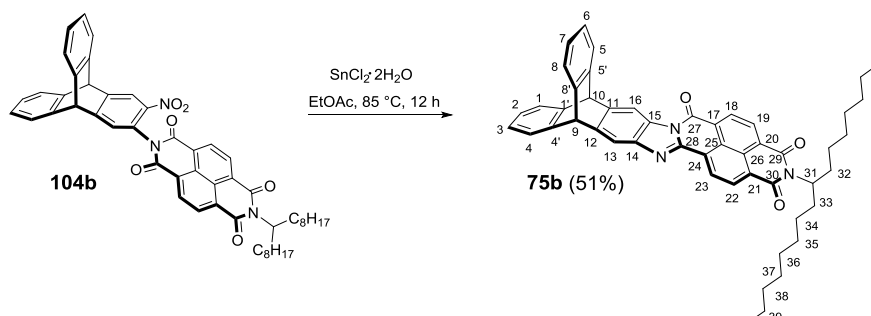
5.3.4.6 Synthesis of 12-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]-5,12,19-triazadecacyclo-[21.6.6.2^{7,10}.0^{2,22}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{8,17}.0^{9,14}.0^{24,29}.0^{30,35}]heptatriaconta-2(22),3,7,9,-14,16,18,20,24,26,28,30,32,34,36-pentadecaene-6,11,13-trione (**75a**)



According to GPI, a mixture of **104a** (150 mg, 207 μmol) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (421 mg, 1.87 mmol) dissolved in ethyl acetate (4 mL) was reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (PE/ DCM 1:1, $R_f = 0$, then DCM, $R_f = 0.7$) followed by precipitation with pentane out of a chloroform solution gave the desired product **75a** as reddish solid (58 mg, 85 μmol , 41%). M.p.: $>400^\circ\text{C}$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.95$ - 8.91 ppm (m, 2H, Ar-*H*-19,22), 8.85 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-*H*-23), 8.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-*H*-18), 8.58 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.89 (s, 1H, Ar-*H*-16), 7.52-7.49 (m, 1H, *H*-35), 7.48-7.47 (m, 4H, Ar-*H*-1, 4, 5, 8), 7.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, *H*-34), 7.10-6.99 (m, 4H, Ar-*H*-2, 3, 6, 7), 5.66 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.62 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 2.71 (dt, $J = 13.6$ Hz, 6.8 Hz, -*CH-CH}_3*), 1.16 (d, $J = 6.8$ Hz, -*CH}_3*). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.2$ ppm (*C*-O-29), 163.1 (*C*-O-30), 159.3 (*C*-O-27), 147.7 (*C*-28), 145.8 (Ar-*C*-33), 145.3 (Ar-*C}_q*-1'5'), 144.9

(Ar-C_q-4',8'), 144.8 (C-14), 144.6 (Ar-C_q-11), 141.8 (Ar-C_q-12), 132.4 (Ar-C-18,19,22,23), 131.6 (Ar-C-18,19,22,23), 131.4 (Ar-C-18,19,22,23), 130.1 (Ar-C-18,19,22,23), 127.7 (Ar-C-15), 126.5 (Ar-C-35), 125.8 (Ar-C-2,3,6,7), 124.4 (Ar-C-1,5,34), 124.1 (C-4,8), 116.1 (Ar-C-13), 111.8 (Ar-C-16), 54.6 (bridgehead-C-9), 54.5 (bridgehead-C-10), 29.4 (CH-CH₃), 24.2 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3067 cm⁻¹ (w), 2962 (m), 2928 (w), 2869 (w), 1709 (s), 1673 (vs), 1618 (w), 1599 (m), 1577 (m), 1546 (w), 1508 (w), 1459 (m), 1435 (s), 1400 (m), 1378 (s), 1354 (s), 1337 (vs), 1309 (m), 1272 (m), 1243 (s), 1192 (s), 1154 (m), 1126 (w), 1056 (w), 1024 (w), 989 (m), 939 (w), 899 (w), 879 (m), 835 (w), 801 (m), 789 (w), 765 (s), 756 (m), 741 (s), 724 (m), 701 (w), 644 (vw), 628 (m), 617 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 324 nm (4.4), 372 nm (3.9), 476 nm (4.0). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 624 nm (450). CV (DCM, NBu₄OCl₄): $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.19$ V (Fc), $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.70$ V (Fc). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 675.251 (100) [M]⁻. Anal. calcd. for C₄₆H₃₃N₃O₃ · $\frac{1}{4}$ CH₂Cl₂: C 79.70%, H 4.84%, N 6.03%, found: C 79.42%, H 5.26%, N 5.83%.

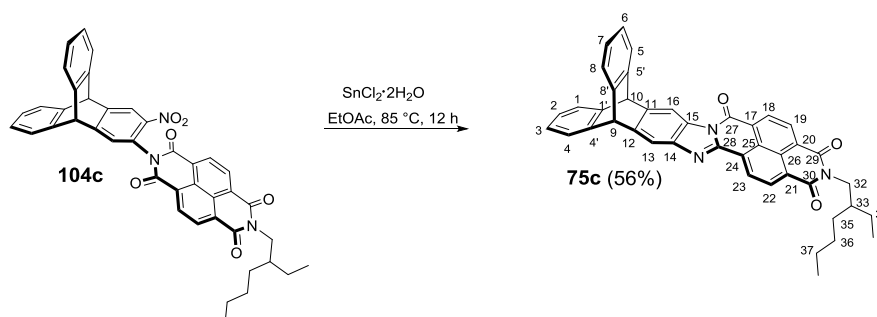
5.3.4.7 Synthesis of 12-(heptadecan-9-yl)-5,12,19-triazadecacyclo-[21.6.6.-2^{7,10}.0^{2,22}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{8,17}.0^{9,14}.0^{24,29}.0^{30,35}]heptatriaconta-2(22),3,7,9,14,16,-18,20,24,26,28,30,32,34,36-pentadecaene-6,11,13-trione (75b)



According to GPI, a mixture of **104b** (200 mg, 249 μmol) and SnCl₂·2H₂O (253 mg, 1.12 mmol) dissolved in ethyl acetate (4 mL) was reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (PE/ DCM 2:1, $R_f = 0$, then DCM, $R_f = 0.9$) gave **75b** as reddish solid (96 mg, 127 μmol , 51%). M.p. = 245 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.79-8.75 ppm (m, 2H, Ar-*H*-22,19), 7.68-7.64 (m, 2H, Ar-*H*-18,23), 8.52 (s, 1H, Ar-*H*-16), 7.82 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.53-7.36 (m, 4H, Ar-*H*-1, 4, 5, 8), 7.22-7.04 (m, 4H, Ar-*H*-2, 3, 6, 7), 5.64 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.60 (s, 1H, bridgehead -*H*-9), 5.23-5.09 (m, 1H, *H*-31), 2.25-2.20 (m, 2H, *H*-32/33), 1.88-1.84 (m, 2H, *H*-32/33), 1.34-1.21 (m, 24H, -CH₂), 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 164.3 ppm (C-O-29), 163.2 (C-O-30), 159.4 (C-O-27), 147.8 (C-28), 145.1 (Ar-C_q-1'5'), 145.0 (Ar-C_q-4',8'), 144.8 (C-14), 144.4 (Ar-C_q-11),

141.8 (Ar-C_q-12), 132.2 (Ar-C-18,19,22,23), 131.4 (Ar-C-18,19,22,23), 131.3 (Ar-C-18,19,22,23), 129.7 (C-15), 127.7 (Ar-C_q), 127.2 (C_q), 126.4 (Ar-C-1,5), 125.8 (Ar-C-2,3,6,7), 125.6 (Ar-C_q), 124.0 (C-4,8), 116.0 (Ar-C-13), 111.8 (Ar-C-16), 55.3 (C-31), 54.5 (bridgehead -C-9), 54.4 (bridgehead -C-10), 32.5 (C-32/33), 32.0 (C-34), 29.7 (C-35), 29.7 (C-36), 29.4 (C-37), 27.1 (C-38), 22.8 (C-39), 14.3 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (m), 2924 (s), 2854 (m), 1703 (s), 1666 (vs), 1617 (w), 1601 (w), 1577 (m), 1551 (w), 1509 (w), 1459 (m), 1436 (m), 1407 (m), 1377 (m), 1354 (m), 1335 (vs), 1309 (m), 1245 (s), 1198 (m), 1174 (m), 1155 (w), 1101 (s), 1023 (m), 987 (m), 879 (m), 803 (s), 766 (s), 757 (m), 741 (s), 659 (vw), 645 (vw), 628 (m), 618 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 324 nm (4.7), 372 nm (4.2), 476 nm (4.3). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 620 nm (450). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 753.394 (100) [M]⁻. Anal. calcd. for C₅₁H₅₁N₃O₃ · $\frac{1}{7}$ CH₂Cl₂: C 80.18%, H 6.75%, N 5.48%, found: C 80.47%, H 6.93%, N 5.42%.

5.3.4.8 Synthesis of 12-(2-ethylhexyl)-5,12,19-triazadecacyclo[21.6.6.2^{7,10}.0^{2,22}.-0^{4,20}.0^{5,18}.0^{8,17}.0^{9,14}.0^{24,29}.0^{30,35}]heptatriaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24,26,-28,30,32,34,36-pentadecaene-6,11,13-trione (75c)

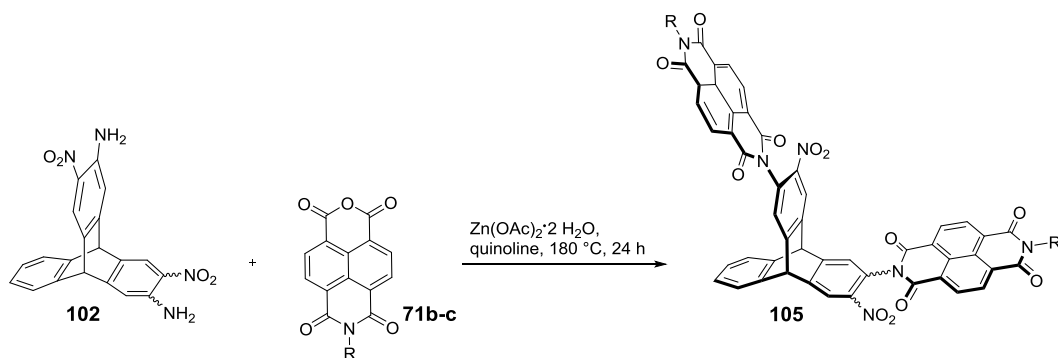


According to GPH, a mixture of **104c** (100 mg, 148 μ mol) and SnCl₂·2H₂O (300 mg, 1.33 mmol) dissolved in ethyl acetate (4 mL) was reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (PE/ DCM 1:1, R_f = 0, then DCM, R_f = 0.8), followed by precipitation with diethylether out of a chloroform-solution gave after filtration and washing with methanol **75c** as reddish solid (53 mg, 84 μ mol, 56%). M.p. = 290 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.85-8.84 ppm (dd, J = 10.1, 7.7 Hz, 2H, Ar-*H*-19,22), 8.77-8.55 (dd, J = 16.8, 7.7 Hz, 2H, Ar-*H*-16,23), 8.54 (s, 1H, Ar-*H*-16), 7.86 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.52-7.42 (m, 4H, Ar-*H*-1, 4, 5, 8), 7.10-6.98 (m, 4H, Ar-*H*-2, 3, 6, 7), 5.64 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.60 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 4.19-4.10 (m, 2H, *H*-32), 1.96-1.93 (m, 1H, *H*-33), 1.39-1.30 (m, 8H, *H*-34-37), 0.95-0.86 (m, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 163.5 ppm (C-O-29), 163.3 (C-O-30), 159.3 (C-O-27), 147.8 (C-28), 145.2 (Ar-C_q-1'5'), 145.0 (Ar-C_q-

4',8'), 144.9 (C-14), 144.5 (Ar-C_q-11), 141.9 (Ar-C_q-12), 131.9 (Ar-C-18,19,22,23), 131.3 (Ar-C-18,19,22,23), 131.0 (Ar-C-18,19,22,23), 129.7 (C-15), 127.8 (Ar-C_q), 127.6 (Ar-C_q), 127.4 (Ar-C_q), 126.4 (Ar-C-1,5), 125.8 (Ar-C-2,3,6,7), 124.4 (Ar-C_q), 124.0 (Ar-C-4,8), 122.0 (C-2), 116.1 (Ar-C-13), 111.8 (Ar-C-16), 54.6 (bridgehead-C-9), 54.5 (bridgehead-C-10), 44.8 (C-32), 38.2 (C-33), 30.9 (C-35), 28.9 (C-36), 24.3 (C-34), 23.2 (C-37), 14.3 (-CH₃), 10.8 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 cm⁻¹ (m), 2929 (m), 2873 (m), 2858 (m), 1704 (vs), 1665 (vs), 1615 (m), 1599), 1577 (m), 1548 (m), 1509 (m), 1460 (s), 1438 (s), 1405 (m), 1377 (s), 1355 (s), 1335 (vs), 1307 (s), 1271 (m), 1242 (s), 1199 (m), 1182 (m), 1157 (m), 1094 (m), 990 (m), 941 (w), 880 (m), 828 (w), 808 (w), 787 (w), 765 (s), 756 (m), 742 (s), 727 (w), 664 (vw), 646 (vw), 628 (m), 617 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 323 nm (4.5), 372 nm (4.0), 476 nm (4.1). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 620 nm (450). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 627.254 (100) [M]⁺. Anal. calcd. for C₄₂H₃₃N₃O₃ · $\frac{1}{7}$ CH₂Cl₂: C 79.11%, H 5.24%, N 6.57%, found: C 79.35%, H 5.51%, N 6.67%.

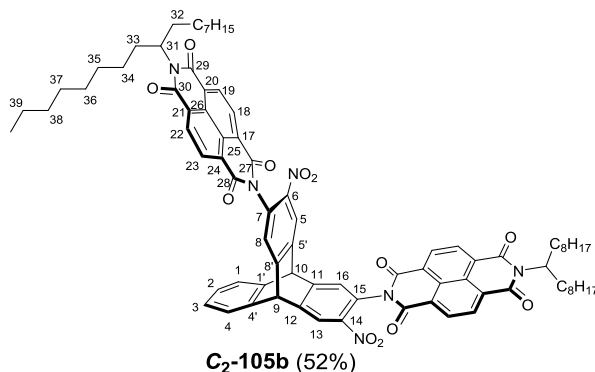
5.3.5 Triptycene-Diaroylenimidazoles

5.3.5.1 General procedure J (GPJ)



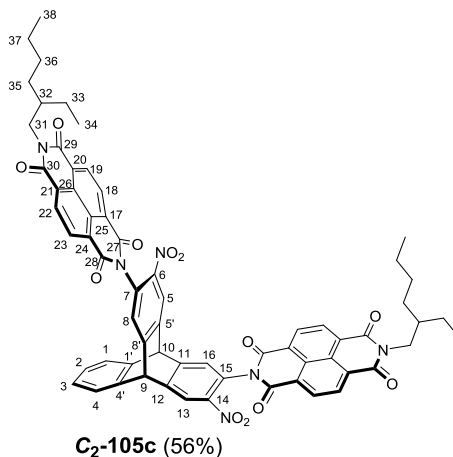
Respective diaminodinitrotriptycene **102** (1 eq), naphthalenemonoimide **71b-c** (4 eq) and Zn(OAc)₂ · 2H₂O were suspended in quinoline and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was cooled to room temperature. HCl (18%, aq) (80mL) was added and the organic phase was extracted with DCM (2x 40mL). The combined organic phase was dried over Na₂SO₄, concentrated under reduced pressure and separated by flash column chromatography on silica gel. After removal of solvent, a size exclusion chromatography (SEC) with CHCl₃ as eluent was performed yielding the desired products as orange solid after drying under reduced pressure.

5.3.5.2 Synthesis of 2,2'-[(1S)-5,12-dinitropentacyclo[6.6.6.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,20}]jicosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,11-diyl]bis(7-9-heptadecaphenylbenzo-[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetrone) (C₂-105b)



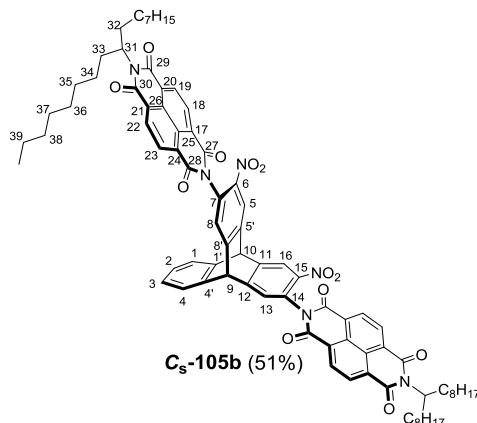
According to general GPJ, diaminodinitrotriptycene **C₂-102** (100 mg, 267 μ mol, 1eq), NMI **71a** (540 mg, 968 μ mol, 4 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O (30 mg) in quinoline (1.0 mL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (DCM, R_f = 0.9), followed by SEC with CHCl₃ gave the desired product **C₂-105b** as orange solid (183 mg, 137 μ mol, 52%). M.p. = 208 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.73-8.78 ppm (m, 8H, Ar-*H*-18, 19, 22, 23), 8.39 (s, 2H, Ar-*H*-5, 13), 7.59 (s, 2H, Ar-*H*-8, 16), 7.49-7.53 (m, 2H, Ar-*H*-1,4), 7.16-7.20 (m, 2H, Ar-*H*-2,3), 5.79 (s, 2H, bridgehead-*H*-9, 10), 5.14-5.21 (m, 2H, N-*CH*), 2.18-2.27 (m, 4H, N-*CH-CH*₂), 1.83-1.89 (m, 4H, N-*CH-CH*₂), 1.22-1.31 (m, 40H, *CH*₂), 0.82-0.86 (m, 12H, -*CH*₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 163.0 ppm (C-O-27,28), 162.8 (C-O-29,30), 150.6 (Ar-C_q-8', 11), 146.1 (Ar-C_q-1',4'), 143.5 (Ar-C_q-6, 14), 141.7 (Ar-C_q-5', 12), 131.7-131.9 (Ar-C-19, 20, 22, 23), 130.8 (Ar-C_q), 127.4-127.6 (Ar-C-17, 20, 21, 24), 127.4/127.3 (Ar-C-2, 3, 8, 16), 126.6/127.2 (Ar-C_q-25, 26), 125.1 (Ar-C-1, 4), 122.1 (Ar-C-5, 13), 55.6 (N-*CH*), 53.3 (bridgehead -*C*-9, 10), 32.5 (-*CH*₂), 32.0 (-*CH*₂), 29.7 (-*CH*₂), 29.6 (-*CH*₂), 29.4 (-*CH*₂), 27.1 (-*CH*₂), 22.8 (-*CH*₂), 14.2 (-*CH*₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (m), 2854 (w), 1723 (w), 1707 (m), 1687 (m), 1666 (s), 1580 (m), 1530 (m), 1451 (m), 1402 (w), 1339 (s), 1324 (s), 1246 (s), 1190 (m), 1103 (w), 978 (w), 879 (w), 857 (w), 800 (w), 769 (s), 737 (m), 637 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 360 nm (4.8), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 381 nm (4.9). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1348.6455 (100) [M]⁺. Anal. calcd. for C₈₂H₈₈N₆O₁₂: C 72.98%, H 6.57%, N 6.23%, found: C 72.89%, H 6.65%, N 5.98%.

5.3.5.3 Synthesis of 2,2'-[(1S)-5,12-dinitropentacyclo[6.6.6.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,11-diyl]bis(7-2,6-diisopropylphenylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetrone) (**C₂-105c**)



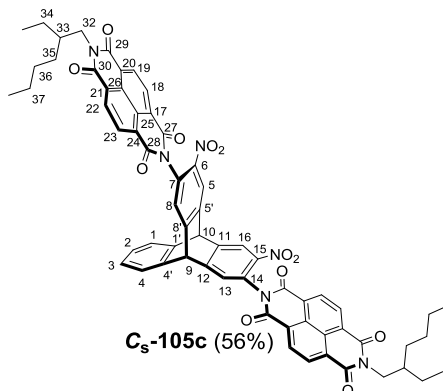
According to GPJ, diaminodinitrotriptycene **C₂-102** (100 mg, 267 μmol , 1 eq), NMI **71c** (405 mg, 1.07 mmol, 4 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mg) in quinoline (1.0 mL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (DCM, $R_f = 0.9$), followed by size exclusion chromatography (SEC) with CHCl_3 gave the desired product **C₂-105c** as orange solid (164 mg, 149 μmol , 56%). M.p. = 266 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.73\text{--}8.80$ ppm (m, 8H, Ar-*H*-18, 19, 22, 23), 8.39 (s, 2H, Ar-*H*-5, 13), 7.60 (s, 2H, Ar-*H*-8, 16), 7.51-7.53 (m, 2H, Ar-*H*-1,4), 7.17-7.19 (m, 2H, Ar-*H*-2,3), 5.79 (s, 2H, bridgehead-*H*-9, 10), 4.41-4.22 (m, 2H, N- CH_2), 1.93-1.99 (m, 4H, N- CH_2 -CH), 1.32-1.42 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 0.88-0.098 (m, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.2$ ppm (C-O-27,28), 163.0-162.7 (C-O-29,30), 150.6 (Ar- C_q -8', 11), 146.0 (Ar- C_q -1',4'), 143.5 (Ar- C_q -6, 14), 141.7 (Ar- C_q -5', 12), 131.8-131.9 (Ar-C-19, 20, 22, 23), 131.2 (Ar- C_q), 127.5-127.6 (Ar-C-17, 20, 21, 24), 127.3/127.2 (Ar-C-2, 3, 8, 16), 126.3 (Ar- C_q -25, 26), 125.1 (Ar-C-1, 4), 122.1 (Ar-C-5, 13), 53.3 (bridgehead-C-9, 10), 44.9 (N- CH_2 -31), 38.2 ($-\text{CH}_2$ -32), 30.9 ($-\text{CH}_2$ -35), 28.8 ($-\text{CH}_2$ -36), 24.3 ($-\text{CH}_2$ -33), 23.2 ($-\text{CH}_2$ -37), 14.2 ($-\text{CH}_3$), 10.8 ($-\text{CH}_3$). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3084$ cm^{-1} (w), 2958 (w), 2931 (w), 2869 (w), 1709 (m), 1687 (m), 1666 (s), 1581 (m), 1530 (m), 1453 (m), 1453 (m), 1338 (s), 1245 (s), 1190 (m), 117 (w), 1093 (w), 984 (w), 880 (w), 856 (w), 800 (w), 767 (s), 728 (m), 638 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 360 nm (4.8), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 381 nm (4.9). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1096.3638 (100). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 360 nm (4.8), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 381 nm (4.9). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1096.37 (100) [M] $^-$. Anal. calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_{12}$: C 70.06%, H 4.78%, N 7.66%, found: C 69.80%, H 5.07%, N 7.50%.

5.3.5.4 Synthesis of 2,2'-(5,11-dinitropentacyclo[6.6.6.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,12-diyl)bis[7-(heptadecan-9-yl)benzo-[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetrone] (**C_s-105b**)



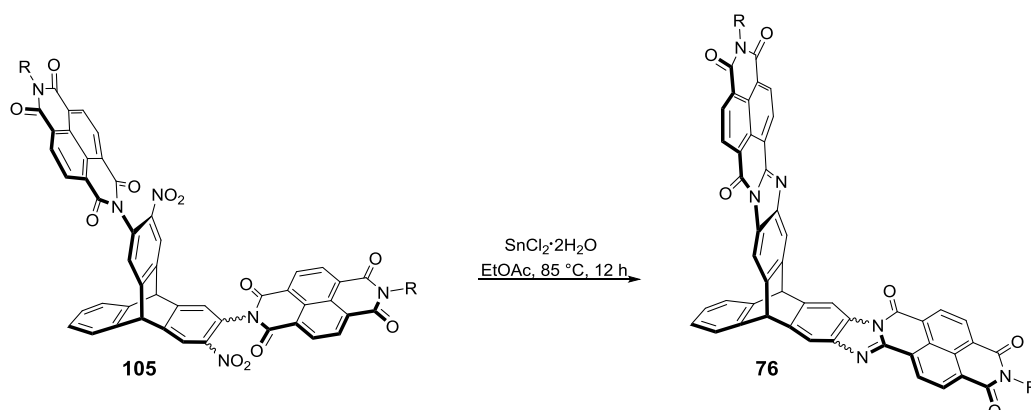
According to GPI, diaminodinitrotriptycene **C_s-102** (100 mg, 267 μmol , 1 eq), NMI **71b** (540 mg, 1068 μmol , 4 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mg) in quinoline (1 mL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (EA/ DCM 5:95, $R_f = 0.9$), followed by SEC with CHCl_3 afforded the desired product **C_s-105b** as orange solid (184 mg, 136 μmol , 51%). M.p. = 207 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.76\text{--}8.73$ ppm (m, 8H, Ar-*H*-18, 19, 22, 23), 8.44 (s, 2H, Ar-*H*-5, 16), 7.58 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ar-*H*-4), 7.52 (s, 2H, *H*-8,13), 7.45 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-*H*-1), 7.22-7.15 (m, 2H, Ar-*H*-2,3), 5.89 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.69 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.19-5.14 (m, 2H, -*CH*-31), 2.20-2.24 (m, 4H, -*CH*₂-32/33), 1.86-1.85 (m, 4H, -*CH*₂-32/33), 1.20-1.30 (m, 48H, -*CH*₂-*CH*₃), 0.84-0.82 (m, 12H, -*CH*₃). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.0\text{--}162.7$ ppm (C-O-27,28,29,30), 150.1 (Ar-*C*_q-8', 12), 146.4 (Ar-*C*_q-6,15), 143.6 (Ar-*C*_q-4'), 142.1 (Ar-*C*_q-1'), 141.2 (Ar-*C*_q-5', 11), 131.8-130.8 (Ar-*C*-18, 19, 22, 23), 127.5, 127.4, 127.3 (Ar-*C*_q-Naphthalene), 127.3 (Ar-*C*-8,13), 127.3 (Ar-*C*-3), 127.1 (Ar-*C*-2), 126.0 (Ar-*C*_q), 125.1 (Ar-*C*-4), 125.0 (Ar-*C*-1), 122.0 (Ar-*C*-5, 16), 55.6 (C-31), 53.4 (bridgehead-*C*-9), 53.2 (bridgehead-*C*-10), 32.4 (C-32/33), 32.0 (C-34), 29.6 (C-35), 29.6 (C-36), 29.4 (C-37), 27.1 (C-38), 22.8 (C-39), 14.2 (-*CH*₃). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924$ cm^{-1} (m), 2854 (m), 1708 (s), 1686 (s), 1666 (vs), 1625 (w), 1580 (m), 1530 (m), 1451 (m), 1402 (w), 1340 (s), 1325 (vs), 1247 (s), 1190 (m), 1102 (w), 979 (w), 879 (w), 858 (w), 797 (w), 769 (s), 737 (m), 636 (vw). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 360 nm (4.7), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 381 nm (4.8). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1109.355 [$\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$], 1348.642 [M]. Anal. calcd. for $\text{C}_{82}\text{H}_{88}\text{N}_6\text{O}_{12} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 69.49%, H 6.32%, N 5.86%, found: C 69.82%, H 6.45%, N 5.99%.

5.3.5.5 Synthesis of 2,2'-(5,11-dinitropentacyclo[6.6.6.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,20}]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,12-diyl)bis[7-(2-ethylhexyl)benzo-[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetrone] (**C_s-105c**)



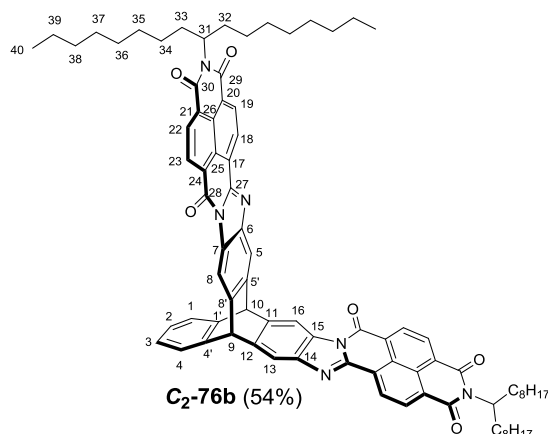
According to GPI, diaminodinitrotriptycene **C_s-102** (100 mg, 267 μ mol, 1 eq), NMI **71c** (405 mg, 1.07 mmol, 4 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O (30 mg) in quinoline (1 mL) were reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (EA/ DCM 1:10, R_f = 0.9), followed by size exclusion chromatography (SEC) with CHCl₃ afforded the desired product **C_s-105c** as orange solid (165 mg, 150 μ mol, 56%). M.p. = 265 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.78-8.74 ppm (m, 8H, Ar-*H*-18, 19, 22, 23), 8.44 (s, 2H, Ar-*H*-5, 16), 7.58 (d, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 7.53 (s, 2H, *H*-8,13), 7.45 (d, J = 7.5 Hz, 1H, Ar-*H*-1), 7.20 (t, J = 7.5 Hz, 1H, Ar-*H*-2), 7.15 (t, J = 7.4 Hz, 1H, Ar-*H*-1), 5.89 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.69 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 4.20-4.12 (m, 2H, N-CH₂), 1.93-1.95 (m, 4H, N-CH₂-CH), 1.40-1.31 (m, 16H, -CH₂), 0.87-0.96 (m, 12H, CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 163.2-162.6 ppm (C-O-27,28,29,30), 150.1 (Ar-C_q-8', 12), 146.5 (Ar-C_q-6,15), 143.6 (Ar-C_q-4'), 142.1 (Ar-C_q-1'), 141.2 (Ar-C_q-5', 11), 131.2-131.8 (Ar-C-18, 19, 22, 23), 127.5, 127.5 (Ar-C_q-Naphthalene), 127.4 (Ar-C-8, 13), 127.3 (Ar-C_q-Naphthalene), 127.2 (Ar-C-2), 127.1 (Ar-C_q-Naphthalene), 127.1 (Ar-C-3), 126.2 (Ar-C_q), 125.1 (Ar-C-4), 125.0 (Ar-C-1), 122.0 (Ar-C-5, 16), 53.6 (C-31), 53.4 (bridgehead-C-9), 53.1 (bridgehead-C-10), 44.9 (N-CH₂-31), 38.2 (-CH₂-32), 30.9 (-CH₂-35), 28.8 (-CH₂-36), 24.2 (-CH₂-33), 23.2 (-CH₂-37), 14.3 (-CH₃), 10.8 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3091 cm⁻¹ (w), 2959 (w), 2935 (w), 2868 (vw), 1710 (s), 1667 (vs), 1627 (w), 1583 (m), 1531 (s), 1455 (m), 1339 (vs), 1247 (s), 1190 (s), 1118 (w), 1094 (w), 985 (w), 881 (m), 851 (m), 812 (w), 798 (w), 767 (s), 728 (m), 634 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 360 nm (4.8), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 381 nm (4.9). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 983.220 [M-C₈H₁₇]⁺, 1096.365 [M]⁺. Anal. calcd. for C₆₄H₅₂N₆O₁₂: C 70.06%, H 4.78%, N 7.66%, found: 69.80%, H 4.94%, N 7.48%.

5.3.5.6 General procedure K (GPK) to synthesize Triptycene-diaroylenimidazoles (76)



A mixture of respective diimide **105** and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18 eq) were dissolved in EtOAc and heated to 85°C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with DCM (50 mL), an aqueous NaHCO_3 (10%, 50 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic extract was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed by rotary evaporation. The crude product was then purified by flash column chromatography on silica gel.

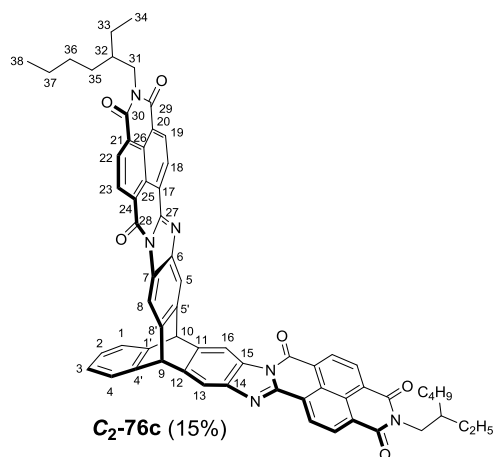
5.3.5.7 Synthesis of (1S)-12,34-di(heptadecan-9-yl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2^{7,10}.2^{29,32}.0^{2,22}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{8,17}.0^{9,14}.0^{24,44}.0^{26,42}.0^{27,40}.0^{30,39}.0^{31,36}.0^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,29,31,36,-38,40,42,45,47,49,51,53-henicosane-6,11,13,28,33,35-hexone (C_2 -76b)



According to GPK, a mixture of C_2 -105b (100 mg, 74 μmol) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (301 mg, 1.33 mmol) dissolved in ethyl acetate (4 mL) was reacted. Purification by column chromatography on SiO_2 (DCM/EA 98:2, v/v, $R_f = 0.5$) gave the desired product C_2 -76b as reddish solid (50 mg, 39.9 μmol , 54%). M.p. = 320°C . ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.88$ -8.84 ppm (m, 4H, Ar-H-19,22), 8.73 (m, 4H, Ar-H-18,23), 8.64 (s, 2H, Ar-H-8,16),

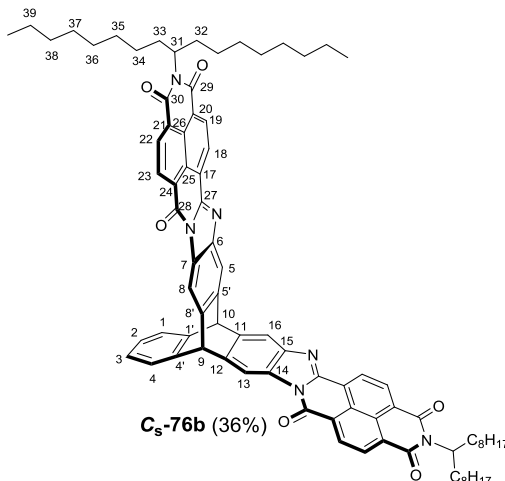
7.95 (s, 2H, Ar-*H*-5,13), 7.57-7.56 (m, 2H, Ar-*H*-1, 4), 7.12-7.11 (m, 2H, Ar-*H*-2, 3), 5.82 (s, 2H, bridgehead-*H*-9, 10), 5.16-5.14 (m, 2H, *H*-31), 2.24-2.17 (m, 4H, *H*-32/33), 1.85-1.83 (m, 4H, *H*-32/33), 1.28-1.19 (m, 48H, -CH₂), 0.81 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 164.3-163.0 ppm (C-O-30,29), 159.4 (C-O-28), 148.1 (Ar-C_q), 145.2 (Ar-C_q), 144.5 (Ar-C_q), 144.4 (Ar-C_q), 143.8 (Ar-C_q), 142.1 (Ar-C_q), 132.3 (Ar-C_{Naphthalene}), 131.4 (Ar-C_{Naphthalene}), 130.7 (Ar-C_{Naphthalene}), 129.9 (Ar-C_q), 127.7 (Ar-C_q), 127.1 (Ar-C_q), 126.2 (Ar-C_q), 126.5 (Ar-C_{Naphthalene}), 125.6 (Ar-C-1,4), 125.5 (Ar-C_q), 124.2 (Ar-C-2,3), 116.3 (Ar-C-5,13), 112.0 (Ar-C-8,16), 55.3 (C-31), 54.7 (bridgehead-C-9,10), 32.4 (C-32/33), 32.0 (C-34), 29.7 (C-35), 29.7 (C-36), 29.4 (C-37), 27.1 (C-38), 22.8 (C-39), 14.3 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923 cm⁻¹ (s), 2854 (m), 1703 (s), 1666 (vs), 1617 (w), 1601 (w), 1577 (m), 1553 (w), 1509 (w), 1464 (m), 1432 (m), 1407 (m), 1374 (m), 1351 (s), 1333 (vs), 1309 (m), 1244 (s), 1203 (m), 1176 (m), 1104 (w), 986 (m), 869 (m), 827 (w), 766 (s), 757 (m), 741 (m), 626 (w). UV/VIS (DCM): λ_{Abs,1} (lg ε) = 328 nm (4.8), λ_{Abs,2} (lg ε) = 374 nm (4.3), λ_{Abs,3} (lg ε) = 412 nm (4.3), λ_{Abs,4} (lg ε) = 483 nm (4.4). Fluorescence (DCM): λ_{em1} (λ_{ex}) = 615 nm (450). MS (HR-MALDI): *m/z* (%) = 1252.670 (100) [M]⁻. Anal. calcd. for C₈₂H₈₈N₆O₆ · $\frac{1}{3}$ CH₂Cl₂: C 77.14%, H 6.97%, N 6.56%, found: C 77.55%, H 6.94%, N 6.72%.

5.3.5.8 Synthesis of (1*S*)-12,34-bis(2-ethylhexyl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2^{7,10}.2^{29,32}.0^{2,22}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{8,17}.0^{9,14}.0^{24,44}.0^{26,42}.0^{27,40}.0^{30,39}.0^{31,36}.0^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,29,-31,36,38,40,42,45,47,49,51,53-henicosane-6,11,13,28,33,35-hexone (C₂-76c)



According to GPK, a mixture of **C₂-105b** (100 mg, 91 μ mol) and SnCl₂·2H₂O (301 mg, 1.33 mmol) dissolved in ethyl acetate (4 mL) was reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (DCM/EA 100/9, v/v, *R_f* = 0.16) gave the desired product **C₂-76b** as reddish solid (14 mg, 13.6 μ mol, 15%). M.p. = 316 °C. ¹H NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 8.81-8.87 ppm (4H, Ar-*H*-18/19/22/23), 8.70-8.65 (4H, Ar-*H*-18/19/22/23), 8.58 (s, 2H, Ar-*H*-8,16), 7.92 (s, 2H, Ar-*H*-5,13), 7.51 (m, 2H, Ar-*H*-1, 4), 7.07 (m, 2H, Ar-*H*-2, 3), 5.74 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 4.15-4.06 (m, 4H, N-CH₂), 1.94 (m, 2H, N-CH₂-CH), 1.39-1.25 (m, 16H, -CH₂), 0.93-0.84 (m, 12H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 163.4-163.2 ppm (C-O-30,29), 159.4 (C-O-28), 148.2 (Ar-C_q), 144.7 (Ar-C_q), 144.7 (Ar-C_q), 144.0 (Ar-C_q), 143.5 (Ar-C_q), 131.8 (Ar-C_{Naphthalene}), 131.3 (Ar-C_{Naphthalene}), 130.9 (Ar-C_{Naphthalene}), 130.2 (Ar-C_q), 126.6 (Ar-C_q), 126.2 (Ar-C_{Naphthalene}), 125.9 (Ar-C-1,4), 124.2 (Ar-C-2,3), 116.5 (Ar-C-5,13), 111.9 (Ar-C-8,16), 55.1 (bridgehead-C-9,10), 45.1 (C-31), 38.5 (C-32), 31.3 (C-33), 29.0 (C-35), 24.6 (C-36), 23.2 (C-37), 14.1 (-CH₃), 10.9 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹ (m), 2928 (m), 2860(w), 1703 (vs), 1665 (vs), 1617 (w), 1600 (w), 1579 (m), 1551 (w), 1509 (w), 1462 (m), 1440 (m), 1407 (m), 1378 (s), 1353 (s), 1334 (vs), 1305 (s), 1267 (w), 1241 (s), 1209 (m), 1181 (m), 1093 (w), 1046 (w), 992 (m), 943 (vw), 870 (m), 828 (w), 766 (s), 756 (s), 726 (w), 664 (vw), 629 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 328 nm (4.7), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 374 nm (4.2), $\lambda_{\text{Abs},3}$ (lg ϵ) = 412 nm (4.1), $\lambda_{\text{Abs},4}$ (lg ϵ) = 483 nm (4.2). Fluorescence (DCM): $\lambda_{\text{em}1}$ (λ_{ex}) = 615 nm (450). MS (HR-MALDI): *m/z* (%) = 1000.398 (100) [M]⁻. Anal. calcd. for C₆₄H₅₂N₆O₆· $\frac{1}{3}$ CHCl₃: C 74.23%, H 5.07%, N 8.07%, found: C 74.90%, H 5.50%, N 7.73%.

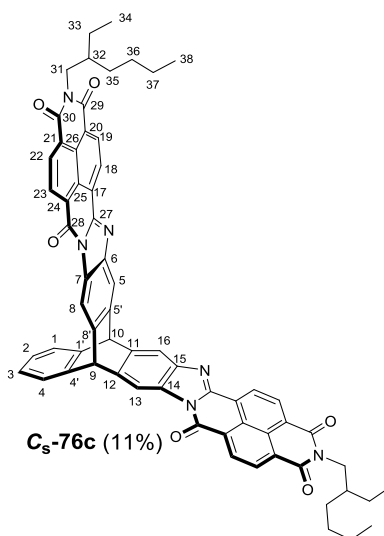
5.3.5.9 Synthesis of (1S)-12,34-di(heptadecan-9-yl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2^{7,10}.2^{29,32}.0^{2,22}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{8,17}.0^{9,14}.0^{24,44}.0^{26,42}.0^{28,41}.0^{30,39}.0^{31,36}.0^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,-27,29,31,36,38,42,45,47,49,51,53-henicosane-6,11,13,33,35,40-hexone (C_s-76b)



According to GPK, a mixture of **C_s-105b** (100 mg, 74 μmol) and SnCl₂·2H₂O (301 mg, 1.33 mmol) dissolved in ethyl acetate (4 mL) was reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (DCM/EA 20:1, v/v, R_f = 0.05) gave the desired product **C_s-76b** as reddish solid (33 mg, 26.3 μmol, 36%). M.p. = 300 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.90-8.86, 8.74 ppm (m, 8H, Ar-*H*-18/19/22/23), 8.64 (s, 1H, Ar-*H*-8,13), 7.95 (s, 2H, Ar-*H*-5,16), 7.57-7.54 (m, 2H, Ar-*H*-1, 4), 7.12-7.09 (m, 2H, Ar-*H*-2, 3), 5.88 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.78 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.17-5.13 (m, 2H, N-*CH*-31), 2.26-2.17 (m, 4H, *H*-32/33), 1.87-1.82 (m, 4H, *H*-32/33), 1.28-1.19 (m, 48H, -CH₂), 0.83-0.79 (m, 12H, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 164.1-162.8 ppm (C-O-30,29), 159.1 (C-O-28), δ = 163.4-163.2 ppm (C-O-30,29), 159.4 (C-O-28), 147.8 (Ar-C-27), 144.7 (Ar-C-4'), 144.4 (Ar-C-1), 144.3 (Ar-C-6), 143.8 (Ar-C-5'), 141.9 (Ar-C-8'), 131.3 (Ar-C_{Naphthalene}), 130.5 (Ar-C_q), 129.6 (Ar-C_q), 128.3 (Ar-C_q), 126.2 (Ar-C_q), 127.4 (Ar-C_{Naphthalene}), 126.2 (Ar-C-2,3), 125.1 (Ar-C_q), 124.3 (Ar-C-1,4), 116.2 (Ar-C-5,13), 111.9 (Ar-C-8,16), 55.2 (Ar-C-31), 54.7 (bridgehead-C-10), (C-31), 54.5 (bridgehead-C-9), 32.5 (C-32/33), 32.0 (C-34), 29.7 (C-35), 29.7 (C-36), 29.4 (C-37), 27.1 (C-38), 22.8 (C-39), 14.3 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 cm⁻¹ (m), 2923 (m), 2854 (m), 1701 (s), 1666 (vs), 1617 (w), 1576 (m), 1550 (w), 1509 (w), 1463 (m), 1433 (m), 1407 (m), 1379 (m), 1353 (s), 1333 (vs), 1310 (m), 1245 (m), 1203 (m), 1176 (m), 1104 (w), 987 (m), 868 (m), 870 (m), 827 (w), 765 (s), 743 (m), 619 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ε) = 328 nm (4.8), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ε) = 374 nm (4.3), $\lambda_{\text{Abs},3}$ (lg ε) = 412 nm (4.3), $\lambda_{\text{Abs},4}$ (lg

ϵ) = 483 nm (4.4). Fluorescence (DCM): λ_{eml} (λ_{ex}) = 615 nm (450). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1252.669 (100) [M]⁻. Anal. calcd. for C₈₂H₈₈N₆O₆ · CHCl₃: C 72.16%, H 6.53%, N 6.12%, found: C 72.17%, H 6.24%, N 6.34%.

5.3.5.10 Synthesis of (1S)-12,34-bis(2-ethylhexyl)-5,12,19,27,34,41-hexaazapentadecacyclo[21.21.6.2^{7,10}.2^{29,32}.0^{2,22}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{8,17}.0^{9,14}.0^{24,44}.0^{26,42}.0^{28,41}.0^{30,39}.0^{31,36}.0^{45,50}]tetrapentaconta-2(22),3,7,9,14,16,18,20,24(44),25,-27,29,31,36,38,42,45,47,49,51,53-henicosane-6,11,13,33,35,40-hexone (C_s-76c)

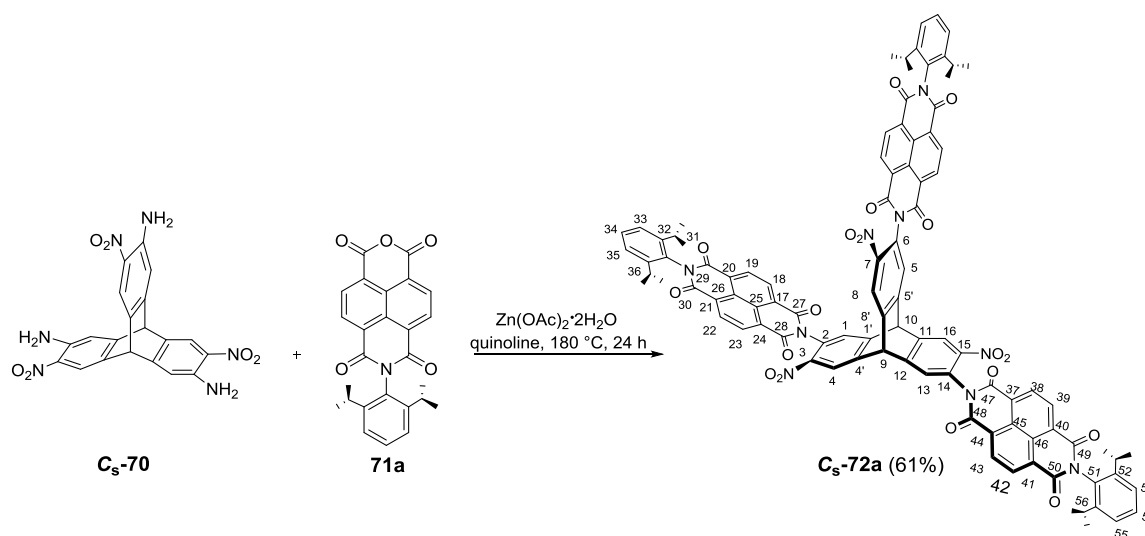


According to GPK, a mixture of C_s-105c (100 mg, 91.1 μ mol) and SnCl₂·2H₂O (301 mg, 1.33 mmol) dissolved in ethyl acetate (4 mL) was reacted. Purification by column chromatography on SiO₂ (CHCl₃/EA 100:9, v/v, R_f = 0.05) gave the desired product C_s-76c as reddish solid (10 mg, 10.0 μ mol, 11%). M.p. = 305 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.90 ppm (dd, J = 18.9 Hz, 7.8 Hz, 4H, Ar-*H*-18/19/22/23), 8.77 (dd, J = 22.3 Hz, 7.8 Hz, 4H, Ar-*H*-18/19/22/23), 8.64 (s, 2H, Ar-*H*-8, 13), 7.96 (s, 2H, Ar-*H*-5, 16), 7.56-7.54 (m, 2H, Ar-*H*-1, 4), 7.11-7.10 (m, 2H, Ar-*H*-2, 3), 5.86 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.79 (s, 2H, bridgehead-*H*-10), 4.19-4.10 (m, 4H, N-CH-31), 1.95-1.93 (m, 2H, *H*-32), 1.39-1.30 (m, 16H, *H*-33, 35, 36, 37), 0.90 (dt, 12H, -CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ = 163.4-163.2 ppm (C-O-30,29), 159.4 (C-O-28), 148.3 (Ar-C-27), 144.8 (Ar-C-4'), 144.6 (Ar-C-1), 144.6 (Ar-C-6), 144.1 (Ar-C-5'), 143.6 (Ar-C-8'), 131.8 (Ar-C_{Naphthalene}), 131.3 (Ar-C_{Naphthalene}), 131.0 (Ar-C_{Naphthalene}), 130.2 (Ar-C_q), 130.1 (Ar-C_q), 128.2 (Ar-C_q), 127.8 (Ar-C_q), 127.6, 126.6 (Ar-C_{Naphthalene}), 126.2 (Ar-C-2,3), 125.9, 125.1 (Ar-C_q), 124.3 (Ar-C-1,4),

116.4 (Ar-C-5,13), 112.0 (Ar-C-8,16), 55.3 (bridgehead-C-10), 55.0 (bridgehead-C-9), 45.1 (C-32), 38.5 (C-33), 31.3 (C-35), 29.0 (C-36), 24.6 (C-34), 23.2 (C-37), 14.1 (-CH₃), 10.9 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹ (m), 2927 (m), 2869 (w), 2858 (w), 1703 (vs), 1665 (vs), 1617 (w), 1601 (w), 1579 (m), 1550 (w), 1509 (w), 1462 (m), 1441 (m), 1406 (m), 1381 (s), 1353 (s), 1335 (vs), 1309 (s), 1269 (m), 1243 (s), 1209 (m), 1182 (m), 1093 (m), 1049 (w), 991 (m), 946 (w), 879 (m), 827 (w), 808 (w), 765 (s), 757 (s), 744 (m), 726 (w), 669 (vw), 646 (vw), 629 (vw), 618 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 328 nm (4.8), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 374 nm (4.3), $\lambda_{\text{Abs},3}$ (lg ϵ) = 412 nm (4.3), $\lambda_{\text{Abs},4}$ (lg ϵ) = 483 nm (4.4). Fluorescence (DCM): λ_{Em} (λ_{Ex}) = 615 nm (450). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1000.401 (100) [M]⁺. Anal. calcd. for C₆₄H₅₂N₆O₆ · $\frac{3}{5}$ CH₂Cl₂: C 69.02%, H 4.88%, N 7.35%, found: C 68.85%, H 4.97%, N 7.01%.

5.3.6 Triptycene-Trisaroyleneimidazole

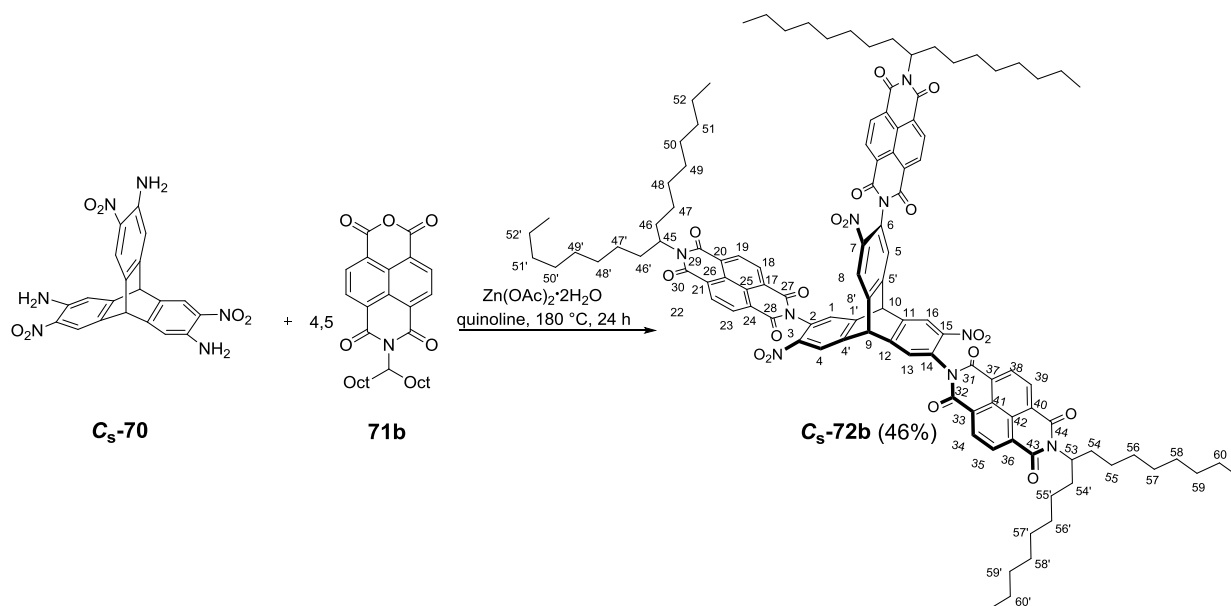
5.3.6.1 Synthesis of 2,2',2''-(5,12,18-trinitrotriptycene) 4,11,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarbonsäurebisimide (C_s-73a)



Triaminotrinitrotriptycene **C_s-70** (90.0 mg, 207 μ mol), NMI **71a** (354 mg, 828 μ mol, 4 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O (33.0 mg, 0.73 μ mol) were suspended in quinoline (1.5 mL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The formed brownish solution was washed with HCl (18%, aq) (80 mL) and the organic phase was extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous MgSO₄. The crude product was then purified by flash column chromatography on silica gel with DCM as eluent to afford compound **C_s-72a** (R_f = 0.10) as orange solid (207 mg, 125 μ mol, 61%) in almost pure form and was used without further purifications for the transformation in the next reaction. An analytical pure

sample could be obtained by purification by HPLC (RP, gradient: 0-7 min 15% H₂O, 85% MeCN, 7.01-10 min. 10% H₂O, 90% MeCN, 10.01-14 min. 5% H₂O, 95% MeCN, retention time: 13.073 min). M.p. = 401 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.89-8.83 ppm (m, 12H, H_{naphthalene}), 8.55 (s, 2H, Ar-H-4,8), 8.49 (s, 1H, Ar-H-16), 7.77 (s, 1H, Ar-H-13), 7.70 (s, 2H, Ar-H-1,5), 7.53 (m, 3H, Ar-H-34,54), 7.38-7.36 (m, 6H, Ar-H-33,35,53,55), 6.11 (s, 1H, bridgehead-H-9), 6.01 (s, 1H, bridgehead-H-10), 2.71 (m, 6H, -CH), 1.18-1.16 (d, J = 6.8 Hz, 36H, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 162.9-162.7 ppm (C-O), 148.3 (Ar-C-1',4',5',8',11,12), 145.8 (Ar-C-31,36,52,56), 145.5 (Ar-C-32, 36), 144.4-144.2 (Ar-C-3,7,15), 132.1-131.8 (Ar-C_{naphthalene}), 130.2 (Ar-C-34), 130.0 (Ar-C-54), 128.4-128.3 (Ar-C-4,8), 128.2 (Ar-C-16), 127.8-127.7 (Ar-Cq), 127.6-127.4 (Ar-Cq), 124.5 (Ar-C-33,35), 124.4 (Ar-C-53,55), 122.8 (Ar-C-1,5,13), 52.6 (bridgehead-C-9), 52.6 (bridgehead-C-10), 29.5-29.4 (C_{isoprop.}) 24.1 (C_{methyl}). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965 cm⁻¹ (m), 2929 (w), 2870 (w), 1717 (s), 1674 (s), 1580 (m), 1532 (m), 1447 (w), 1337 (s), 1245 (s), 1196 (s), 1118 (w), 1057 (w), 981 (w), 937 (m), 880 (s), 858 (m), 838 (w), 800 (m), 768 (w), 724 (s), 699 (s), 667 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs, 1}} (\lg \epsilon) = 361 \text{ nm} (4.5)$, $\lambda_{\text{Abs, 2}} (\lg \epsilon) = 381 \text{ nm} (4.6)$. Fluorescence (DCM): $\lambda_{\text{em1}} (\lambda_{\text{ex}}) = 475 \text{ nm} (389)$, $\lambda_{\text{em2}} (\lambda_{\text{ex}}) = 504 \text{ nm} (389)$. CV (DCM, NBu₄OCl₄): $E_{1/2}^{\text{red1}} = -0.93 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.39 \text{ V (Fc)}$. MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1616.51 (100) [M-NO₂]⁺, 1662.50 (24) [M+H]⁺, 1685.51 (21) [M+Na]⁺, 1701.48 (34) [M+K]⁺. Anal. calcd. for C₉₈H₇₁N₉O₁₈· $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂: C 69.38%, H 4.26% N 7.39%, found: C 69.44%, H 4.60% N 7.12%.

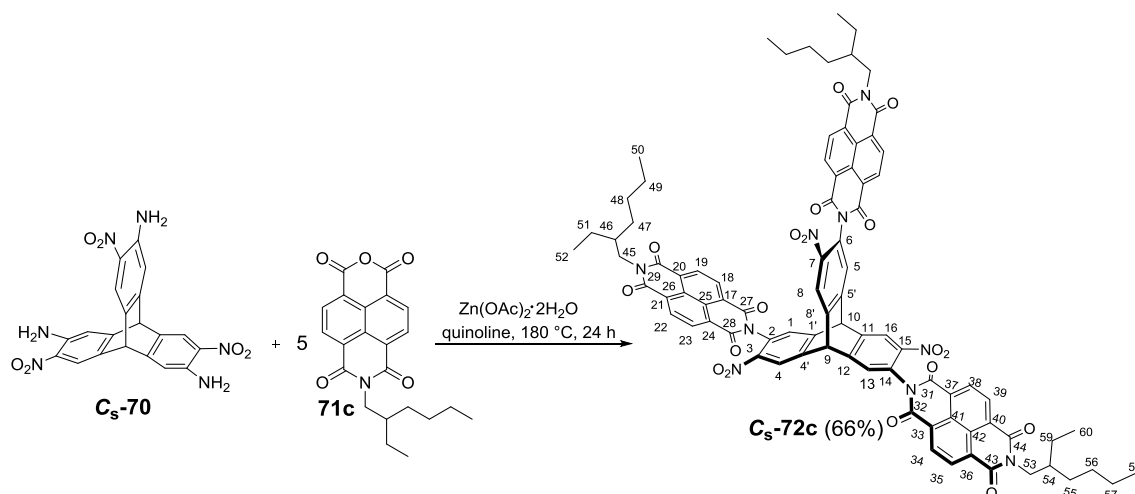
5.3.6.2 Synthesis of 2,2',2''-(5,12,18-trinitrotriptycene) 4,11,17-triyltris[7-heptadecan-9-yl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide} (C_s -72b)



Triaminotrinitrotriptycene C_s -70 (100 mg, 207 μmol), NMI 71b (471 mg, 931 μmol , 4 eq) and $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (30.0 mg, 0.73 μmol) were suspended in quinoline (1.7 mL) and heated to $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h under argon. The resulting brownish solution was cooled to room temperature, HCl (18%, aq, 80 mL) added and the organic phase extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$, concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO_2 with DCM as eluent ($R_f = 0.8$). After separation by SEC with $CHCl_3$ as eluent and subsequent column chromatography on SiO_2 with DCM as eluent, after drying compound C_s -72b was isolated as orange solid (180 mg, 95 μmol , 46%). M.p.: $245\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.81$ - 8.77 ppm (m, 12H, $H_{\text{naphthalene}}$), 8.50 (s, 2H, Ar- H -4,8), 8.45 (s, 1H, Ar- H -16), 7.73 (s, 1H, Ar- H -13), 7.66 (s, 2H, Ar- H -1,5), 6.06 (s, 1H, bridgehead - H -9), 5.95 (s, 1H, bridgehead - H -10), 5.18-5.16 (m, 3H, - CH -45, 53), 2.24-2.21 (m, 6H, H-54, 46), 1.87-1.86 (m, 6H, 54', 56'), 1.31-1.21 (m, 72H, - CH_2 - H -47-52, 55-60), 0.84-0.82 (m, 18H, - CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 162.7$ ppm (C-O), 155.4 (C-O), 153.5 (C-1',4',5',8',11), 144.2 (C-3,7,15), 132.0-131.8 ($C_{\text{naphthalene}}$), 131.6-130.9 (C-2,6,14), 128.1 (C-4,8,16), 122.7 (C-1,13), 122.6 (C-5), 55.6 (C-45,53), 52.6 (bridgehead-C-9), 52.5 (bridgehead-C-10), 32.4 (CH_2 -C-54,46), 32.0 (CH_2 -C-54',46'), 29.7 (CH_2), 39.4 (CH_2), 27.1 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.3 (C_{methyl}). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924\text{ cm}^{-1}$ (m), 2854 (m), 1708 (m), 1688 (m), 1667 (s), 1580 (w), 1533 (m), 1451 (m), 1402 (w), 1338 (s), 1326 (s), 1247 (w), 1191 (s), 1102 (m), 977 (m), 880 (m), 857

(w), 795 (w), 769 (s), 736 (m). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 361 nm (4.8), 381 (4.9). MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1896.907 (100) $[\text{M}-\text{H}]^+$. Anal. calcd. for $\text{C}_{113}\text{H}_{125}\text{N}_9\text{O}_{18} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_{12}$: C 72.36%, H 7.36% N 6.17%, found: C 72.35%, H 7.14% N 5.86%.

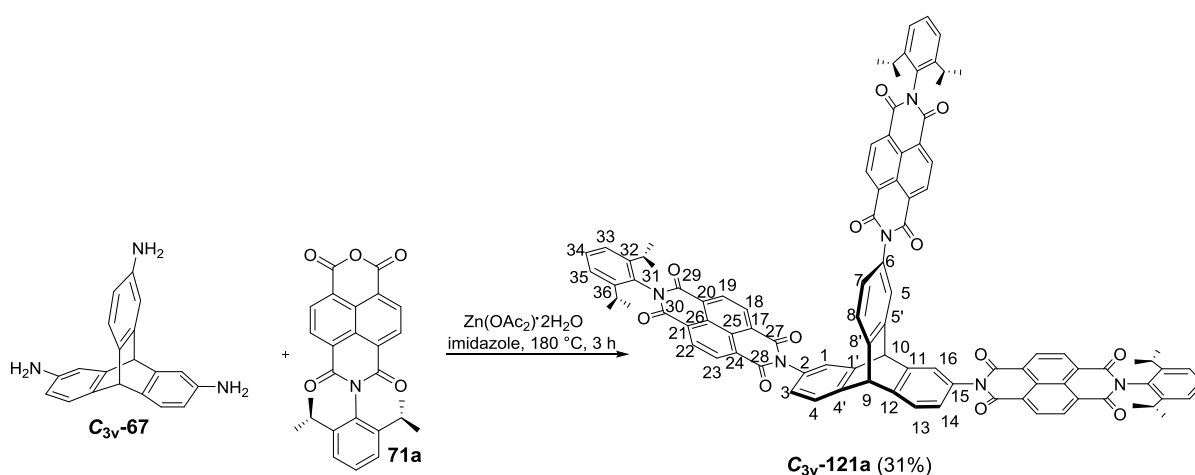
5.3.6.3 Synthesis of 2,2',2''-(5,12,18-trinitrotriptycene)-4,11,17-triyltris-7-[2-ethylhexyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_s -72c)



Triaminotrinitrotriptycene C_s -70 (100 mg, 207 μmol), NMI 71c (555 mg, 1.38 μmol , 4.77 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30.0 mg, 0.73 μmol) were suspended in quinoline (1.7 mL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was cooled to room temperature, HCl (18%, aq, 80 mL) added and the organic phase extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over Na_2SO_4 , concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO_2 with DCM/EA 1:3 (v/v) as eluent ($R_f = 0.9$). After separation by SEC with CHCl_3 as eluent compound and drying in vacuum, compound C_s -72c was isolated as orange solid (230 mg, 152 μmol , 66%). M.p.: 335 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.80$ -8.71 ppm (m, 12H, $H_{\text{naphthalene}}$), 8.47 (s, 2H, Ar- H -4,8), 8.44 (s, 1H, Ar- H -16), 7.74 (s, 1H, Ar- H -13), 7.68 (s, 2H, Ar- H -1,5), 6.07 (s, 1H, bridgehead- H -9), 5.98 (s, 1H, bridgehead- H -10), 4.21-4.11 (m, 6H, - CH -45, 53), 1.97-1.94 (m, 3H, H -54,46), 1.41-1.31 (m, 24H, H -47, 48, 49, 51, 55, 56, 57, 59), 0.97-0.87 (m, 18H, - CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.1$ ppm (C-O), 162.7 (C-O), 148.8, 148.4 (C-1', 4', 5', 8', 11), 144.5-144.1 (C-3, 7, 15), 132.0 ($C_{\text{naphthalene}}$), 131.3 (C-2, 6, 14), 128.4-126.1 (C-4, 8, 16), 122.7-122.6 (C-1, 13, 5), 53.6 (C-45, 53), 52.7 (bridgehead-C-9), 52.6 (bridgehead-C-10), 45.0 (CH_2 -C-54, 46), 38.2 (CH_2 -C-54', 46'), 30.9 (CH_2), 28.8 (CH_2), 24.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.2 (C_{methyl}), 10.8 (C_{methyl}). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ cm^{-1} (w), 2930 (w), 2867 (w), 1709 (m), 1687 (s), 1666 (s), 1581 (m), 1532 (m), 1452 (m), 1337 (s), 1244 (s), 1189 (m), 1117 (w), 1093 (w),

984 (w), 882 (w), 856 (w), 767 (s), 727 (m), 626 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} ($\lg \epsilon$) = 361 nm (4.8), 381 (4.9). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 554 nm (380). MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1517.4912 $[\text{M}]^+$. Anal. calcd. for $\text{C}_{86}\text{H}_{71}\text{N}_9\text{O}_{18} \cdot \frac{1}{4}\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 67.28%, H 4.68% N 8.19%, found: C 67.74%, H 4.88% N 8.20%.

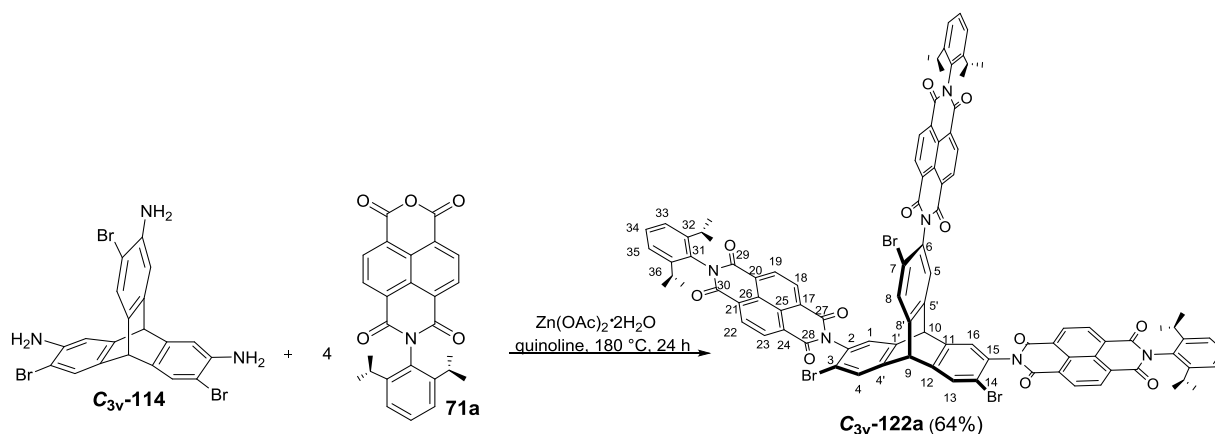
5.3.6.4 Synthesis of 2,2',2''-triptycene-4,11,17-triyltris{7-[N-(2,6-diisopropylphenyl)-benzo[lmn]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic-bisimide]} ($\text{C}_{3\text{v}}$ -121a)



Triaminotriptycene $\text{C}_{3\text{v}}$ -67 (50.0 mg, 166 μmol), NMI 71a (285 mg, 666 μmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18.0 mg, 0.82 μmol) and imidazole (500 mg) were heated at 180°C for 3 h under argon. The resulting black mixture was washed with HCl-solution (9%, aq) (30.0 mL) and extracted with DCM (2x 20.0 mL). After separation by column chromatography (SiO_2 , DCM, $R_f = 0.40$) followed by size exclusion chromatography (SEC) $\text{C}_{3\text{v}}$ -121a was obtained as colorless solid (80.0 mg, 52.4 μmol , 31%). M.p. = 368°C (decomposition). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.83\text{--}8.86$ ppm (m, 12H, $H_{\text{Naphthalene}}$), 7.73 (d, $J = 7.73$ Hz, 3H, Ar- H -4,8,13), 7.52 (t, $J = 7.51$ Hz, 3H, Ar- H -34), 7.39 (d, $J = 1.5$ Hz, 3H, Ar- H -1, 5, 16), 7.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 6H, Ar- H -33, 35), 7.12 (dd, $J_1 = 7.11$ Hz, $J_2 = 7.12$ Hz, 3H, Ar- H -3,7,14), 5.80 (s, 1H, bridgehead- H -9), 5.58 (s, 1H, bridgehead- H -10), 2.70 (sept., $J = 2.70$ Hz, 6H, - $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.17 (d, $J = 1.17$ Hz, 36H, - CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.2$ (C-O) 163.2 ppm (C-O), 145.6-145.9 (Ar-C-32), 131.8 (Ar- C_q), 131.8 (Ar- $\text{C}_{\text{Naphthalene}}$), 131.6 (Ar- $\text{C}_{\text{Naphthalene}}$), 130.1 (Ar- C_q), 130.1 (Ar-C-34), 127.0-127.7 (Ar- C_q), 125.9 (Ar-C-3,7,14), 125.5 (Ar-C-4,8,13), 124.4 (Ar-C-1,5,16, 33, 35), 53.8 (bridgehead-C), 53.7 (bridgehead-C), 29.5 (- $\text{CH}-\text{CH}_3$), 24.2 (- CH_3). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2964$ cm^{-1} (m), 2929 (m), 2870 (w), 1715 (s), 1674 (s), 1580

(m), 1472 (m), 1448 (m), 1338 (s), 1247 (s), 1196 (s), 1118 (s), 1057 (w), 980 (w), 938 (m), 877 (w), 840 (m), 799 (m), 768 (s), 724 (s), 699 (m), 639 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} ($\lg \epsilon$) = 360 nm (4.8), 380 (4.8). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 404 nm (370). CV (DCM, NBu_4OCl_4): $E_{1/2}^{\text{red}}$ = -1.04 V. HR-MALDI⁺: m/z (%) = 1528.7080 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1550.6898 (88) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1527.7000 (70) $[\text{M}]^+$.

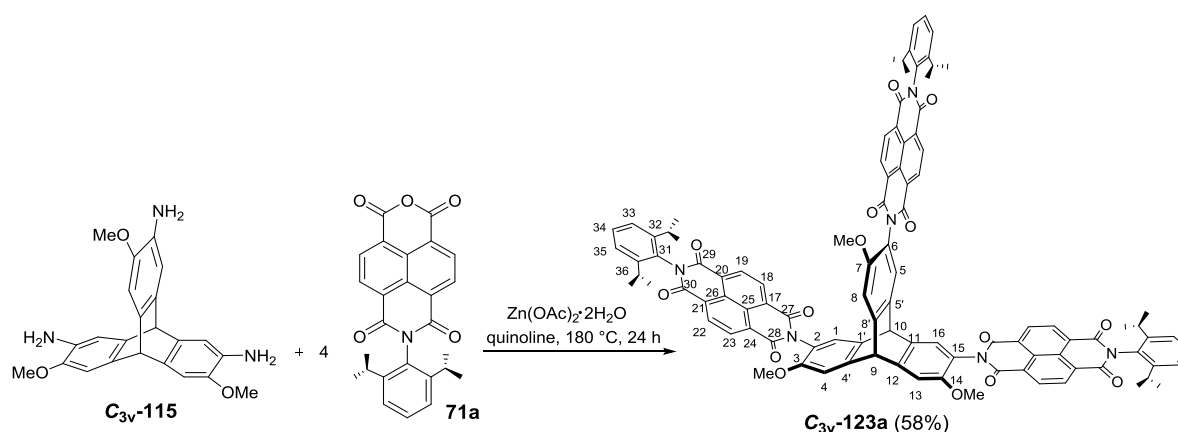
5.3.6.5 Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-tribromotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide} ($\text{C}_{3\text{v}}$ -122a)



Triaminotriptycene $\text{C}_{3\text{v}}$ -114 (41 mg, 76 μmol), NMI **71a** (131 mg, 306 μmol , 4 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14.0 mg, 0.33 μmol) were suspended in quinoline (670 μL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was washed with HCl (18%, aq) (25 mL) and the aqueous phase was extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over MgSO_4 , concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO_2 with DCM ($R_f = 0.1$) and DCM/EA (1:3, v/v, $R_f = 0.9$) as eluent. Separation by size exclusion chromatography (SEC) with CHCl_3 gave compound $\text{C}_{3\text{v}}$ -122a as colorless solid (87 mg, 49 μmol , 64%). M.p.: >400 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.87-8.82 ppm (m, 12H, Ar-*H*-18,19, 22, 23), 7.98 (s, 3H, Ar-*H*-4,8,13), 7.54-7.49 (m, 3H, Ar-*H*-34), 7.43 (s, 3H, Ar-*H*-1,5,16), 7.35 (d, $J = 8$ Hz, 6H, Ar-*H*-33,35), 5.71 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.50 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 2.70 (dt, $J = 13.6$ Hz, 6.7 Hz, 6H, *CH*- CH_3), 1.17-1.15 (d, $J = 6.7$ Hz, 36H, *CH}_3*) ppm. ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 163.0 ppm (C-O), 162.2 (C-O), 146.2 (Ar- C_q), 145.8 (Ar- C_q), 145.6 (Ar- C_q), 144.4 (Ar- C_q), 132.0 (Ar- C_q), 131.8 (Ar- $\text{C}_{\text{Naphthalene}}$), 130.2 (Ar-*C*-34), 130.0 (Ar- C_q), 129.8 (Ar-*C*-4,8,13), 127.8-126.9 (Ar-

C_q , 126.1 (Ar-C-1,5,16), 124.5 (C_q), 124.4 (C-33, 35), 120.1 (Ar- C_q), 52.4 (bridgehead-C-9), 52.3 (bridgehead-C-10), 29.5-29.4 (CH- CH_3), 24.2 (- CH_3). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963\text{ cm}^{-1}$ (w), 2928 (w), 2870 (w), 1717 (s), 1674 (s), 1580 (m), 1451 (w), 1385 (s), 1337 (s), 1245 (s), 1195 (m), 1118 (w), 1057 (m), 980 (w), 937 (w), 878 (w), 846 (w), 846 (w), 800 (m), 768 (s), 727 (m), 699 (m). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{abs}} (\lg \epsilon) = 360\text{ nm}$ (4.8), 380 (4.9). Fluorescence (DCM): $\lambda_{\text{em}} (\lambda_{\text{ex}}) = 404\text{ nm}$ (370). CV (DCM, NBu_4OCl_4): $E_{1/2}^{\text{red}1} = -1.03\text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{red}2} = -1.58\text{ V}$. MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1760.2690 [M] $^-$. Anal. calcd. for $\text{C}_{98}\text{H}_{71}\text{Br}_3\text{N}_9\text{O}_{18} \cdot \frac{1}{3}\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 65.88%, H 4.03%, N 4.69%, found: C 65.99%, H 4.29%, N 4.48%.

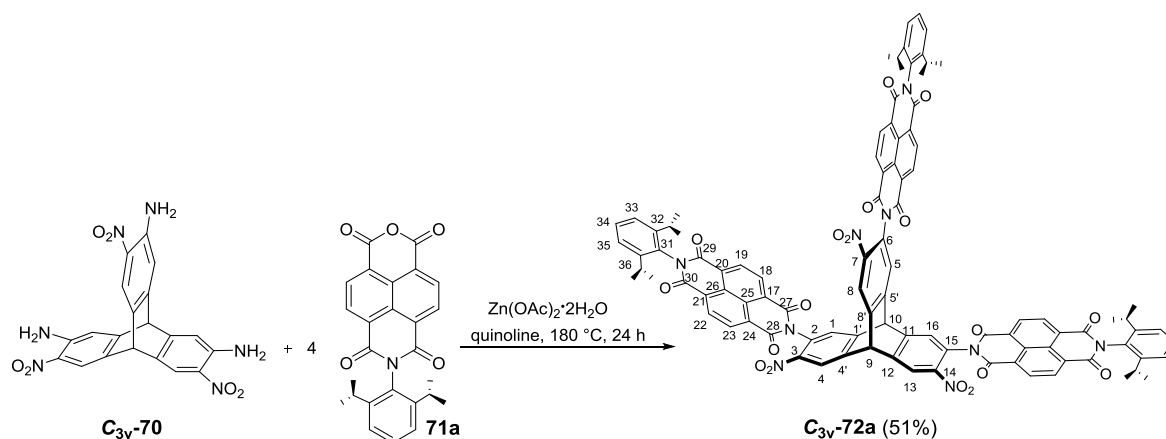
5.3.6.6 Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trimethoxytriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v} -123a)



Triaminotrimethoxytriptycene **C_{3v}-115** (60 mg, 154 μmol), NMI **71a** (329 mg, 770 μmol , 5 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30.0 mg, 0.67 μmol) were suspended in quinoline (600 μL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was washed with HCl (18%, aq) (25 mL) and the aqueous phase was extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over MgSO_4 , concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO_2 using DCM/EA (20:1, v/v, $R_f = 0.6$) as eluent. Separation by size exclusion chromatography (SEC) with CHCl_3 gave compound **C_{3v}-123a** as orange solid (144 mg, 89 μmol , 58%). M.p. = 295 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.86$ -8.82 ppm (m, 12H, Ar- H -18,19, 22, 23), 7.51 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 3H, Ar- H -34), 7.36 (d, $J = 6.3\text{ Hz}$, 6H, Ar- H -33,35), 7.34 (s, 3H, Ar- H -4,8,13), 7.27 (s, 3H, Ar- H -1,5,16), 5.64 (s, 1H, bridgehead- H -10), 5.40 (s, 1H, bridgehead- H -9), 2.70 (dt, $J = 13.6\text{ Hz}$, 6.8 Hz, 6H, - CH - CH_3), 1.16 (dd, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2.3 Hz, 36H, - CH_3) ppm. ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.1\text{ ppm}$ (C-O), 162.6 (C-O), 152.5 (C-O-Me), 147.2 (C_q), 145.7 (C_q), 145.7 (C_q), 138.3 (C_q), 131.7

(Ar-C-18/19/22/23), 131.4 (Ar-C_{Naphthalene}), 130.2 (Ar-C-34), 127.7 (Ar-C_q), 127.6 (Ar-C_q), 127.5 (Ar-C_q), 126.8 (Ar-C_q), 124.9 (C-33, 35), 124.4 (Ar-C-1,5,16), 119.7 (C-3, 7, 14), 109.5 (Ar-C-4,8,13), 56.3 (OMe), 55.5 (bridgehead-C-10), 51.3 (bridgehead-C-9), 29.4 (CH-CH₃), 24.1 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 cm⁻¹ (w), 2870 (w), 1715 (m), 1674 (vs), 1580 (m), 1478 (m), 1448 (m), 1337 (vs), 1283 (m), 1245 (vs), 1195 (s), 1146 (w), 1117 (w), 1074 (w), 1027 (w), 980 (m), 937 (w), 878 (w), 848 (m), 801 (m), 767 (s), 732 (m), 683 (w), 620 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 360 nm (4.8), 380 (4.8). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 404 nm (370). CV (DCM, NBu₄OCl₄): $E_{1/2}^{\text{red}}$ = -1.05 V, $E_{1/2}^{\text{red}2}$ = -1.61 V. MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1617.546 [M]⁺. Anal. calcd. for C₁₀₁H₈₀N₆O₁₅· $\frac{3}{5}$ CH₂Cl₂: C 72.13%, H 4.90%, N 5.04%, found: C 72.39%, H 5.31%, N 4.74%.

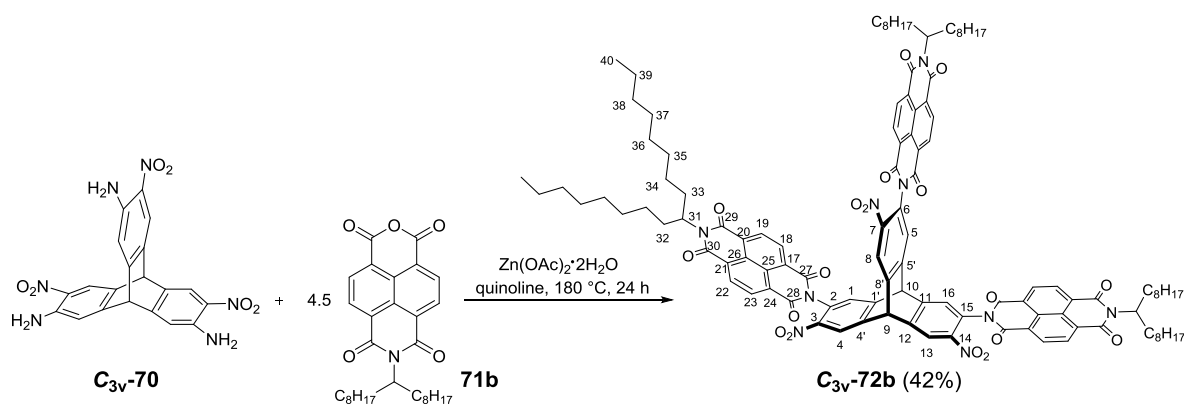
5.3.6.7 Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl] -naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-72a)



Triaminotrinitrotriptycene **C_{3v}-70** (100 mg, 230 μ mol), NMI **71a** (393 mg, 920 μ mol, 4 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O (37.0 mg, 0.82 μ mol) were suspended in quinoline (1.7 mL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was washed with aq HCl (18%) (80 mL) and the aqueous phase was extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over MgSO₄, concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO₂ with DCM as eluent (R_f = 0.1). After washing with acetonitrile and separation by SEC with CHCl₃ as eluent compound **C_{3v}-72a** was obtained as orange solid (200 mg, 120 μ mol, 52%). M.p. = 397 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.86 ppm (dd, J = 22.5 Hz; 7.6 Hz, 6H, Ar-*H*-18,23,19,22), 8.61 (s, 3H, Ar-*H*-4,8,13), 7.64 (s, 3H, Ar-*H*-1,5,16), 7.53 (t, J = 7.8 Hz, 3H, Ar-*H*-34), 7.38-7.34 (m, 6H, Ar-*H*-33,35), 6.21 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.91 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 2.74-2.66 (m, 6H, -CH-CH₃), 1.18-1.14 (m, 36H, -CH₃) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 162.8 ppm (C-O-27,28), 162.6 (C-O-

29,30), 147.8 (Ar-C-3,7,14), 145.8 (Ar-C-4',8',12), 145.5 (Ar-C-1',5',11), 144.9 (Ar-C-2,6,15), 144.2 (Ar-C-32), 132.0 (Ar-C-18,23), 131.8 (Ar-C-19,22), 130.2 (Ar-C-34), 130.0 (Ar-C-31), 128.1 (Ar-C-4,8,13), 127.8 (Ar-C-17,24), 127.7 (Ar-C-20,21), 127.6 (Ar-C-25), 126.4 (Ar-C-26), 124.5-124.4 (Ar-C-33,35), 122.7 (Ar-C-1,5,16), 52.8 (bridgehead-C-9), 52.5 (bridgehead-C-10), 29.5-29.4 ($C_{\text{isoprop.}}$), 24.1 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2966 cm⁻¹ (w), 2930 (m), 2870 (w), 1718 (s), 1674 (s), 1581 (m), 1533 (m), 1466 (m), 1448 (w), 1337 (s), 1245 (s), 1195 (s), 1117 (w), 1057 (w), 981 (m), 879 (m), 859 (w), 833 (m), 800 (s), 767 (w), 723 (s), 699 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{Abs},1}$ (lg ϵ) = 361 nm (4.5), $\lambda_{\text{Abs},2}$ (lg ϵ) = 381 nm (4.5). Fluorescence (DCM): λ_{Em} (λ_{Ex}) = 475 nm (391), $\lambda_{\text{em}2}$ (λ_{ex}) = 572 nm (391). CV (DCM, NBu₄OCl₄): $E_{1/2}^{\text{red}1}$ = -0.97 V (Fc), $E_{1/2}^{\text{red}1}$ = -1.42 V (Fc). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1616.5239 (100) [M-NO₂]⁻, 1662.5245 (35) [M+H]⁻, 1663.5203 (12) [M+2H]⁻. Anal. calcd. for C₉₈H₇₁N₉O₁₈ · $\frac{1}{2}$ CHCl₃: C 68.69%, H 4.18%, N 7.32%, found: C 68.93%, H 4.66%, N 7.23%.

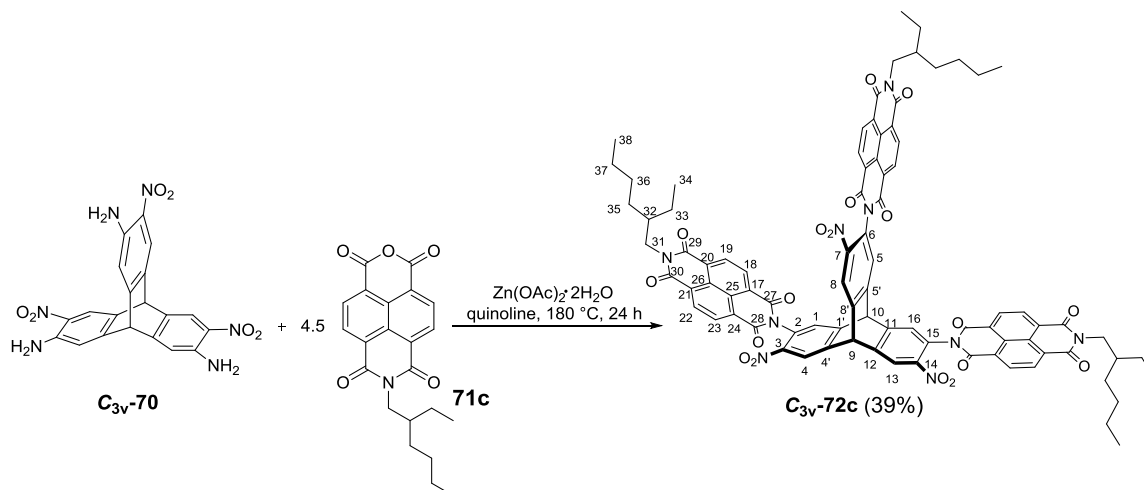
5.3.6.8 Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene)-4,12,17-triyltris{N-heptadecan-9-ynaphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide} (C_{3v}-72b)



Triaminotrinitrotriptycene **C_{3v}-70** (100 mg, 230 μmol), NMI **71b** (523 mg, 1.03 mmol, 4.5 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O (37.0 mg, 0.82 μmol) were suspended in quinoline (1.7 mL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was cooled to room temperature, HCl (18%, aq, 80 mL) added and the organic phase extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over MgSO₄, concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO₂ with DCM as eluent (R_f = 0.5). After separation by size exclusion chromatography (SEC) with CHCl₃ as eluent and drying under vacuum, compound **C_{3v}-72b** was isolated as orange solid (183 mg, 96.5 μmol , 42%).

M.p. = 244 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.76-8.75 ppm (m, 12H, Ar-*H*-18,23), 8.57 (s, 3H, Ar-*H*-4,8,13), 7.61 (s, 3H, Ar-*H*-1,5,16), 6.19 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.86 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.18-5.14 (m, 3H, *H*-31), 2.22-2.20 (m, 6H, H-32/33), 1.85-1.84 (m, 6H, H-32/33), 1.31-1.29 (m, 78H, H-34-39), 0.83-0.81 (t, *J* = 6.4 Hz, 18H, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 164.0 ppm (C-O-27,28), 162.7 (C-O-29,30), 147.8 (Ar-C-1',5',11), 144.8 (Ar-C-4',8',12), 144.3 (Ar-C-3, 7, 14), 131.9, 131.6 (Ar-C-18, 19, 22, 23), 130.9 (Ar-C-2, 6, 15), 128.2 (Ar-C-1, 5, 16), 127.5, 127.4, 127.3, 125.9 (Ar-C-17, 20, 25, 26), 122.7 (Ar-C-4,8,13), 55.6 (C-31), 52.8 (bridgehead-C-9), 52.5 (bridgehead-C-10), 32.4 (CH₂), 32.0 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 27.1 (CH₂), 22.8 (CH₂), 14.3 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925 cm⁻¹ (m), 2854 (w), 1707 (m), 1688 (s), 1666 (s), 1580 (m), 1533 (m), 1451 (m), 1402 (w), 1325 (s), 1247 (s), 1190 (s), 1102 (w), 978 (w), 879 (w), 857 (w), 769 (s), 736 (m), 626 (w). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 361 nm (4.9), 381 (4.9). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 475 nm (391), 572 (391). MS (MALDI-TOF): *m/z* (%) = 1896.896 [M]⁻. Anal. calcd. for C₉₈H₇₁N₉O₁₈: C 71.54%, H 6.64%, N 6.64%, found: C 71.77%, H 6.49%, N 6.69%.

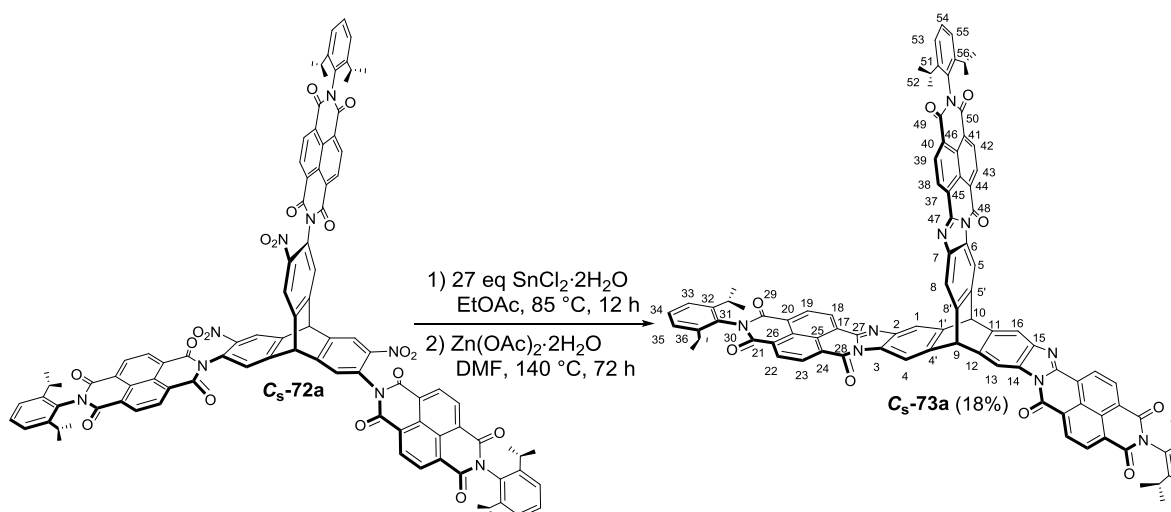
5.3.6.9 Synthesis of 2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene)-4,12,17-triyltris{*N*-2-ethylhexylnaphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide} (C_{3v}-72c)



Triaminotrinitrotriptycene **C_{3v}-70** (100 mg, 230 μ mol), NMI **71c** (524 mg, 1.38 mmol, 6 eq) and Zn(OAc)₂·2H₂O (40 mg, 0.89 μ mol) were suspended in quinoline (1.3 mL) and heated at 180 °C for 24 h under argon. The resulting brownish solution was cooled to room temperature, HCl (18%, aq, 80 mL) added and the organic phase extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over MgSO₄, concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO₂ with DCM/EA (10:1, v/v) as

eluent ($R_f = 0.8$). After separation by size exclusion chromatography (SEC) with CHCl_3 as eluent and drying in vacuum, compound $\text{C}_{3v}\text{-72c}$ was isolated as orange solid (135 mg, 88.9 μmol , 39%). M.p. = 325 °C. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.79\text{-}8.74$ ppm (m, 12H, Ar-*H*-18,23), 8.56 (s, 3H, Ar-*H*-4,8,13), 7.62 (s, 3H, Ar-*H*-1,5,16), 6.19 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.86 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 4.19-4.11 (m, 6H, *H*-31), 1.94-1.92 (m, 3H, *H*-32), 1.39-1.30 (m, 24H, *H*-33, 35, 36, 37), 0.95-0.93 (m, 9H, *H*-34), 0.89-0.87 (m, 9H, -*H*-38). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.1$ ppm (C-O-27, 28), 162.6 (C-O-29, 30), 147.9 (Ar-C-1',5',11), 144.9 (Ar-C-4',8',12), 144.2 (Ar-C-3, 7, 14), 131.9/ 131.3 (Ar-C-18, 19, 22, 23), 128.2 (Ar-C-1, 5, 16), 128.1 (C_q), 127.6/ 127.4/ 127.1/ 126.0 (Ar-C-17, 20, 25, 26), 122.6 (Ar-C-4,8,13), 52.8 (bridgehead -C-9), 52.4 (bridgehead -C-10), 44.9 (CH_2 -31), 38.1 (CH_2 -32), 30.9 (CH_2 -33), 28.8 (CH_2 -35), 24.2 (CH_2 -36), 23.2 (CH_2 -36), 14.3 (- CH_3), 10.8 (- CH_3). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ cm^{-1} (w), 2930 (w), 2859 (w), 1709 (s), 1687 (s), 1666 (vs), 1581 (m), 1532 (s), 1338 (vs), 1244 (vs), 1190 (s), 1093 (w), 984 (w), 882 (w), 855 (m), 768 (s), 727 (m). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 361 nm (4.8), 381 (4.9). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1517.493 [M]. Anal. calcd. for $\text{C}_{86}\text{H}_{71}\text{N}_9\text{O}_{18}$: C 68.02%, H 4.71%, N 8.30%, found: C 68.04%, H 4.95%, N 8.13%.

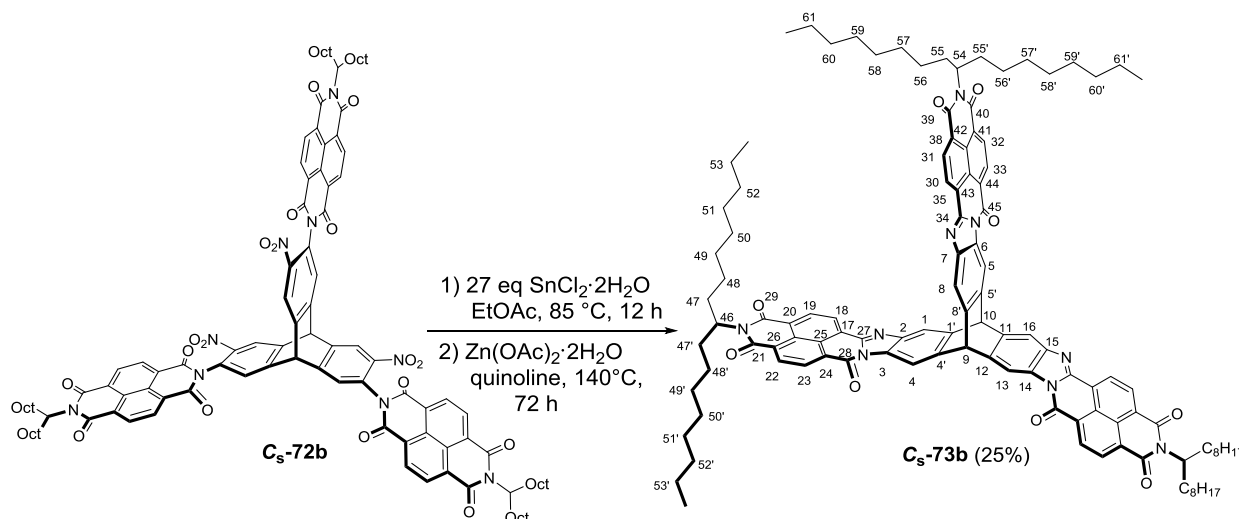
5.3.6.10 Synthesis of (21*R*)-2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]-14-[2-ethyl-6-(propan-2-yl)phenyl]-8,21-[2-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzimidazo[2,1-*b*]-benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione]-8,21-dihydrobenzo [*lmn*] benzo [1''',10'''] [3,8]phenanthroline [2''',3''':2'',3'']imidazo-[4'',5'':6',7] anthra[2',3':4,5]imidazo[2,1-*b*][3,8]phenanthroline-1,3,13,15,18,24(2*H*,14*H*) - hexone ($\text{C}_s\text{-73a}$)



A mixture of compound $\text{C}_s\text{-72a}$ (1 eq, 60 mg, 36.09 μmol) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27 eq, 220 mg,

974 μmol) was dissolved in ethyl acetate (4 mL) and heated at 85 °C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, an aqueous NaHCO_3 -solution (10%, 1.00 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (3x 40 mL). The combined organic extract was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed by rotary evaporation. The obtained red solid was used without further purification in the next step. It was mixed with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11.0 mg) and dissolved in DMF (4 mL) and heated at 140 °C for three days under argon. After cooling to room temperature, DMF was removed by evaporation and the residue was purified by flash chromatography (silica gel, DCM/ EA 10:1, v/v, $R_f = 0.95$). Further purification was performed by HPLC (np, gradient: 0-4 min. 95% DCM, 5% EA, retention time: 2.971 min.). The obtained solid was dissolved in DCM and precipitate with *n*-pentane and washed with MeOH (3x10 mL) and diethyl ether (3 mL) to yield 10 mg (18%) of compound **C_s-73a** as red solid. M.p.: > 400 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.01\text{-}8.83$ ppm (m, 12H, $H_{\text{naphthalene}}$), 8.79 (s, 3H, Ar-*H*-1,8,16), 8.09 (s, 3H, Ar-*H*-4,5,13), 7.50 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H, Ar-*H*-34,54), 7.35 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H, Ar-*H*-33,35,53,55), 6.10 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 6.07 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 2.71-2.69 (m, 6H, CH- CH_3), 1.15 (d, $J = 6.2$ Hz, 36H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.3$ ppm (C-O-28,48), 163.1 (C-O-29,30,49,50), 159.6 (Ar-C-27,47), 148.4 (Ar-Cq), 145.8 (Ar-Cq), 144.1 (Ar-Cq), 143.5 (Ar-Cq), 142.7 (Ar-Cq), 132.5 (Ar-C-18/19/22/23/38/39/42/43), 131.8 (Ar-C-18/19/22/23/38/39/42/43), 130.3 (Ar-C-34,54), 128.4 (Ar- C_q -naphthalene), 128.0 (C_q -naphthalene), 128.0 (Ar- C_q -naphthalene), 127.8 (Ar- C_q -naphthalene), 126.8 (Ar-C-18/19/22/23/38/39/42/43), 124.6 (C-32, 36, 51, 56), 126.1 (C_q -naphthalene), 124.5 (Ar-C-33, 35, 53, 55), 116.7 (Ar-C-4,5,13), 112.4 (Ar-C-1, 8, 16), 55.1 (bridgehead-C), 54.9 (bridgehead-C), 29.5 (CH- CH_3), 24.3 ($-\text{CH}_3$). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2964$ cm^{-1} (s), 2930 (w), 2870 (w), 1712 (s), 1673 (s), 1601 (s), 1580 (m), 1509 (m), 1466 (w), 1432 (m), 1404 (w), 1378 (s), 1337 (s), 1308 (s), 1243 (w), 1191 (s), 1126 (w), 1057 (w), 1025 (m), 988 (m), 937 (w), 866 (m), 839 (w), 827 (w), 800 (s), 764 (m), 719 (w). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{max},1}$ ($\lg \epsilon$) = 328 nm (4.7), $\lambda_{\text{max},2}$ ($\lg \epsilon$) = 368 nm (4.1), $\lambda_{\text{max},3}$ ($\lg \epsilon$) = 409 nm (4.1), $\lambda_{\text{max},4}$ ($\lg \epsilon$) = 489 nm (4.2). Fluorescence (DCM): λ_{em1} (λ_{ex}) = 620 nm (499). CV (DCM, NBu_4OCl_4): $E_{1/2}^{\text{red1}}$ = -1.04 V, -1.45 V (Fc). MS (HR-MALDI⁺): m/z (%) = 1519.5518 (100) $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 1517.5369 (11) $[\text{M}]^+$. Anal. calcd. for $\text{C}_{98}\text{H}_{71}\text{N}_9\text{O}_9 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 68.34%, H 4.19% N 7.17%, found: C 67.93%, H 4.58% N 7.26%.

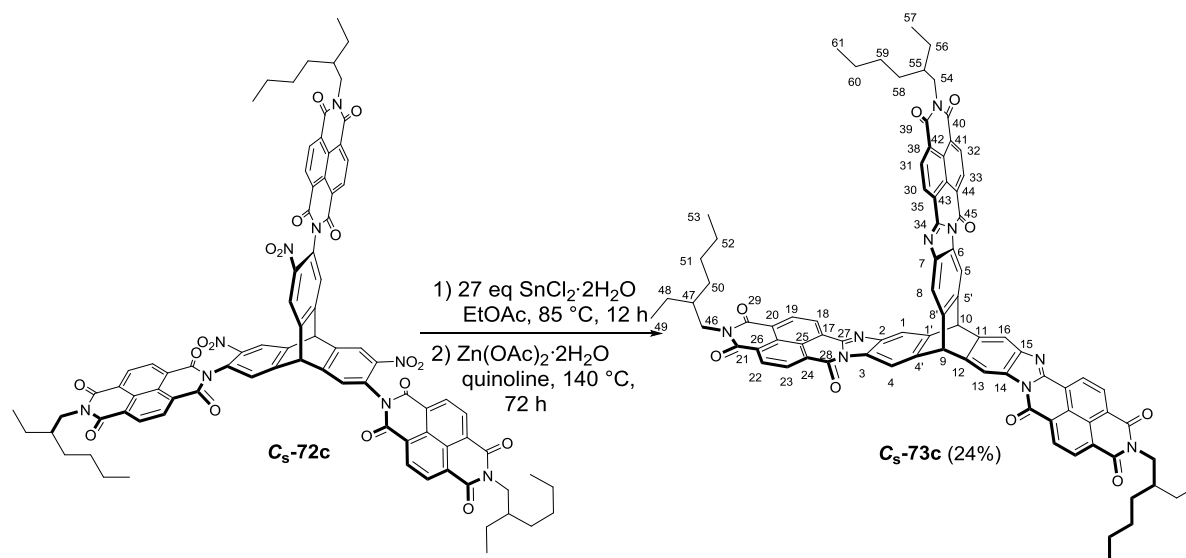
5.3.6.11 Synthesis of 2-[heptadecan-9-yl]-14-[heptadecan-9-yl]-8,21-[heptadecan-9-yl]benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione]-8,21-dihydrobenzo[*lmn*]benzo[1''',10'''] [3,8]phenanthrolino[2''',3''':2'',3'']imidazo[4'',5'':6',7]anthra[2',3':4,5]imidazo[2,1-*b*][3,8]phenanthroline-1,3,13,15,18,24(2*H*,14*H*)-hexone (*C*_s-73b)



A mixture of compound **C_s-72b** (1 eq, 180 mg, 94.9 μmol) and SnCl₂·2H₂O (27 eq, 578 mg, 974 μmol) was dissolved in EtOAc (4 mL) and heated at 85 °C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, an aqueous NaHCO₃-solution (10%, 10.0 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (3 x 40 mL). The combined organic extract was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed by rotary evaporation. The obtained red solid was used without further purification in the next step. It was mixed with Zn(OAc)₂·2H₂O (30.0 mg) and dissolved in quinoline (8 mL) and heated at 140 °C for three days under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was treated with hydrochloric acid (18%, 50 mL), the aqueous layer was extracted with DCM (50 mL) and the combined organic layer was dried over Na₂SO₄. After removing the solvent under reduced pressure, the residue was purified two times by flash chromatography (silica gel, DCM/EA 10:1, v/v, *R_f* = 0.95) to give after drying in vacuum 41 mg (25%) of compound **C_s-73b** as red solid. M.p. = 301 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.86-8.75 ppm (m, 15H, *H*_{naphthalene}, Ar-*H*-1,8,16), 8.04 (s, 3H, Ar-*H*-4,5,13), 6.03 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 6.02 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.16 (m, 3H, *H*-46, 54), 2.21 (m, 6H, *H*-47, 55), 1.85 (m, 6H, *H*-47', 55'), 1.28-1.18 (m, 72H, CH₂), 0.80 (m, 18H, CH₃). ¹³C NMR (75.5 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 163.4 ppm (C-O), 159.4 (C-O), 148.4 (C_q), 144.0 (C_q), 143.5 (C_q), 143.5 (C_q), 142.8 (C_q), 131.7-130.5 (C_{naphthalene}), 128.6 (C_q),

127.3 (C_q), 125.7 (C_q), 125.2 (C_q), 112.0 ($C-1, 5, 13$), 55.7 ($C-56$), 55.4 (bridgehead- C), 55.3 (bridgehead- C), 32.8 ($C-47, 47'$), 31.9 ($C-47,47'$), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 22.6 (CH_2), 13.9 ($-CH_3$). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2854 (m), 1703 (s), 1664 (s), 1619 (w), 1601 (w), 1579 (w), 1553 (w), 1510 (w), 1465 (m), 1431 (m), 1408 (s), 1375 (s), 1353 (s), 1331 (s), 1307 (s), 1243 (s), 1204 (m), 1178 (m), 1104 (m), 1036 (w), 986 (w), 870 (w), 828 (w), 766 (s), 722 (m), 618 (w). UV/VIS (DCM): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 329 nm (5.3), 374 (4.7), 411 (4.7), 484 (4.8). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 620 nm (499). MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1752.955 [M]. Anal. calcd. for $C_{113}H_{125}N_9O_9 \cdot \frac{1}{3} CH_2Cl_2$: C 76.41%, H 7.11% N 7.08%, found: C 76.38%, H 6.77% N 7.20%.

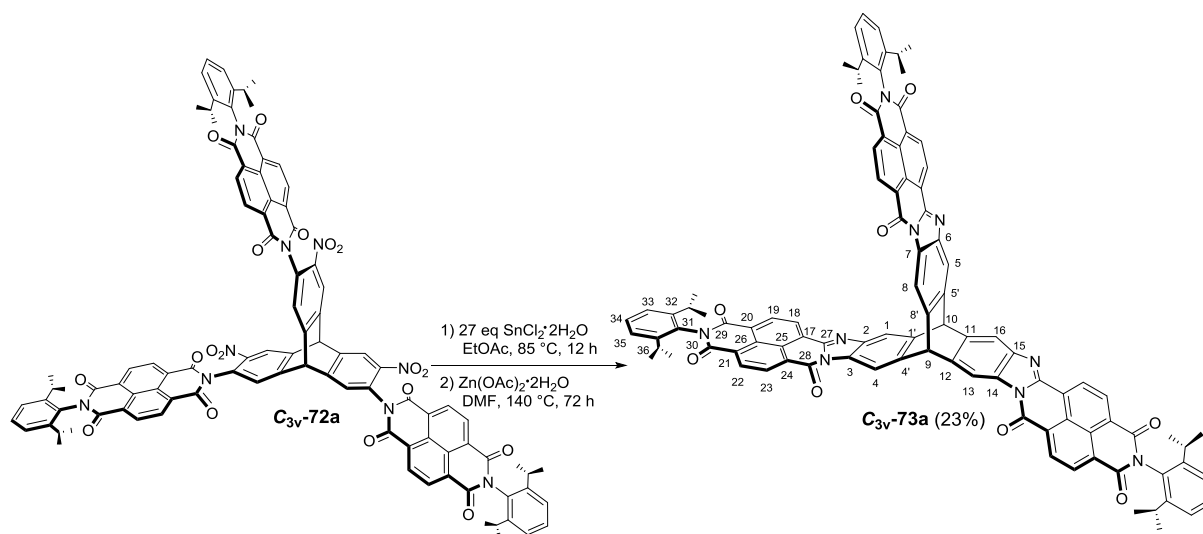
5.3.6.12 Synthesis of 2-[2-ethylhexyl]-14-[2-ethylhexyl]-8,21-[2-[2-ethylhexyl]benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione]-8,21dihydrobenzo[*lmn*]benzo[1''',10'''] [3,8]phenanthroline [2''',3''':2'',3'']imidazo[4'',5'':6',7]anthra[2',3':4,5]imidazo[2,1-*b*][3,8]phenanthroline-1,3,13,15,18,24(2*H*,14*H*)-hexone (C_s -73c)



A mixture of compound C_s -72c (1 eq, 308 mg, 202.8 μmol) and $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (27 eq, 1.09 g, 5.48 mmol) was dissolved in ethyl acetate (4 mL) and heated at 85 °C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, an aqueous $NaHCO_3$ -solution (10%, 50.0 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (3x 100 mL). The combined organic extract was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed by rotary evaporation. The obtained red solid was used without further purification in the next step. It was mixed with $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (30.0 mg), dissolved in quinoline (8 mL) and heated at 140 °C for three days under argon.

After cooling to room temperature, the reaction mixture was treated with hydrochloric acid (18%, 50 mL), the aqueous layer was extracted with DCM (50 mL) and the combined organic extract was dried over Na₂SO₄. After removing the solvent under reduced pressure the residue was purified by flash chromatography (silica gel, DCM/EA 10:1, v/v, $R_f = 0.8$) to give 64 mg (24%) of compound **C_s-73c** as red solid. M.p. = 380 °C. ¹H NMR (300 MHz, 120 °C, CDCl₃): $\delta = 8.69$ -8.58 ppm (m, 15H, $H_{\text{naphthalene}}$, Ar-*H*-1,8,16), 7.96 (s, 3H, Ar-*H*-4,5,13), 6.08 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.99 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 4.20-4.08 (m, 6H, *H*-46, 54), 1.99-1.97 (m, 3H, *H*-47, 55), 1.42-1.27 (m, 24H, *H*-48, 50, 51, 52, 56, 58, 59, 60), 0.98-0.85 (m, 18H, CH₃). ¹³C NMR (75.5 MHz, C₂D₂Cl₄): $\delta = 163.3$ -163.1 ppm (*C*-30, 29), 159.1 (*C*-28), 148.2 (*C*-27), 144.2 (*C*_q), 143.6 (*C*_q), 142.8 (*C*-2, 6, 15), 131.5 (*C*-18/19/22/23), 130.4 (*C*-18/19/22/23), 128.2, 127.6, 127.3 (*C*-17/20/25/26), 126.5 (*C*-1, 5, 16), 125.7 (*C*_q), 124.8 (*C*_q), 116.6, 112.1 (*C*-4, 8, 13), 55.6 (bridgehead-*C*), 55.3 (bridgehead-*C*), 45.2 (*C*-46), 38.6 (*C*-47), 31.4 (*C*-48), 29.0 (*C*-50), 24.7 (*C*-51), 23.1 (*C*-52), 13.9 (*C*-53), 10.9 (*C*-49). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ cm⁻¹ (w), 2929 (w), 2859 (w), 1703 (s), 1664 (s), 1619 (w), 1602 (w), 1580 (w), 1553 (w), 1509 (m), 1465 (m), 1430 (s), 1408 (s), 1378 (s), 1334 (m), 1307 (s), 1269 (m), 1242 (m), 1211 (m), 1181 (m), 1094 (w), 1047 (w), 990 (w), 875 (w), 827 (s), 766 (w), 720 (w), 665 (w), 614 (w). UV/VIS (DCM): λ_{max} (lg ϵ) = 329 nm (5.1), 374 (4.5), 411 (4.5), 484 (4.7). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 620 nm (499). MS (MALDI-TOF⁻): m/z (%) = 1374.526 [M]⁻. Anal. calcd. for C₈₆H₇₁N₉O₉ · $\frac{1}{5}$ CHCl₃: C 74.04%, H 5.13% N 9.01%, found: C 74.63%, H 5.33% N 8.42%.

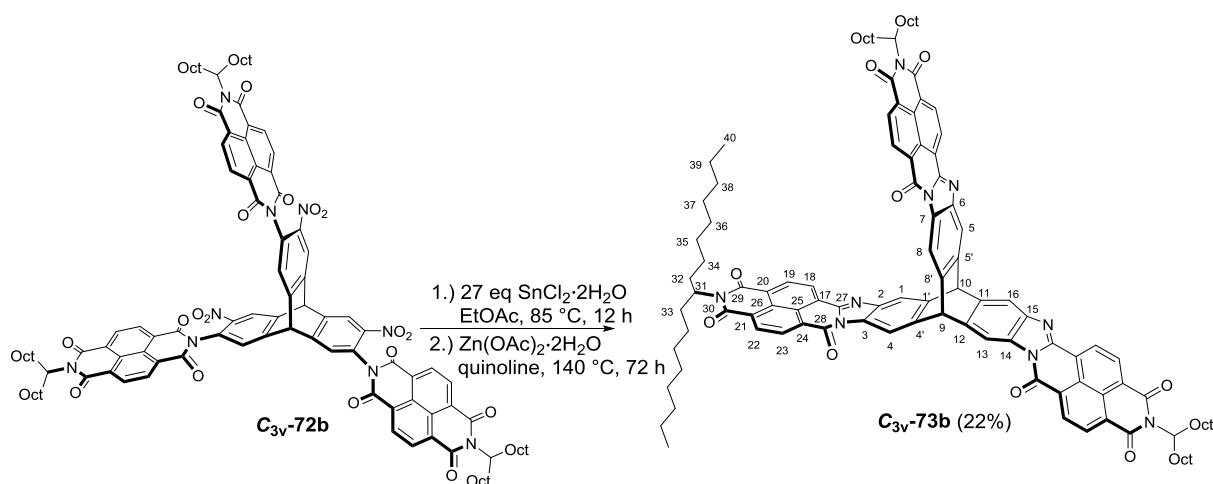
5.3.6.13 Synthesis of tris-*N*-[2,6-diisopropylphenyl]benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione (**C_{3v}-73a**)



A mixture of compound **C_{3v}-72a** (1 eq, 60 mg, 36.09 μmol) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27 eq, 220 mg, 974 μmol) was dissolved in ethyl acetate (4 mL) and heated at 85 °C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, aqueous NaHCO_3 -solution (10%, 1.00 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (3x 40 mL). The combined organic extract was dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed by rotary evaporation. The obtained red solid was used without further purification in the next step. It was mixed with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11.0 mg), dissolved in DMF (4 mL) and heated at 140 °C for three days under argon. After cooling to room temperature, DMF was removed by rotary evaporation and the residue was purified by flash chromatography (silica gel, DCM/ EA 10:1, v/v, $R_f = 0.95$). Further purification was performed by HPLC (np, gradient: 0-4 min, 80% DCM, 20% ethyl acetate, retention time: 3.412 min.) to yield 13.0 mg (8.56 μmol , 24%) of compound **C_{3v}-73a** as a red solid. M.p.: >400 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.01$ -8.85 ppm (m, 12H, $H_{\text{naphthalene}}$), 8.79 (s, 3H, Ar-*H*-1,5,16), 8.10 (s, 3H, Ar-*H*-4,8,13), 7.50 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H, Ar-*H*-34), 7.34 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H, Ar-*H*-33,35), 6.11 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 6.07 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 2.74-2.65 (m, 6H, CH-CH_3), 1.15 (d, $J = 6.2$ Hz, 36H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.2$ ppm (C-O-28), 163.0 (C-O-29,30), 159.7 (Ar-C-27), 148.2 (Ar-C_q), 145.8 (Ar-C_q), 144.2 (Ar-C_q), 143.2 (Ar-C_q), 142.5 (Ar-C_q), 132.3 (Ar-C-18/19/22/23), 131.6 (Ar-C-18/19/22/23), 130.3 (Ar-C-34, 54), 128.3 (Ar-C_q-naphthalene), 127.9 (Ar-C_q-naphthalene), 127.7 (Ar-C_q-naphthalene), 126.4 (Ar-C-18/19/22/23), 126.1 (Ar-C_q-naphthalene), 124.6 (Ar-C-32, 36), 124.5 (Ar-C-33, 35), 116.4 (Ar-C-4,8,13), 112.5 (Ar-C-1,5,16), 55.0 (bridgehead-C), 54.8

(bridgehead-C), 29.4 (CH-CH₃), 24.2 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹ (s), 2931 (w), 2871 (w), 1712 (s), 1674 (s), 1600 (s), 1579 (m), 1509 (m), 1466 (w), 1432 (m), 1403 (w), 1378 (s), 1337 (s), 1308 (s), 1243 (w), 1192 (s), 1126 (w), 1057 (w), 1025 (m), 988 (m), 938 (w), 866 (m), 827 (w), 801 (s), 765 (m), 720 (w). UV/VIS (DCM): λ_{max} (lg ϵ) = 331 nm (4.7), 370 (4.1), 413 (4.1), 494 (4.2). Fluorescence (DCM): λ_{em1} (λ_{ex}) = 343 nm (331), 418 (413). CV (DCM, NBu₄OCl₄): $E_{1/2}^{\text{red1}}$ = -1.07 V, $E_{1/2}^{\text{red2}}$ = -1.51 (Fc). MS (HR-MALDI⁺): m/z (%) = 1519.5595 (100) [M]⁻. Anal. calcd. for C₉₈H₇₁N₉O₉ · $\frac{3}{4}$ CH₂Cl₂: C 73.11%, H 4.55% N 7.72%, found: C 73.36%, H 5.02% N 7.87%.

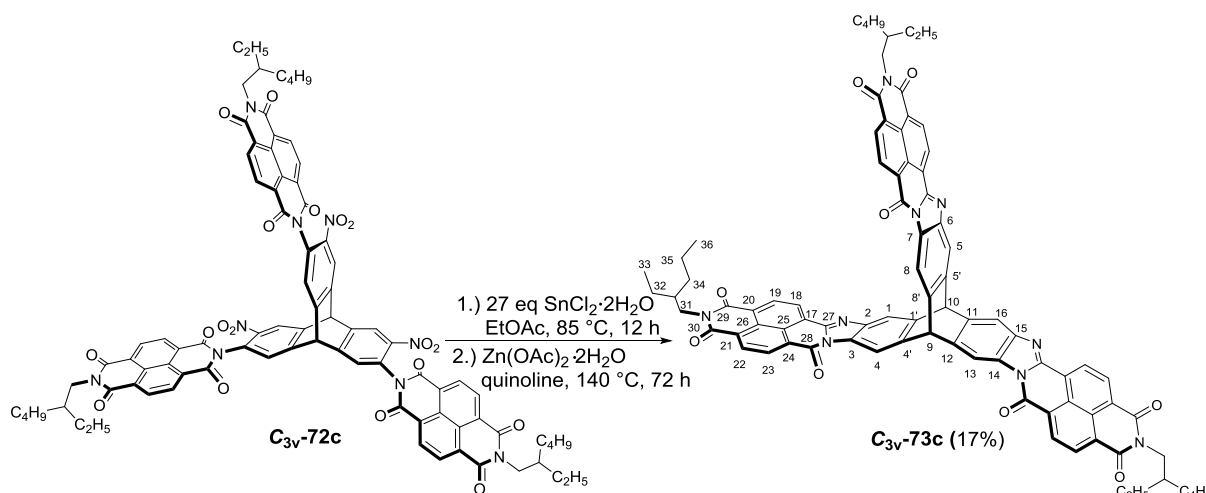
5.3.6.14 Synthesis of tris-{*N*-[heptadecan-9-yl]benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione} (C_{3v}-73b)



A mixture of compound **C_{3v}-72b** (1 eq, 200 mg, 105 μ mol) and SnCl₂·2H₂O (27 eq, 640 mg, 2.84 mmol) was dissolved in ethyl acetate (4 mL) and heated to 85 °C for 12 h under argon. After cooling to rt, aqueous NaHCO₃-solution (10%, 1.00 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (3x 40 mL). The combined organic extract was dried over Na₂SO₄ and solvent was removed by rotary evaporation. The obtained red solid was used without further purification in the next step. It was mixed with Zn(OAc)₂·2H₂O (30.0 mg), dissolved in quinoline (4 mL), and heated at 140 °C for three days under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was treated with 18%-HCl-solution (50 mL), the aqueous layer was extracted with DCM (50 mL) and the combined organic layer was dried over Na₂SO₄. After removing the solvent under reduced pressure the residue was purified by flash chromatography (silica gel, DCM/ethyl acetate 10:1, v/v, R_f = 0.95) to give 41.0 mg (23.4 μ mol, 22%) of compound **C_{3v}-73b** as red solid. M.p. = 299 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.86-8.75 ppm (m, 15H, $H_{\text{naphthalene}}$, Ar-*H*-1,8,16), 8.04 (s, 3H, Ar-*H*-4,5,13), 6.03

(s, 1H, bridgehead-*H*-9), 6.02 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.16 (m, 3H, *H*-46,54), 2.21 (m, 6H, *H*-47, 55), 1.85 (m, 6H, *H*-47',55'), 1.28-1.18 (m, 72H, -CH₂-), 0.80 (m, 18H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 163.6 ppm (C-O-28), 163.4 (C-O-29,30), 159.3 (Ar-C-27), 157.2 (C_q), 148.3 (Ar-C_q), 144.1 (Ar-C_q), 143.6 (Ar-C_q), 143.4 (Ar-C_q), 142.8 (Ar-C_q), 130.9 (Ar-C-18/19/22/23), 130.3 (Ar-C-18/19/22/23), 128.6 (Ar-C_q-naphthalene), 127.7 (Ar-C_q-naphthalene), 127.2 (Ar-C_q-naphthalene), 125.7 (Ar-C-18/19/22/23), 125.6 (Ar-C_q-naphthalene), 125.2 120.6 116.6 (Ar-C-4,8,13), 112.1 (Ar-C-1,5,16), 55.6 (-CH), 55.5 (bridgehead-C), 55.4 (bridgehead-C), 32.8 (CH₂-32/33), 31.9 (CH₂-34), 29.6 (CH₂-35), 29.5 (CH₂-36), 29.2 (CH₂-37), 27.2 (CH₂-38), 22.6 (CH₂-39), 13.9 (-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (m), 2954 (m), 1702 (s), 1665 (s), 1618 (w), 1600 (m), 1578 (m), 1553 (w), 1509 (m), 1466 (w), 1431 (s), 1408 (s), 1375 (m), 1352 (w), 1331 (s), 1307 (w), 1243 (m), 1204 (m), 1178 (w), 1144 (w), 1104 (m), 1036 (w), 986 (m), 870 (m), 829 (w), 767 (s), 722 (m), 620(w). UV/VIS (DCM): λ_{max} (lg ε) = 329 nm (5.2), 374 (4.6), 415 (4.6), 485 (4.7). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 620 nm (450). MS (HR-MALDI): *m/z* (%) = 1752.953 (100) [M]⁻. Anal. calcd. for C₁₁₃H₁₂₅N₉O₉·CH₂Cl₂: C 74.49%, H 6.96% N 6.86%, found: C 74.50%, H 7.36% N 6.49%.

5.3.6.15 Synthesis of tris-*N*-[2-ethylhexyl]benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*] [3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione (C_{3v}-73c)

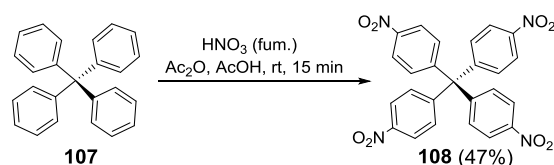


A mixture of compound **C_{3v}-72c** (1 eq, 308 mg, 202.8 μmol) and SnCl₂·2H₂O (27 eq, 1.09 g, 5.48 mmol) was dissolved in ethyl acetate (4 mL) and heated at 85 °C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, an aqueous NaHCO₃-solution (10%, 50.0 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (3x 100 mL). The combined organic extract was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed by rotary evaporation. The obtained red solid

was used without further purification in the next step. It was mixed with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30.0 mg), dissolved in quinoline (8 mL) and heated at 140 °C for three days under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was treated with hydrochloric acid (18%, 50 mL), the aqueous layer was extracted with DCM (50 mL) and the combined organic extract was dried over Na_2SO_4 . After removing the solvent under reduced pressure the residue was purified by flash chromatography (silica gel, DCM/ethyl acetate 10:1, v/v , $R_f = 0.8$) to give 64 mg (24%) of compound **C_{3v}-73c** as red solid. M.p. = 380 °C. ^1H NMR (300 MHz, 120°C, CDCl_3): $\delta = 8.69\text{--}8.58$ ppm (m, 15H, $H_{\text{naphthalene}}$, Ar-*H*-1,8,16), 7.96 (s, 3H, Ar-*H*-4,5,13), 6.08 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 5.99 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 4.20-4.08 (m, 6H, *H*-46, 54), 1.99-1.97 (m, 3H, *H*-47, 55), 1.42-1.27 (m, 24H, *H*-48, 50, 51, 52, 56, 58, 59, 60), 0.98-0.85 (m, 18H, CH_3). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 163.3\text{--}163.1$ ppm (C-30, 29), 159.1 (C-28), 148.2 (C-27), 144.2 (C_q), 143.6 (C_q), 142.8 (C-2, 6, 15), 131.5 (C-18/19/22/23), 130.4 (C-18/19/22/23), 128.2, 127.6, 127.3 (C-17/20/25/26), 126.5 (C-1, 5, 16), 125.7 (C_q), 124.8 (C_q), 116.6, 112.1 (C-4, 8, 13), 55.6 (bridgehead-C), 55.3 (bridgehead-C), 45.2 (C-46), 38.6 (C-47), 31.4 (C-48), 29.0 (C-50), 24.7 (C-51), 23.1 (C-52), 13.9 (C-53), 10.9 (C-49). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ cm^{-1} (w), 2929 (w), 2859 (w), 1703 (s), 1664 (s), 1619 (w), 1602 (w), 1580 (w), 1553 (w), 1509 (m), 1465 (m), 1430 (s), 1408 (s), 1378 (s), 1334 (m), 1307 (s), 1269 (m), 1242 (m), 1211 (m), 1181 (m), 1094 (w), 1047 (w), 990 (w), 875 (w), 827 (s), 766 (w), 720 (w), 665 (w), 614 (w). UV/VIS (DCM): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 329 nm (5.1), 374 (4.5), 411 (4.5), 484 (4.7). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 620 nm (499). MS (MALDI-TOF⁻): m/z (%) = 1373.535 [M]⁻. Anal. calcd. for $\text{C}_{86}\text{H}_{71}\text{N}_9\text{O}_9 \cdot \frac{1}{5} \text{CHCl}_3$: C 74.04%, H 5.13% N 9.01%, found: C 74.63%, H 5.33% N 8.42%.

5.3.7 Tetraphenylmethane core structure

5.3.7.1 Synthesis of *tetra*(*p*-nitrophenyl)methane (**108**)^[106]

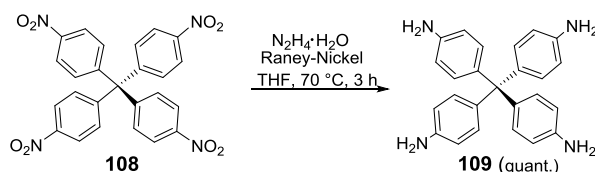


Tetraphenylmethane **107** (5.00 g, 15.6 mmol) was added slowly to fuming nitric acid (25 mL) at -7 °C. A mixture of acetic anhydride (8.3 mL) and acetic acid (17 mL) was added at -5 °C and the reaction mixture was kept at -5 °C for 15 min. This was diluted with acetic acid

(33 mL), the precipitate was collected and washed with acetic acid (20 mL) and methanol (30 mL) to obtain 3.71 g (47%, Lit: 38%^[107] – 63%^[106]) of *tetra*(*p*-nitrophenyl)methane **108** as beige solid. M.p. = 328 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.22 ppm (d, J = 9.0 Hz, 8H, Ar-*H*), 7.41 (d, J = 9.1 Hz, 8H, Ar-*H*).

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[106]

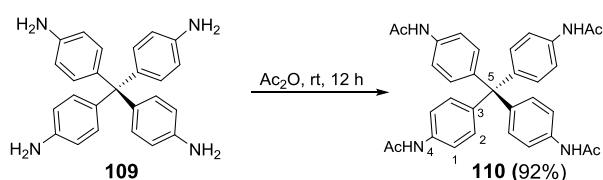
5.3.7.2 Synthesis of *tetra*(*p*-aminophenyl)methane (**109**)^[107]



Compound **108** (2.5 g, 5.00 mmol) was suspended in THF (170 mL) and activated Raney-nickel (5.21 g) was added under argon. Hydrazin-monohydrate (3.3 mL) was slowly added and the reaction mixture was refluxed for 3 h. This was hot filtrated and the solvent was removed under reduced pressure giving 1.90 g (quant., Lit: 61%)^[107] of **109** as colorless solid. decomp.: 320°C (Lit: decomp.: 320-321°C),^[106] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.67 ppm (d, J = 8.4 Hz, 8H, Ar-*H*), 6.39 (d, J = 8.4 Hz, 8H, Ar-*H*).

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[107]

5.3.7.3 Synthesis of *tetra*(*p*-amidophenyl)methane (**110**)

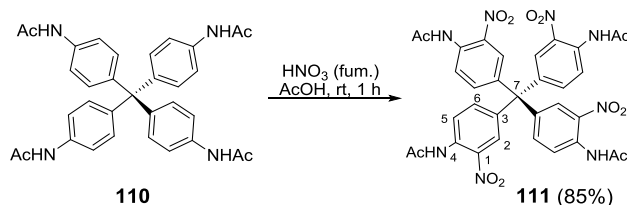


Compound **109** (1.90 g, 4.99 mmol) was suspended in a mixture of acetic anhydride (90 mL) and DMF (10 mL) and stirred overnight at rt. The colorless solid **110** was collected and dried under reduced pressure (2.53 g, 4.61 mmol, 92%). M.p. = 385 °C (decomposition, Lit: 350 °C),^[108] ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.94 ppm (s, 4H, NHAc), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 8H, *H*-1), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 8H, *H*-2), 2.13 (12H, s, CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO): δ = 168.3 ppm (Ar-*C*-O), 141.3 (Ar-*C*-3), 137.0 (Ar-*C*-4), 130.6 (Ar-*C*-2), 118.2 (Ar-*C*-1), 62.6 (*C*-5), 23.9 (CH₃). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3239cm⁻¹ (w), 3183 (w), 3107 (w), 3035 (w), 2926 (w), 2854 (w), 1742 (w), 1665 (m), 1636 (m), 1592 (m), 1507 (s), 1407 (m), 1365 (m), 1317 (m), 1297 (m), 1271 (m), 1271 (m), 1256 (m), 1187 (m), 1089 (w), 1021 (w), 975 (w), 818 (m), 721 (w), 675 (w). MS (HR-ESI⁺): m/z (%) = 566.2776 (12.4) [M+NH₄]⁺,

571.2325 (100) $[M+Na]^+$, 587.2067 (38.8) $[M+K]^+$. Anal. calcd. for $C_{33}H_{32}N_4O_4 \cdot \frac{3}{2} C_2H_6NCOH$ (DMF): C 70.37%, H 6.19%, N 10.94%, found: C 70.34%, H 5.88%, N 10.64%.

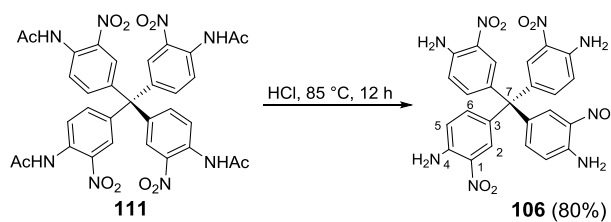
The 1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[108]

5.3.7.4 Synthesis of tetra(*p*-amido) tetra nitrophenyl)methane (**111**)



Compound **110** (2.00 g, 3.65 mmol) was suspended in acetic acid (47 mL) and fuming HNO_3 (54 mL) was added at 0 °C. The resulting brownish solution was stirred at room temperature for 1 h before it was poured into H_2O (250 mL). The yellow precipitate was collected and washed with H_2O (100 mL) and MeOH (50 mL). After drying under vacuum 2.18 g (2.99 mmol, 82%) of compound **111** was obtained as yellow solid. Decomposition: 338 °C, 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 10.36 ppm (s, 4H, $NHAc$), 7.72 (d, J = 2.3 Hz, 8H, $H-5$), 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 8H, $H-6$), 7.54 (dd, J = 8.7; 2.3 Hz, $H-2$), 2.07 (s, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO): δ = 168.6 ppm (Ar-C-O), 141.6 (Ar-C-4), 140.5 (Ar-C-3), 136.2 (Ar-C-6), 130.3 (Ar-C-1), 125.4 (Ar-C-2), 125.1 (Ar-C-5), 62.2 (Ar-C-7), 23.5 (CH_3). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3377 cm^{-1} (w), 3338 (w), 1703 (s), 1622 (w), 1579 (m), 1538 (m), 1497 (s), 1453 (m), 1408 (m), 1370 (m), 1337 (s), 1274 (s), 1225 (s), 1084 (w), 1037 (w), 1004 (w), 970 (w), 901 (w), 852 (w), 834 (w), 763 (w), 724 (w), 724 (w), 700 (m), 672 (m), 616 (w). MS (HR-ESI $^+$): m/z (%) = 751.1747 (100) $[M+Na]^+$, 767.1498 (30.6) $[M+K]^+$. Anal. calcd. for $C_{33}H_{28}N_8O_{12} \cdot \frac{2}{3} H_2O$: C 52.25%, H 4.16%, N 14.77%, found: C 51.72%, H 3.94%, N 15.47%.

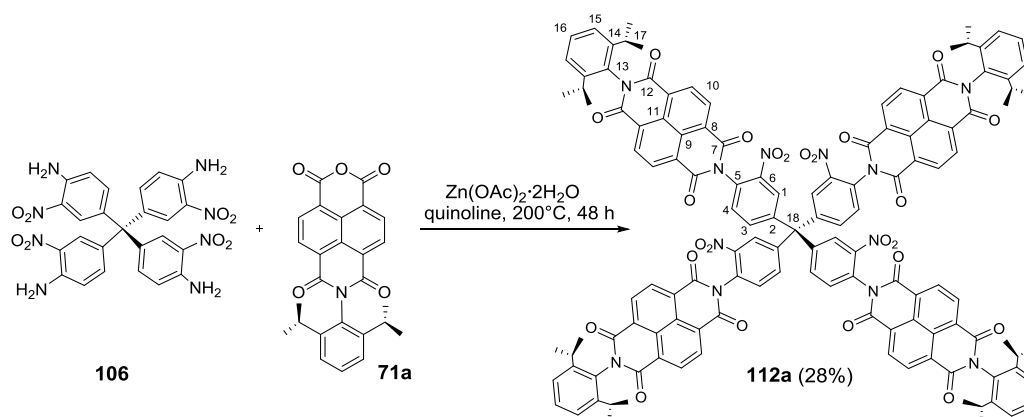
5.3.7.5 Synthesis of tetra (*p*-amido) tetra nitrophenyl) methane (**106**)



Compound **111** (935 mg, 1.28 mmol) was suspended in HCl (36%, 12 mL) and stirred overnight at 85 °C and argon. The obtained orange suspension was poured into H_2O (400 mL) and the orange solid was collected. Purification by column chromatography (SiO_2 , PE/ EA

1:1.5, v/v, then pure EA) was performed giving after drying under vacuum 575 mg (1.03 mmol, 80%) of compound **106**. M.p. = 338 °C (decomposition), ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.82 ppm (d, J = 2.1 Hz, 4H, H -2), 7.67 (s, 8H, NH_2), 7.16 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 4H, H -6), 7.10 (d, J = 9.0 Hz, H -5). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO): δ = 145.1 ppm (Ar-C-1), 138.7 (Ar-C-6), 131.4 (Ar-C-4), 129.0 (Ar-C-3), 124.6 (Ar-C-2), 119.4 (Ar-C-5). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3470 cm^{-1} (m), 3344 (m), 3175 (w), 1707 (m), 1634 (w), 1598 (m), 1566 (s), 1504 (m), 1464 (m), 1407 (s), 1367 (w), 1340 (w), 1292 (w), 1246 (s), 1171 (w), 1094 (s), 984 (w), 953 (w), 901 (w), 853 (w), 824 (w), 768 (w), 712 (m), 688 (w), 617 (m). MS (HR-ESI $^+$): m/z (%) = 583.1311 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 599.1054 (17.2) $[\text{M}+\text{K}]^+$.

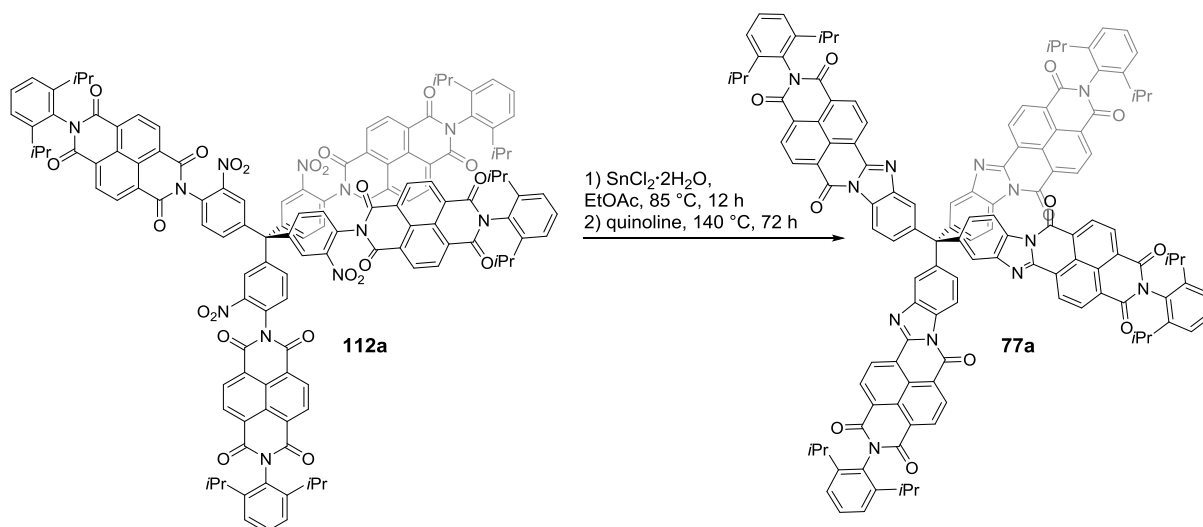
5.3.7.6 Synthesis of 2,2',2'',2'''-[methanetetrayltetrakis(2-nitrobenzene-4,1-diyl)]tetrakis{7-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetrone} (**112a**)



Compound **106** (100 mg, 178 μmol), NMI **71a** (915 mg, 2.14 mmol, 12 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (40.0 mg) were suspended in quinoline (1.3 mL) and heated at 200 °C for 48 h under argon. The resulting brownish solution was washed with HCl (18%, aq) (80 mL) and the aqueous phase was extracted with DCM (2x 20 mL). The combined organic phase was dried over MgSO_4 , concentrated under reduced pressure and separated by column chromatography on SiO_2 (DCM/EA = 1:3, v/v, R_f = 0.7). After separation by size exclusion chromatography (SEC) with CHCl_3 as eluent, the obtained brownish solid was purified by crystallization (CHCl_3 /Hexane) giving compound **112a** as colorless solid (109.8 mg, 49.9 μmol , 28%). M.p. = 391 °C (dec.), ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.92-8.90 ppm (m, 16H, Ar- H -10), 8.42 (d, J = 2.3 Hz, 4H, H -1), 7.92 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 4H, H -3), 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H -4), 7.52 (t, J = 7.8 Hz, 4H, H -16), 7.38-7.36 (m, 8H, H -15), 2.76-2.68 (m,

8H, CH-17), 1.18 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 162.9, 162.7$ ppm (C=O), 146.5 (Ar-C-2), 145.9, 145.7 (Ar-C-14), 145.6 (Ar-C-6), 136.6 (Ar-C-3), 133.2 (Ar-C-4), 132.1, 131.8 (Ar-C-10), 130.2 (Ar-C-16), 130.1 (Ar-C-13), 129.6 (Ar-C-5), 127.9, 127, 8, 127.7 (Ar-C_qNaphthalene), 127.5 (Ar-C-1), 126.5 (Ar-C_qNaphthalene), 124.5, 124.4 (Ar-C-15), 64.7 (Alkyl-C-18), 29.6 (Alkyl-C-17), 24.2 (-CH₃). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2964$ cm⁻¹ (w), 2930 (w), 2871 (w), 1717 (s), 1676 (s), 1581 (m), 1537 (m), 1496 (m), 1448 (m), 1339 (s), 1244 (s), 1196 (w), 1146 (w), 1119 (w), 1057 (m), 982 (m), 938 (m), 879 (m), 861 (m), 848 (m), 829 (m), 801 (m), 767 (s), 723 (m). UV/VIS (DCM): $\lambda_{\max,1}$ (lg ϵ) = 360 nm (5.1), $\lambda_{\max,2}$ (ϵ) = 381 nm (5.2). MS (HR-MALDI): m/z (%) = (100) 2197.657 [M]⁺. Anal. calcd. for C₁₂₉H₉₆N₁₂O₂₄·2CH₂Cl₂: C 66.44%, H 4.26%, N 7.10%, found: C 66.95%, H 4.82%, N 6.62%.

5.3.7.7 Synthesis of tetra(2-(*N*-heptadecan-9-yl)benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*]-[3,8]phenanthroline-1,3,6(2*H*)-trione) methane (77a)

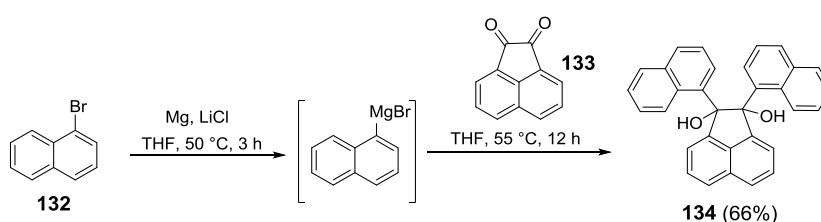


A mixture of compound **112a** (1 eq, 90 mg, 40.9 μ mol) and SnCl₂·2H₂O (36 eq, 333 mg, 474 mmol) was dissolved in ethyl acetate (4 mL) and heated at 85 °C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, an aqueous NaHCO₃-solution (10%, 2.5 mL) was added and the mixture was extracted with DCM (3x 40 mL). The combined organic extract was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed by rotary evaporation. The obtained red solid was used without further purification in the next step. It was mixed with Zn(OAc)₂·2H₂O (40.0 mg), dissolved in quinoline (4 mL) and heated at 140 °C for three days under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was treated with HCl-solution (18%, 50 mL), the aqueous layer was extracted with DCM (50 mL) and the combined organic layer was dried over Na₂SO₄. After removing the solvent under reduced pressure the residue was

purified by flash chromatography (silica gel, DCM/EA 95:5, v/v, $R_f = 0.5$). This is followed by recrystallization in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$. After filtration, unpure compound **77a** was obtained as dark red solid (10 mg, 18%). M.p.: $> 400\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.99\text{--}8.84$ ppm (m, 17H), 8.59–8.54 (m, 2.5H), 8.17–8.15 (m, 2.5H), 7.97–7.93 (m, 1.6H), 7.71–7.67 (m, 4H), 7.51 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 8H), 2.74–2.71 (m, 8H, CH-CH_3), 1.16–1.17 (m, 48H, $-\text{CH}_3$). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 2005.723 (100) $[\text{M}]^-$.

5.3.8 Propellane-Core

5.3.8.1 Synthesis of 1,2-di-(1-naphthyl)acenaphthene-1,2-diol (**134**)^[125]

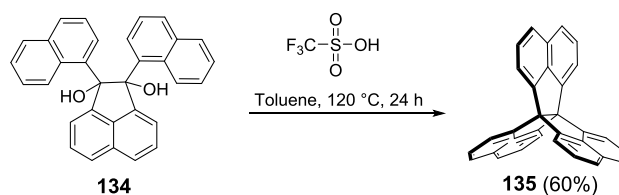


Preparation of Grignard reagent:^[139]

Lithiumchlorid (381 mg, 8.98 mmol) and magnesium chips (277 mg, 9.88 mmol) were stirred for 30 min under argon. THF (3 mL) and a solution of naphthalenebromide **132** (2.05 g, 1.38 mL) was added dropwise and initiated by extra generation of heat. The reaction mixture was stirred at rt for 30 min.

To the Grignard reagent was added THF (7 mL), followed by acenaphthenequinone **133** (450 mg, 2.47 mmol) as solid. The reaction mixture was heated overnight at 55 °C under argon. After cooling to 0 °C, the reaction mixture was poured into water and extracted with Et_2O (3x 100 mL). The organic layer was separated and washed with sat. NH_4Cl -solution and brine and dried over Na_2SO_4 . The obtained orange oil was separated by column chromatography on SiO_2 (PE/DCM = 1:1, v/v, $R_f = 0.2$) as eluent yielding diol **134** as colorless powder (1.63 mmol, 715 mg, 66%, Lit: 95%).^[125] UPLC-MS: $t_R = 4.03$ min, BEH C-18, MeCN: $\text{H}_2\text{O}/ 10\text{--}100$, APCI⁺, ACN/ H_2O , $m/z = 477.231$ $[\text{M}+\text{K}]^+$. M.p. = 203 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.11\text{--}7.75$ (m, 8H), 7.67–7.53 (m, 1H, Ar-*H*), 7.49–7.32 (m, 3H, Ar-*H*), 7.25–7.21 (m, 2H, Ar-*H*), 7.15–7.02 (m, 4H, Ar-*H*), 6.90–6.78 (m, 1H, Ar-*H*), 6.73–6.70 (m, 1H, Ar-*H*) ppm. MS (HR-EI⁺): m/z (%) = 438.16 (37) $[\text{M}]^{++}$.

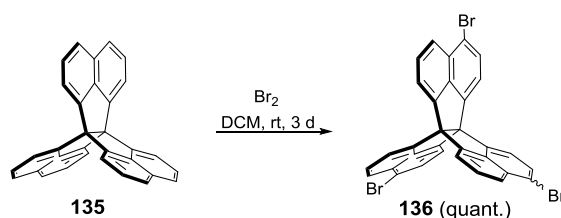
5.3.8.2 Synthesis of trinaphtho[3.3.3]propellane (**135**)^[125]



1,2-di-(1-naphthyl)acenaphthene-1,2-diol **134** (610 mg, 1.39 mmol) was suspended in toluene (24.4 mL) and heated at 90 °C. Trifluoromethanesulfonic acid (16 μL) was added dropwise and the mixture was heated to 120 °C for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and the residue dissolved in DCM and washed with sat. K_2CO_3 -solution (20 mL). The phases were separated and the organic extract was dried with MgSO_4 . After evaporating of solvent, the obtained brownish residue was dissolved in DCM and separated by column chromatography on SiO_2 (DCM/PE 1:1, v/v, $R_f=0.64$) to obtain **135** as colorless solid (2.00 g, 4.97 mmol, 60%, Lit: 57%).^[125] M.p.: >400 °C (Lit: >300°C).^[125] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03$ (d, $J = 8.03$ Hz, 6H, Ar-*H*), 7.61 (d, $J = 7.60$ Hz, 6H, Ar-*H*), 7.54 (t, $J = 7.53$ Hz, 6H, Ar-*H*) ppm.

The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[125]

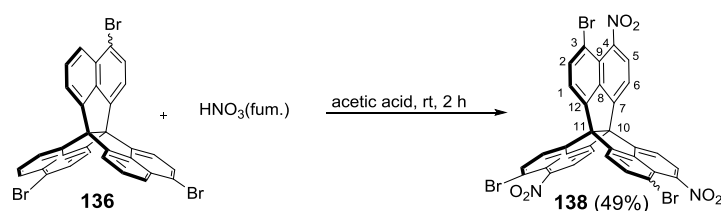
5.3.8.3 3,10,15-/3,10,16-tribromotrinaphtho[3.3.3]propellane (**136**)



Elemental bromine (1.23 g, 7.68 mmol, 393 μL) was added to a suspension of **135** (1.00 g, 2.48 mmol) in DCM (60 mL) and the reaction mixture was stirred at rt for three days. The obtained mixture was quenched with sat. sodium sulfite solution and extracted with DCM (100 mL). The organic phases were separated, washed with brine and dried over sodium sulfate. After filtration and removal of solvent under reduced pressure isomeric compound **135** was obtained as colorless solid (1.59 g, 2.48 mmol, quant., Lit: quant.).^[125] M.p. = 297 °C (Lit.: >300°C).^[125] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.08$ -8.02 ppm (m, 3H, Ar-*H*), 7.88-7.82 (m, 6H, Ar-*H*), 7.79-7.78 (m, 3H, Ar-*H*), 7.68-7.65 (m, 3H, Ar-*H*).

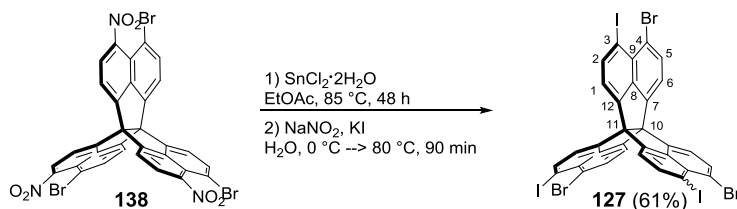
The ^1H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[125]

5.3.8.4 Synthesis of 3,10,15-/3,10,16-tribromo-4,9,15-/4,9,16-trinitrotrinaphtho[3.3.3]propellane (138)



Fuming nitric acid (10.2 mL) was added to a suspension of compound **136** (600 mg, 944 μmol) in acetic acid (20 mL) at 0 °C. The ice bath was removed and the reaction mixture was kept for 2 h at room temperature before it was poured into H₂O (200 mL). The obtained yellow solid was collected and washed with water (50 mL) and methanol (50 mL). Purification by column chromatography on SiO₂ PE/DCM 1:1 (v/v) gave compound **138** as yellow solid (358 mg, 462 μmol , 49%). M.p.: >400 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.08-8.08 ppm (m, 3H, Ar-*H*-6), 8.07-8.03 (m, 3H, Ar-*H*-5), 7.98-7.97 (m, 3H, Ar-*H*-1), 7.87-7.85 (m, 3H, Ar-*H*-2). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 148.0 ppm (C_q), 146.9 (C_q), 144.0 (C_q), 138.9 (C_q), 137.4-137.3 (Ar-C-5), 126.1-126.0 (Ar-C-2), 122.5 (C_q), 122.2-122.3 (Ar-C-6), 119.5 (Ar-C-1), 115.5 (C_q), bridgeheads are covered by the solvent signals. FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (w), 2954 (vw), 1595 (w), 1529 (vs), 1491 (m), 1458 (w), 1414 (w), 1357 (s), 1327 (m), 1223 (m), 1164 (w), 1128 (m), 1097 (w), 1057 (w), 1022 (m), 976 (w), 940 (vw), 845 (s), 803 (m), 772 (w), 750 (w), 735 (w), 676 (w), 640 (w). MS (HR-MALDI): m/z = 744.741 [M]⁺ Anal. calcd. for C₃₂H₁₂Br₃N₃O₆·MeOH: C 49.16%, H 2.00%, N 5.21%, found: C 49.25%, H 2.37%, N 4.97%.

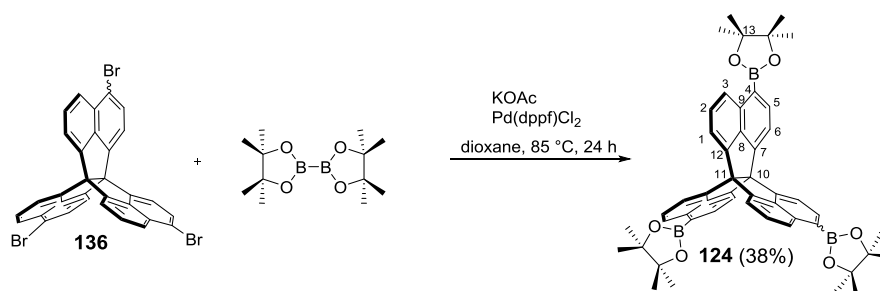
5.3.8.5 Synthesis of 3,10,15-/3,10,16-tribromo-4,9,15-/4,9,16-triiodotrinaphtho[3.3.3]propellane (127)



Compound **138** (400 mg, 517 μmol) and SnCl₂·2H₂O (3.14 g, 14.0 mmol) were suspended in ethyl acetate (12 mL) and heated at 85 °C for 48 h under argon. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate (100 mL) and treated with NaHCO₃ (sat., 20 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄. After filtration the solvent was removed by evaporation. The

obtained yellowish solid was suspended in H₂O (5.8 mL) and HCl-solution (conc, 1.50 mL) was added. The suspension was cooled to 0 °C before a solution of NaNO₂ (121 mg, 1.76 mmol in 1.5 mL H₂O) has been added dropwise. The mixture was kept at 0 °C for another half hour and a solution of KI (875 mg, 5.26 mmol in 1.5 mL H₂O) has been added. The reaction mixture was continued stirring at 0 °C for 15 min and then heated at 80 °C for 1 h. The mixture was extracted with DCM (3x 100 mL) and washed with NaHSO₃-solution (sat., 50 mL) and H₂O (100 mL) and dried over Na₂SO₄. M.p.: >400°C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.38 ppm (d, *J* = 7.6 Hz, 3H, Ar-*H*-5), 7.96 (d, *J* = 7.6 Hz, 3H, Ar-*H*-2), 7.76 (d, *J* = 7.6 Hz, 3H, Ar-*H*-6), 7.64-7.56 (m, 3H, Ar-*H*-1). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 147.0 ppm (*C*-7), 146.6 (*C*-12), 145.7 (*C*-5), 138.8 (*C*-8), 136.8 (Ar-*C*-2), 130.3 (Ar-*C*-9), 121.6 (*C*-6), 120.7 (Ar-*C*-1), 119.6 (Ar-*C*-3), 88.8 (*C*-4), 75.8 (*C*-10/11), 75.5 (*C*-10/11). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (m), 2921 (vs), 2852 (s), 1700 (m), 1661 (w), 1597 (m), 1461 (m), 1399 (m), 1377 (w), 1309 (m), 1212 (m), 1105 (m), 1060 (m), 860 (m), 818 (s), 649 (m). MS (HR-EI⁺) = 1015.5637 [M]⁺. Anal. calcd. for C₃₂H₁₂Br₃I₃·4(CH₃)₂CO: C 42.31%, H 2.90%, found: C 42.53%, H 2.93%.

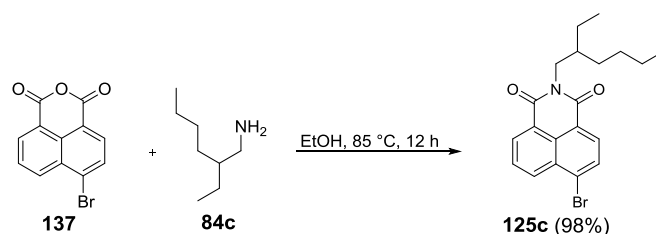
5.3.8.6 Synthesis of 3,10,15-/-3,10,16-tri(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolane-trinaphtho[3.3.3] propellane (mixture of isomers) (124)



Compound **136** (500 mg, 782 μmol, 1 eq), bis(pinacolato)diboron (795 mg, 3.13 mmol, 4 eq), Pd(dppf)Cl₂ (90 mg, 124 μmol) and potassium acetate (702 mg, 7.16 mmol) were suspended in degassed dioxane (10 mL) and heated at 85 °C overnight and argon. The obtained black solution was diluted with DCM (50 mL), washed with water and brine and dried over Na₂SO₄. After purification by column chromatography on SiO₂ (PE/DCM 1:1, v/v, *R_f* = 0.25) compound **124** was obtained as colorless solid (232 mg, 297 μmol, 38%). M.p.: >400°C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.39 ppm (m, 3H, Ar-*H*-3), 8.10-8.12 (m, 3H, Ar-*H*-5), 8.02-8.01 (m, 6H, Ar-*H*-1,6), 7.51-7.56 (m, 3H, Ar-*H*-2), 1.34 (s, 36H, -CH₃). ¹³C NMR

(150 MHz, CDCl₃): δ = 150.1 ppm (C-7), 149.8 (C-7), 146.9 (C-12), 146.6 (C-12), 138.3 (Ar-C-5), 136.9 (C-9), 136.3 (C-4), 128.9 (Ar-C-2), 125.9-125.7 (Ar-C-3), 119.3-119.1 (Ar-C-1), 118.9-118.7 (Ar-C-6), 83.9 (C-13), 79.3 (C-10/11), 79.2 (C-10/11), 79.0 (C-10/11), 78.9 (C-10/11), 25.4 (CH₃), 25.3 (CH₃). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2974 cm⁻¹ (w), 2930 (w), 1618 (m), 1595 (m), 1499 (w), 1469 (s), 1426 (s), 1406 (m), 1371 (m), 1327 (m), 1291 (s), 1277 (m), 1248 (m), 1216 (s), 1142 (s), 1086 (s), 973 (m), 869 (m), 852 (m), 829 (m), 782 (s), 715 (w), 696 (w), 616 (w). MS (HR-MALDI⁺): m/z (%) = 780.405 [M]⁺. Anal. calcd. for 3C₅₀H₅₁B₃O₆ · $\frac{1}{10}$ CH₂Cl₂: C 60.24%, H 5.47%, found: C 60.21%, H 5.97%.

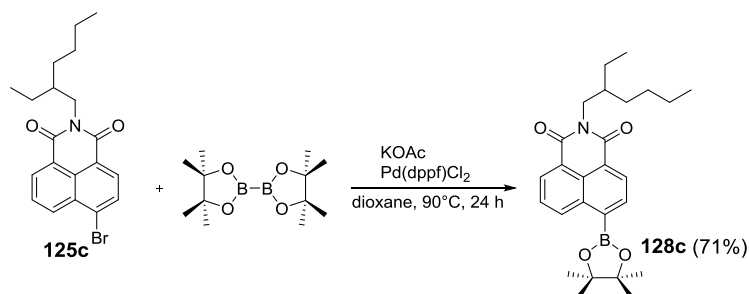
5.3.8.7 Synthesis of *N*-(2-ethylhexyl)-4-bromonaphthalene-1,8-dicarboxy imide (**125c**)^[127]



2-Ethylhexyl-1-amine **84c** (3.03 g, 11.9 mmol, 3.84 mL) was added dropwise to a solution of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride **136** (3.00 g, 10.8 mmol) in ethanol (60 mL). This reaction mixture was heated to 110 °C for 12 h under argon. After cooling to room temperature, the solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (SiO₂, PE/DCM 2:1, v/v , R_f = 0.26) giving the desired product **125c** as pale yellow solid (4.12 g, 10.6 mmol, 98%, Lit: 95%).^[127] M.p. = 82 °C (Lit.: 82-83°C).^[127] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.66 ppm (d, J = 7.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.58 (d, J = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.42 (d, J = 7.9 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.05 (d, J = 7.9 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.85 (dd, J = 8.4 Hz; 7.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 4.18-4.05 (m, 2H, CH_{Alkyl}), 1.96-1.92 (m, 2H, CH_{Alkyl}), 1.94-1.74 (m, 1H, CH_{Alkyl}), 1.37-1.31 (m, 8H, CH_{Alkyl}), 0.95-0.85 (m, 6H, CH₃).

The ¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[127]

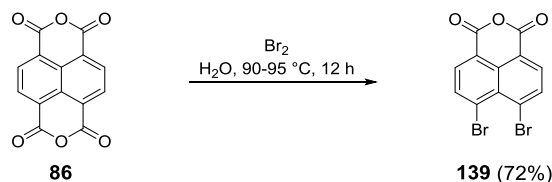
5.3.8.8 Synthesis of *N*-(2-ethylhexyl)-4-[1,3,2]dioxaborolane-2-yl)-1,8-dicarboxy monoimide^[129]



N-(2-Ethylhexyl)-4-bromonaphthalene-1,8-dicarboxy monoimide **125c** (1.00 g, 2.57 mmol, 1 eq), bis(pinacolato)diboron (654 mg, 2.57 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (77 mg, 106 μmol) and potassium acetate (515 mg, 5.26 mmol) in dioxane (20 mL) was stirred at 90 °C overnight under argon. The obtained black suspension was diluted with DCM (50 mL) and washed with water and brine (each 50 mL). After drying with NaSO₄, the solvent was removed under reduced pressure and the obtained black oil was purified by column chromatography on SiO₂ (PE/DCM 2:1, v/v, *R_f* = 0.26) yielding **128c** as yellow solid (800 mg, 1.84 mmol, 71%, Lit: 85%).^[129] M.p.: 83 °C (Lit.: n.d.).^[129] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.09 ppm (d, *J* = 8.5 Hz; 1.1 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.63-8.50 (m, 2H, Ar-*H*), 8.28 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.75 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 4.10 (m, 2H, N-CH₂), 1.94 (m, 1H, CH), 1.43 (s, 12 H, CH₃ boronic ester), 1.39-1.28 (m, 8H, CH₂), 0.94-0.85 (m, 6H, CH₃).

¹H NMR data are in agreement with those reported in literature.^[129]

5.3.8.9 Synthesis of 6,7-dibromo-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromene-1,3-dione (**139**)^[130]



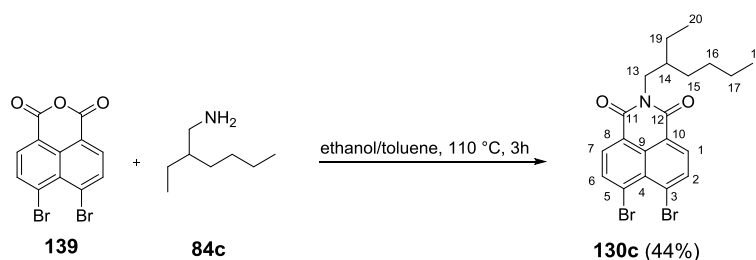
To a suspension of naphthalenetetracarboxylic dianhydride **86** (1.072 g, 4 mmol) in H₂O (20 mL), 1M NaOH (20 mL) was added and stirred until a clear solution was obtained. The mixture was heated to 93 °C and neutralized with acetic acid (1.14 mL, 20 mmol). Bromine (0.5 mL, 10 mmol) was added in one portion and the mixture was kept at 93 °C overnight. The obtained colorless precipitate was collected and washed with water (100 mL) and acetone (50 mL) (1.02 g, 2.86 mmol, 72%, Lit: 95%).^[130] M.p. = 358 °C, MS (HR-EI⁺): 355.8505

[M]⁺. Anal. calcd. for C₁₂H₄Br₂O₃ · $\frac{1}{2}$ C₃H₆O: C 42.12%, H 1.83%, found: C 42.08%, H 1.49%.

Due to the insolubility of this compound no NMR data could be recorded.

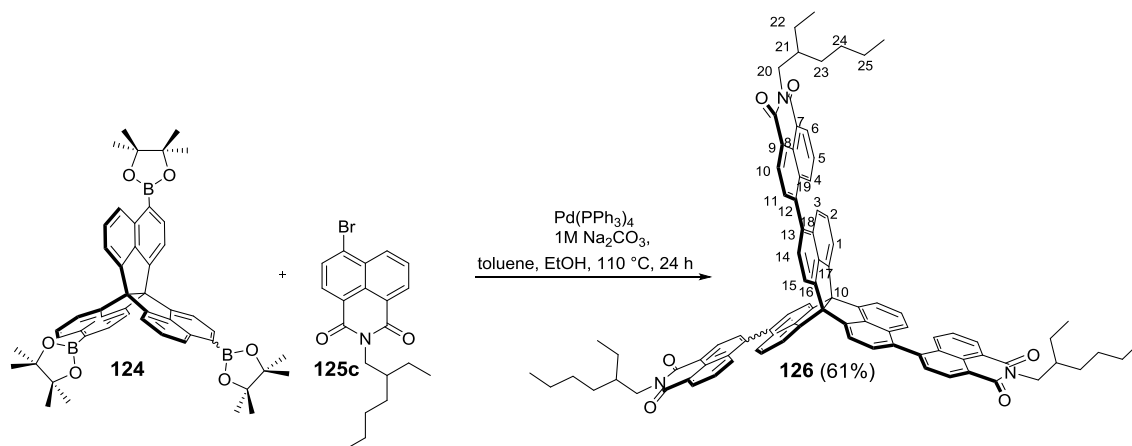
The data are in agreement with those reported in literature.^[130]

5.3.8.10 Synthesis of 6,7-dibromo-2-(2-ethylhexyl)-1*H*-benzo[*de*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (130c)



2-Ethylhexylamine **84c** (2.21 mL, 1.72 g, 13.5 mmol) was added to a mixture of 6,7-dibromo-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromene-1,3-dione **139** (2.40 g, 6.74 mmol) in ethanol/toluene (each 48 mL). This was kept at 110 °C for 3 h. The solvent was evaporated and a column chromatography (SiO₂, PE/DCM 3:1, *v/v*, *R_f* = 0.3) was performed giving the desired product **130c** as yellow solid (1.39 g, 2.98 mol, 44%). M.p. = 111 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.39 ppm (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-*H*-1, 7), 8.20 (dd, *J* = 3.8 Hz; 1.1 Hz, 1H, Ar-*H*-2, 6), 4.03-4.13 (m, 2H, CH₂N), 1.95-1.88 (m, 1H, CH-14), 1.37-1.34 (m, 8H, CH₂-15, 16, 17, 19), 0.94-0.85 (m, 6H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.7 ppm (C-11, 12), 136.3 (C-2, 6), 131.7 (C-1, 7), 131.4 (C_q), 128.2 (C_q), 127.9 (C_q), 123.3 (C_q), 44.6 (C-13), 38.0 (C-14), 30.9 (C-19), 28.8 (C-15), 24.2 (C-16), 23.2 (C-17), 10.8 (CH₃-18), 10.8 (CH₃-20). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3089 cm⁻¹ (w), 2957 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1703 (s), 1655 (s), 1590 (s), 1552 (s), 1505 (s), 1466 (w), 1436 (m), 1381 (m), 1365 (s), 1335 (s), 1284 (s), 1232 (s), 1208 (s), 1187 (m), 1155 (w), 1125 (w), 1097 (m), 1026 (w), 955 (w), 931 (m), 864 (w), 845 (m), 802 (s), 736 (s), 691 (s), 624 (w). MS (EI⁺): *m/z* (%) = 466.9903 [M]⁺. Anal. calcd. for C₂₀H₂₁Br₂NO₂: C 51.42%, H 4.53%, N 3.00%, found: C 51.38%, H 4.62%, N 2.72%.

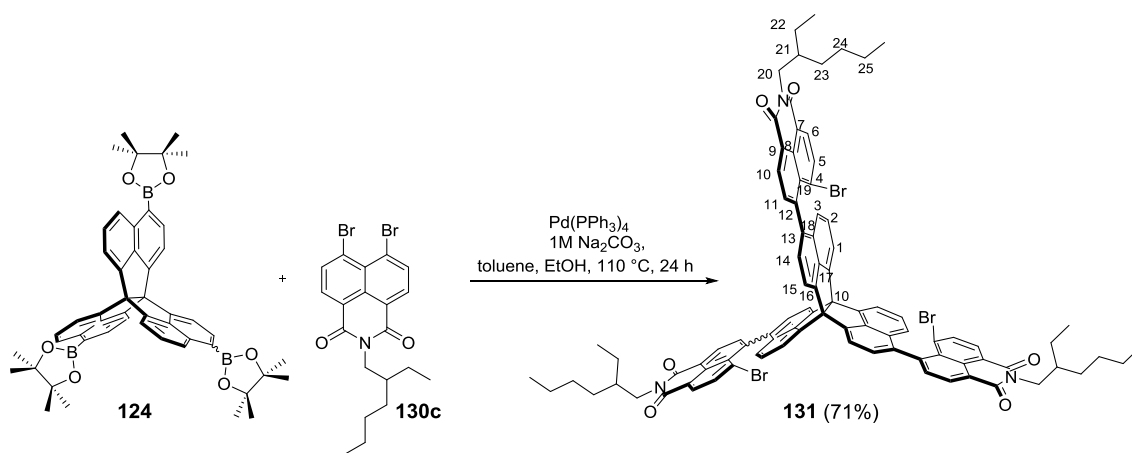
5.3.8.11 Synthesis of 6,6',6''nonacyclo[9.9.9.1^{2,6}.1^{12,16}.1^{21,25}.0^{1,11}.0^{10,32}.0^{20,31}.0^{29,30}]dotriaconta-2(32),3,5,7,9,12,14,16(31),17,19,21,23,25,27,29-pentadecaene-5,15/17,24-triyltris[2-(2-ethylhexyl)-1*H*-benzo[*de*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione] (126)



A mixture of compound **124** (100 mg, 128 μmol), compound **125c** (249 mg, 641 μmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15.0 mg, 7.82 μmol) were dissolved in degassed toluene (1.45 mL) and ethanol (416 μL). A solution of degassed Na_2CO_3 (1 M, 832 μL) was added and the reaction mixture was stirred overnight at 110 $^\circ\text{C}$ under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with DCM (50 mL) and washed with HCl-solution (1 M, 20 mL). The layers were separated and the organic extract was dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on SiO_2 (PE/DCM 4:1, *v/v*, then pure DCM, $R_f = 0.90$). This gave isomeric product **126** (103 mg, 77.8 μmol , 61%) as orange solid. M.p. = 250 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.62\text{--}8.59$ ppm (m, 3H, *H*-10), 8.70–8.67 (m, 3H, *H*-6), 8.36–8.15 (m, 6H, *H*-1,15), 7.91–7.82 (m, 3H, *H*-4), 7.75–7.62 (m, 6H, *H*-11, 14), 7.58–7.50 (m, 6H, *H*-2,5), 7.29–7.19 (m, 3H, *H*-3), 4.21–4.13 (m, 6H, N- CH_2), 1.99–1.98 (m, 3H, *CH*), 1.42–1.33 (m, 24H, $-\text{CH}_2$), 0.97–0.89 (m, 18H, CH_3), ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.8\text{--}164.6$ ppm (C=O), 147.2 (C_q), 147.1 (C_q), 147.1 (C_q), 146.7 (C_q), 146.6 (C_q), 144.3 (C_q), 134.4 (C_q)–134.4 (C_q), 132.9 (C-4), 131.8 (C_q), 131.7 (C_q), 131.5 (C-6), 130.7 (C-14), 129.0 (C-11), 129.0 (C-11), 128.6 (C_q), 127.0 (C-2/5), 127.0 (C-2/5), 123.3 (C-3), 123.1 (C_q), 123.1 (C_q), 122.5 (C_q), 122.5 (C_q), 120.1 (C-1), 119.3 (C-15), 80.3–79.1 (C_q), 44.4 (C-20), 38.1 (C-21), 30.9 (C-22), 28.9 (C-23), 24.2 (C-24), 23.3 (C-25), 14.3 (CH_3), 10.8 (CH_3). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ cm^{-1} (w), 2926 (w), 2858 (w), 1702 (s), 1660 (vs), 1588 (s), 1441 (w), 1382 (m), 1348 (s), 1232 (m), 1181 (m), 1095 (w), 832 (w), 782 (s), 759 (m). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 335 nm (4.7). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 478 nm

(345). CV (DCM, NBu₄OCl₄): $E_{1/2}^{red} = -2.07$ V. MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1323.6125 [M]⁻, Anal. calcd. for C₉₂H₈₁N₃O₆ · $\frac{1}{6}$ CHCl₃: C 82.33%, H 6.08% N 3.13%, found: C 82.27%, H 6.14% N 3.01%.

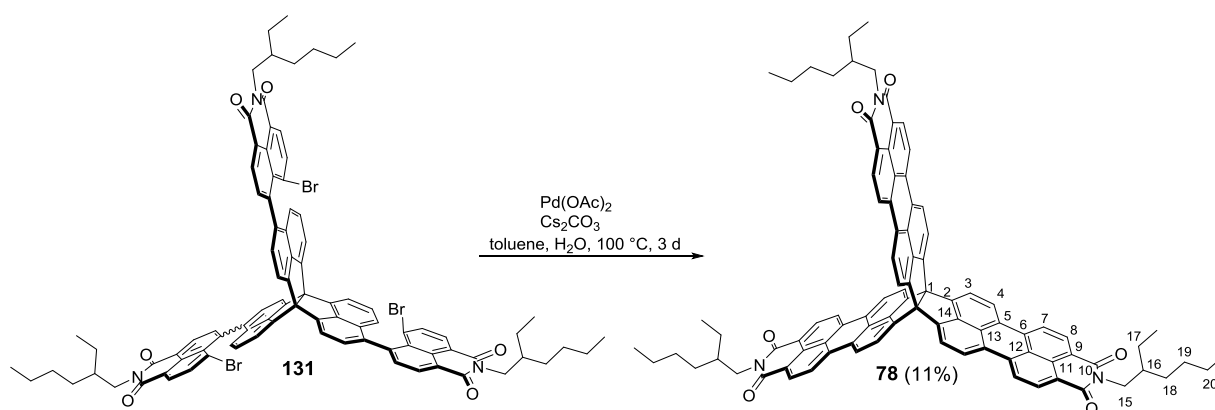
5.3.8.12 Synthesis of 6,6',6''-nonacyclo[9.9.9.1^{2,6}.1^{12,16}.1^{21,25}.0^{1,11}.0^{10,32}.0^{20,31}.0^{29,30}]dotriaconta-2(32),3,5,7,9,12,14,16(31),17,19,21,23,25,27,29-pentadecaene-5,15,24-triyltris[7-bromo-2-(2-ethylhexyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione] (131)



A mixture of compound **124** (150 mg, 192 μ mol), **130c** (449 mg, 961 μ mol) and Pd(PPh₃)₄ (48.0 mg, 7.82 μ mol) were dissolved in degassed toluene (2.2 mL) and ethanol (416 μ L). A solution of degassed Na₂CO₃-solution (1 M, 1.25 mL) was added and the reaction mixture was stirred overnight at 110 °C under argon. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with DCM (50 mL) and washed with HCl-solution (1M, 20 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on SiO₂ (PE/DCM 1:1, v/v, then pure DCM, $R_f = 0.60$). This gave isomeric product **131** (214 mg, 137 μ mol, 71%) as orange solid. M.p. = 216 °C. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.77$ -8.67 ppm (m, 3H, *H*-10), 8.63-8.42 (m, 3H, *H*-6), 8.28-8.13 (m, 6H, *H*-1/15), 7.99-7.94 (m, 3H, *H*-5), 7.85-7.66 (m, 3H, *H*-11), 7.56-7.49 (m, 6H, *H*-2,14), 7.18-7.05 (m, 3H, *H*-3), 4.24-4.11 (m, 6H, N-CH₂), 2.00 (m, 3H, CH), 1.45-1.34 (m, 24H, -CH₂), 1.00-0.90 (m, 18H, CH₃), ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.8$ -164.1 ppm (C-O), 146.6 (C_q), 144.5 (C_q), 136.9 (C_q), 134.8 (CH), 134.7 (CH), 132.4 (C_q), 131.7 (C_q), 131.5 (C_q), 131.2 (C_q), 130.9 (CH), 130.6 (C_q), 130.3 (CH), 129.4 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (C_q), 127.0 (C_q), 125.8 (CH), 123.3 (CH), 123.1 (C_q), 122.9 (C_q), 122.9 (CH), 122.4 (C_q), 119.8 (CH), 119.1 (CH), 80.5-79.2 (C_q), 44.5 (C-20), 38.1 (C-21), 30.9 (CH₂),

28.8 (CH₂), 24.2 (CH₂), 23.3 (CH₂), 14.3 (CH₃), 10.8 (CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (w), 2925 (w), 2860 (w), 1700 (s), 1657 (vs), 1585 (s), 1541 (w), 1436 (m), 1378 (m), 1360 (s), 1337 (s), 1230 (m), 1181 (m), 1093 (m), 1032 (w), 811 (w), 779 (m), 748 (s), 693 (m). MS (HR-MALDI): m/z (%) = 1319.547 [M-3HBr]⁻.

5.3.8.13 Synthesis of *N*-2-ethylhexyl-tris(acenaphthennaphthalimid) (**78**)



A mixture of **131** (70 mg, 45 μmol), Pd(OAc)₂ (32 mg, 16 μmol) and Cs₂CO₃ (88 mg, 268 μmol) were dissolved in toluene (1.75 mL) and H₂O (427 μL) and kept for three days at 110 °C under argon. After cooling to room temperature, the dark purple reaction mixture was diluted in DCM (50 mL), washed with H₂O (50 mL) and dried over Na₂SO₄. The solvent was evaporated and the residue was separated by column chromatography on SiO₂ (DCM and DCM/EE 1:1, v/v). The resulting dark red solid was washed with MeOH and *n*-pentane to get compound **78** (6 mg, 4.95 μmol , 11%) as dark red solid. M.p.: >400 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.55 ppm (d, J = 7.2 Hz, 6H, *H*-8), 8.48 (m, 6H, *H*-7), 8.32 (m, 3H, *H*-4), 8.25 (m, 3H, *H*-3), 4.11 (m, 6H, N-CH₂), 1.93 (m, 3H, CH), 1.67-1.60 (m, 24H, -CH₂), 1.23-1.17 (m, 18H, CH₃), ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 164.2 ppm (C=O), 137.7 (C_q), 136.2 (C_q), 131.6 (C-8), 128.7 (C_q), 128.7 (C_q), 128.3 (C_q), 127.2 (C_q), 125.6 (C-7), 125.6 (C_q), 121.4 (C-4), 121.3 (C_q), 120.2 (C-3), 44.3 (C-20), 38.1 (C-21), 30.9 (C-22), 28.9 (C-23), 24.2 (C-24), 23.2 (C-25), 14.3 (CH₃), 10.8 (CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (w), 2927 (w), 2862 (w), 1694 (s), 1652 (s), 1581 (vs), 1436 (m), 1377 (s), 1349 (s), 1289 (m), 1236 (m), 1174 (m), 1094 (m), 1034 (m), 846 (w), 812 (m), 779 (m), 754 (m). UV/VIS (DCM): λ_{abs} (lg ϵ) = 339 nm (4.5), 514 (4.5), 546 (4.6). Fluorescence (DCM): λ_{em} (λ_{ex}) = 579 nm (558). MS (HR-MALDI): m/z = 1317.5650 [M].

6 Literaturverzeichnis

- [1] C.-F. Lin, *The Current Trends of Optics and Photonics* (Ed.: C.-C. Lee), Springer Netherlands, Dordrecht, **2015**, 237-259.
- [2] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2018**, *26*, 3-12.
- [3] T. Nakada, *Electron. Mater. Lett.* **2012**, *8*, 179-185.
- [4] a) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663; b) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
- [5] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [6] P. Zhang, J. Wu, T. Zhang, Y. Wang, D. Liu, H. Chen, L. Ji, C. Liu, W. Ahmad, Z. D. Chen, S. Li, *Adv. Mater.*, 1703737.
- [7] a) C. Zhan, J. Yao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1948-1964; b) Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245-4272.
- [8] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- [9] a) Y. Lin, F. Zhao, Y. Wu, K. Chen, Y. Xia, G. Li, S. K. K. Prasad, J. Zhu, L. Huo, H. Bin, Z.-G. Zhang, X. Guo, M. Zhang, Y. Sun, F. Gao, Z. Wei, W. Ma, C. Wang, J. Hodgkiss, Z. Bo, O. Inganäs, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604155; b) Y. Yang, Z.-G. Zhang, H. Bin, S. Chen, L. Gao, L. Xue, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15011-15018.
- [10] A. E. Becquerel, *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences* **1839**, *9*.
- [11] D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 950-951.
- [12] a) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2139-2149; b) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 953-961.
- [13] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510-519.
- [14] a) A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8475-8491; b) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.
- [15] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films* **1986**, *139*, 221-231.
- [16] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *83*, 125-146.
- [17] R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.

- [18] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585-587.
- [19] a) G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510-4515; b) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498-500; c) A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10-28.
- [20] a) G. Sauv e, R. Fernando, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3770-3780; b) L. Lu, L. Yu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4413-4430; c) C. L. Chochos, N. Tagmatarchis, V. G. Gregoriou, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7160-7181; d) A. Mishra, P. B auerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067; e) Y. Zhou, M. Eck, M. Kruger, *Ener. & Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1851-1864.
- [21] A. F. Wiberg, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., de Gruyter, Berlin **1995**, 1313.
- [22] S. R uhle, *Sol. Ener.* **2016**, *130*, 139-147.
- [23] D. Venkataraman, S. Yurt, B. H. Venkatraman, N. Gavvalapalli, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 947-958.
- [24] S. Kraner, R. Scholz, F. Plasser, C. Koerner, K. Leo, *Exciton size and binding energy limitations in one-dimensional organic materials, Vol. 143*, **2015**.
- [25] a) H. Li, F. S. Kim, G. Ren, E. C. Hollenbeck, S. Subramaniyan, S. A. Jenekhe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5513-5517; b) L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li, J. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9697-9702; c) L. Huo, T. Liu, X. Sun, Y. Cai, A. J. Heeger, Y. Sun, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2938-2944; d) Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T. P. Russell, Y. Cao, *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 174-179; e) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
- [26] N. Trinh Tung, N. Duc Nghia, N. Van Tuyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 045001.
- [27] S. Li, Z. Zhang, M. Shi, C.-Z. Li, H. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3440-3458.
- [28] S. Li, W. Liu, M. Shi, J. Mai, T.-K. Lau, J. Wan, X. Lu, C.-Z. Li, H. Chen, *Ener. & Environ. Sci.* **2016**, *9*, 604-610.
- [29] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597-3602.
- [30] E. H. Menke, D. Leibold, V. Lami, Y. J. Hofstetter, M. Mastalerz, Y. Vaynzof, *Organic Electronics* **2017**, *47*, 211-219.
- [31] S.-Y. Liu, C.-H. Wu, C.-Z. Li, S.-Q. Liu, K.-H. Wei, H.-Z. Chen, A. K. Y. Jen, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500014.

- [32] H. Bin, Z.-G. Zhang, L. Gao, S. Chen, L. Zhong, L. Xue, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4657-4664.
- [33] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- [34] P. E. Hartnett, A. Timalsina, H. S. S. R. Matte, N. Zhou, X. Guo, W. Zhao, A. Facchetti, R. P. H. Chang, M. C. Hersam, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16345-16356.
- [35] A. K. Ko Kyaw, D. Gehrig, J. Zhang, Y. Huang, G. C. Bazan, F. Laquai, T.-Q. Nguyen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1530-1539.
- [36] a) C. B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S. J. Cryer, I. McCulloch, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2803-2812; b) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268-284.
- [37] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4946.
- [38] A. Tang, Z. Lu, S. Bai, J. Huang, Y. Chen, Q. Shi, C. Zhan, J. Yao, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 883-892.
- [39] H. Kato, A. Nakamura, K. Takahashi, S. Kinugasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4946-4948.
- [40] Y. He, Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970-1983.
- [41] a) P. Fu, X. Guo, S. Wang, Y. Ye, C. Li, *ACS Appl. Mater. & Inter.* **2017**, *9*, 13390-13395; b) Z. Li, C. Liu, Z. Zhang, X. Zhang, W. Guo, S. Ruan, L. Zhang, Y. Long, *Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 8722-8730.
- [42] N. R. Moheimani, D. Parlevliet, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *27*, 494-504.
- [43] Z. Liu, Y. Wu, Q. Zhang, X. Gao, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17604-17622.
- [44] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.
- [45] a) Q. Yan, Y. Zhou, Y.-Q. Zheng, J. Pei, D. Zhao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4389-4394; b) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- [46] D. Zhao, Q. Wu, Z. Cai, T. Zheng, W. Chen, J. Lu, L. Yu, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1139-1146.
- [47] Y. Cai, L. Huo, X. Sun, D. Wei, M. Tang, Y. Sun, *Adv. Ener. Mater.* **2015**, *5*, 1500032.
- [48] X. Liu, Y. Cai, X. Huang, R. Zhang, X. Sun, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 3188-3194.
- [49] a) H. Lin, S. Chen, H. Hu, L. Zhang, T. Ma, J. Y. L. Lai, Z. Li, A. Qin, X. Huang, B.

- Tang, H. Yan, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8546-8551; b) Y. Liu, J. Y. L. Lai, S. Chen, Y. Li, K. Jiang, J. Zhao, Z. Li, H. Hu, T. Ma, H. Lin, J. Liu, J. Zhang, F. Huang, D. Yu, H. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13632-13636.
- [50] W. Jiang, L. Ye, X. Li, C. Xiao, F. Tan, W. Zhao, J. Hou, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1024-1026.
- [51] Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, W. Wang, P. P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Xu, C.-Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y.-L. Loo, S. Xiao, F. Ng, X. Y. Zhu, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15215-15221.
- [52] a) Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, G. E. Purdum, P. P. Khlyabich, M. Sezen, S. Oh, H. Zhu, B. Fowler, B. Zhang, W. Wang, C.-Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. T. Black, M. L. Steigerwald, Y.-L. Loo, F. Ng, X. Y. Zhu, C. Nuckolls, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1-6; b) Y. Zhong, B. Kumar, S. Oh, M. T. Trinh, Y. Wu, K. Elbert, P. Li, X. Zhu, S. Xiao, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8122-8130.
- [53] H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 952-955.
- [54] S. Rajaram, R. Shivanna, S. K. Kandappa, K. S. Narayan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2405-2408.
- [55] C.-H. Wu, C.-C. Chueh, Y.-Y. Xi, H.-L. Zhong, G.-P. Gao, Z.-H. Wang, L. D. Pozzo, T.-C. Wen, A. K. Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5326-5332.
- [56] N. Liang, K. Sun, Z. Zheng, H. Yao, G. Gao, X. Meng, Z. Wang, W. Ma, J. Hou, *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1600060.
- [57] W. Chen, X. Yang, G. Long, X. Wan, Y. Chen, Q. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4698-4705.
- [58] S. M. McAfee, J. M. Topple, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80098-80109.
- [59] K. Cnops, G. Zango, J. Genoe, P. Heremans, M. V. Martinez-Diaz, T. Torres, D. Cheyns, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8991-8997.
- [60] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1170-1174.
- [61] F. Liu, Z. Zhou, C. Zhang, T. Vergote, H. Fan, F. Liu, X. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15523-15526.
- [62] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11585.
- [63] G. Zhang, V. Lami, F. Rominger, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3977-3981.

- [64] V. Lami, D. Leibold, P. Fassl, Y. J. Hofstetter, D. Becker-Koch, P. Biegger, F. Paulus, P. E. Hopkinson, M. Adams, U. H. F. Bunz, S. Huettner, I. Howard, A. A. Bakulin, Y. Vaynzof, *Sol. RRL* **2017**, *1*, 1700053.
- [65] H.-Y. Chen, J. Golder, S.-C. Yeh, C.-W. Lin, C.-T. Chen, C.-T. Chen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3381-3385.
- [66] R.-Q. Lu, Y.-Q. Zheng, Y.-N. Zhou, X.-Y. Yan, T. Lei, K. Shi, Y. Zhou, J. Pei, L. Zoppi, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, X.-Y. Cao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20515-20519.
- [67] S. Shin, E. Chang, S.-J. Lee, J. K. Cho, K.-U. Jeong, *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 486-490.
- [68] R. L. Van Deusen, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1966**, *4*, 211-214.
- [69] I. Lukáč, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3524-3528.
- [70] J. Arient, J. Dvorák, M. Nepras, P. Kokes, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1964**, 3718.
- [71] R. M. Christie, *Polym. Inter.* **1994**, *34*, 351-361.
- [72] J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8926-8930.
- [73] M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647-4656.
- [74] S. Erten, S. Icli, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 595-600.
- [75] Z. Yuan, Y. Xiao, Z. Li, X. Qian, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2808-2811.
- [76] a) L. Perrin, P. Hudhomme, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5427-5440; b) M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, P. J. Nadkarni, S. Velate, K. Bhaumik, S. Nedumbamana, B. C. Rowan, B. S. Richards, T. L. Hoeks, *Appl. Opt.* **2011**, *50*, 163-169.
- [77] J. Schönamsgruber, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 2167-2174.
- [78] H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495-500.
- [79] K. Xiong, Y. Xiao, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3171-3175.
- [80] J. Y. Do, B. G. Kim, J. y. Kwon, W. s. Shin, S.-H. Jin, Y.-I. Kim, *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 461-465.
- [81] A. Wicklein, P. Kohn, L. Ghazaryan, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2328-2330.
- [82] R. K. Dubey, N. Westerveld, E. J. R. Sudholter, F. C. Grozema, W. F. Jager, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1481-1492.
- [83] a) D. Hanifi, D. Cao, L. M. Klivansky, Y. Liu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3454-3456;

- b) Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6528-6531.
- [84] a) J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1442-1444; b) P.-F. Li, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9250-9259.
- [85] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.
- [86] M. R. Narayan, J. Singh, *Can. J. Phys.* **2014**, *92*, 853-856.
- [87] D. Sahu, H. Padhy, D. Patra, J.-F. Yin, Y.-C. Hsu, J.-T. S. Lin, K.-L. Lu, K.-H. Wei, H.-C. Lin, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 303-311.
- [88] O. Rosario, S. Sandoval, G. L. Larson, *Synth. Commun.* **1980**, *10*, 813-819.
- [89] E. Kozma, D. Kotowski, M. Catellani, S. Luzzati, A. Famulari, F. Bertini, *Dyes and Pigments* **2013**, *99*, 329-338.
- [90] Z. Yuan, Y. Xiao, Y. Yang, T. Xiong, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1788-1791.
- [91] T. T. Steckler, M. J. Lee, Z. Chen, O. Fenwick, M. R. Andersson, F. Cacialli, H. Sirringhaus, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5133-5141.
- [92] a) Y. Suga, T. Arimura, S. Ide, H. Sugiwarra, T. Nishioka, M. Tachiya, *J. Oleo Sci.* **2001**, *50*, 527-532; b) S. R. Greenfield, W. A. Svec, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6767-6777; c) E. H. Menke, Masterarbeit **2014**, Universität Heidelberg.
- [93] H. Shao, T. Nguyen, N. C. Romano, D. A. Modarelli, J. R. Parquette, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16374-16376.
- [94] M. Mamada, C. Pérez-Bolívar, P. Anzenbacher, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4882-4885.
- [95] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, 4 ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg **1996**, 166.
- [96] T. Liu, A. Troisi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1038-1041.
- [97] T. Kabayashmi, T. Kubota, K. Ezumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2172-2174.
- [98] a) N. Harada, H. Uda, K. Nakasuji, I. Murata, *J. Chem. Soc., Perk. Transactions 2* **1989**, 1449-1453; b) T. Doerner, R. Gleiter, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 1615-1623; c) P. Biegger, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16315-16322.
- [99] M. R. Talipov, T. S. Navale, R. Rathore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14468-14472.
- [100] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3089-3092.

- [101] N. G. White, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8390-8397.
- [102] A. Ullrich, Bachelorarbeit **2015**, Universität Heidelberg.
- [103] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.
- [104] S. K. Kutty, M. M. Bhadbhade, G. Iskander, D. S. Black, N. Kumar, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3916-3919.
- [105] S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2584-2594.
- [106] F. A. Neugebauer, H. Fischer, R. Bernhardt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2389-2394.
- [107] P. Ganesan, X. Yang, J. Loos, T. J. Savenije, R. D. Abellon, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14530-14531.
- [108] G. P. Lorenzi, A. Manassis, N. C. Tirelli, V. Gramlich, *Struct. Chem.* **1997**, *8*, 435-441.
- [109] V. Lami, Masterarbeit **2016**, Universität Heidelberg.
- [110] D. Leibold, Masterarbeit **2017**, Universität Heidelberg.
- [111] a) C. Hinzmann, O. Magen, Y. J. Hofstetter, P. E. Hopkinson, N. Tessler, Y. Vaynzof, *ACS Appl. Mater. & Inter.* **2017**, *9*, 6220-6227;
b.) Y. Sevinchan, P. E. Hopkinson, A. A. Bakulin, J. Herz, M. Motzkus, Y. Vaynzof, *Adv. Mater. Inter.* **2016**, *3*, 1500616.
- [112] D. Credgington, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1465-1478.
- [113] P. Josse, L. Favereau, C. Shen, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard, C. Cabanetos, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6277-6281.
- [114] S. Elbert, laufende Dissertation, Universität Heidelberg.
- [115] C. Zhang, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629.
- [116] G. R. Desiraju, *Crys. Growth & Design* **2011**, *11*, 896-898.
- [117] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7748-7757.
- [118] M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804-1813.
- [119] a) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516-1520; b) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5126-5130.
- [120] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252-5255.

- [121] A A. Pulido, L. Chen, T. Kaczorowski, D. Holden, M. A. Little, S. Y. Chong, B. J. Slater, D. P. McMahon, B. Bonillo, C. J. Stackhouse, A. Stephenson, C. M. Kane, R. Clowes, T. Hasell, A. I. Cooper, G. M. Day, *Nature* **2017**, *543*, 657.
- [122] a) Y. Liu, C. Mu, K. Jiang, J. Zhao, Y. Li, L. Zhang, Z. Li, J. Y. L. Lai, H. Hu, T. Ma, R. Hu, D. Yu, X. Huang, B. Z. Tang, H. Yan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1015-1020; b) J. Lee, R. Singh, D. H. Sin, H. G. Kim, K. C. Song, K. Cho, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 69-76; c) Y. Fan, S. Barlow, S. Zhang, B. Lin, S. R. Marder, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 70493-70500.
- [123] a) P. de Echegaray, M. J. Mancheño, I. Arrechea-Marcos, R. Juárez, G. López-Espejo, J. T. López Navarrete, M. M. Ramos, C. Seoane, R. P. Ortiz, J. L. Segura, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11256-11267; b) M. Könemann, J. H. Hwang, G. Mattern, R. Höh, C. Dörr, pat., **2011**, US20110308592A1.
- [124] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [125] T. Kubo, S. Miyazaki, T. Kodama, M. Aoba, Y. Hirao, H. Kurata, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3801-3803.
- [126] a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333-3336; b) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396-3399.
- [127] W. Ren, H. Zhuang, Q. Bao, S. Miao, H. Li, J. Lu, L. Wang, *Dyes and Pigments* **2014**, *100*, 127-134.
- [128] F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3715-3725.
- [129] A. Keerthi, I. C.-Y. Hou, T. Marszalek, W. Pisula, M. Baumgarten, A. Narita, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2710-2714.
- [130] H. Wonneberger, *PCT. Int. Appl.* WO2014/0336220.
- [131] Z. Sun, J. Wu, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9032-9040.
- [132] S. Seifert, D. Schmidt, K. Shoyama, F. Würthner, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2017**, *56*, 7595-7600.
- [133] G.-Y. Chen, S.-c. Lan, P.-y. Lin, C.-w. Chu, K.-h. Wei, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4456-4464.
- [134] N. Soh, T. Ariyoshi, T. Fukaminato, H. Nakajima, K. Nakano, T. Imato, *Org. & Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3762-3768.
- [135] J. Zhao, J. I. Wong, J. Gao, G. Li, G. Xing, H. Zhang, T. C. Sum, H. Y. Yang, Y. Zhao, S. L. Ake Kjelleberg, W. Huang, S. C. Joachim Loo, Q. Zhang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 17822-17831.
- [136] Z. Chen, T. M. Swager, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6880-6885.

- [137] S. Terabe, R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4976-4986.
- [138] *Organikum*, 22 ed. (Ed.: K. Schwetlick), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [139] P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4725-4728.

7 Anhang

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht. Die Spektren der unbekanntenen Verbindungen finden sich in folgenden Publikationen:

- Triptycen-Trisaroylenimidazole und Vorläufer: **C_{3v}-68**, **C_{3v}-69**, **C_{3v}-70**, **C_{3v}-72a**, **C_s-72a**, **C_{3v}-73a**, **C_s-73a**:
E. H. Menke, V. Lami, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1048-1051.
- Triptycen-Trisaroylenimidazole und Vorläufer: **C_{3v}-72b**, **C_s-72b**, **C_{3v}-72c**, **C_s-72c**, **C_{3v}-73b**, **C_s-73b**, **C_{3v}-73c**, **C_s-73c**:
E. H. Menke, D. Leibold, V. Lami, Y. J. Hofstetter, M. Mastalerz, Y. Vaynzof, *Org. Electronics* **2017**, 47, 211-219.
- Planare Aroylenimidazole sowie Triptycen-Monoaroylenimidazole und Vorläufer: **74a**, **74b**, **74c**, **104a**, **104b**, **104c**, **75a**, **75b**, **75c**:
E. H. Menke, D. Leibold, A. P. Ullrich., Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 834-838.
- Triptycen-Diaroylenimidazole und Vorläufer: **C₂-105b**, **C_s-105b**, **C₂-105c**, **C_s-105c**, **C₂-76b**, **C_s-76b**, **C₂-76c**, **C_s-76c**:
E. H. Menke, D. Leibold, F. J. Berger, F. Rominger, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *ChemplusChem* **2017**, 82,1390 –1395.

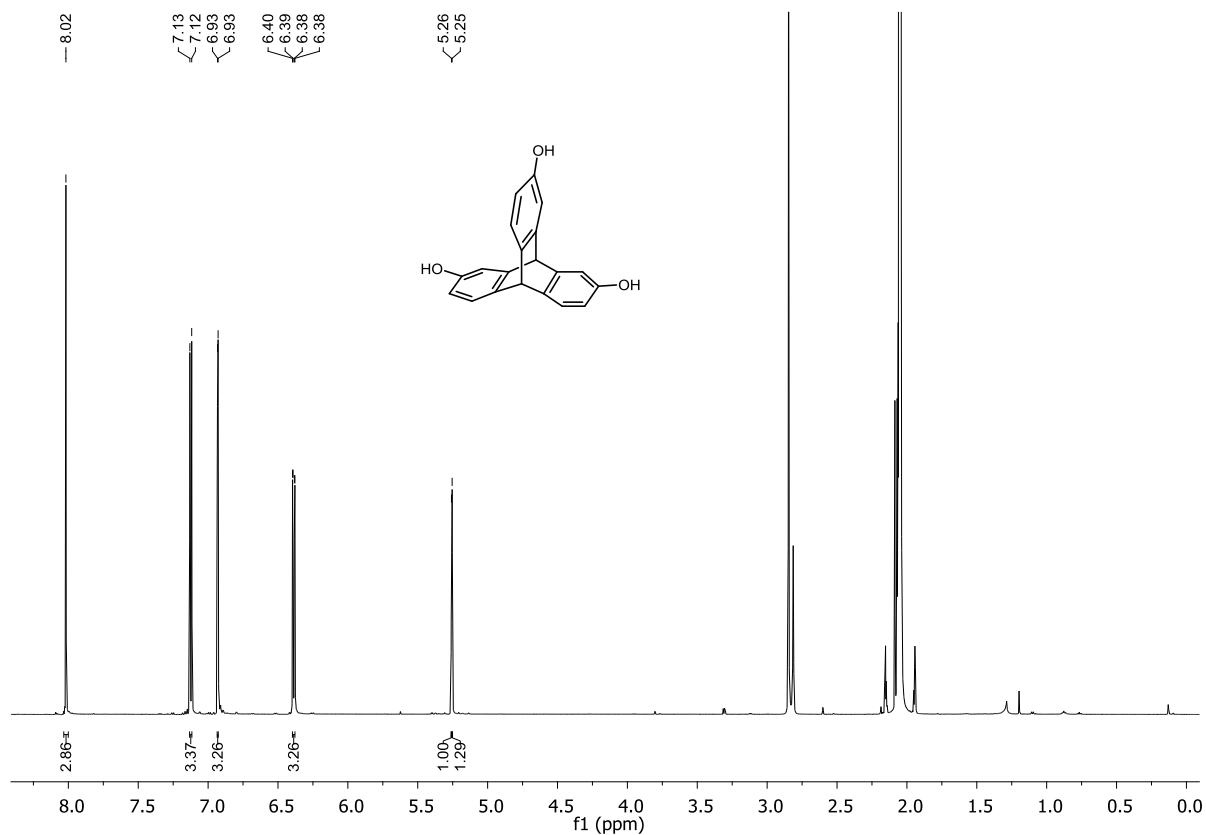
7.1 ^1H and ^{13}C NMR Spectra

Figure 1: ^1H NMR spectrum of 2,6,14-trihydroxytryptycene (C_{3v} -118) in acetone- d_6 (400 MHz, 25 °C).

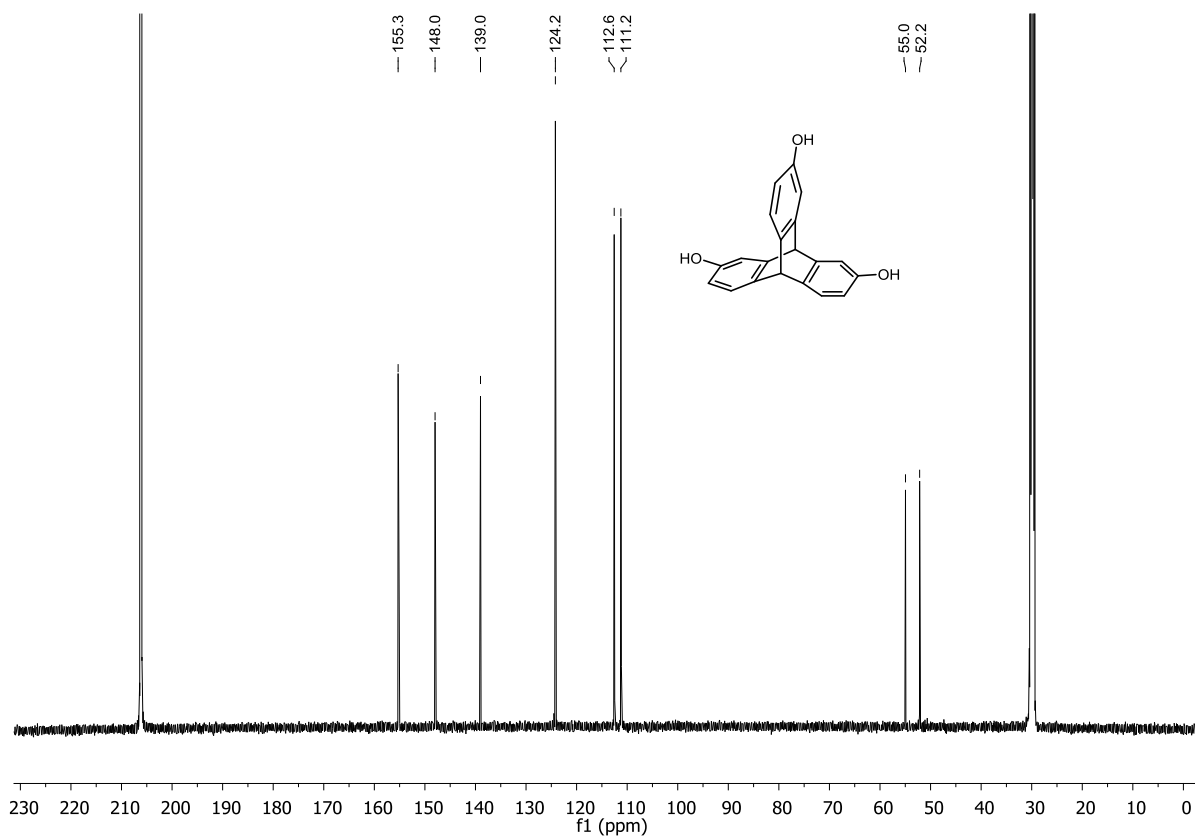


Figure 2: ^{13}C NMR spectrum of 2,6,14-trihydroxytryptycene (C_{3v} -118) in acetone- d_6 (100 MHz, 25 °C).

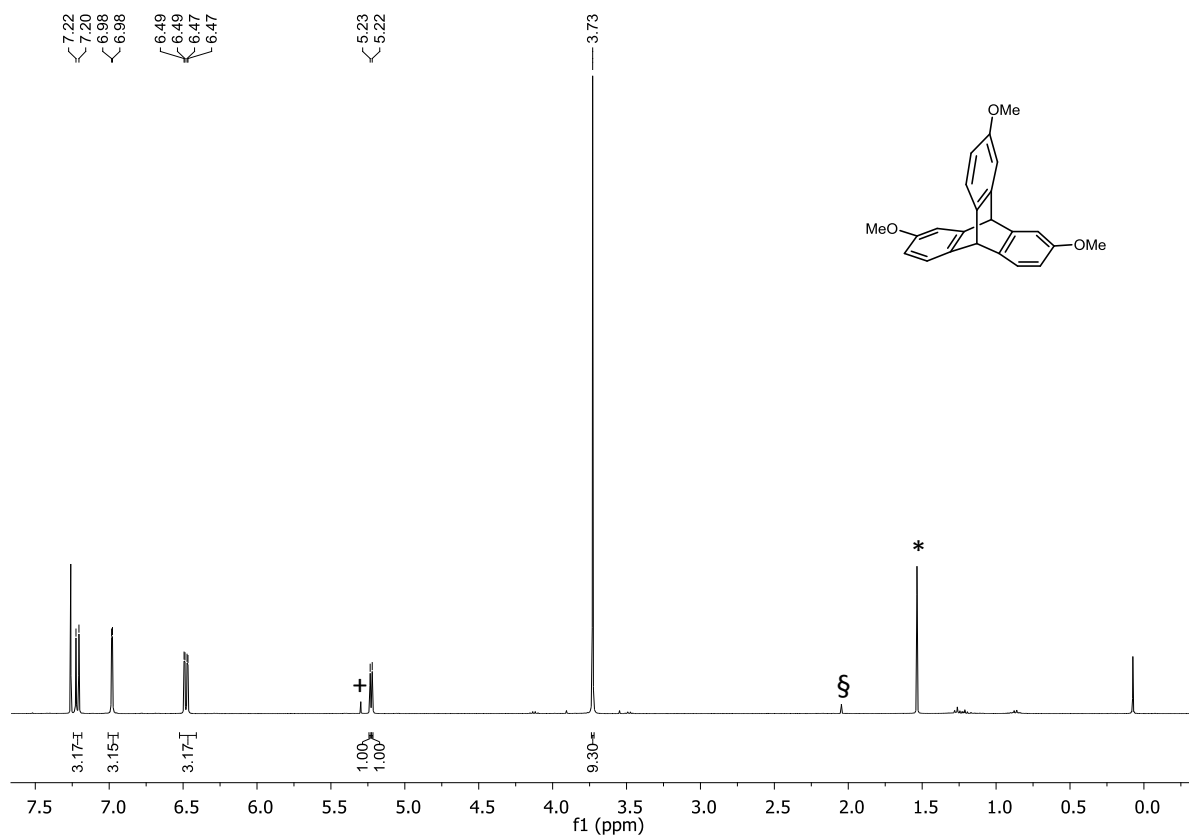


Figure 3: ^1H NMR spectrum of 2,6,14-trimethoxytryptycene (C_{3v} -119) in CDCl_3 (400 MHz, 25 °C). Residual solvent signals*: H_2O , §: acetone, +: DCM.

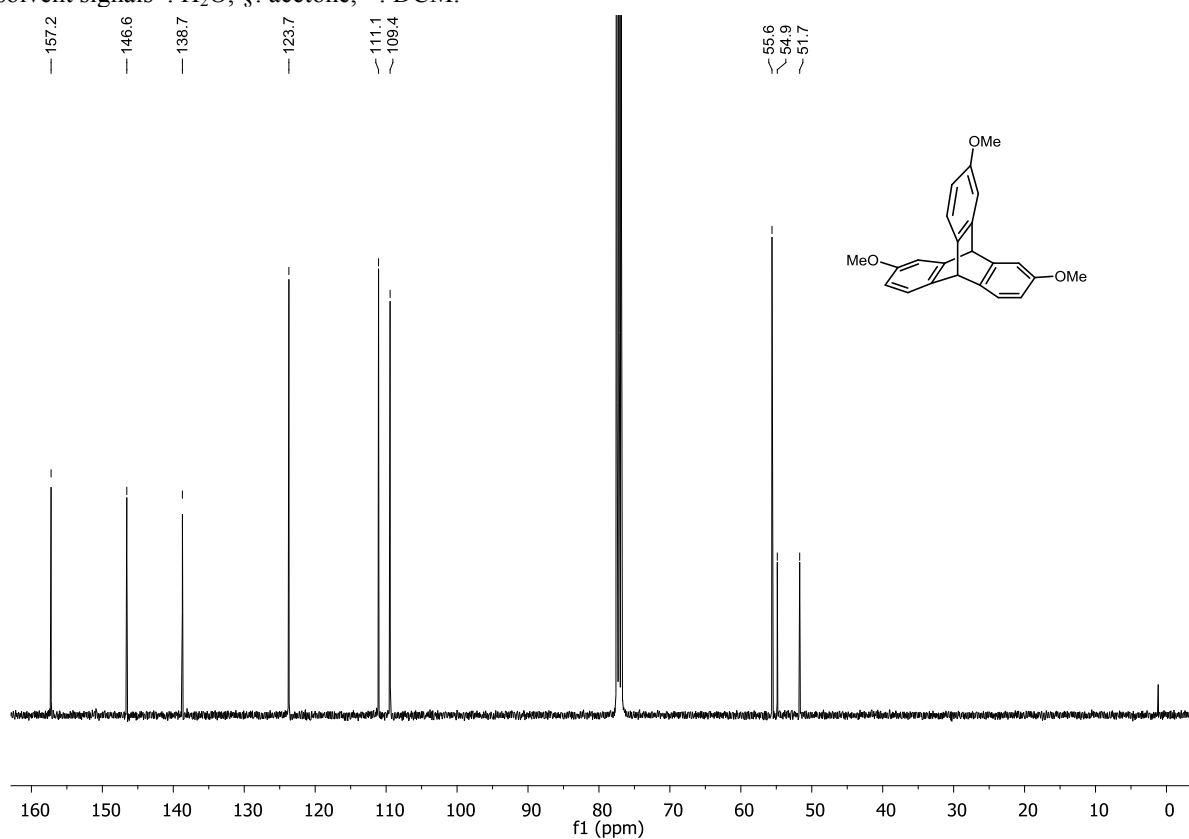


Figure 4: ^{13}C NMR spectrum of 2,6,14-trimethoxytryptycene (C_{3v} -119) in $\text{acetone-}d_6$ (100 MHz, 25 °C).

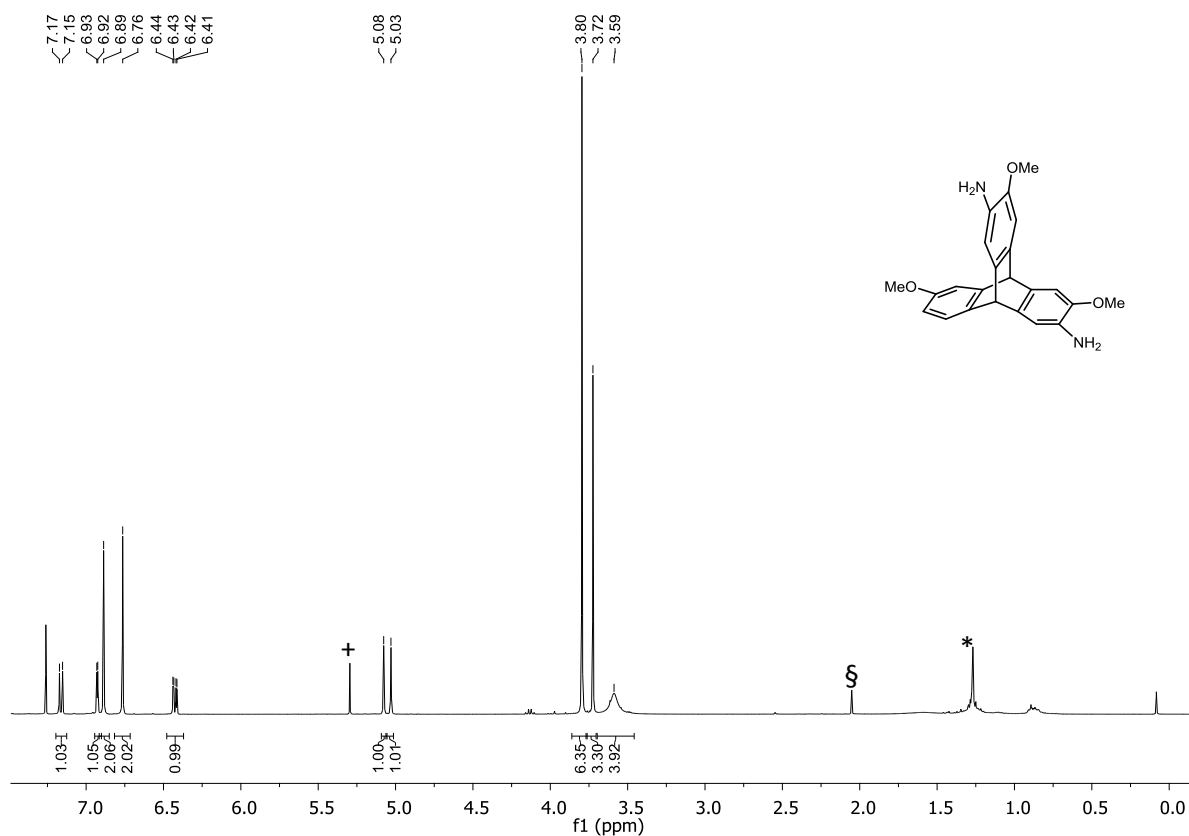


Figure 7: ^1H NMR spectrum of 2,6,14-trimethoxy-3,7-diaminotryptycene (**115c**) in CDCl_3 (400 MHz, 25 °C). Residual solvent signals*: H_2O , §: acetone, +: DCM. This compound is not stable under air.

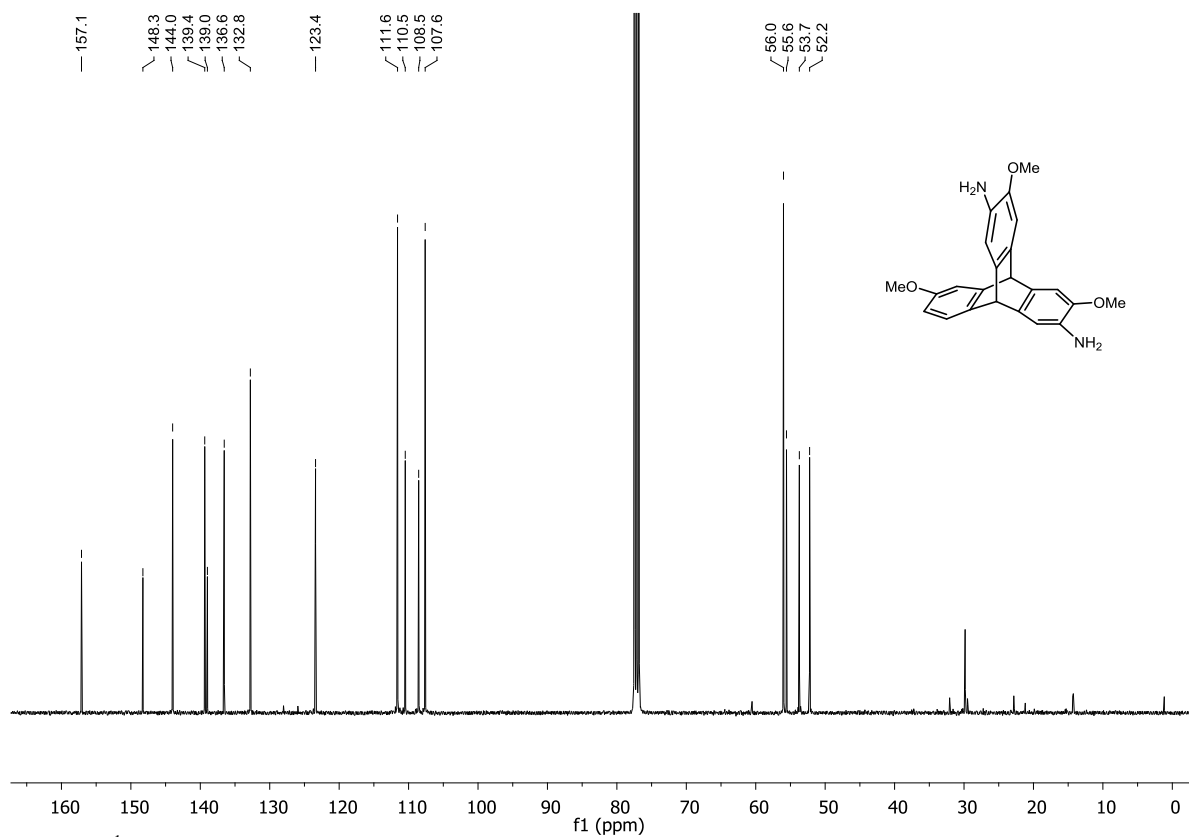


Figure 8: ^{13}C NMR spectrum of 2,6,14-trimethoxy-3,7-diaminotryptycene (**115c**) in CDCl_3 (100 MHz, 25 °C). This compound is not stable under air.

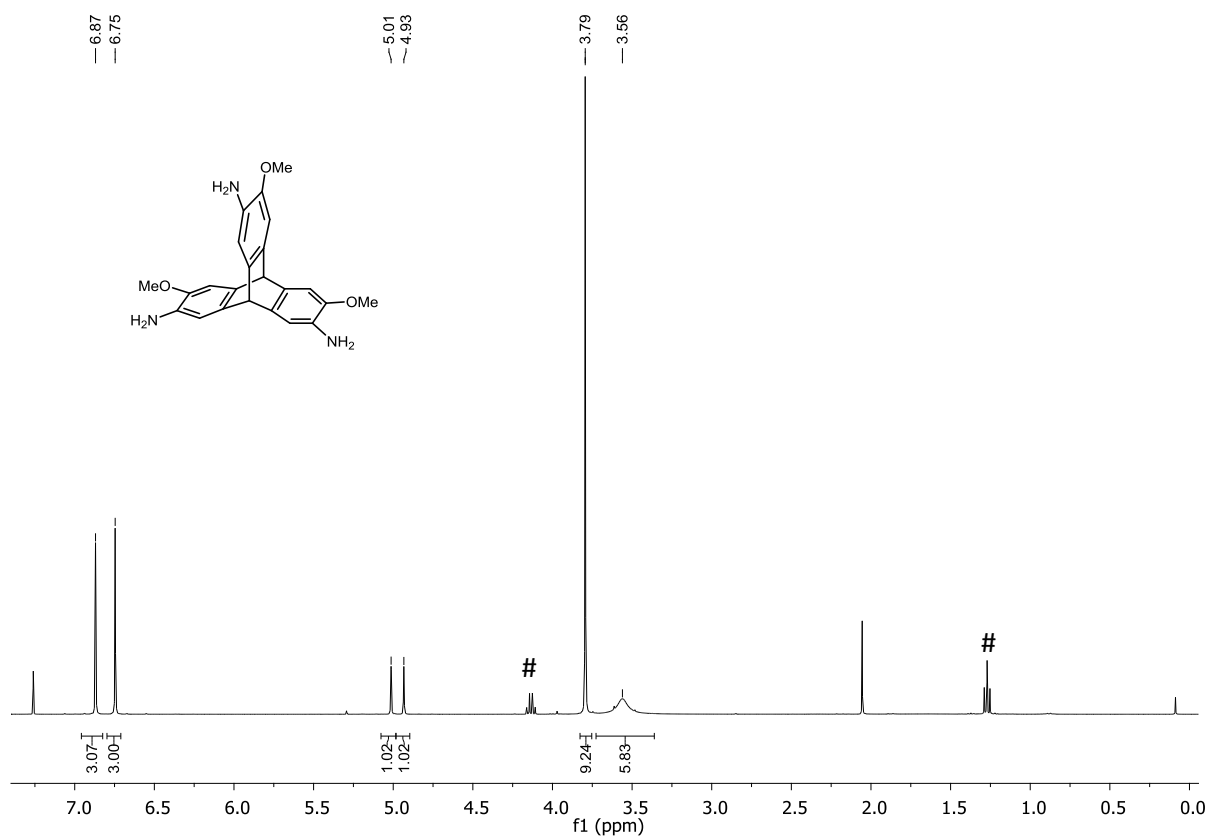


Figure 9: ^1H NMR spectrum of 2,6,14-trimethoxy-3,7,15-triaminotriptycene (C_{3v} -115) in CDCl_3 (400 MHz, 25 °C). Residual solvent signals #: ethyl acetate.

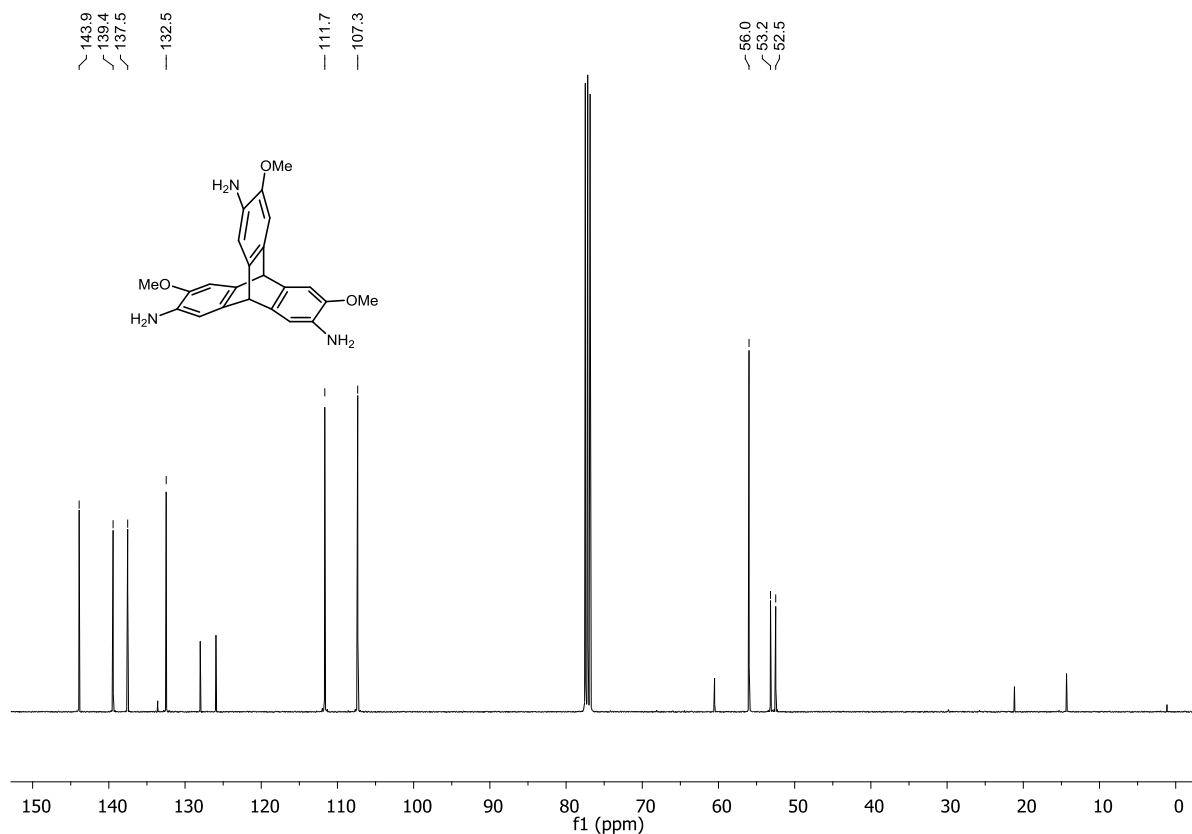


Figure 10: ^{13}C NMR spectrum of 2,6,14-trimethoxy-3,7,15-triaminotriptycene (C_{3v} -115) in CDCl_3 (100 MHz, 25 °C). Decomposition under air.

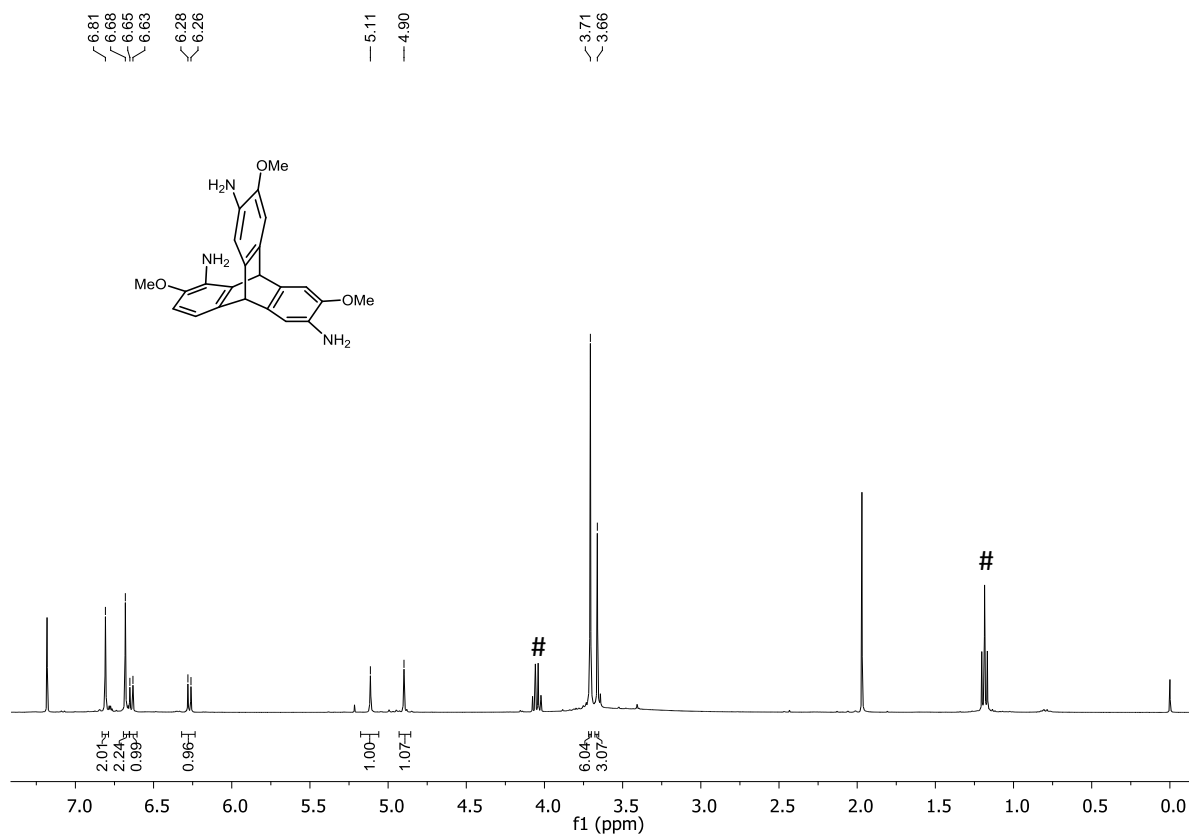


Figure 11: ¹H NMR spectrum of 1,6,15-triamino-2,7,14-trimethoxytryptene (**115b**) in CDCl₃ (400 MHz, 25 °C). Residual solvent signals #ethyl acetate. Decomposition under air.

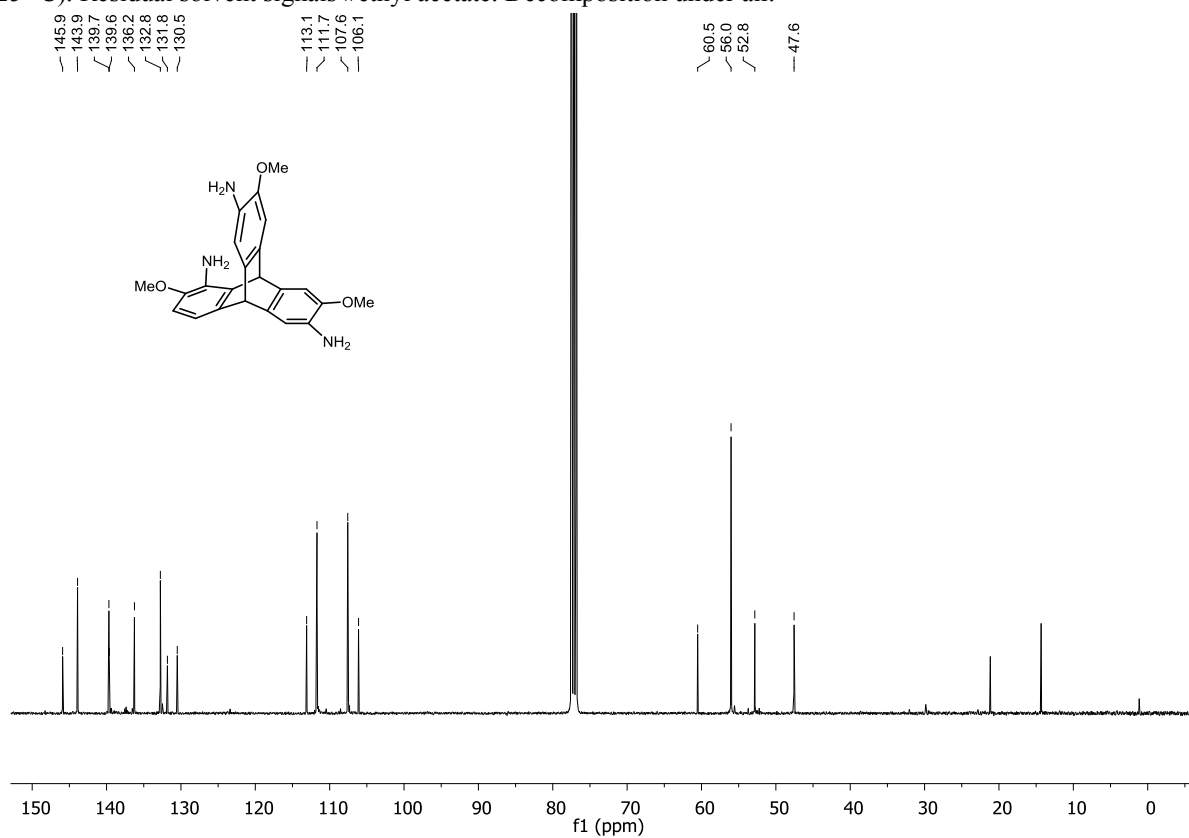


Figure 12: ¹³C NMR spectrum of 1,6,15-triamino-2,7,14-trimethoxytryptene (**115b**) in CDCl₃ (100 MHz, 25 °C).

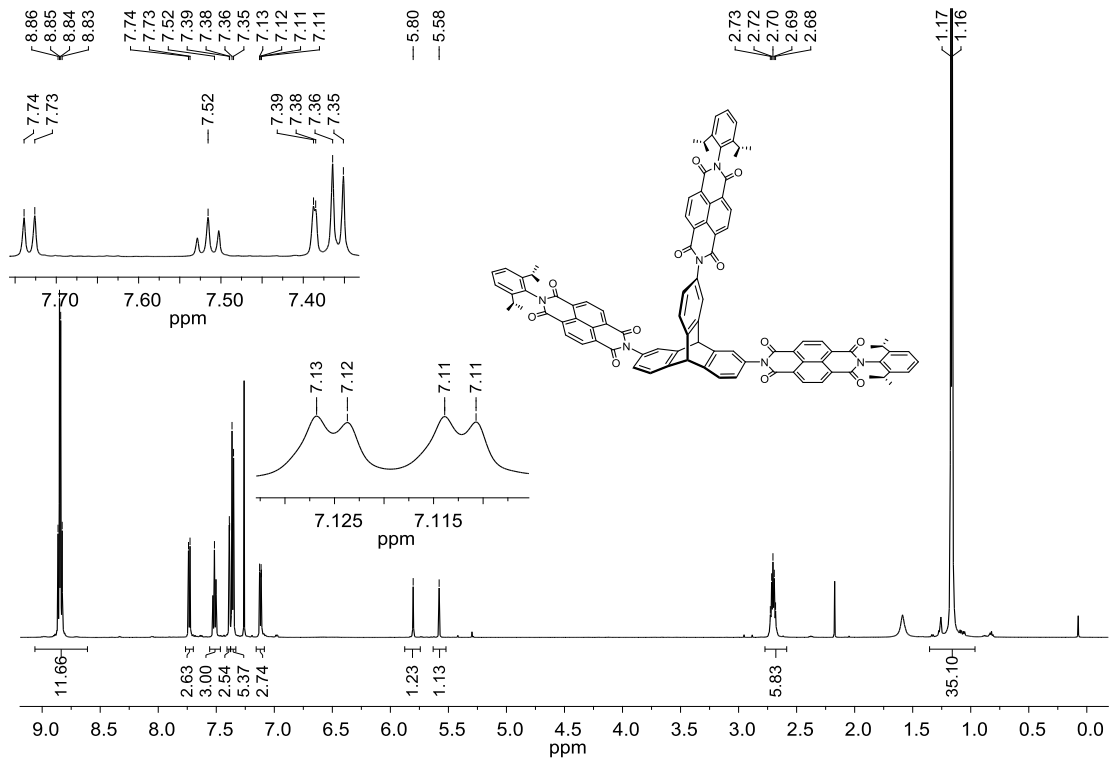


Figure 13: ^1H NMR spectrum von 2,2',2''-tritycene-4,11,17-triyltris{7-[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-benzo[*lmn*]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic acid bisimide} **C_{3v}-121a** in CDCl_3 (600 MHz).

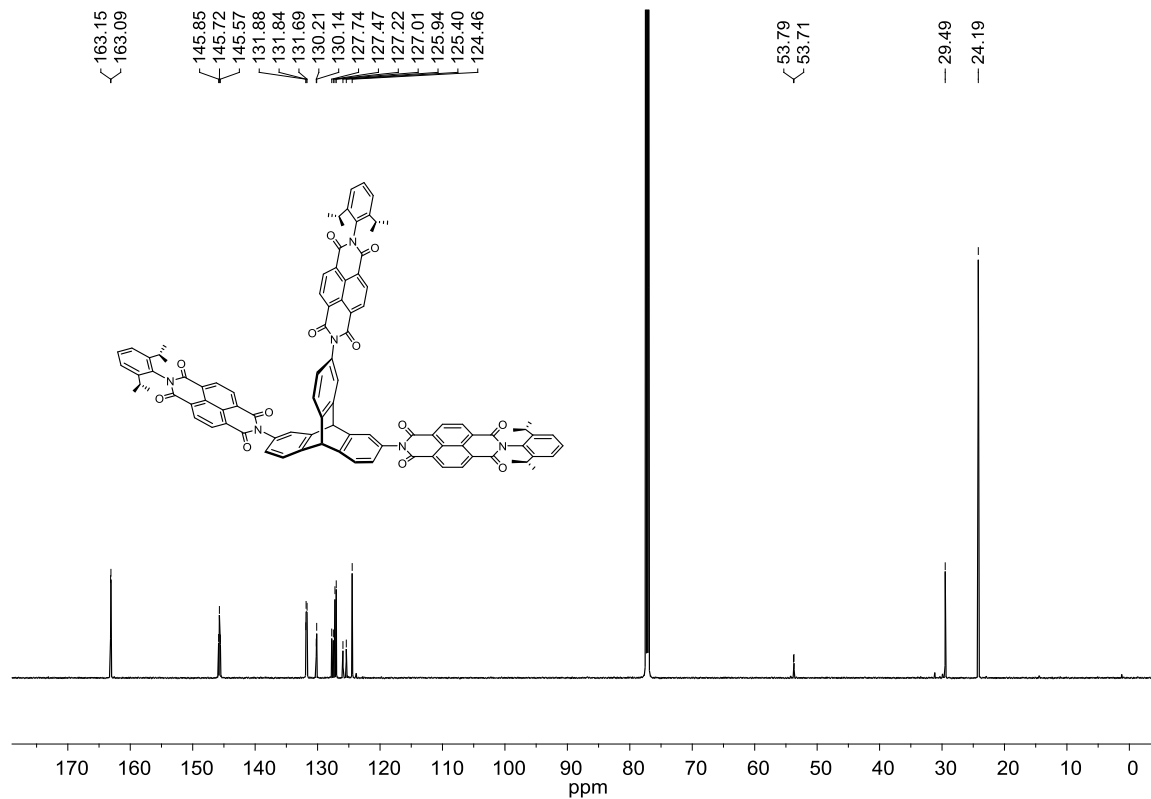


Figure 14: ^{13}C NMR spectrum von 2,2',2''-tritycene-4,11,17-triyltris{7-[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-benzo[*lmn*]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic acid bisimide} **C_{3v}-121a** in CDCl_3 (151 MHz).

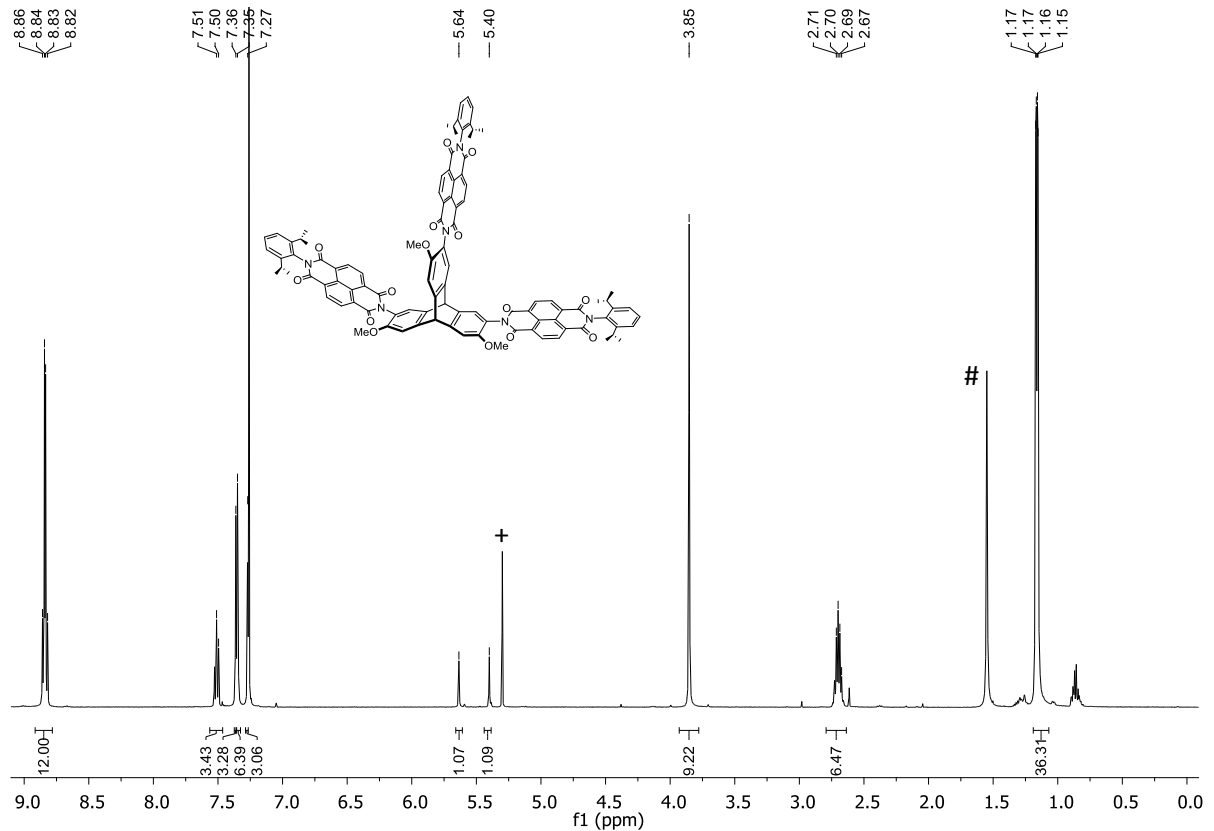


Figure 15: ^1H NMR spectrum of 2,2',2''-(5,11,18-trimethoxytryptcene)4,12,17-triyltris{7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic acid bisimide **C_{3v}-123a** in CDCl_3 (600 MHz). Residual solvent signals: +DCM, #H₂O.

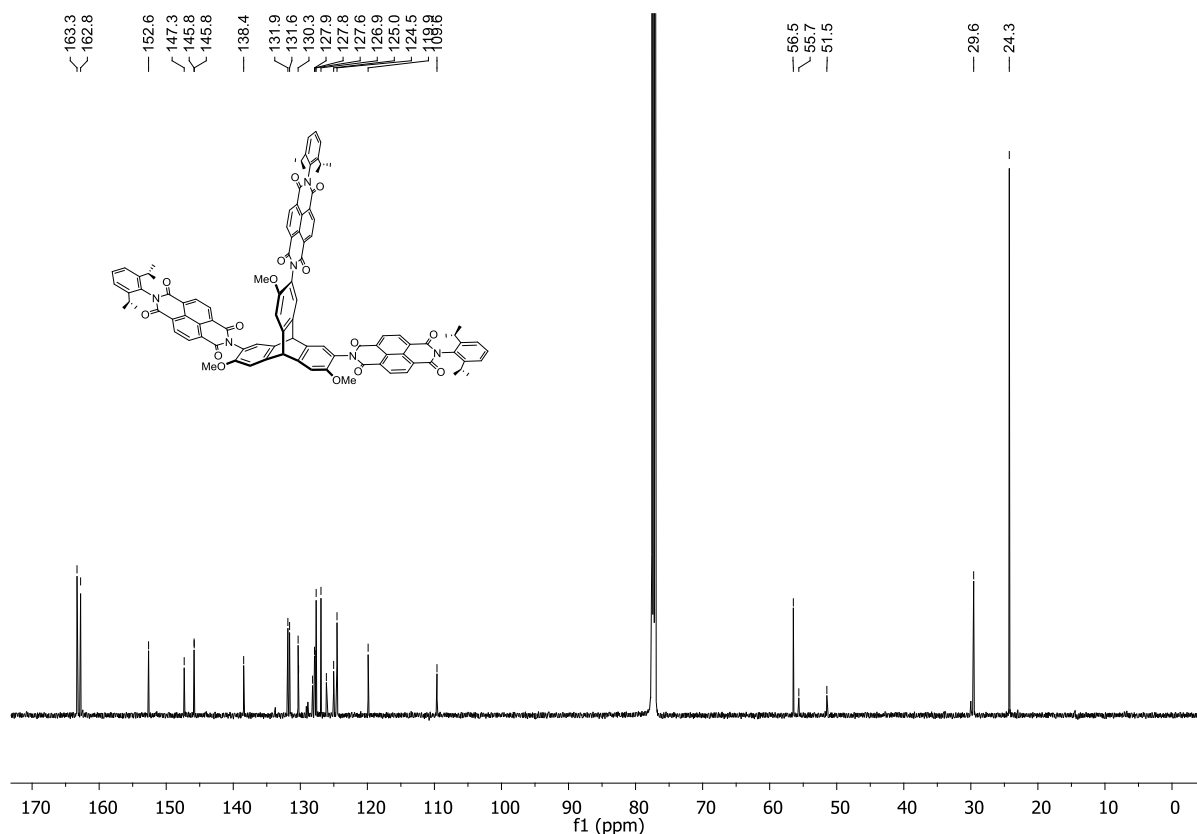


Figure 16: ^{13}C NMR spectrum von 2,2',2''-(5,11,18-trimethoxytryptcene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic acid bisimide **C_{3v}-123a** in CDCl_3 (151 MHz).

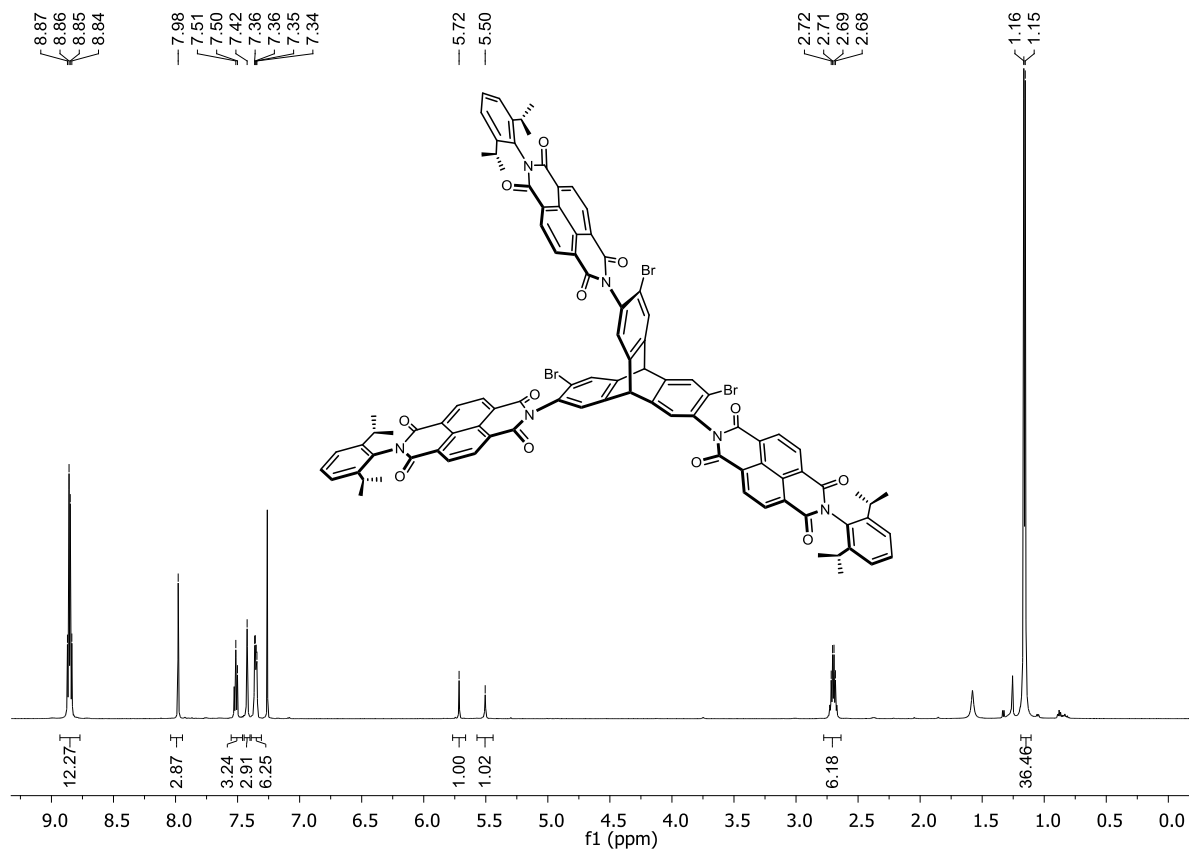


Figure 17: ^1H NMR spectrum 2,2',2''-(5,11,18-tribromotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic acid bisimide **C_{3v}-122a** in CDCl_3 (600 MHz).

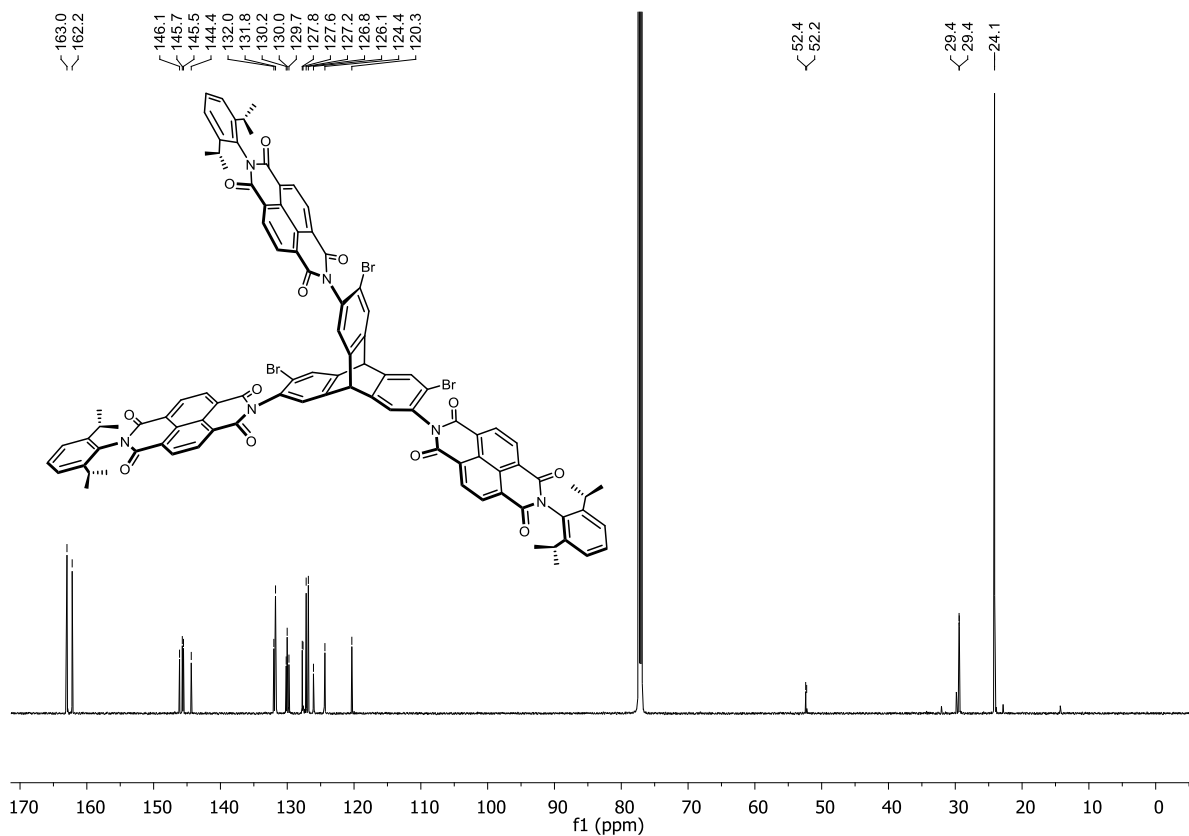


Figure 18: ^{13}C NMR spectrum 2,2',2''-(5,11,18-tribromotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic acid bisimide **C_{3v}-122a** in CDCl_3 (150 MHz).

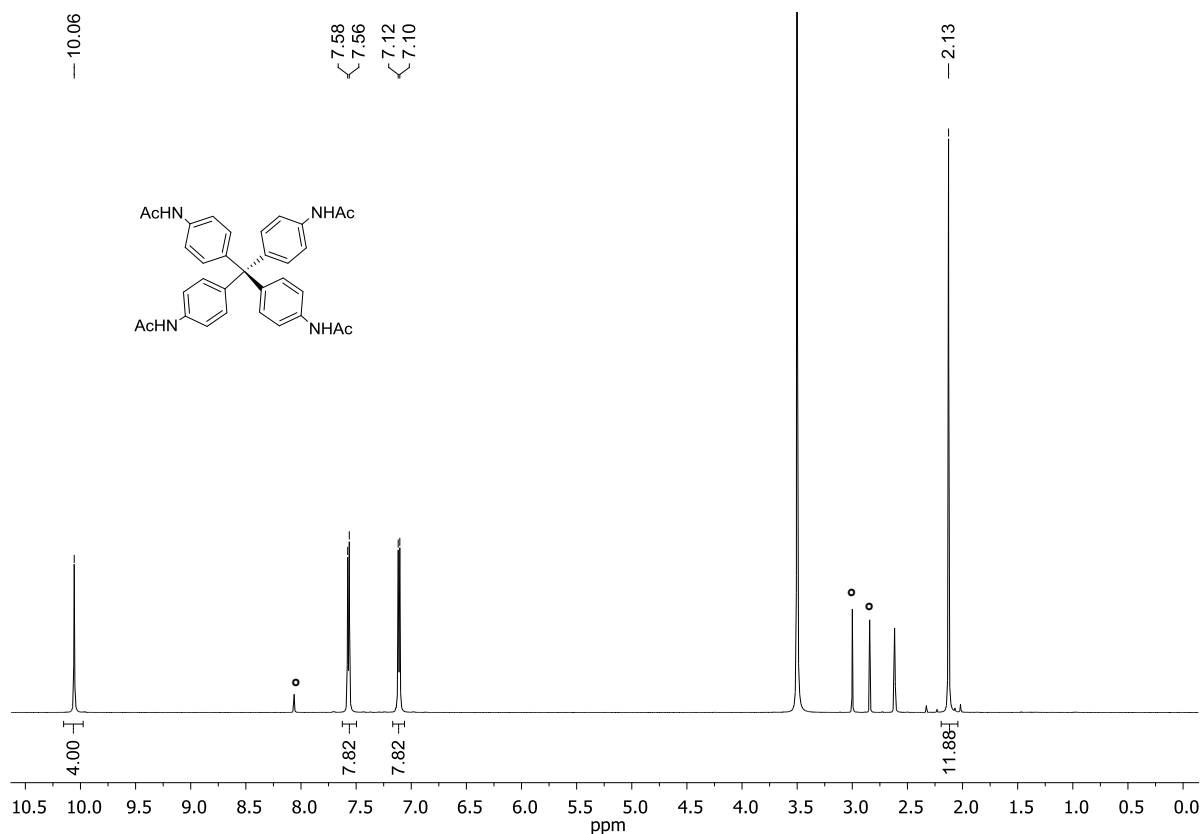


Figure 19: ^1H NMR spectrum of tetraamidophenylmethane **110** in $\text{DMSO-}d_6$ (600 MHz, 25 °C). Residual solvent signal: °: DMF

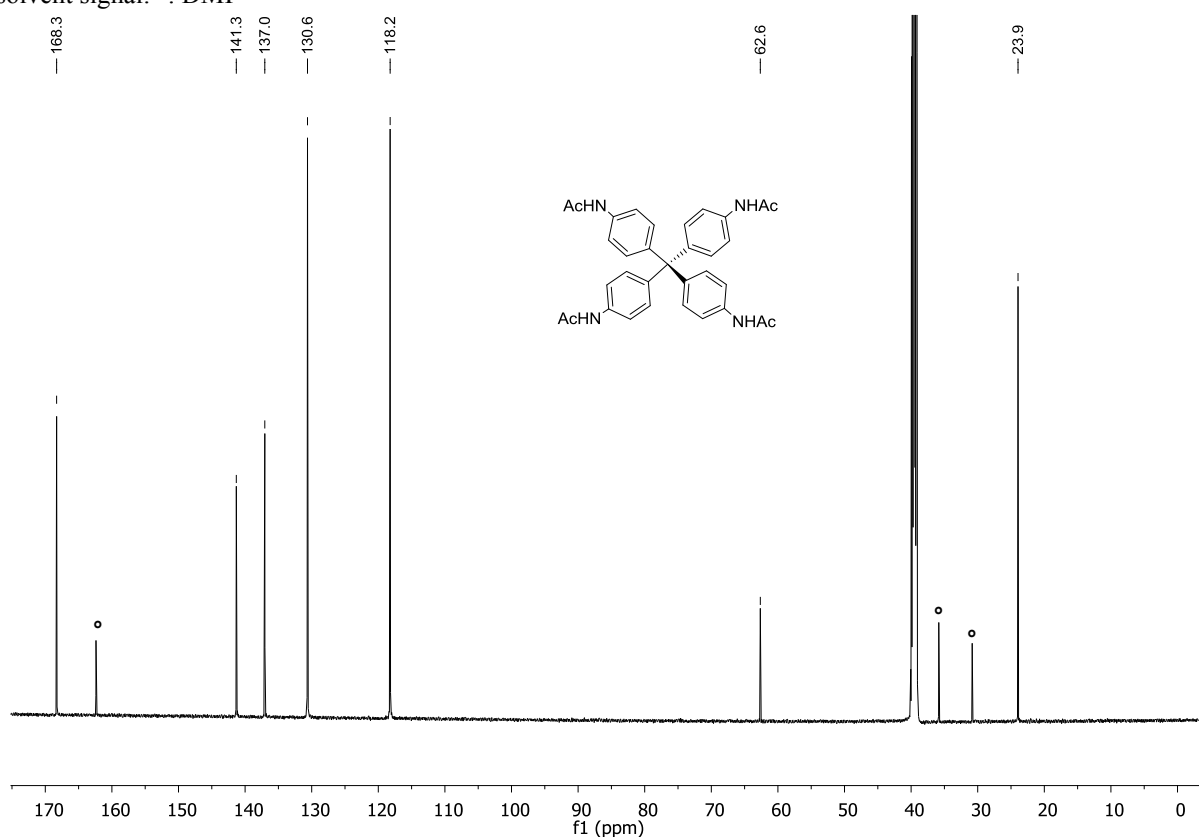


Figure 20: ^{13}C NMR spectrum of tetraamidophenylmethane **110** in $\text{DMSO-}d_6$ (151 MHz, 25 °C). Residual solvent signal: °: DMF

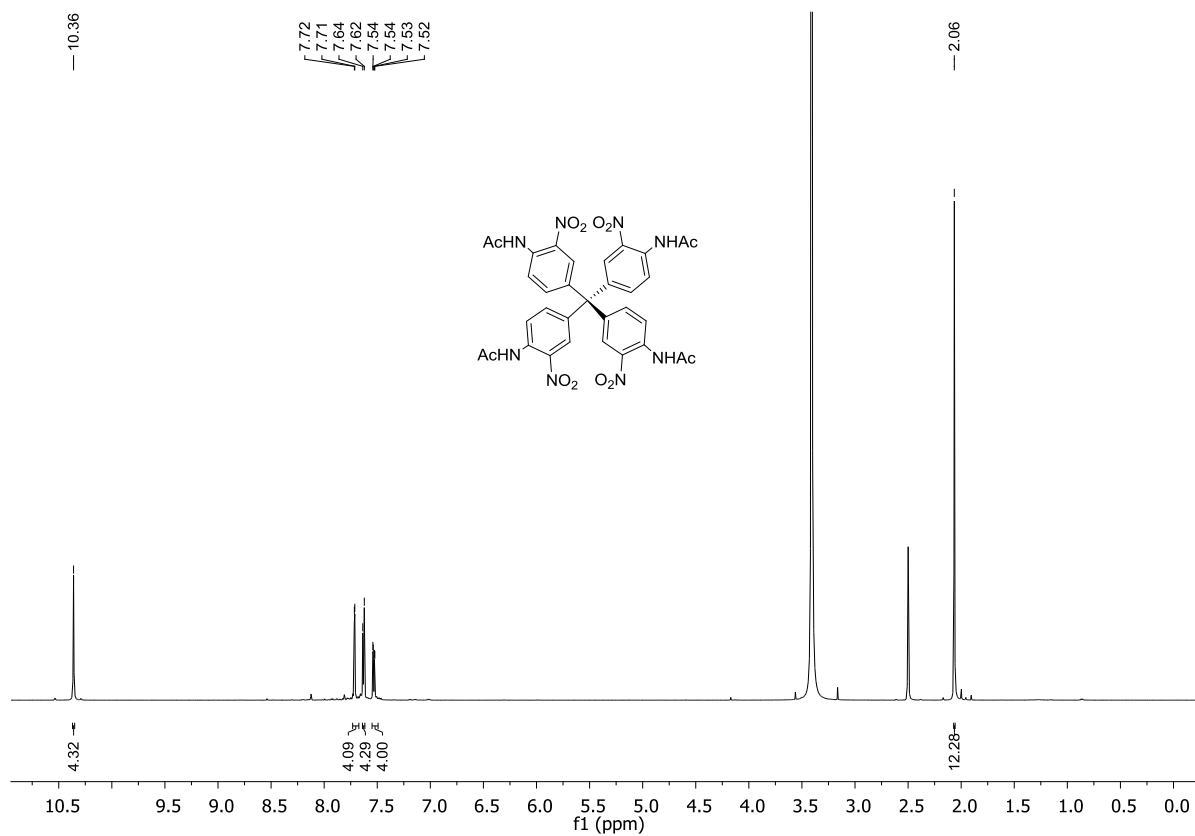


Figure 21: ¹H NMR spectrum of tetraacetamidotetranitrophenylmethane **111** in DMSO-*d*₆ (600 MHz, 25 °C).

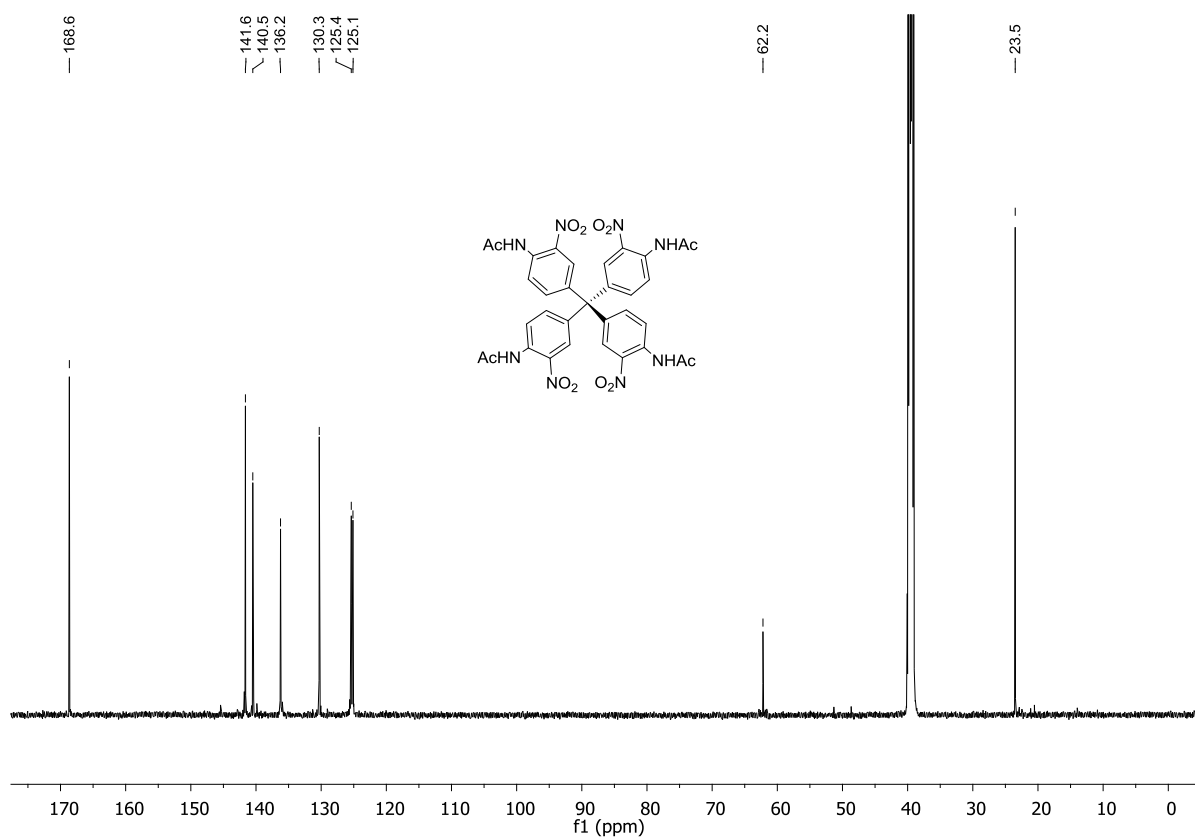


Figure 22: ¹³C NMR spectrum of tetraacetamidotetranitrophenylmethane **111** in DMSO-*d*₆ (151 MHz, 25 °C).

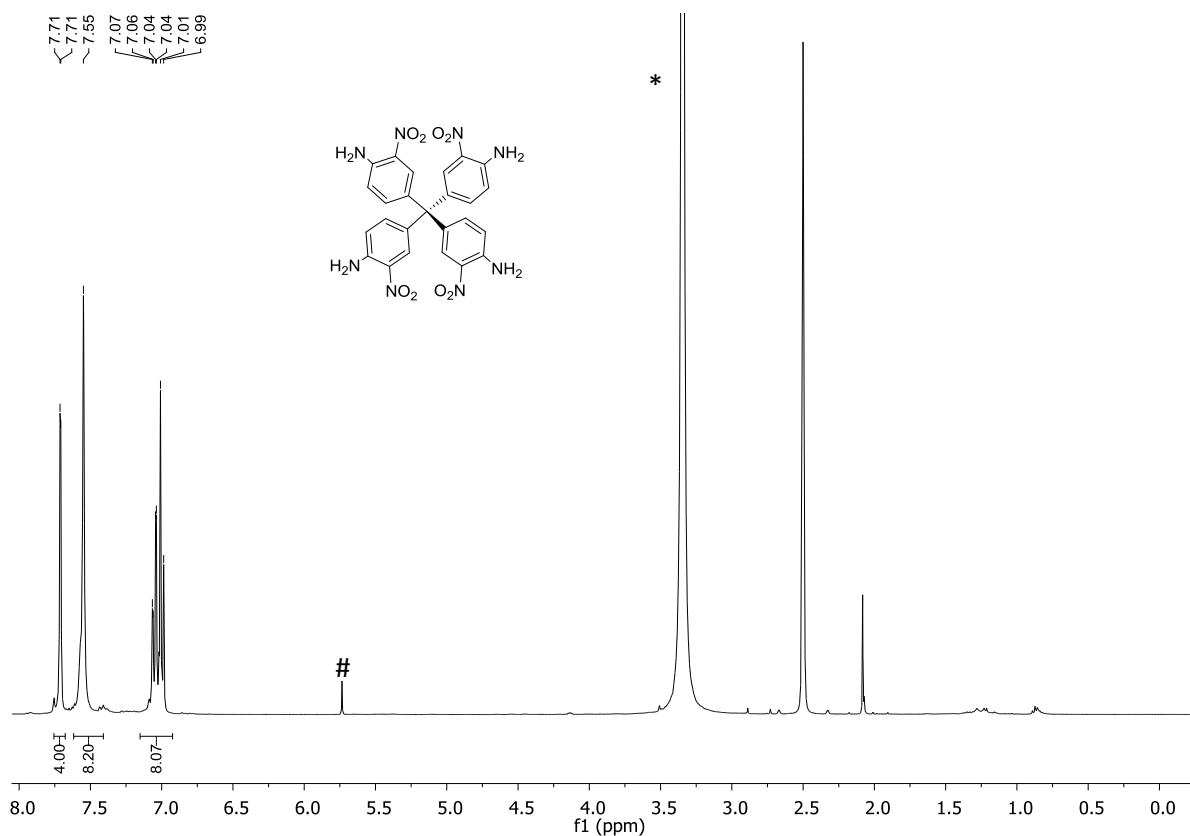


Figure 23: ^1H NMR spectrum of tetraaminotetranitrophenylmethane **106** in $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz, 25 °C). Residual solvent signals: #DCM, * H_2O .

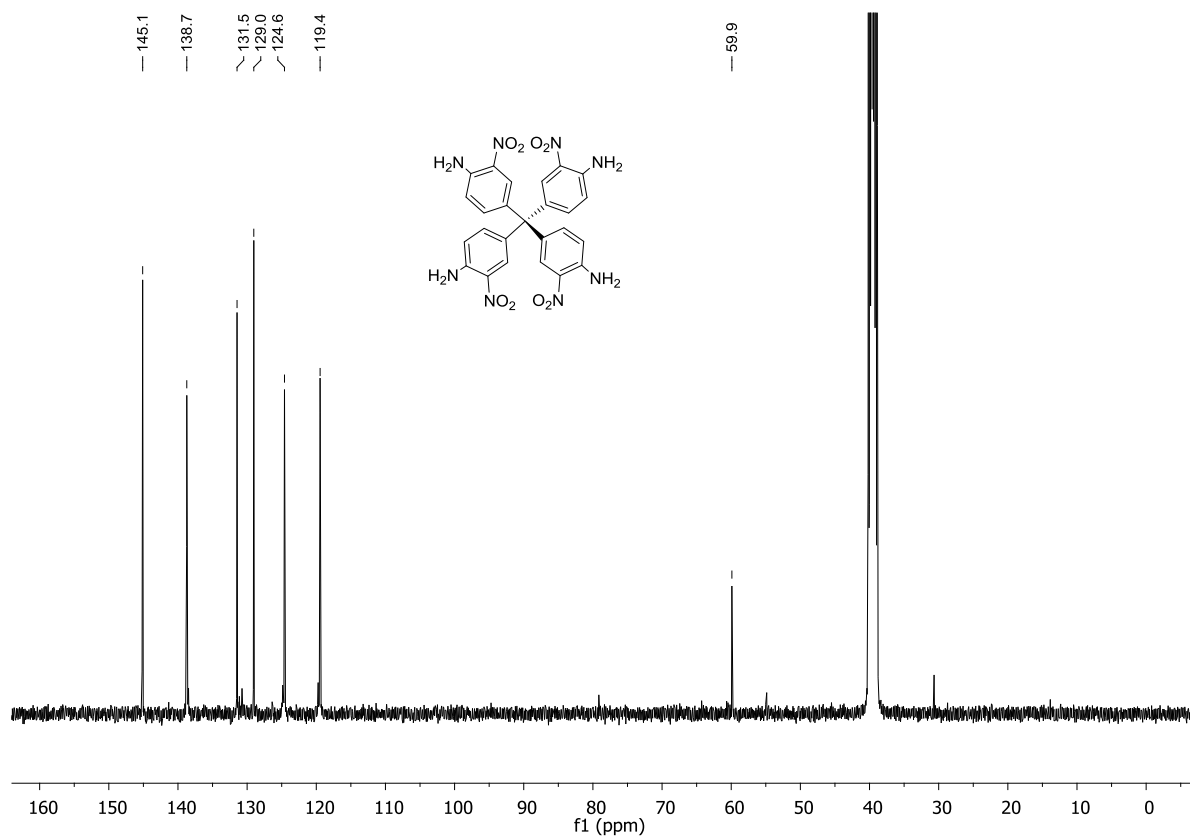


Figure 24: ^{13}C NMR spectrum of tetraaminotetranitrophenylmethane **106** in $\text{DMSO-}d_6$ (101 MHz, 25 °C).

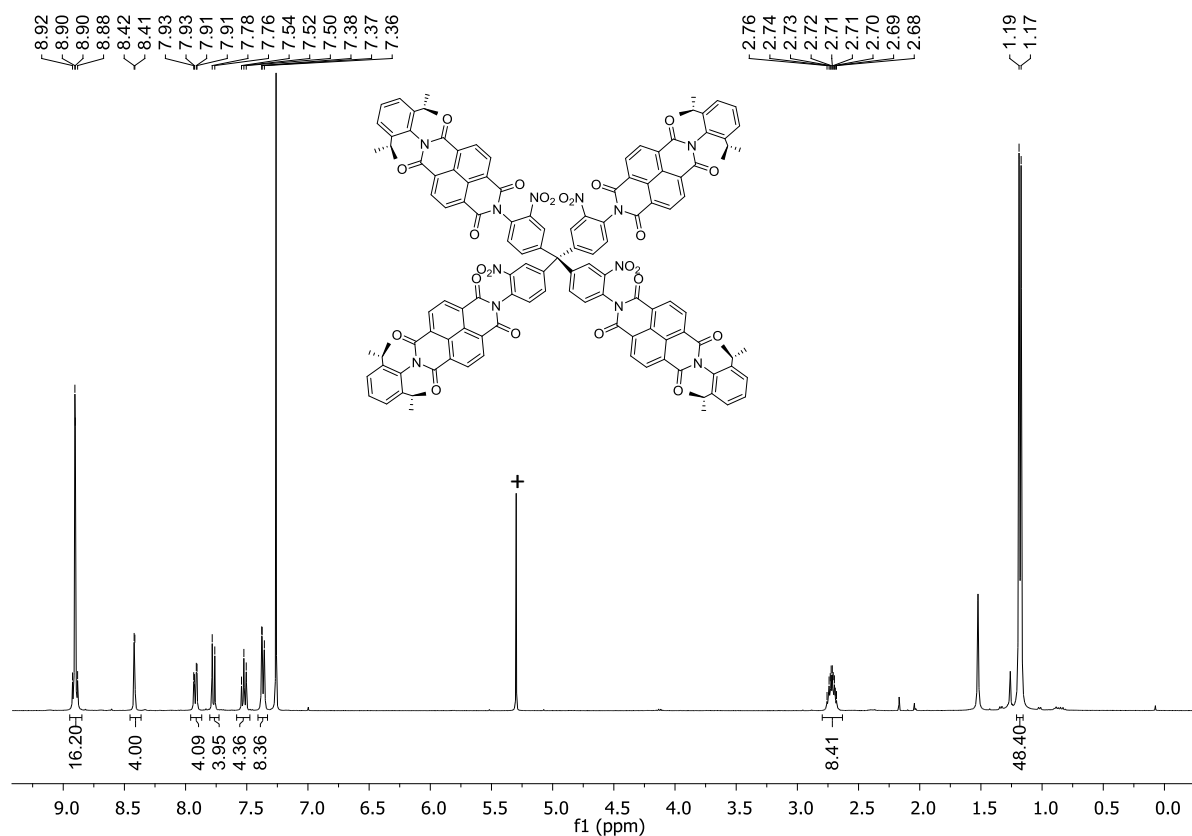


Figure 25: ^1H NMR spectrum of 2,2',2'',2'''-[methanetetrayltetrakis(2-nitrobenzene-4,1-diyl)]tetrakis{7-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetrone} **112a** in CDCl_3 (400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$). Residual solvent signals+: DCM.

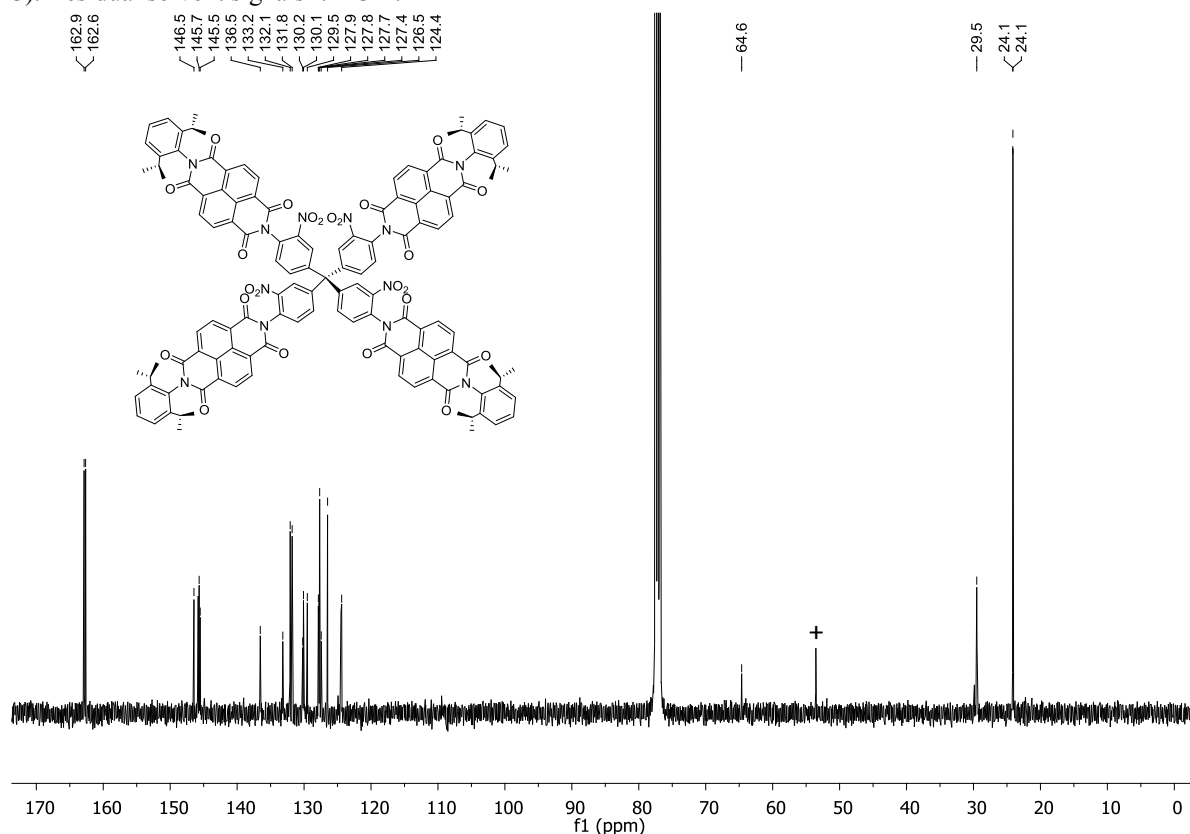


Figure 26: ^{13}C NMR spectrum of 2,2',2'',2'''-[methanetetrayltetrakis(2-nitrobenzene-4,1-diyl)]tetrakis{7-[2,6-di(propan-2-yl)phenyl]benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetrone} **112a** in $\text{DMSO}-d_6$ (151 MHz, 25 $^\circ\text{C}$). Residual solvent signals+: DCM.

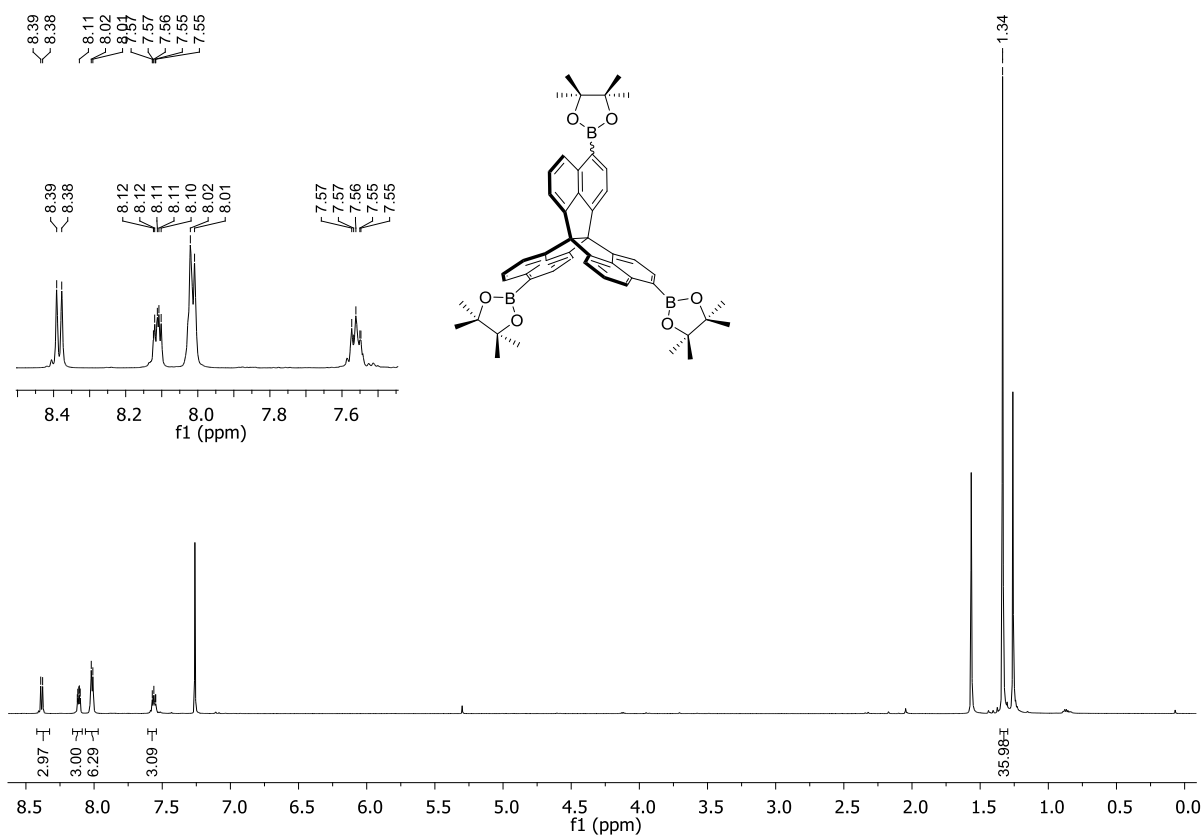


Figure 27: ¹H NMR spectrum of 3,10,15-/3,10,16-tri(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolanetrinaphtho[3.3.3]propellane **124** (mixture of isomers) in CDCl₃ (600 MHz).

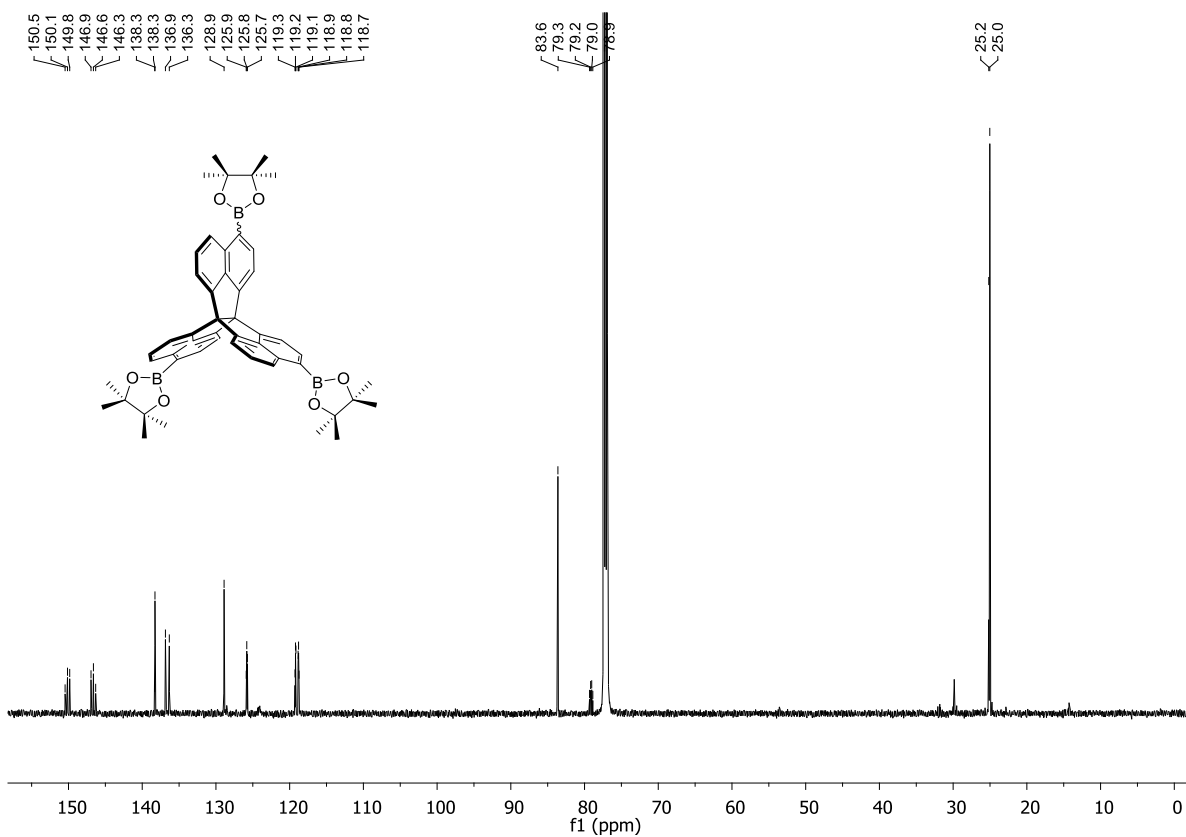
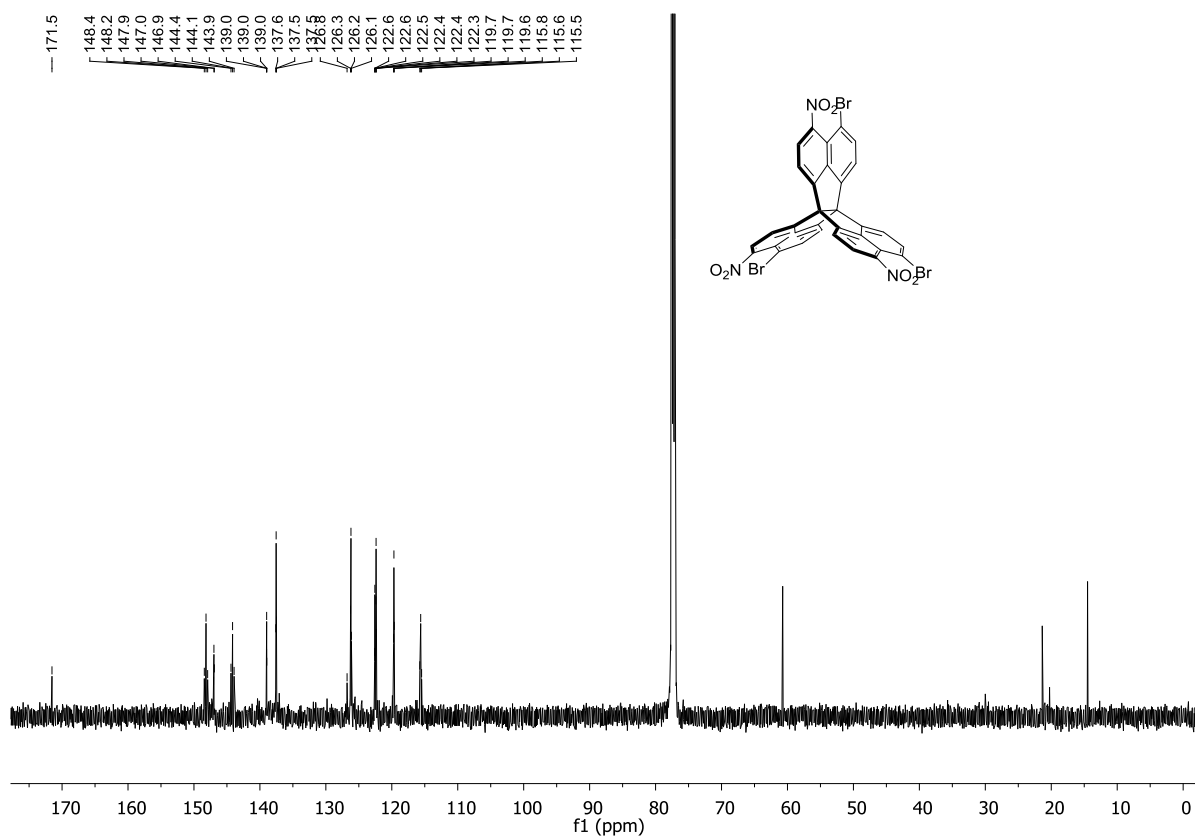
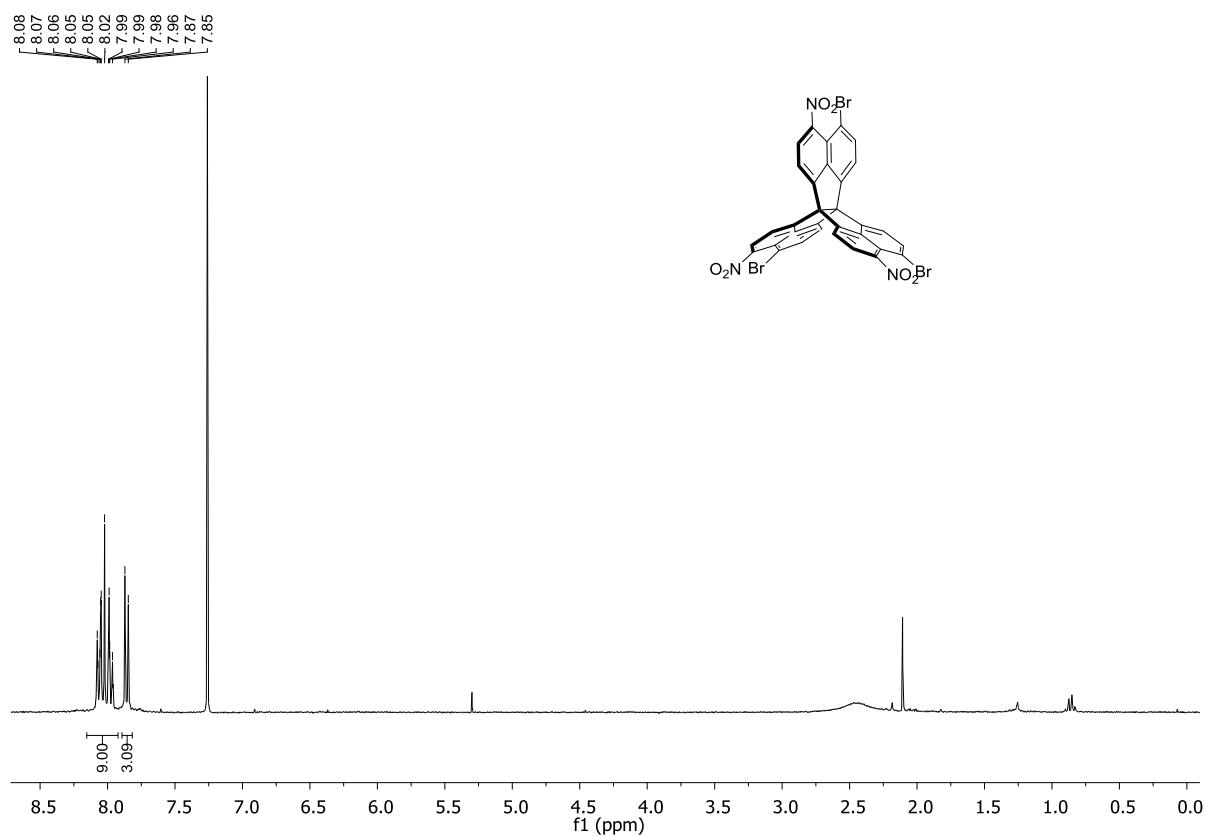


Figure 28: ¹³C NMR spectrum of 3,10,15-/3,10,16-tri(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolanetrinaphtho[3.3.3]propellane **124** (mixture of isomers) in CDCl₃ (151 MHz).



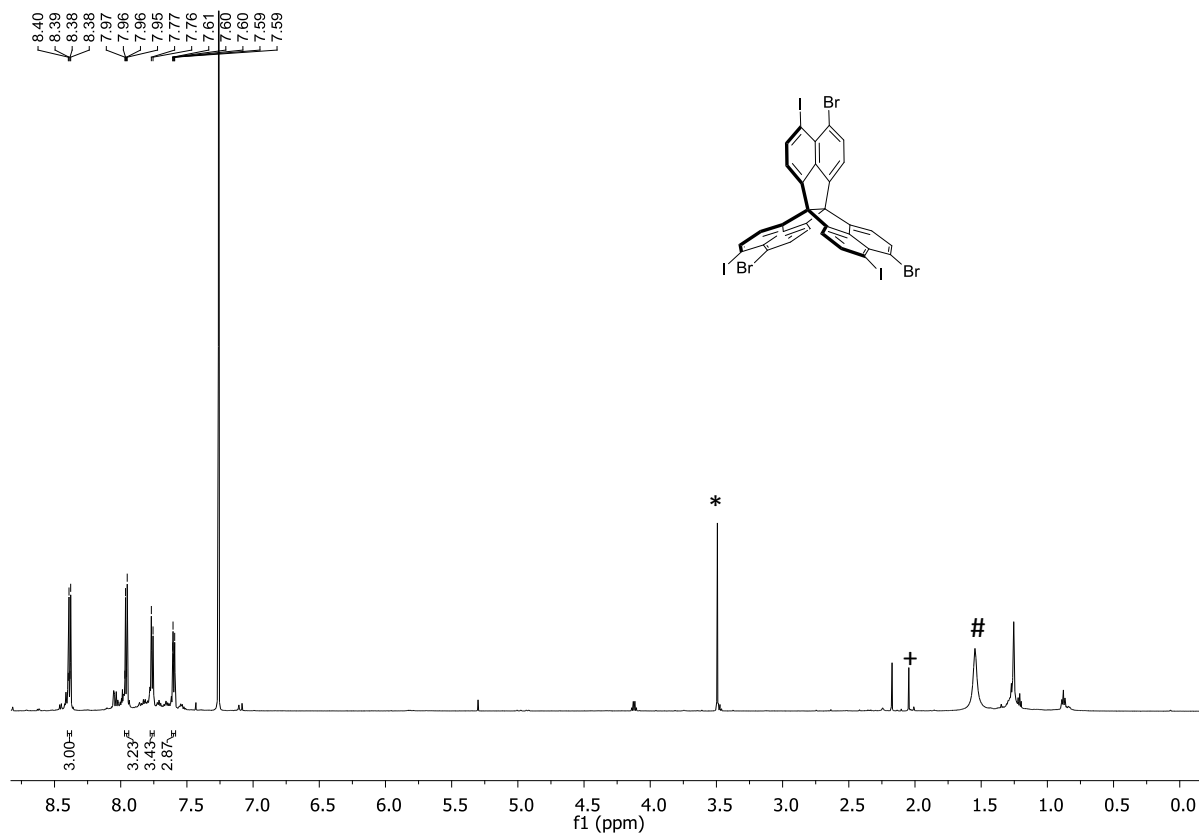


Figure 31: ^1H NMR spectrum of 3,10,15-/3,10,16-tribromo-4,9,15-/4,9,16-triiodotrinalphtho[3.3.3]propellane (**127**) in CDCl_3 (600 MHz). Residual solvent signals: *MeOH, +acetone, # H_2O

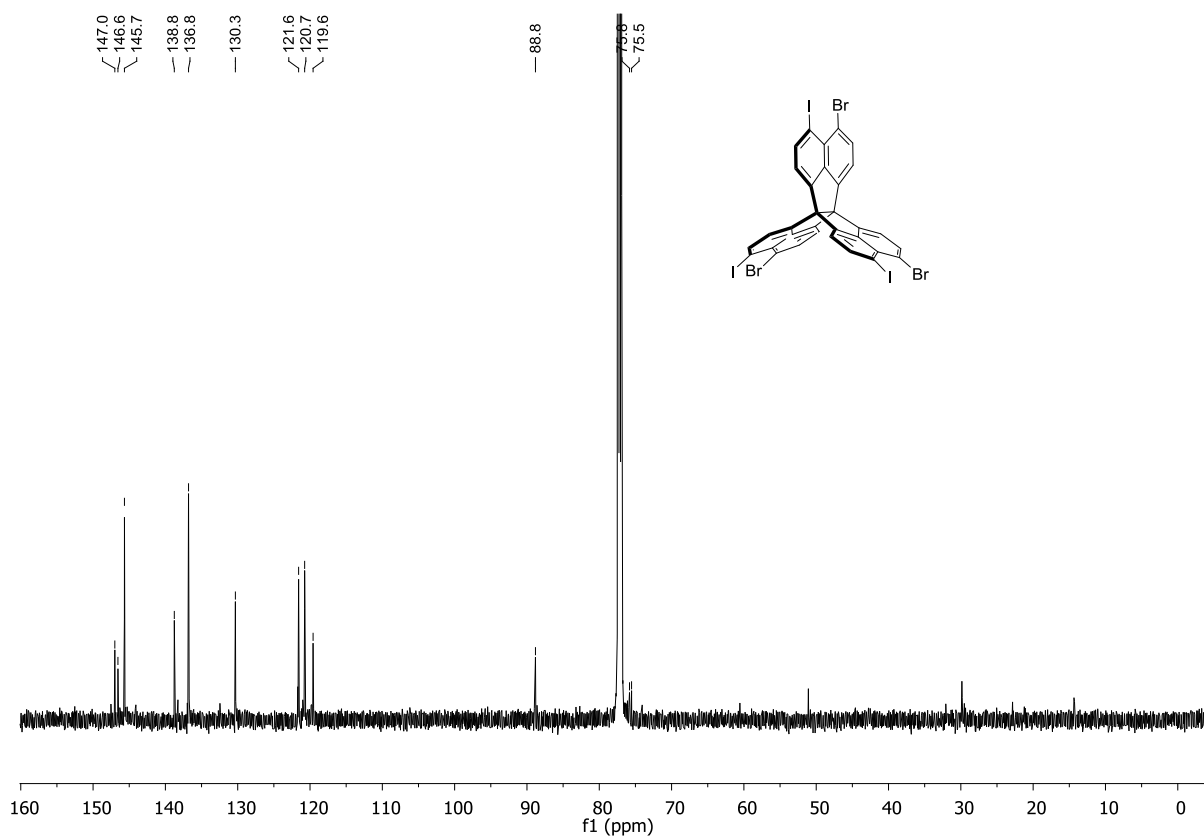


Figure 32: ^{13}C NMR spectrum of 3,10,15-/3,10,16-tribromo-4,9,15-/4,9,16-triiodotrinalphtho[3.3.3]propellane (**127**) in CDCl_3 (150 MHz).

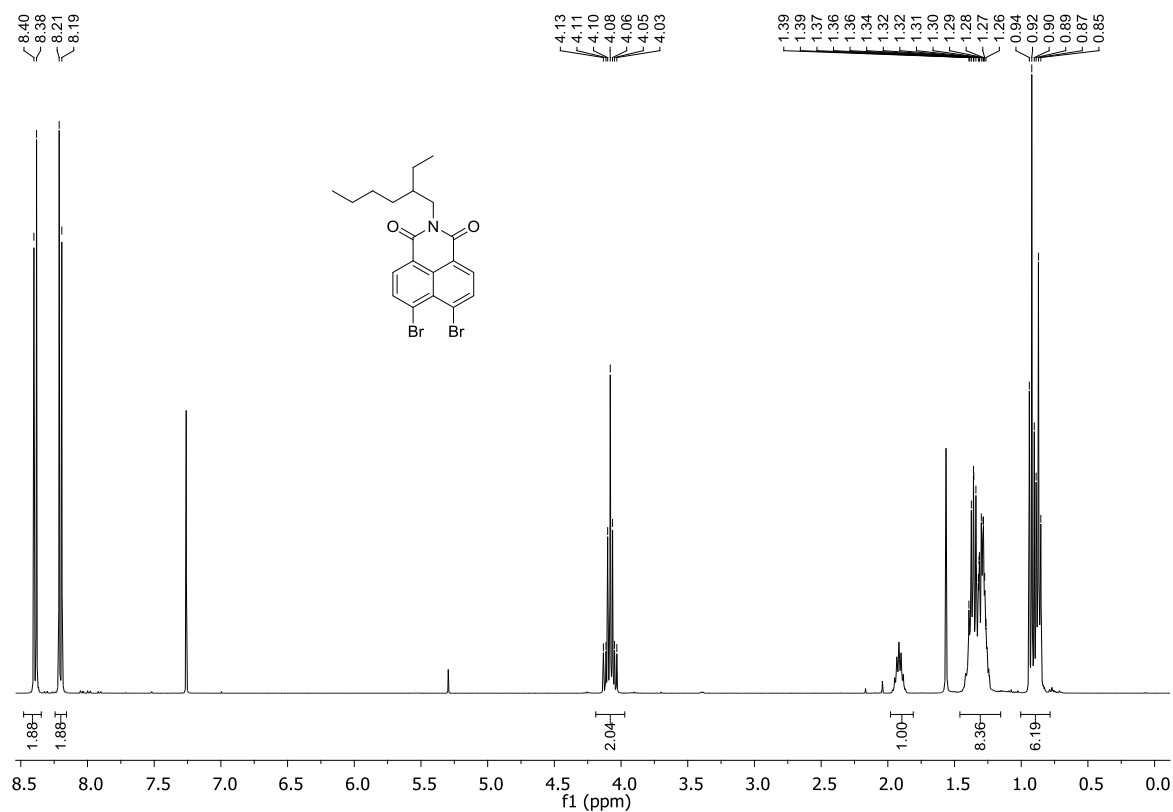


Figure 33: ^1H NMR spectrum of 6,7-dibromo-2-(2-ethylhexyl)-1H-benzoisoquinoline-1,3(2H)-dione **130c** in CDCl_3 (400 MHz).

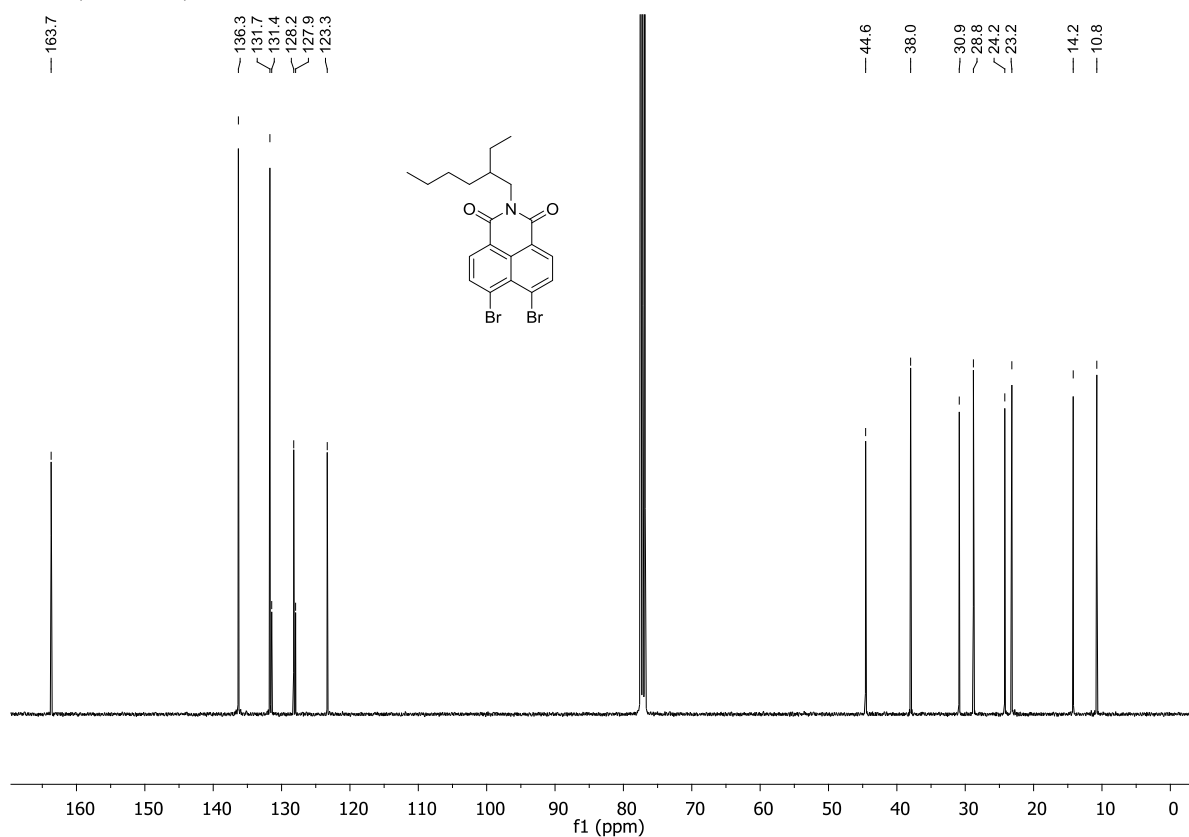
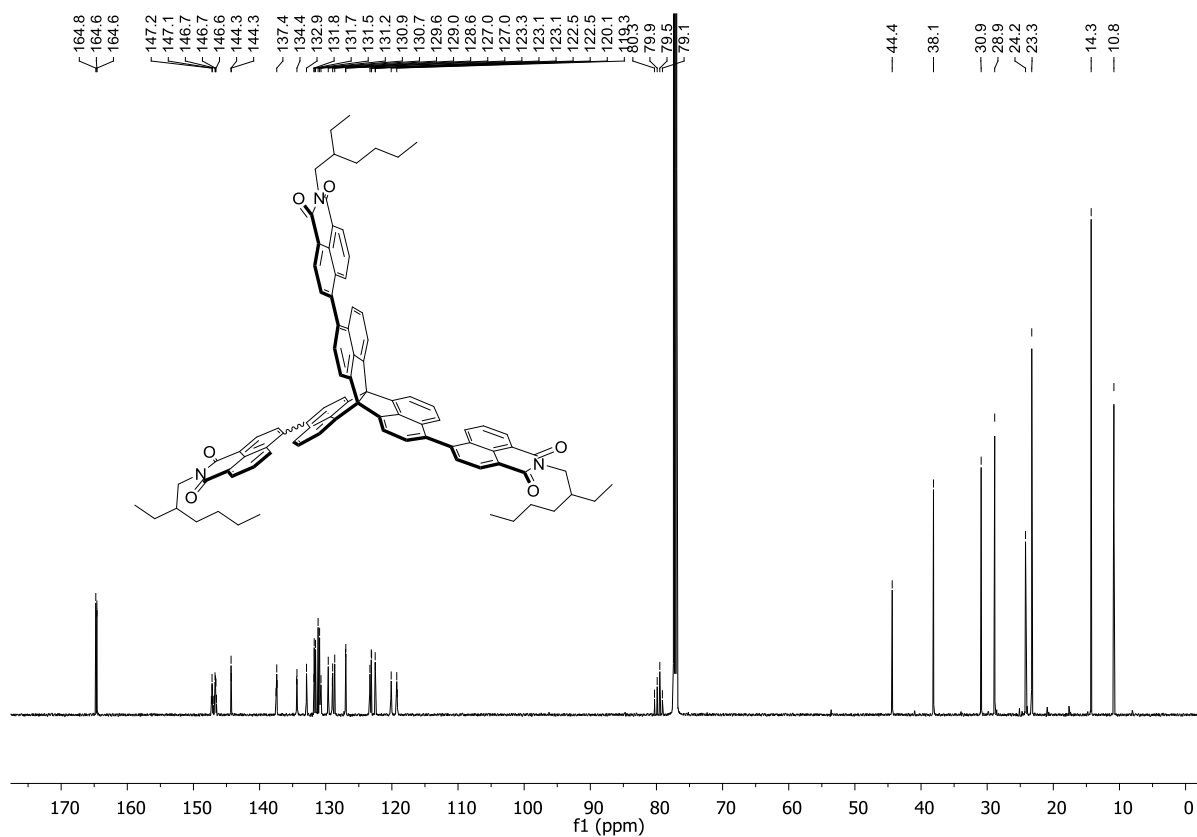
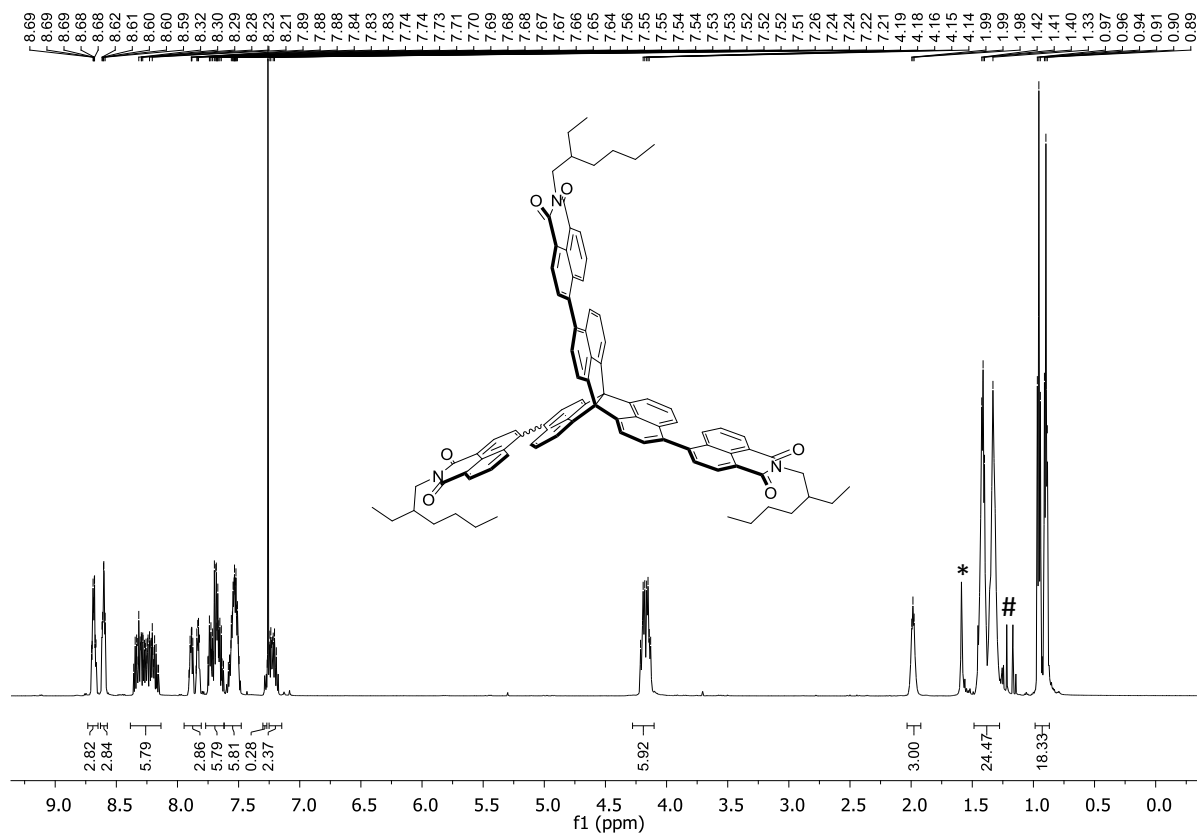
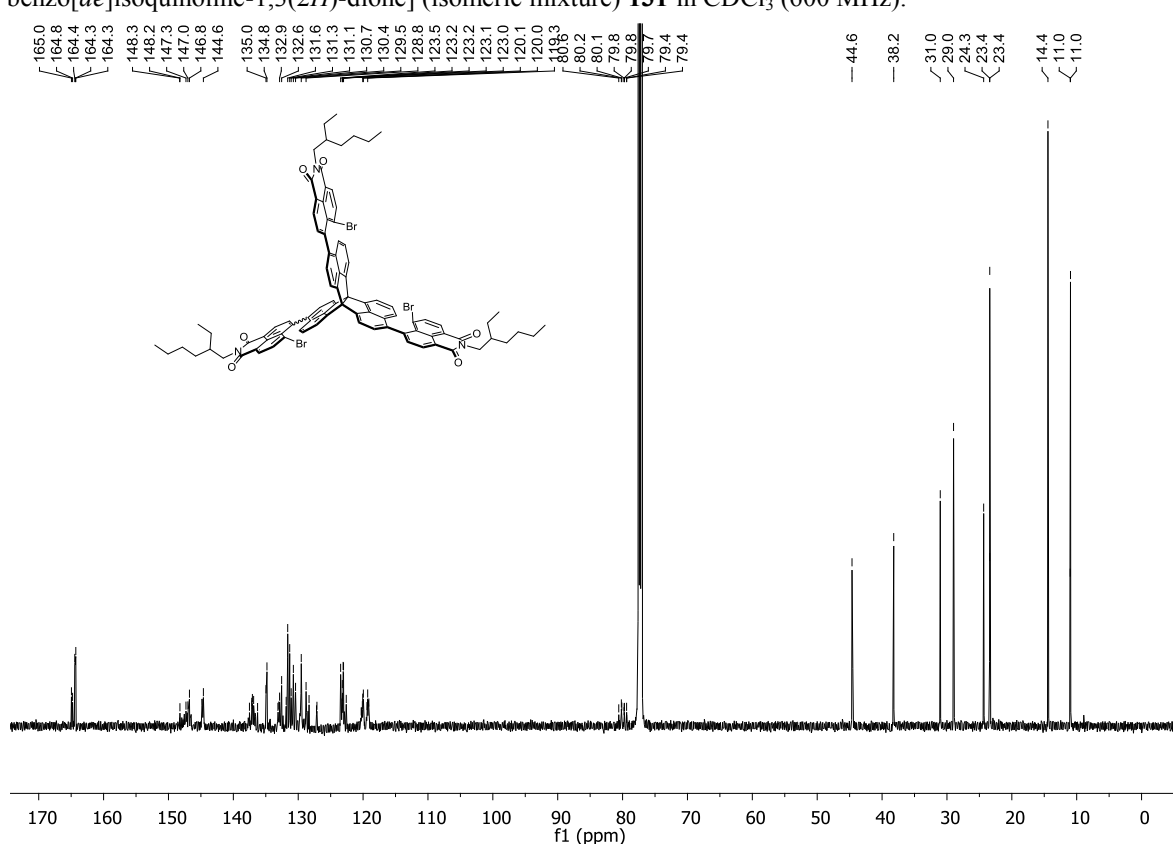
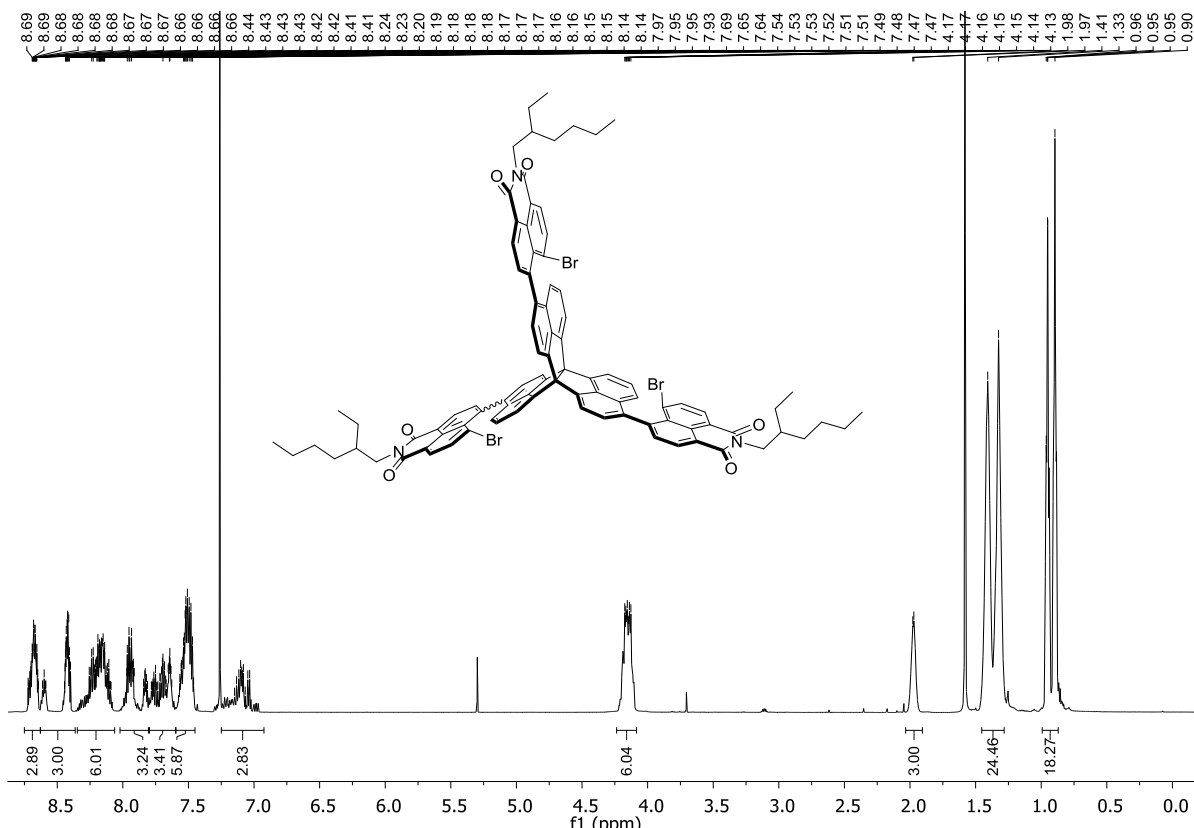


Figure 34: ^{13}C NMR spectrum of 6,7-dibromo-2-(2-ethylhexyl)-1H-benzoisoquinoline-1,3(2H)-dione **130c** in CDCl_3 (100 MHz).





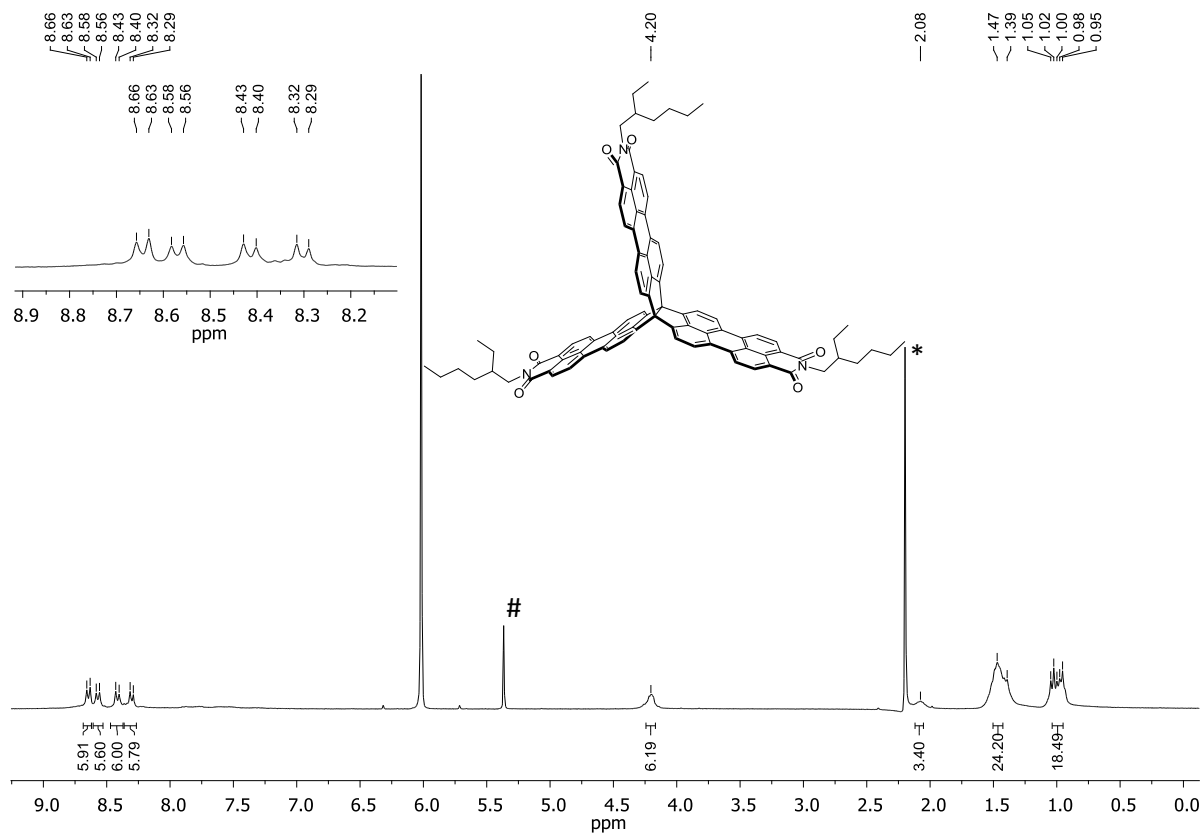


Figure 39: ¹H NMR spectrum of *N*-ethylhexyl-tris(acenaphthennaphthalimid) **78** in $C_2D_2Cl_4$ (500 MHz, 130°C).

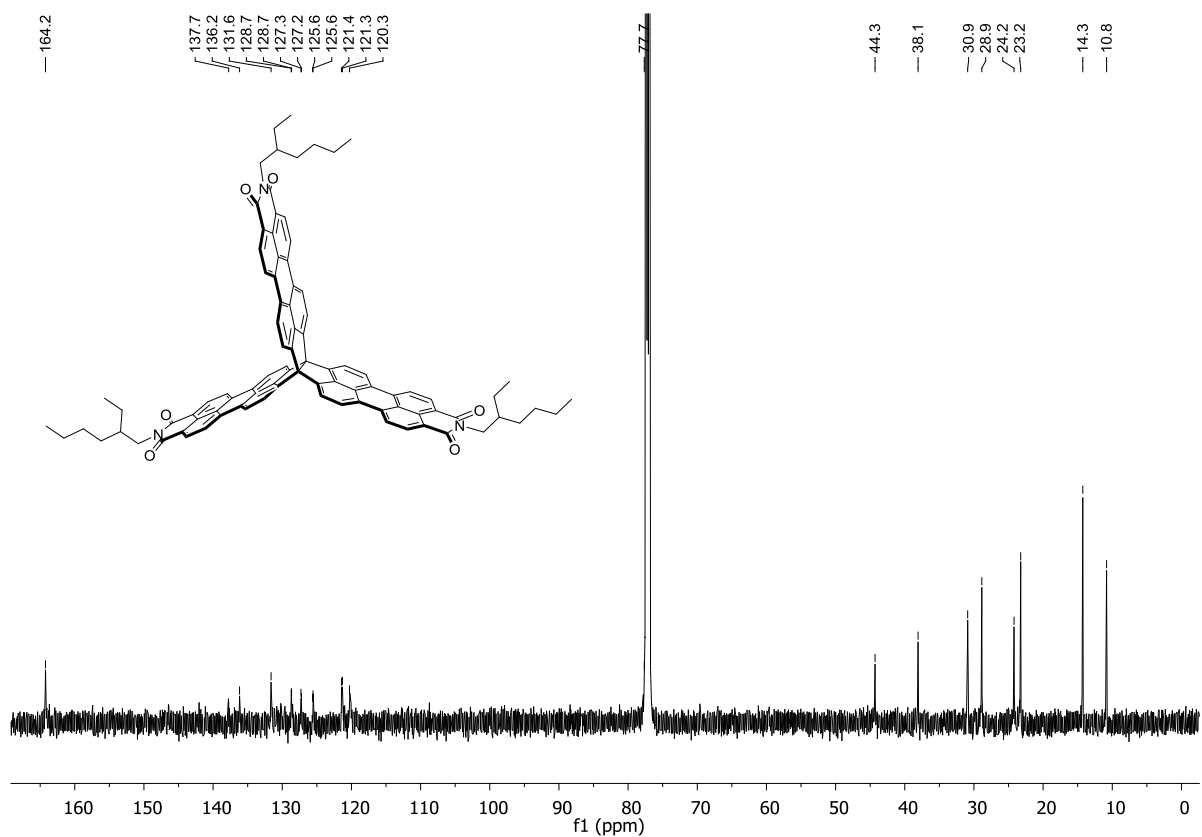


Figure 40: ¹³C NMR spectrum of *N*-ethylhexyl-tris(acenaphthennaphthalimid) **78** in $C_2D_2Cl_4$ (250 MHz, 70°C).

7.2 Mass spectra

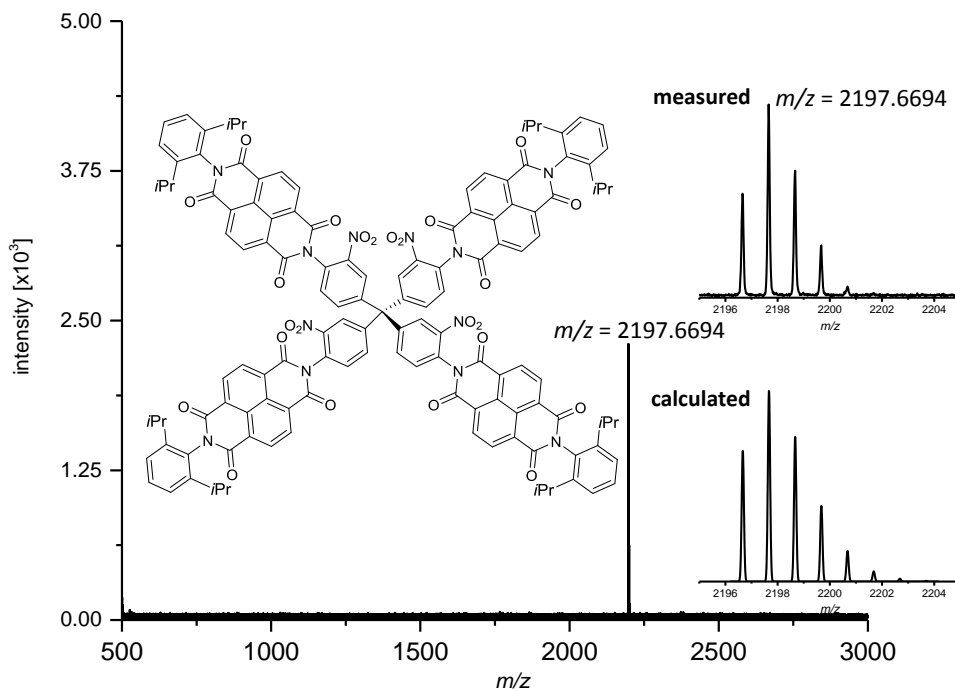


Figure 41: Mass spectrum (HR-MALDI) of 112a.

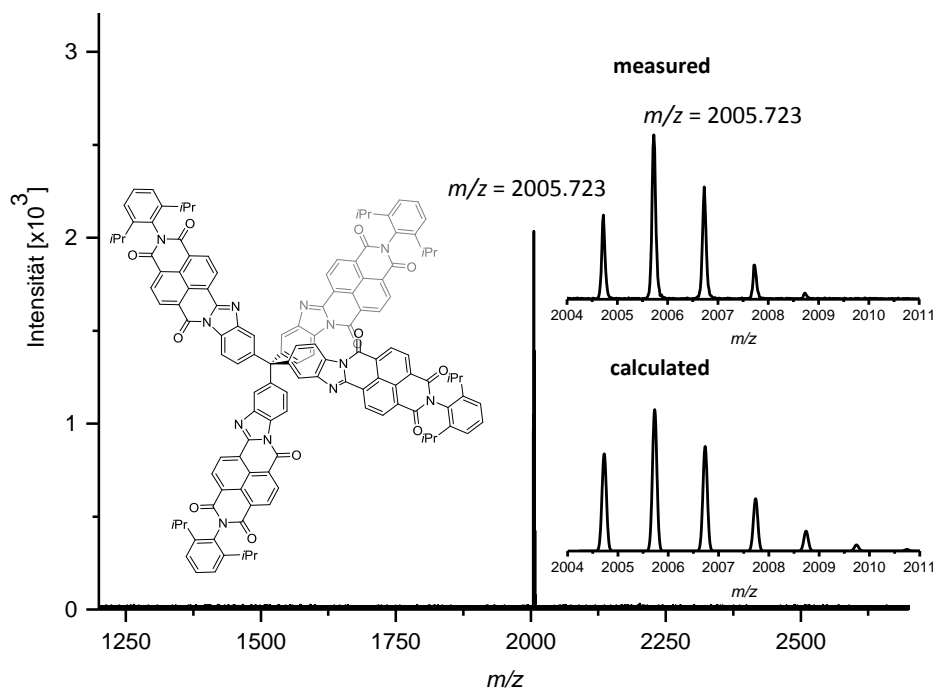


Figure 42: Mass spectrum (HR-MALDI) of 77a.

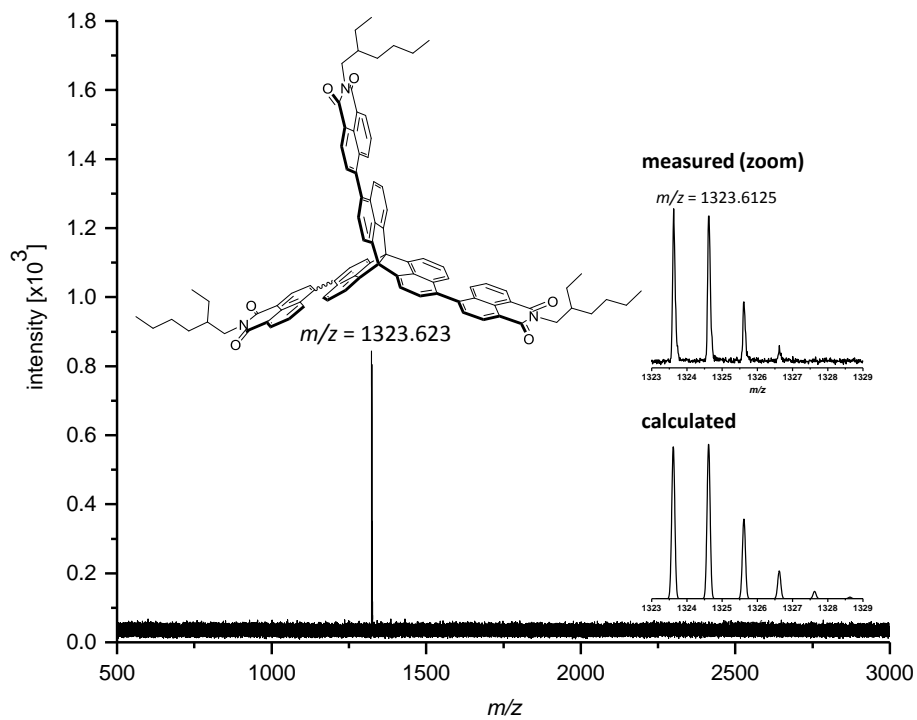


Figure 43: Mass spectrum (HR-MALDI) of 126.

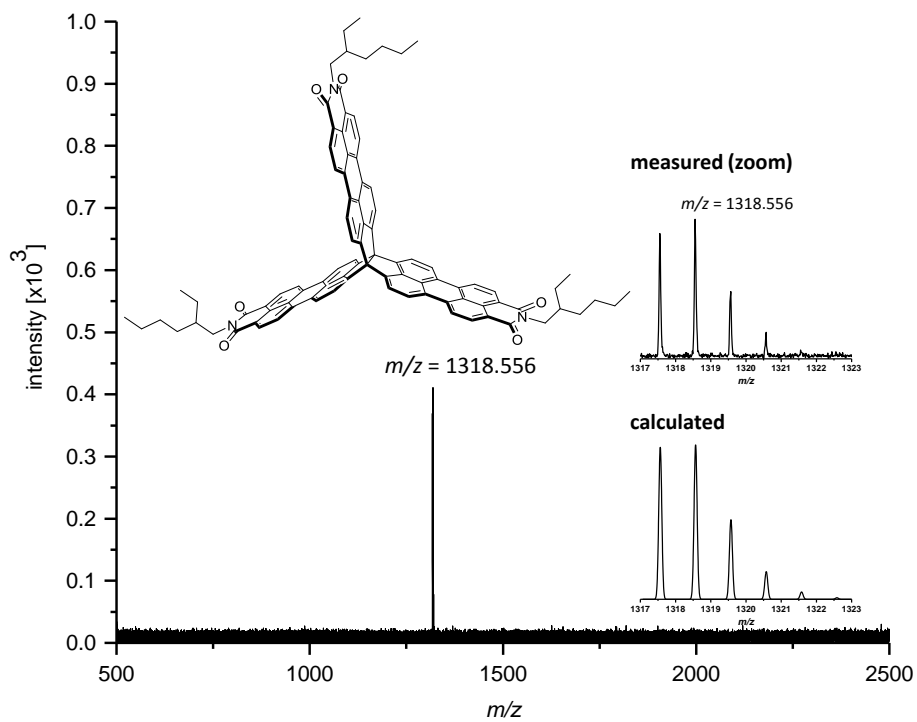


Figure 44: Mass spectrum (HR-MALDI) of 78.

7.3 HPLC chromatograms

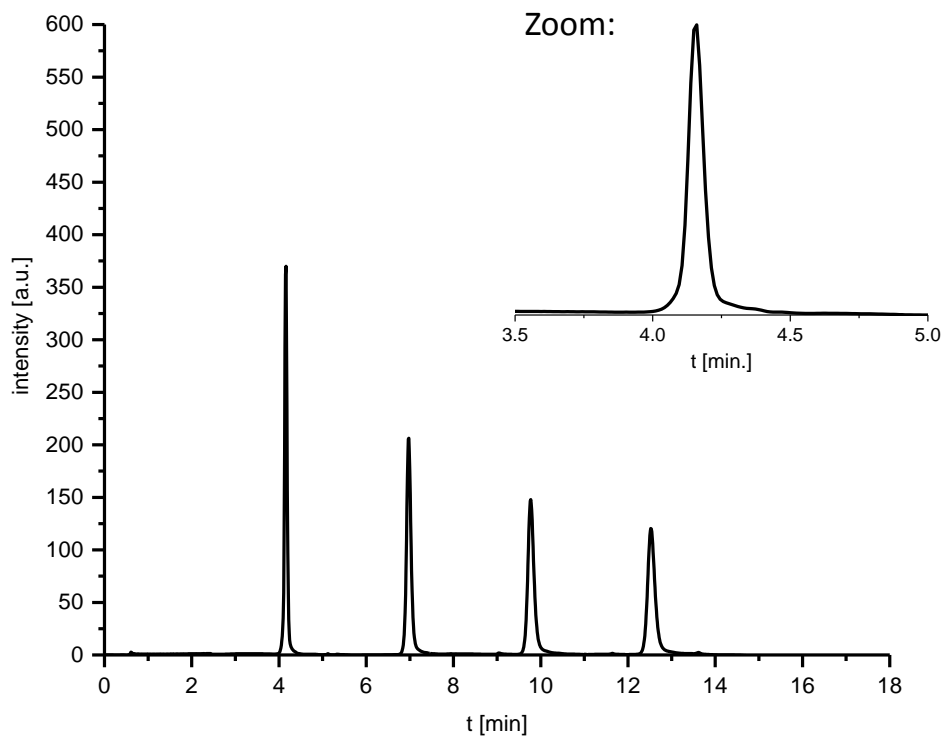


Figure 45: rHPLC chromatogramm of compound **112a**, normal phase, CHCl_3 , flow rate: 20 mL/min.

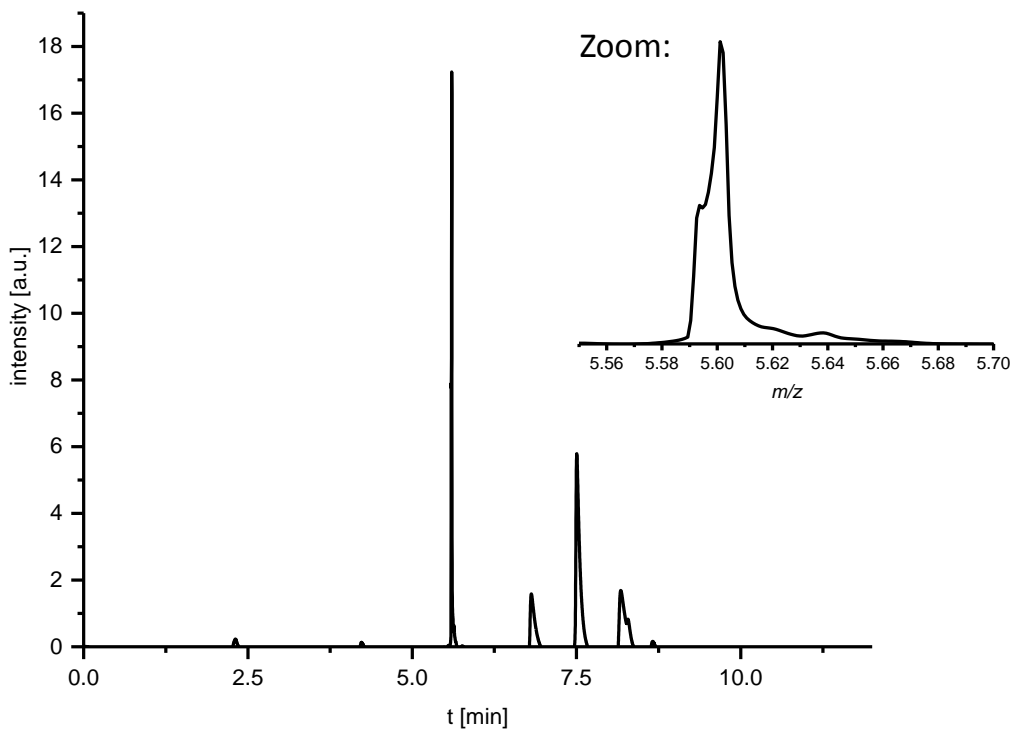


Figure 46: rHPLC chromatogramm of compound **77a**, normal phase, DCM , flow rate: 20 mL/min.

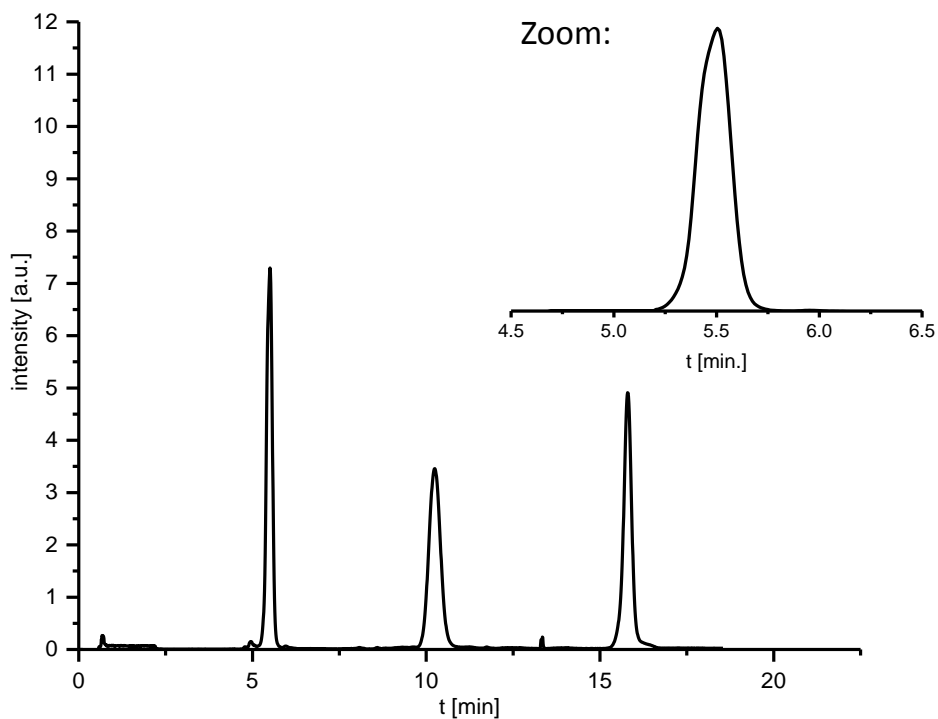


Figure 47: rHPLC chromatogramm of compound **126**, normal phase, CHCl_3 /hexane 1:2 (v/v), flow rate: 20 mL/min.

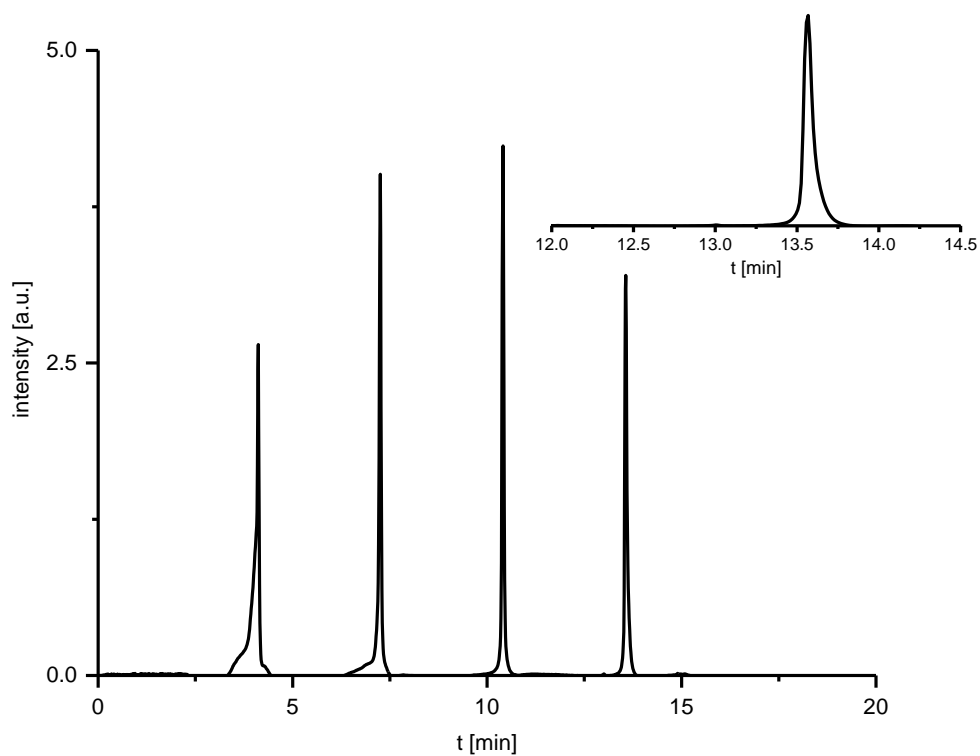


Figure 48: rHPLC chromatogramm of compound **78**, normal phase, CHCl_3 /hexane 1:1 (v/v), flow rate: 20 mL/min.

7.4 Cyclovoltammetry

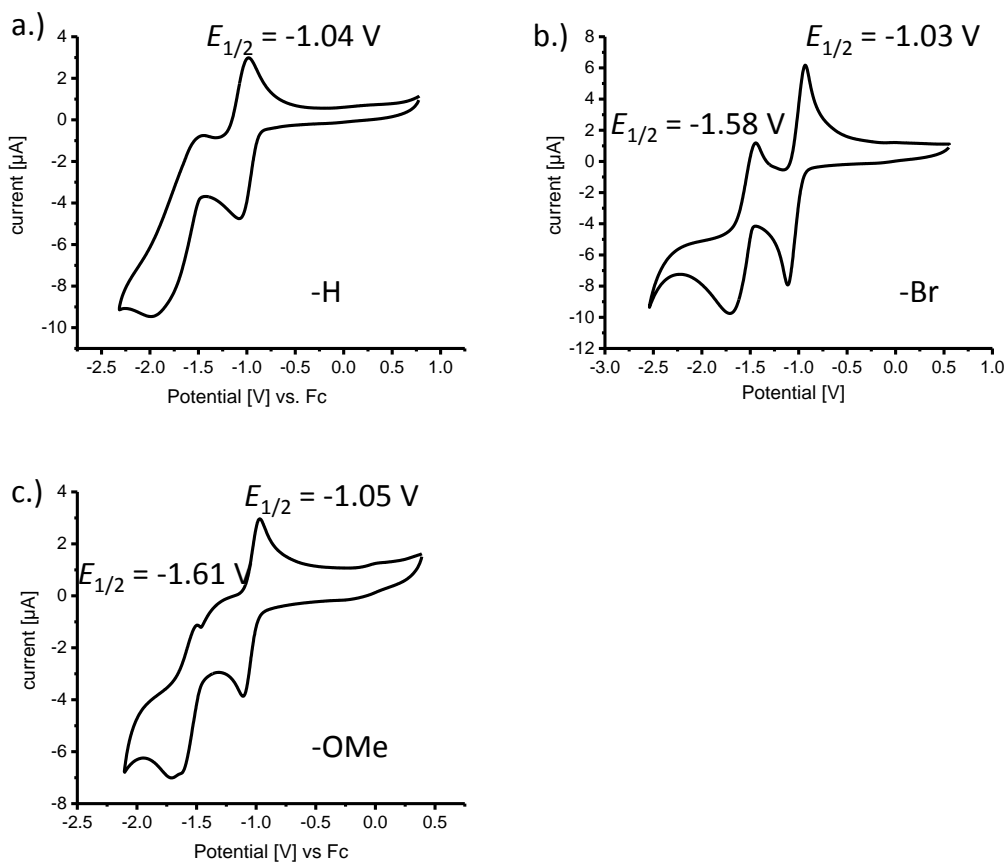


Figure 49: Cyclic voltammogram for a.) C_{3v}-121a, b.) C_{3v}-122a, c.) C_{3v}-123a in DCM/0.1 M [nBu₄N⁺][OCl₄⁻] at 0.2 V s⁻¹, the horizontal scale refers to an Ag/Ag⁺ electrode.

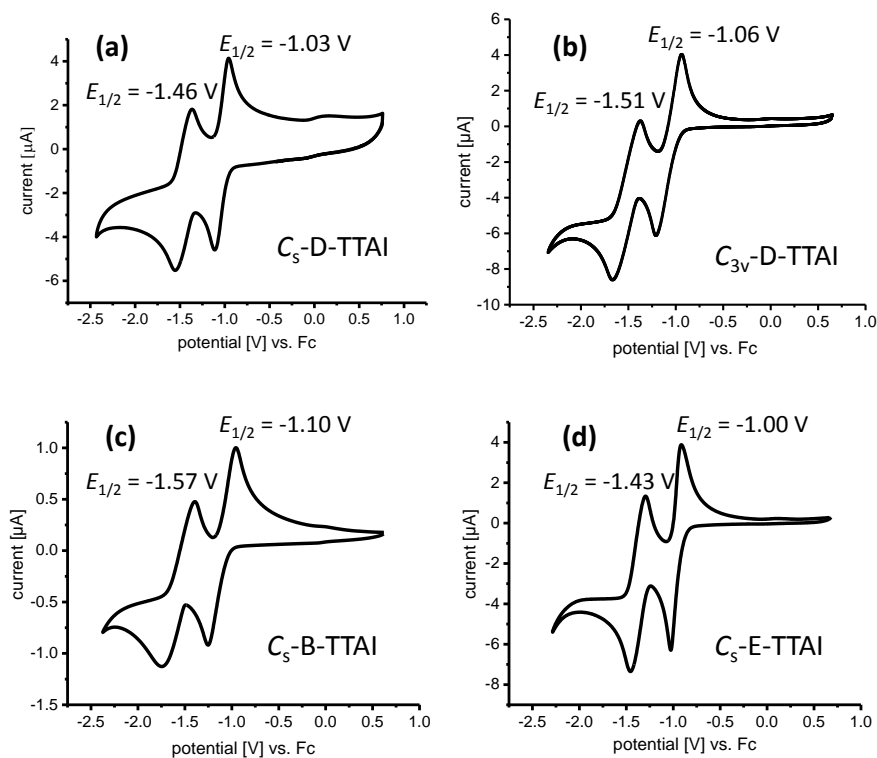


Figure 50: Cyclic voltammogram for a) C₅-73a; b) C_{3v}-73b; c) C₅-73b; d) C₅-73c in DCM/0.1 M [nBu₄N⁺][OCl₄⁻] at 0.1 V s⁻¹, the horizontal scale refers to an Ag/Ag⁺ electrode.

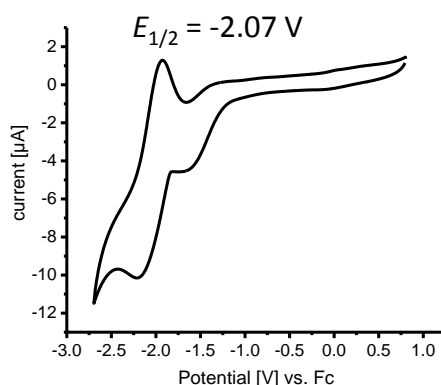


Figure 51: Cyclic voltammogram for **126** in DCM/0.1 M [nBu₄N⁺][OCl₄⁻] at 0.1 V s⁻¹, the horizontal scale refers to an Ag/Ag⁺electrode.

7.5 Crystal structure data

7.5.1 2,2'-[(1S)-5,12-dinitropentacyclo[6.6.6.02,7.09,14.015,20]icosa-2,4,6,9,11,13,15,17,19-nonaene-4,11-diyl]bis(7-2,6-Diisopropylphenylbenzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetrone) (C₂-105c)

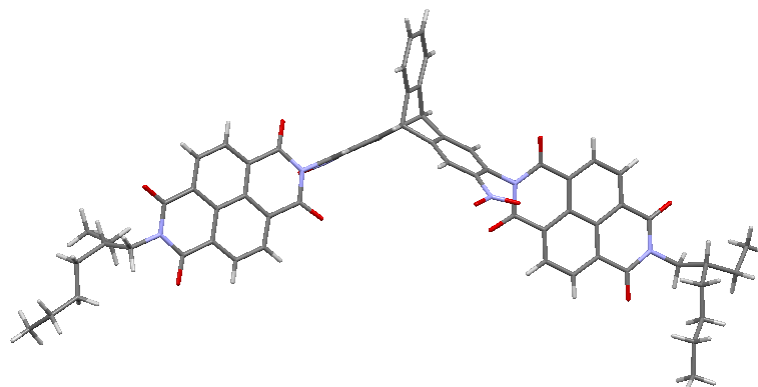


Table 1: Crystal data and structure refinement for C₂-105c. Instrument: STOE Stadivari.

Identification code	elm9sq	
Empirical formula	C ₆₄ H ₅₂ N ₆ O ₁₂	
Formula weight	1097.11	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 14.9018(17) Å	α = 102.373(8) deg.
	b = 15.2314(17) Å	β = 98.517(8) deg.
	c = 16.8795(15) Å	γ = 115.396(8) deg.
Volume	3253.2(6) Å ³	
Density (calculated)	1.12 g/cm ³	

Absorption coefficient	0.64 mm ⁻¹
Crystal shape	plate
Crystal size	0.090 x 0.060 x 0.050 mm ³
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	2.8 to 46.1 deg.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	20073
Independent reflections	5505 (R(int) = 0.1812)
Observed reflections	2716 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	2.63 and 0.41
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	5505 / 1099 / 739
Goodness-of-fit on F ²	1.51
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.112, wR2 = 0.277
Largest diff. peak and hole	0.55 and -0.32 eÅ ⁻³

7.5.2 2,2',2''-(5,11,18-trinitrotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl] -naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-72a)

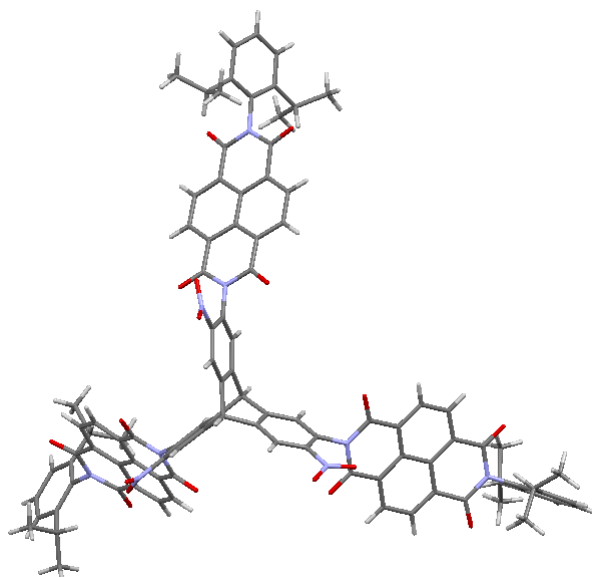


Table 2: Crystal data and structure refinement for C_{3v}-72a. Instrument: Bruker APEX-II Quazar area detector.

Identification code	elm2sq	
Empirical formula	C ₁₀₄ H ₈₀ N ₁₂ O ₁₈	
Formula weight	1785.80	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	trigonal	
Space group	P $\bar{3}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 28.583(2) Å	α = 90 deg.
	b = 28.583(2) Å	β = 90 deg.
	c = 8.3543(7) Å	γ = 120 deg.
Volume	5910.8(10) Å ³	
Density (calculated)	1.00 g/cm ³	

Absorption coefficient	0.07 mm ⁻¹
Crystal shape	needle
Crystal size	0.170 x 0.100 x 0.090 mm ³
Crystal colour	orange
Theta range for data collection	0.8 to 20.8 deg.
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -28 ≤ k ≤ 28, -8 ≤ l ≤ 8
Reflections collected	34387
Independent reflections	4140 (R(int) = 0.0896)
Observed reflections	2834 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.84
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	4140 / 378 / 404
Goodness-of-fit on F ²	1.08
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.083, wR2 = 0.216
Largest diff. peak and hole	0.30 and -0.24 eÅ ⁻³

7.5.3 2,2',2''-tritycene-4,11,17-triyltris{7-[N-(2,6-diisopropylphenyl)-benzo[lmn]-naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylic bisimide]} (C_{3v}-121a)

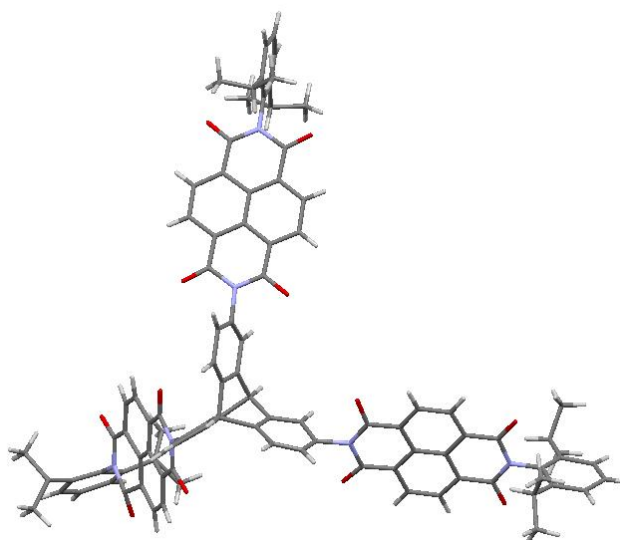


Table 3: Crystal data and structure refinement for **C_{3v}-121a**. Instrument: Agilent Supernova E Einkristalldiffraktometer.

Identification code	ma_em1
Empirical formula	C ₉₈ H ₇₄ N ₆ O ₁₂
Formula weight	1527.7000
Temperature	120 K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	monoklin
Space group	P2(1)/c
Z	4
Volume	10908 Å ³
Density (calculated)	0.929 g/cm ³
Absorption coefficient	0.50 mm ⁻¹
Crystal shape	needle
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm ³
Crystal colour	orange

Resolution limit	0.814 Å
Index ranges	-23≤h≤23, -36≤k≤37, -21≤l≤21
Reflections collected	182810
Independent reflections	19561 (R(int) = 0.2468)
Observed reflections	3654 (I > 2σ(I))
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	1.00 and 0.76
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	19561 / 198 / 435
Goodness-of-fit on F ²	1.28
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.3584, wR2 = 0.743
Largest diff. peak and hole	0.79 and -0.51 eÅ ⁻³

7.5.4 2,2',2''-(5,11,18-tribromotriptycene) 4,12,17-triyl tris {7-[2,6-diisopropylphenyl] -naphthalene-1,3,6,8-tetracarboxylicbisimide (C_{3v}-122a)

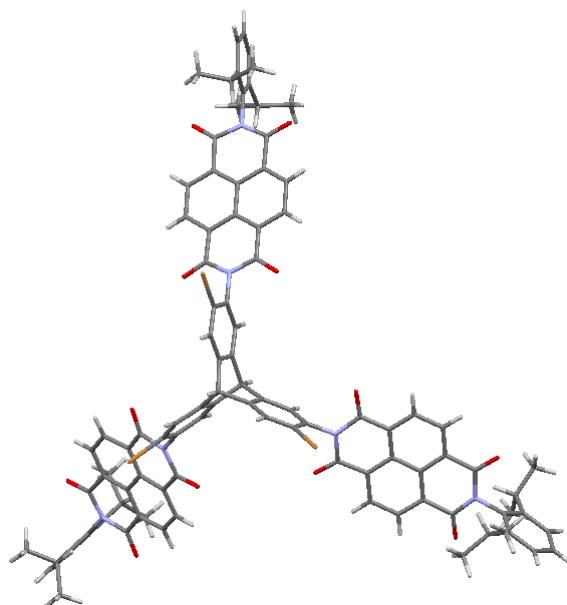


Table 4: Crystal data and structure refinement for C_{3v}-122a. Instrument: Bruker APEX-II Quazar area detector,

Identification code	elm8sq	
Empirical formula	C ₉₈ H ₇₁ Br ₃ N ₆ O ₁₂	
Formula weight	1764.33	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K _α)	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 20.8434(13) Å	α = 116.3918(14) deg.
	b = 25.5391(14) Å	β = 103.9363(16) deg.
	c = 27.2364(15) Å	γ = 95.8484(16) deg.
Volume	12235.6(12) Å ³	
Density (calculated)	0.96 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.04 mm ⁻¹	
Crystal shape	polyhedron	

Anhang

Crystal size	0.220 x 0.150 x 0.120 mm ³
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	0.9 to 16.9 deg.
Index ranges	-17≤h≤17, -20≤k≤19, -22≤l≤22
Reflections collected	39383
Independent reflections	14103 (R(int) = 0.0633)
Observed reflections	8305 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.90 and 0.80
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	14103 / 5323 / 1128
Goodness-of-fit on F ²	1.04
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.100, wR2 = 0.278
Largest diff. peak and hole	0.73 and -0.45 eÅ ⁻³

8 Abkürzungsverzeichnis

AI	Arolylenimidazol
AFM	Engl.: <i>Atomic force microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
APCI	Engl.: <i>Atmospheric-Pressure Chemical ionization</i>
B3LYP	Becke, 3 parameter, Lee-Yang-Parr
BEH	Engl.: <i>Ethylene Bridged Hybrid</i>
BHJ	Engl.: <i>Bulk heterojunction</i>
CV	Cyclovoltametrie
DART	Engl.: <i>Direct analysis in real time</i>
D/A-Verhältnis	Donor-/Akzeptor-Verhältnis
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0.]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
EtOAc	Ethylacetat
EA	ethyl acetate
EI	Engl.: <i>Electron Ionization</i>
Et al.	Et alia, <i>Lat: und andere</i>
Eq.	Äquivalent
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocen
FF	Engl.: fill factor (Füllfaktor)
GIWAXS	Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray scattering
HOMO	Engl.: Highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HR	Engl.: High resolution

	(hoch aufgelöst)
IR	Infrarot-Spektroskopie
LSM	Lösungsmittel
LUMO	<i>Engl.: Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI	<i>Engl.: Matrix assistant laser desorption ionization</i>
MeCN	Acetonitril
MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5(2'-ethylhexyl)-1,4-phenylvinyl)
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektroskopie
NDI	Naphthalendiimid
NMI	Naphthalenmonoimid
NMR	<i>Engl.: Nuclear Magnetic Resonance</i>
NTCDA	Naphthalentetracarboxonsäure anhydrid
OFET	<i>Engl.: Organic field-effect transistor</i>
OLED	<i>Engl.: Organic light emitting diode</i>
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	6-Phenyl-6-C ₆₁ buttersäuremethylester
PCE	<i>Engl.: Power conversion efficiency</i>
PDI	Perylendiimid
PE	Petrolether
PffBT4T-2OD	Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-(3,3''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)]
PHJ	<i>Engl.: Planar heterojunction solar cell</i>
PMI	Perylenmonoimid
PPV	Polyphenylvenyl
PTCDA	Perylentetracarbonsäureanhydrid
PTB7	Poly({3-fluoro-2-[82-ethylhexyl]carbonyl}thiophenediyl)

PTB7-Th	Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl]
RT	Raumtemperatur
SEC	<i>Engl.: Size exclusion chromatography</i> (Größenausschlusschromatographie)
Smp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
UPLC	<i>Engl.: Ultra Performance Liquid Chromatography</i>
UPS	<i>Engl.: ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> (Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie)
UV	Ultraviolett
VIS	<i>Engl.: Visible</i>

Für alle verwendeten physikalischen Größen gelten darüber hinaus die üblichen Abkürzungen